

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté: Sciences de l'ingéniorat
Département: Electronique

Année : 2017

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat 3^{ème} Cycle

Intitulé

**Modélisation et simulation du comportement
électrique de microsystèmes capteurs de gaz à base
de polymères électroactifs en couches minces**

Option : Instrumentation et Traitement de l'Information

Par : SAHKI Amel

DIRECTEUR DE THÈSE : LARBI Allal Professeur Université de Annaba

DEVANT Le JURY

PRESIDENT : TOUMI Salah Pr. Université de Annaba

EXAMINATEURS : GHERS Mokhtar Pr. Université de Annaba

BENNACER Layachi Pr. Université de Guelma

DEROUICHE Nadir MCA Université de Skikda

REMERCIEMENTS

Mes plus sincères remerciements vont en premier lieu à mon très cher Professeur **LARBI Allal**, mon Directeur de thèse, Professeur à l'université Badji Mokhtar Annaba, pour sa participation à ce travail et pour ses précieux conseils. Son écoute et sa confiance ont été des éléments moteurs dans l'accomplissement de cette thèse qui m'ont motivée et encouragée. Son ouverture d'esprit et surtout son intérêt porté à la science font de lui une source intarissable à laquelle tout étudiant devrait s'abreuver. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude et reconnaissance.

Je tiens à remercier également notre très cher Professeur **TOUMI Salah**, Directeur du Laboratoire d'Études et de Recherches en Instrumentation et en Communication de Annaba (L.E.R.I.C.A.), pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire, et qui de plus m'a fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse. Ses conseils précieux et ses encouragements au niveau du laboratoire durant les années de recherches ont été une raison de ma réussite.

J'exprime mes sincères et respectueux remerciements à Monsieur **GHERS Mokhtar**, Professeur au département de physique de l'université Badji Mokhtar Annaba, pour avoir accepté de juger ce travail et assurer la tâche d'examineur.

À Monsieur **BENNACER Layachi**, Professeur à l'université du Guelma : je suis très touchée de l'honneur que vous me faites en acceptant d'examiner cette thèse et de prendre part à ce jury.

J'adresse également tous mes remerciements à Monsieur **DEROUICHE Nadir**, Maître de Conférences classe « A » à l'université de Skikda, pour avoir accepté de participer à ce jury et d'examiner mon travail.

Un immense merci à **Mes Amies** et **Mes Collèges** du Laboratoire d'Études et de Recherches en Instrumentation et en Communication de Annaba (**L.E.R.I.C.A.**), pour les bons moments qu'on a passés ensemble.

Enfin, mes plus vifs remerciements vont à **Ma Famille** et **Ma Belle-Famille**, en commençant par **Mon Mari** qui m'a toujours soutenue et encouragée, je tiens à le remercier pour son soutien moral tout au long de ce travail.

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail à toutes les personnes qui me sont très chères :

À la mémoire de **ma mère**.

À mon très cher mari **Housseem**.

À mon fils **Mohammed Racim**.

À toute ma famille **SAHKI** et ma belle-famille **MESRAFET**.

À tous mes amis et mes collègues.

À tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

Amel

ملخص

نقدم في هذه الأطروحة دراسة نظرية للتلوث الجوي و أهم العناصر المساهمة في هذا المجال، ثم نتطرق بشكل عام إلى التعريف بمستشعرات الغاز و خصائصها المتروولوجية و كذا مختلف أنواع مجسات الغاز المستخدمة في الإستشعار بالغازات الملوثة. ننتقل بعد ذلك إلى وصف إجمالي للمعدات والتجهيزات التجريبية المستعملة للحصول على القياسات المتعلقة بالناقلية الكهربائية لأغشية الرقيقة التي تتكون منها هذه المجسات. ثم نصل بعد ذلك إلى الجزء الرئيسي لهذا البحث و الذي يهدف أساساً إلى دراسة الناقلية الكهربائية لأغشية رقيقة من فتالوسيانين النحاس (CuPc) في وجود بعض الغازات المؤكسدة القوية التي تساهم في تلويث الهواء، خاصة منها NO_2 ، وذلك لإستخدامها في أجهزة لإستشعار الغاز. و لتحقيق هذه الغاية، يعرض الجزء الأول للبحث دراسة تطور التوصيل الكهربائي لهذه المجسات، من أجل التوصل إلى أفضل درجة حرارة للتشغيل، وكذا لتحسين حركية امتصاص جزيئات الغاز على سطح الطبقة الرقيقة. في مرحلة ثانية، حاولنا تطوير نماذج رياضية تصف بأكبر قدر ممكن من الدقة السلوك الكهربائي لهذه المجسات لمحاكاة تشغيلها ولتحسين أدائها. وقد تم تطبيق نماذج "Elovich" والنظام شبه الأولي وشبه الثانوي وكذا النموذج الأسّي على حركية امتصاص الغاز على سطح الطبقة الرقيقة الحساسة، وأدت المقارنة إلى وجود تشابه كبير بين منحنيات الإستجابة النظرية و التطبيقية.

الكلمات المفتاحية: مجسات الغاز - تلوث - طبقة رقيقة - فتالوسيانين - الناقلية - النمذجة - الإمتصاص - المحج.

Résumé

Dans cette thèse, nous présentons une étude théorique de la pollution atmosphérique et les principaux agents polluants dans ce domaine, puis nous définissons de manière générale les capteurs de gaz, leurs caractéristiques métrologiques ainsi que les différents types de capteurs de gaz existants dans le domaine de la détection des gaz polluants. Ensuite on passe à la partie descriptive des équipements expérimentaux concernant le banc de mesures sur les capteurs de gaz à base de couches minces de phtalocyanine de cuivre (CuPc) étudiés dans ce travail afin d'arriver à l'objectif principal de cette thèse qui est l'étude de la conductivité électrique de ces couches minces en présence de certains gaz oxydants forts impliqués dans la pollution de l'air, particulièrement le NO₂. Pour atteindre cet objectif, la première partie présente l'étude de l'évolution de la conductivité à l'équilibre de ces capteurs de gaz afin de trouver la température optimale de fonctionnement et d'améliorer la cinétique d'adsorption des molécules de gaz sur la surface de la couche mince. Dans une deuxième étape, nous avons essayé de développer un modèle mathématique qui décrit le plus fidèlement possible le comportement électrique de ces capteurs afin de simuler leur fonctionnement et d'optimiser leurs performances. Les modèles d'Elovich, pseudo premier ordre, pseudo deuxième ordre et un modèle exponentiel ont été appliqués à la cinétique d'adsorption de ce capteur de gaz à base de couche sensible de CuPc et ont conduit à de bonnes similitudes entre les courbes de réponse théoriques et mesurées.

Mots clés : Capteurs de gaz - pollution - couche mince - phtalocyanine - conductivité - modélisation - adsorption - désorption.

Abstract

In this thesis, we present a theoretical study of atmospheric pollution and the main pollutants in this field, then we define in general the gas sensors, their metrological characteristics and the different types of gas sensor existing in the field of the detection of polluting gases. Then we pass to the part of the experimental equipments and measurements of the device of gas sensor based on thin layer of copper phthalocyanine (CuPc) studied in this work in order to arrive at the main objective of this thesis which is the study of the electrical conductivity of these thin layers in the presence of certain strong oxidizing gases involved in air pollution, particularly NO₂. To achieve this objective, the first part presents the study of the evolution of the equilibrium conductivity of these gas sensors in order to find the optimal operating temperature and to improve the adsorption kinetics of the gas molecules on the surface of the thin layer. In a second step we have tried to develop a mathematical model that describes as closely as possible the electrical behavior of these sensors in order to simulate their functioning and optimize their performances. The Elovich, pseudo-first order, pseudo-second order and exponential models were applied to the adsorption kinetics of this gas sensor based on sensitive CuPC thin layers and led to good similarities between the theoretical and measured response curves.

Keywords : Gas sensors - pollution - thin layer - phthalocyanine - conductivity - modeling - adsorption - desorption.

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau (1.1) :	Principaux polluants atmosphériques, leurs origines, leurs impacts sur l'environnement et la santé humaine	19 - 20
Tableau (1.2) :	Normes Algériennes de la pollution de l'air	21
Tableau (1.3) :	Normes de l'OMS	22
Tableau (1.4) :	Normes Françaises	22
Tableau (1.5) :	Les polluants mesurés par SAMASAFIA	23
Tableau (1.6) :	Propriétés statistiques de mesure de concentration de l'Ozone	24
Tableau (1.7) :	Propriétés statistiques de mesure de concentration du NO _x	25
Tableau (1.8) :	Propriétés statistiques de mesure de concentration du CO ₂	26
Tableau (2.1) :	Principaux oxydes métalliques commercialisés et étudiés dans le domaine de la détection de gaz	36
Tableau (4.1) :	Les paramètres calculés par le modèle de Langmuir	66
Tableau (4.2) :	Coefficient α de Freundlich pour différentes températures	71
Tableau (4.3) :	Les paramètres obtenus par le modèle de pseudo premier ordre à la phase d'adsorption à diverses concentrations comprises entre (20 et 100 ppb)	73
Tableau (4.4) :	Les paramètres obtenus par le modèle de pseudo deuxième ordre à la phase d'adsorption à diverses concentrations comprises entre (20 et 100 ppb)	75

- Tableau (4.5) : Les paramètres obtenus du modèle d'Elovich de la phase d'adsorption à diverses concentrations comprises entre (20 et 100 ppb) 77
- Tableau (4.6) : Les paramètres obtenus du modèle d'Elovich à la phase de désorption à diverses concentrations comprises entre (20 et 100 ppb) 79
- Tableau (4.7) : Les paramètres obtenus du modèle exponentiel à la phase d'adsorption à diverses concentrations comprises entre (20 et 100 ppb). 81
- Tableau (4.8) : Les paramètres obtenus du modèle exponentiel à la phase de désorption à diverses concentrations comprises entre (20 et 100 ppb). 82

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure 1.1 :	Représentation de Lewis du dioxyde de soufre (SO ₂)	8
Figure 1.2 :	Représentation de Lewis du dioxyde d'azote NO ₂	9
Figure 1.3 :	Représentation de Lewis du monoxyde d'azote NO	10
Figure 1.4 :	Représentation de Lewis du : a) monoxyde de carbone (CO) b) dioxyde de carbone (CO ₂)	11
Figure 1.5 :	Représentation de Lewis de l'ozone O ₃	16
Figure 1.6 :	Concentration de l'ozone	24
Figure 1.7 :	Concentration du dioxyde d'azote	25
Figure 1.8 :	Concentration du monoxyde de carbone	26
Figure 2.1 :	Temps de réponse et de recouvrement typique d'un capteur chimique	30
Figure 2.2 :	Structure d'un capteur	31
Figure 2.3 :	Principe d'un capteur chimique de gaz	33
Figure 2.4 :	Structure d'une phtalocyanine de cuivre CuPc (à gauche) et d'une sub-phtalocyanine de bore (à droite)	40
Figure 2.5 :	Molécule de phtalocyanine de cuivre employée en tant qu'élément sensible de capteur de gaz à semi-conducteur	42

Figure 2.6 :	Molécule de di-phtalocyanine de lutécium	42
Figure 2.7 :	Quelques phtalocyanines : (a) Forme générale d'une molécule. M est un ion métallique en position centrale. R1 et R2 sont deux groupes substituants. Lorsque M = Cu et R1 = R2 = H nous avons la phtalocyanine de cuivre notée PcCu. (b) Molécule de biphtalocyanine de lutécium notée Pc2Lu. (c) Exemple de phtalocyanine polymère : la poly-fluorophtalocyanine d'aluminium notée (PcAlF) _n .	43
Figure 3.1 :	Représentation de la molécule de phtalocyanine de cuivre (PcCu).	46
Figure 3.2 :	Schéma du capteur de gaz à base de couche mince de phtalocyanine de cuivre (5 x 3 mm)	48
Figure 3.3 :	Structure capteur à phtalocyanine de cuivre sur substrat isolant montée sur embase, comparée à la dimension d'une pièce de monnaie de 1 centime d'Euro	49
Figure 3.4 :	Couche mince de phtalocyanine évaporée sur substrat d'alumine et implantée sur une embase de circuit intégré (type TO8)	50
Figure 3.5 :	Faces des substrats d'alumine utilisés pour les tests du capteur de gaz : a : Electrodes interdigitées. b : Résistance de chauffage.	51
Figure 3.6 :	Méthode de mesure de la conductivité de CuPc.	51
Figure 3.7 :	Coupe éclatée de la cellule de test et positionnement des capteurs.	53
Figure 3.8 :	Banc de mesures expérimentales du microsysteme capteur de gaz sous dioxyde d'azote.	55

Figure 3.9 :	Réponse du capteur CuPc, à $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, par rapport aux variations de la concentration du dioxyde d'azote et d'ozone mesurées par des analyseurs chimiques.	57
Figure 3.10 :	Réponse du capteur CuPc, à température ambiante, par rapport aux variations de la concentration du dioxyde d'azote et d'ozone mesurées par des analyseurs chimiques.	58
Figure 3.11 :	Réponse du dispositif à CuPc en couche mince à des concentrations de NO_2 croissantes, puis décroissantes.	61
Figure 3.12 :	Conductivité en fonction du temps d'une couche de PcCu (300 nm) exposée successivement à 100 ppb de NO_2 pendant 1 heure, puis sous air zéro, à différentes températures.	63
Figure 3.13 :	Conductivité en fonction du temps d'une couche de PcCu (300 nm) exposée à différentes concentrations de NO_2 comprise entre 20 et 100 ppb pendant une heure, puis 3 heures sous air zéro, aux températures 50 et 80 $^{\circ}\text{C}$.	64
Figure 3.14 :	Conductivité en fonction du temps d'une couche de PcCu (300 nm) exposée à différentes concentrations de NO_2 comprise entre 20 et 100 ppb pendant une heure, puis 3 heures sous air zéro, aux températures 120 et 150 $^{\circ}\text{C}$.	65
Figure 4.1 :	Liste des paramètres d'influence principaux d'un capteur de gaz à base de semi-conducteur.	65
Figure 4.2 :	Confrontation entre les données expérimentales (marqueurs) et le modèle de Langmuir à différentes températures.	67
Figure 4.23 :	Confrontation entre les données expérimentales (marqueurs) et le modèle proposé par Freundlich (trait plein) à différentes températures.	72
Figure 4.4 :	Cinétique d'adsorption par le modèle de pseudo premier ordre à	74

	la phase d'adsorption à diverses concentrations et à 50 °C.	
Figure 4.5 :	La cinétique d'adsorption par le modèle de pseudo deuxième ordre à la phase d'adsorption à diverses concentrations et à 50°C.	75
Figure 4.6 :	Confrontation entre les données expérimentales (marqueurs) et le modèle d'Elovich (trait plein) à la phase d'adsorption à 50°C.	78
Figure 4.7 :	Confrontation entre les données expérimentales (marqueurs) et le modèle d'Elovich (trait plein) à la phase de désorption à 50°C.	79
Figure 4.8 :	La corrélation entre le coefficient a' et la concentration de NO ₂ .	80
Figure 4.9 :	Confrontation entre les données expérimentales (marqueurs) et le modèle exponentiel (trait plein) à la phase d'adsorption à 50°C.	81
Figure 4.10 :	Confrontation entre les données expérimentales (marqueurs) et le modèle exponentiel (trait plein) à la phase de désorption à 50°C.	83

Table des matières

Introduction générale	2
Chapitre I: La pollution et ses effets sur la santé et l'environnement	
I.1. Introduction	6
I.2. Définition de la pollution atmosphérique (historique)	6
I.3. Les principaux polluants atmosphériques	7
I.3.1. Les polluants primaires.....	7
1. Les oxydes de Soufre (SO ₂ et SO ₃)	8
2. Les oxydes d'azote (NO _x).....	9
3. Les oxydes de carbone (CO _x)	10
4. Certains composés organiques volatils (COV).....	12
5. Les métaux lourds.....	13
I.3.2. Les polluants secondaires	14
1. Ozone (O ₃)	14
2. Les particules secondaires	17
I.4. Les effets de la pollution atmosphérique	17
I.5. Quel dispositif de la surveillance de la qualité de l'air utiliser ?.....	20
I.6. Normes de la pollution atmosphérique	21
I.6.1. Normes Algériennes	21
I.6.2. Normes de l'OMS.....	21
I.6.3. Normes françaises	22
I.7. Les polluants mesurés par SAMASAFIA	22
I.7.1. Présentation statistique de quelques polluants mesurés par SAMASAFIA	23
1. L'ozone O ₃	23
2. Les oxydes d'azote NO _x	24
3. Le monoxyde de carbone CO	25
I.8. Conclusion	26
Chapitre II : Les capteurs de gaz	
II.1. Introduction	28
II.2. Définition	28
II.3. Caractéristiques métrologiques d'un capteur	28
II.3.1. Sensibilité	28

II.3.2. Sélectivité	29
II.3.3. Stabilité	29
II.3.4. Réversibilité	29
II.3.5. Reproductibilité.....	29
II.3.6. Limite de détection.....	30
II.3.7. Temps de réponse et de recouvrement	30
II.4. Structure d'un capteur chimique	31
II.4.1. La couche sensible	31
II.4.2. Les transducteurs.....	32
II.4.3. Principe de fonctionnement.....	32
II.5. Les différents types de capteurs de gaz	33
II.5.1. Capteurs de gaz à oxydes métalliques.....	33
II.5.2. Capteurs de gaz à semi-conducteurs III-V	37
II.5.3. Capteurs de gaz à semi-conducteurs moléculaires (métallo-phtalocyanine)	38
II.5. Conclusion.....	43

Chapitre III : Equipements expérimentaux et mesures

III.1. Introduction.....	46
III.2. Présentation du capteur de gaz à matériau sensible organique	46
III.3. Obtention des couches minces et mécanismes de conduction	49
III.3.1. Mesure de la conductivité	51
III.3.2. Cellule de test.....	53
III.3.3. Banc de mesures	54
III.4. Méthodologie de mesure.....	56
III.4.1. Discussion des résultats obtenus.....	59
III.4.2. Le problème de la sélectivité	59
1. Sélectivité par l'ajout d'un filtre chimique.....	59
2. Sélectivité par association de plusieurs capteurs	60
3. Sélectivité par l'ajout de filtres catalytiques.....	60
4. Sélectivité par l'ajout de filtres physiques.....	60
III.5. Résultats et discussions.....	61
III.5.1. Comportement en fonction de la température.....	62
III.5.2. Comportement en fonction de la concentration	63

III.6. Conclusion	65
 Chapitre IV: Modélisation et simulation du comportement électrique 	
IV.1. Introduction	67
IV.2. Modélisation linéaire à l'équilibre.....	68
IV.2.1. Modèle de Langmuir	68
VI.2.2. Modèle de Freundlich.....	70
IV.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption	72
IV.3.1. Modélisation linéaire du comportement	72
1. Le pseudo premier ordre.....	72
2. Le pseudo deuxième ordre.....	74
IV.3.2. Modélisation non linéaire du comportement	76
1. Modèle d'Elovich	76
2. Modèle exponentiel.....	83
IV.4. Conclusion	88
Conclusion générale et perspectives	88
Bibliographie	94
Annexe	99

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La pollution est une dégradation de l'environnement par l'introduction dans l'air, l'eau ou le sol de matières n'étant pas présentes naturellement dans le milieu. Elle entraîne une perturbation de l'écosystème. Elle est généralement anthropique, c'est-à-dire entraînée par l'Homme. La pollution de l'air étant dangereuse et invisible, elle doit être prise en considération. Nous nous sommes particulièrement intéressés à cette pollution puisque nous pouvons rester plus d'un mois sans manger, trois jours sans boire mais pas 5 minutes sans respirer. Cependant, l'air que nous respirons n'est pas totalement pur. Nous avons cherché à savoir ce qu'était la pollution atmosphérique, par quoi elle est provoquée et quelles sont ses multiples conséquences.

Depuis le début des années quatre-vingts, la Commission Européenne a mis en place une série de mesures destinées à réduire les émissions de gaz et de particules en suspension dans l'atmosphère, et à définir une législation en matière de normes de qualité atmosphérique. Ainsi, chaque État est-il obligé d'assurer la surveillance de la qualité de l'air sur son territoire.

Ces dernières années, la demande en méthodes de détection de gaz et de mesure de leur concentration a considérablement augmenté. Cet intérêt est essentiellement dû aux considérations environnementales, de sécurité ou de contrôle de procédé.

Dans le domaine de la détection des gaz, il convient de distinguer les analyseurs (instruments d'analyse) et les capteurs chimiques.

Les analyseurs sont généralement des systèmes relativement complexes associant différents éléments mécaniques, chimiques et électriques. L'ensemble est souvent coûteux, encombrant et énergivore, ce qui le rend peu apte à des mesures sur site. De plus, ces instruments sont souvent affligés d'un temps de réponse long soit par la technique de détection elle-même, soit par la nécessité de manipulation des échantillons. On retrouve dans cette catégorie d'instrument les chromatographes et les

divers spectromètres. Les avantages principaux de ces instruments sont la possibilité d'une analyse complète et précise de l'échantillon de gaz.

Les capteurs chimiques quant à eux sont généralement des systèmes simples constitués d'une couche sensible permettant la reconnaissance du gaz avec lequel elle interagit et d'un système transducteur transformant l'interaction chimique en un signal électrique. Souvent, les deux fonctions sont intimement liées.

Les avantages principaux des capteurs sont : leur faible encombrement, leur faible consommation énergétique, leur faible coût, les temps de réponse relativement courts. Tous ces avantages en font des instruments idéaux pour les mesures sur site et le contrôle de procédé en ligne. En revanche, l'analyse de mélanges complexes nécessite l'emploi d'un grand nombre de capteurs sensibles à l'une ou l'autre espèce gazeuse. L'exploitation du signal de plusieurs capteurs différents à l'aide d'un traitement du signal adéquat constitue ce qu'on appelle un « nez électronique ». Ces dernières années, ce domaine a fait l'objet d'une activité intense.

Une famille particulière de capteurs a retenu notre attention ici : les capteurs à semi-conducteur.

Ces capteurs sont constitués d'une **couche sensible semi-conductrice** dont la conductivité dépend de la composition de l'atmosphère qui l'entoure. Le signal est donc une simple résistance variable. Ces capteurs s'insèrent facilement dans des circuits électroniques classiques. De plus, ce type de capteur se prête particulièrement bien à l'emploi des technologies de fabrication de la microélectronique actuelle. Citons par exemple les microcapteurs à base de SnO₂ développés par la société MiCS.

Le manuscrit est organisé en quatre chapitres. Dans le chapitre I de notre thèse, nous allons tenter de définir tout d'abord l'état de l'art de la pollution atmosphérique, définir les principaux polluants de l'air, étudier ses causes et ses effets sur la santé et l'environnement, et présenter les normes environnementales à travers le monde.

Le chapitre II exposera le contexte de l'étude avec la présentation des capteurs chimiques existants.

Les chapitres III et IV traiteront respectivement les équipements expérimentaux et mesures afin de présenter quelques résultats de réponses du capteur en présence de

quelques polluants, et enfin une modélisation et simulation de la réponse de ce capteur par différents modèles tels que le modèle d'Elovich, pseudo premier ordre, pseudo deuxième ordre ... afin de mettre en évidence un modèle complet qui décrit le plus fidèlement possible le comportement de ces capteurs.

Une synthèse sur les résultats obtenus ainsi que les perspectives sont finalement discutés dans la conclusion générale.

CHAPITRE I

La pollution et ses effets sur la santé et l'environnement

I.1. Introduction

I.2. Définition de la pollution atmosphérique

I.3. Les principaux polluants atmosphériques

I.4. Impact des polluants sur l'environnement et la santé

I.5. Les effets de la pollution atmosphérique

I.6. Quel dispositif de la surveillance de la qualité de l'air utiliser ?

I.1. Introduction

Nous respirons chaque jour environ 15000 litres d'air, ce qui en fait le premier élément nécessaire à la vie. La composition moyenne de l'air sec est de 78% de diazote (N₂), 21% de dioxygène (O₂) et 1% d'autres gaz, dont majoritairement l'Argon (Ar) puis le dioxyde de carbone (CO₂). De nombreux autres constituants sont présents à des concentrations très inférieures. Parmi ces constituants, un polluant atmosphérique peut être défini comme une substance présente à une concentration suffisamment supérieure à son niveau normal pour produire un effet néfaste mesurable sur l'homme, les animaux, les végétaux ou les matériaux.

L'origine de la pollution atmosphérique peut être naturelle (éruptions volcaniques, émissions des végétaux, zones humides...) ou anthropique, c'est à dire liée à l'activité humaine (foyers fixes ou mobiles de combustion, émissions industrielles...). On distingue également les polluants primaires, directement émis, des polluants secondaires, issus de transformations chimiques au sein de l'atmosphère.

I.2. Définition de la pollution atmosphérique (historique)

Le mot pollution vient du latin *polluere* (= por + luo) qui signifie « souiller en mouillant », « salir » et surtout « profaner ». Historiquement, la pollution est la profanation ou la souillure d'un objet ou d'une demeure sacrée par des substances impures. C'est clairement un mot d'origine culturelle. Une définition contemporaine du terme *pollution* pourrait être *un phénomène ou élément perturbateur d'un équilibre établi* (« équilibre dynamique » dans le cas des écosystèmes) et plus particulièrement *si cet élément est nuisible à la vie*. Au sens large, la pollution peut être anthropique (c'est-à-dire induite par l'homme) ou d'origine non-humaine [1].

Plusieurs définitions ont été attribuées au terme "*Pollution Atmosphérique*". Le Conseil de l'Europe dans son rapport du 14 septembre 1967 a défini comme pollution atmosphérique [2] : « *toute substance étrangère ou dont la variation du taux dans l'atmosphère est susceptible de provoquer un effet nuisible, compte tenu des connaissances scientifique du moment, ou de créer, une gêne* ». La loi n°83-03 du 05 février 1983 relative à la protection de l'environnement donne une définition plus

précise [3] : «On entend par pollution de l'atmosphère, l'émission dans l'atmosphère, de gaz, des fumées ou de particules solides ou liquides, corrosifs, toxiques ou odorantes de nature à incommoder la population, à compromettre la santé ou la sécurité publique ou à nuire aux végétations, la production agricole et aux produits agro-alimentaires, à la conservation des constructions et monuments ou au caractère des sites ». La Loi 96-1236 du 30 décembre 1996 (France), sur l'Air et l'Utilisation rationnelle de l'Energie (LAURE), définit la pollution atmosphérique comme [4] : « *l'introduction par l'homme directement ou indirectement dans l'atmosphère et les espaces clos; de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes ; à influencer sur les changements climatiques; à détériorer les biens matériels ; à provoquer des nuisances olfactives excessives* ». Enfin en Algérie, elle est définie, dans l'article 3 de la loi 03-10 du 19 juillet 2003 relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable, comme suit [5] : « *Pollution de l'Atmosphère : l'introduction de toute substance dans l'air ou dans l'atmosphère provoquée par l'émanation de gaz, de vapeurs, de fumées ou de particules liquides ou solides susceptibles de porter préjudice ou de créer des risques au cadre de vie, à la santé ou à la sécurité publique ou à nuire aux végétaux, à la production agricole et aux produits agroalimentaires, à la conservation des constructions et des monuments ou au caractère des sites* » [6].

I.3. Les principaux polluants atmosphériques

Les principaux polluants atmosphériques se classent dans deux grandes familles bien distinctes : les polluants primaires et les polluants secondaires.

I.3.1. Les polluants primaires

Sont directement issus des sources de pollution (trafic routier, industries, chauffage, agriculture...). Il s'agit par exemple :

- Des oxydes de soufre.
- Des oxydes d'azote.
- Des oxydes de carbone.
- Des composés organiques volatils (COV).

- Des métaux lourds (plomb, mercure, cadmium...).

1. Les oxydes de Soufre (SO₂ et SO₃)

Le dioxyde de soufre (SO₂), principal composé soufré, est un gaz incolore, d'odeur piquante et irritante. Historiquement, dans les années 1950, des épisodes aigus de pollution soufrée furent à l'origine de la prise de conscience qui motiva la mise en œuvre de politiques de prévention.

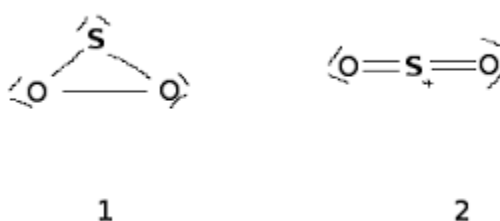


Figure 1.1. Représentation de Lewis du dioxyde de soufre (SO₂) [7].

Le dioxyde de soufre ou anhydride sulfureux est le plus abondant des composés soufrés. Il peut, sous l'action du rayonnement solaire, se transformer par oxydation en anhydride sulfurique (SO₃) (équation 1.1) puis, en présence d'eau, en acide sulfurique (H₂SO₄) (équation 1.2). A ce titre, il intervient de manière prépondérante dans le phénomène des pluies acides.



a. Origine

Le dioxyde de soufre est principalement issu de la combustion de matières fossiles, telles que les charbons et les fiouls, par oxydation des impuretés soufrées par le dioxygène de l'air.

En Auvergne les émissions annuelles (référence 2000) de dioxyde de soufre s'élèvent à près de 6600 tonnes, ce qui représente un peu plus de 1 % du total national.

La répartition sectorielle (source : CITEPA) montre une nette prédominance de l'industrie manufacturière, suivi du secteur résidentiel et tertiaire [8].

b. Effets sur la santé

Des concentrations importantes en dioxyde de soufre peuvent provoquer des troubles respiratoires plus ou moins graves, susceptibles de conduire à un accroissement de la mortalité pour les populations sensibles. Les symptômes respiratoires sont accrus lorsque les oxydes de soufre sont associés à des teneurs simultanément élevées en particules.

c. Effets sur l'environnement

En présence d'eau, le dioxyde de soufre peut se transformer en acide sulfurique, intervenant de façon prépondérante dans le phénomène des pluies acides. Il contribue ainsi à l'acidification des milieux naturels, notamment au dépérissement forestier, et à la dégradation de la pierre et autres matériaux des monuments.

2. Les oxydes d'azote (NO_x)

Le terme 'oxydes d'azote' (NO_x) regroupe divers composés chimiques azotés, dont le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂), seuls concernés par une mesure régulière. Dans l'atmosphère, à température ambiante, le monoxyde d'azote se transforme en dioxyde d'azote (équation 1.3).

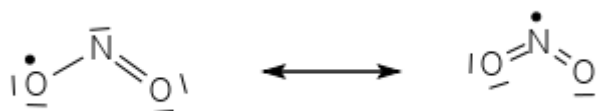


Figure 1.2. Représentation de Lewis dioxyde d'azote NO₂ [7]

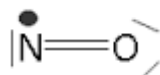


Figure 1.3. Représentation de Lewis du monoxyde d'azote NO [7]

a. Origine

Les émissions d'oxydes d'azote, majoritairement sous forme de monoxyde, proviennent essentiellement de la combinaison du diazote et du dioxygène de l'air dans les foyers de combustion, sous l'effet des hautes températures.

En Auvergne les émissions annuelles (référence 2000) d'oxydes d'azote s'élèvent à plus de 33000 tonnes, ce qui représente environ 2,3 % du total national. La répartition sectorielle (source : CITEPA) montre que les sources liées au transport routier sont largement majoritaires, constituant plus de la moitié des émissions [9].

b. Effets sur la santé

Le monoxyde d'azote perturbe le transport du dioxygène (O_2) dans le sang en limitant sa fixation sur l'hémoglobine. Le dioxyde d'azote, très oxydant et corrosif, pénètre profondément dans les poumons où il fragilise la muqueuse face aux agressions infectieuses. Irritant les bronches, il augmente la fréquence et la gravité des crises chez les asthmatiques.

c. Effets sur l'environnement

Les oxydes d'azote interviennent dans le processus de formation d'ozone dans la basse atmosphère, pouvant contribuer au développement d'épisodes de pollution photochimique. La transformation en acides nitreux et nitrique en présence d'eau contribue également au phénomène d'acidification des pluies ainsi qu'à l'eutrophisation des cours d'eau et des lacs.

3. Les oxydes de carbone (COx)

Le monoxyde de carbone (CO) est un gaz incolore et inodore, ce qui le rend difficilement détectable et contribue grandement à sa dangerosité aux fortes

concentrations. Il est responsable de nombreux décès en cas de dysfonctionnement d'appareils de chauffage domestique ou de dispositifs d'aération en milieu clos.



Figure 1.4. Représentation de Lewis du : a. monoxyde de carbone (CO),
b. dioxyde de carbone (CO₂) [7]

Le CO₂, gaz incolore, inerte et non toxique, est le principal gaz à effet de serre à l'état naturel, avec la vapeur d'eau. Sa durée de vie dans l'atmosphère est d'environ 100 ans. Il est produit lorsque des composés carbonés sont brûlés en présence d'oxygène.

a. Origine

Le monoxyde de carbone est issu de la combustion incomplète des produits carbonés. En Auvergne les émissions annuelles (référence 2000) de monoxyde de carbone s'élèvent à 165000 tonnes environ, soit près de 2,5 % du total national. La répartition sectorielle (source : CITEPA) montre que les secteurs du transport routier et résidentiel et tertiaire prédominent, représentant chacun environ 40 % des émissions [10].

Le dioxyde de carbone (CO₂) représente 77% des émissions de gaz à effets de serre (GES) d'origine humaine. Il résulte essentiellement de la combustion des énergies fossiles et du changement d'utilisation des sols (agriculture et déforestation). Il est surtout issu du secteur des transports (combustion de carburants), de l'industrie (utilisation d'énergies fossiles) et de l'habitat (utilisation d'énergie pour le chauffage, l'éclairage, ...) [11].

b. Effets sur la santé

A forte teneur (autour de 1000 mg/m³), le monoxyde de carbone est mortel. Il se fixe à l'hémoglobine du sang à la place du dioxygène (O₂), empêchant l'oxygénation de l'organisme. A plus faibles concentrations, il peut être la source, entre autres, d'effets cardio-vasculaires, sensoriels, de maux de tête et de vomissements.

L'air contient aujourd'hui environ 0,04 % de CO₂. À partir d'une certaine concentration dans l'air, ce gaz s'avère dangereux voire mortel. La valeur limite d'exposition est de 3 % sur une durée de 15 minutes. Cette valeur ne doit jamais être dépassée. Au-delà, les effets sur la santé sont d'autant plus graves que la teneur en CO₂ augmente. Ainsi, à 2 % de CO₂ dans l'air, l'amplitude respiratoire augmente. À 4 %, la fréquence respiratoire s'accélère. À 10 %, peuvent apparaître des troubles visuels, des tremblements et des sueurs. À 15 %, c'est la perte de connaissance brutale. À 25 %, un arrêt respiratoire entraîne le décès.

c. Effets sur l'environnement

Le monoxyde de carbone participe aux mécanismes photochimiques de formation de l'ozone. A grande échelle, il se transforme en dioxyde de carbone (CO₂) dans l'atmosphère et participe à l'effet de serre.

4. Certains composés organiques volatils (COV)

Le terme de "composé organique volatil" (COV) regroupe de nombreuses molécules organiques constituées principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène. Parmi les plus surveillées, on peut citer le benzène, de formule C₆H₆, qui fait partie des hydrocarbures aromatiques monocycliques. L'appellation "composé organique volatil non méthanique" (COVNM) exclu le méthane (CH₄), du fait des flux importants émis et de son influence notable sur l'effet de serre.

a. Origine

En Auvergne les émissions annuelles (référence 2000) de COVNM s'élèvent à près de 140000 tonnes, soit plus de 4,5 % du total national. La répartition sectorielle (source : CITEPA) montre que les sources liées aux sources biotiques (également dénommées "biogéniques") prédominent nettement, correspondant essentiellement à l'émission d'isoprène et de monoterpène par la végétation durant la période estivale.

Il faut souligner cependant qu'une telle répartition peut varier très sensiblement selon le composé considéré. Ainsi, on estime que le benzène est très majoritairement lié

aux secteurs résidentiel et tertiaire et du transport routier, et les émissions de solvants par l'industrie sont spécifiques de leur secteur d'activité [12].

b. Effets sur la santé

Les effets sur la santé diffèrent selon la nature du composé, allant de l'irritation oculaire ou l'altération des fonctions respiratoires, à des effets mutagènes voire cancérogènes.

c. Effets sur l'environnement

Les composés organiques volatils favorisent la formation d'ozone et peuvent par ailleurs participer à l'effet de serre.

5. Les métaux lourds

On regroupe sous cette appellation l'ensemble des métaux présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement. La réglementation et la surveillance concernent principalement le plomb (Pb), le mercure (Hg), l'arsenic (As), le Cadmium (Cd) et le Nickel (Ni).

a. Origine

Les métaux toxiques proviennent de la combustion des charbons et pétroles, de l'incinération des ordures ménagères et de certains procédés industriels spécifiques, notamment métallurgiques. Ils sont généralement agrégés sur les particules, à l'exception du mercure, principalement gazeux.

La répartition sectorielle des émissions de métaux lourds en 2000 en région Auvergne (source : CITEPA) traduit une prédominance de l'industrie manufacturière, très nette pour le nickel et l'arsenic [13].

b. Effets sur la santé

Les métaux s'accumulent dans l'organisme et peuvent provoquer des effets toxiques à court et à long terme. Selon la nature du composé, les affections concernent essentiellement le système nerveux ou les fonctions rénales, hépatiques et respiratoires.

c. Effets sur l'environnement

Les métaux toxiques contaminent les sols et les aliments. Ils s'accumulent dans les organismes vivants et perturbent les équilibres et mécanismes biologiques.

I.3.2. Les polluants secondaires

Ne sont pas directement rejetés dans l'atmosphère mais proviennent de réactions chimiques de gaz entre eux. C'est le cas notamment :

- De l'ozone.
- Des particules secondaires....

1. Ozone (O₃)

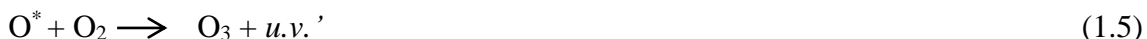
Molécule chimique composée de trois atomes d'oxygène, l'ozone est naturellement présent dans l'atmosphère, notamment à une trentaine de kilomètre d'altitude, dans la stratosphère, où il constitue la "couche d'ozone". Cet ozone stratosphérique joue un rôle bénéfique de filtre qui protège la surface terrestre des rayons ultraviolets du soleil. L'ozone troposphérique, présent dans la première couche de l'atmosphère et notamment au niveau du sol, est paradoxalement nocif pour l'environnement à trop fortes concentrations. Il est ainsi considéré comme polluant de l'air.

L'ozone au niveau du sol est formé indirectement par l'action de la lumière du soleil sur les composés organiques volatils en présence du dioxyde d'azote, et c'est pourquoi il s'agit d'un polluant secondaire [9].

Comme cité précédemment, l'ozone est un polluant issu de la transformation photochimique d'autres polluants. La production photochimique d'ozone résulte de la dissociation du dioxyde d'azote par le rayonnement ultraviolet suivant la réaction :



L'oxygène atomique se combine par la suite avec l'oxygène moléculaire pour former la molécule d'ozone.



La production d'ozone au voisinage des sources d'émissions directes de monoxyde d'azote est limitée par réaction chimique entre ces deux composés pour redonner du dioxyde d'azote et de l'oxygène moléculaire.



Globalement, la réaction chimique entre les oxydes d'azote et l'ozone troposphérique peut être représentée par l'équilibre suivant :



L'équilibre est déplacé dans le sens de la réaction (I) de l'équation (1.7) en présence de rayonnement U.V. La production d'ozone est donc favorisée dans des conditions de fort ensoleillement. En revanche, en l'absence d'un rayonnement énergétique, la réaction (II) de l'équation (1.7) est prépondérante. Ainsi, l'ozone produit durant la journée est détruit pendant la nuit.

Par conséquent, l'ozone se produit habituellement dans des concentrations plus élevées en été plutôt qu'en hiver, et dans des zones rurales plutôt que des zones urbaines. Les niveaux de l'ozone à travers l'Europe sont généralement moins de 15 ppb mais peuvent être aussi élevés que 60 ppb. Pendant des épisodes photochimiques de smog, les niveaux peuvent monter à plus de 100 ppb [8].

La production chimique d'une molécule d'ozone (O_3) est toujours issue d'une réaction entre une molécule de dioxygène (O_2) et un atome d'oxygène (O). C'est la photodissociation du dioxyde d'azote (NO_2) qui produit l'atome d'oxygène requis (O), à condition que le monoxyde d'azote (NO) réagisse en priorité avec un radical hydroperoxyde (HO_2) plutôt qu'avec O_3 , ce qui aurait un bilan nul. Dans les zones peu polluées, le HO_2 est issu de l'oxydation du monoxyde de carbone (CO) et du méthane (CH_4) présents dans l'atmosphère naturelle. Mais dans les zones polluées, la production d'ozone est favorisée, car l'oxydation de composés organiques volatils (COV) est plus rapide que celle du CO ou CH_4 . Dans les zones fortement polluées, et sous certaines

conditions d'insolation, les fortes concentrations de NO_x, peuvent conduire à la destruction nocturne d'ozone (effet de titration).

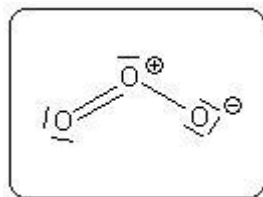


Figure 1.5. Représentation de Lewis d'ozone O₃ [7]

a. Origine

L'ozone est un polluant secondaire qui se forme à partir de nombreux composés d'origines variées, naturelles et anthropiques, appelés précurseurs. Il s'agit entre autres des oxydes d'azote, du monoxyde de carbone et des composés organiques volatils. Cette formation d'ozone résulte de transformations chimiques complexes des composés précurseurs sous l'effet catalyseur du rayonnement solaire. Ces réactions photochimiques conduisent parallèlement à la production de nombreux composés organiques plus ou moins nocifs. L'observation de fortes concentrations en ozone, outre la propre toxicité de cette molécule, est également révélatrice de l'activité photochimique et donc de la présence d'autres polluants qui ne sont pas directement mesurés [14].

b. Effets sur la santé

Pénétrant profondément dans les poumons, l'ozone provoque des irritations et des affections du système respiratoire. Des effets d'irritation oculaire sont également observés.

À des concentrations trop élevées, l'ozone a des effets marqués sur la santé de l'homme. On observe alors des problèmes respiratoires, le déclenchement de crises d'asthme, une diminution de la fonction pulmonaire et l'apparition de maladies respiratoires.

En Europe, on considère actuellement que l'ozone est l'un des polluants atmosphériques les plus préoccupants. C'est ainsi que plusieurs études européennes ont signalé un accroissement de la mortalité quotidienne de 0,3% et des maladies cardiaques de 0,4% pour chaque augmentation de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de la concentration en ozone.

c. Effets sur l'environnement

Puissant oxydant, l'ozone a un effet néfaste sur les végétaux, notamment sur le rendement des cultures, et sur certains matériaux (caoutchouc...). A plus grande échelle, il contribue à l'effet de serre et à l'acidification des pluies [15].

2. Les particules secondaires

Elles résultent de la conversion en particules, des gaz présents dans l'atmosphère. Cette conversion, soit directement gaz-solide, soit par l'intermédiaire des gouttes d'eau, est appelée nucléation. La nucléation est le mécanisme de base de la formation des nouvelles particules dans l'atmosphère. Les principaux précurseurs impliqués dans la formation des particules secondaires sont le dioxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azote (NO_x et nitrates), les composés organiques volatils (COV) et l'ammoniac (NH_3). Les particules secondaires sont essentiellement des particules fines ($<2.5 \mu\text{m}$) [16].

I.4. Les effets de la pollution atmosphérique

La plupart des polluants atmosphériques peuvent altérer la santé de l'homme et des animaux et dégrader les végétaux et matériaux. Les effets induits dépendent de la nature des composés, de leur concentration, et des durées d'exposition.

Concernant les effets sur la santé humaine, on distingue généralement les risques liés aux "pointes de pollution", périodes de fortes concentrations localisées dans le temps et l'espace, des effets liés à la pollution chronique ou "pollution de fond", c'est à dire, à plus long terme, à l'exposition prolongée à des doses plus faibles. Certains organismes sont plus sensibles que d'autres, notamment les personnes atteintes de maladies respiratoires chroniques, les jeunes enfants et les personnes âgées. Lorsque les conditions météorologiques sont particulièrement défavorables, les concentrations instantanées peuvent approcher ou excéder certains seuils réglementaires. Les effets

aigus les plus courants se manifestent alors principalement par des irritations des yeux, du nez, ou de la gorge, provoquant une gêne respiratoire et des bronchites, et favorisant le déclenchement de crises d'asthme. L'intensité des effets chroniques est encore largement discutée à ce jour et fait l'objet de nombreuses études épidémiologiques, qui concordent sur l'existence d'un facteur de risque dû à la pollution urbaine respirée au quotidien (diminution de la fonction respiratoire, augmentation du risque de mortalité cardio-vasculaire et du risque de cancer).

Les effets de la pollution atmosphérique sur les végétaux se traduisent principalement par des pertes de rendement. De nombreuses études ont ainsi quantifié l'action néfaste d'atmosphères oxydantes, chargées d'ozone et d'autres polluants photochimiques. Par ailleurs, en présence d'humidité, la transformation chimique de certains polluants gazeux (oxydes d'azote et de soufre en particulier) augmente l'acidité des pluies et contribuent ainsi au phénomène de dépérissement forestier.

Les matériaux, et donc l'ensemble des édifices, monuments ou façades d'immeubles subissent d'importantes dégradations liées à la pollution de l'air, notamment à l'acidification des pluies (érosion de la pierre, dégradation des peintures, corrosion des toitures en zinc...) et au dépôt de particules (noircissement). Quand ces dégradations ne sont pas irréversibles, elles occasionnent d'importants travaux de restauration du patrimoine et de ravalement de façades.

A plus grande échelle se pose le problème de l'augmentation probable de l'effet de serre, phénomène faisant actuellement l'objet de nombreuses interrogations quant à l'avenir du climat. Si le dioxyde de carbone, substance non toxique par ailleurs, en est le principal responsable, l'ozone, et d'autres substances produites de façon indirecte par réactions photochimiques, jouent également un rôle non négligeable [17].

On va énumérer l'impact sur la santé et l'environnement des principaux polluants, sur la base des connaissances acquises au niveau mondial et principalement au cours de ces dernières décennies [18, 20].

Tableau (1.1) : Principaux polluants atmosphériques leurs origines, leurs impacts sur l'environnement et la santé humaine [21 - 24].

Polluants	Origine	Impact sur l'Environnement	Impact sur la santé
<p>OXYDES D'AZOTE (NOX)</p> <p>(NOX = NO + NO₂)</p>	<p>Toutes combustions à hautes températures de combustibles fossiles (charbon, fioul, essence ...). Le monoxyde d'azote (NO) rejeté par les pots d'échappement s'oxyde dans l'air et se transforme en dioxyde d'azote (NO₂) qui est à 90% un polluant «secondaire».</p>	<ul style="list-style-type: none"> • rôle de précurseur dans la formation d'ozone dans la basse atmosphère, • contribuent aux pluies acides qui affectent les végétaux et les sols, • contribuent à la concentration de nitrates dans les sols. 	<ul style="list-style-type: none"> • NO₂ : gaz irritant pour les bronches (augmente la fréquence et la gravité des crises chez les asthmatiques et favorise les infections pulmonaires infantiles), • NO non toxique pour l'homme aux concentrations environnementales.
<p>HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP) ET COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS (COV)</p>	<p>Combustions incomplètes, utilisation de solvants (peintures, colles) et de dégraissants, produits de nettoyage, remplissage de réservoirs automobiles, de citernes ...</p>	<ul style="list-style-type: none"> • précurseurs dans la formation de l'ozone, • précurseurs d'autres sous-produits à caractère oxydant (PAN, acide nitrique, aldéhydes ...). 	<ul style="list-style-type: none"> • Effets divers selon les polluants dont irritations et diminution de la capacité respiratoire, • Considérés pour certains comme cancérogènes pour l'homme (benzène, benzo-(a)pyrène), • Nuisances olfactives fréquentes.
<p>OZONE (O₃)</p>	<p>Polluant secondaire, produit dans l'atmosphère sous l'effet du rayonnement solaire par des réactions complexes entre certains polluants primaires (NOx, CO et COV) et principal indicateur de l'intensité de la pollution photochimique.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • perturbe la photosynthèse et conduit à une baisse de rendement des cultures (5 à 10% pour le blé en Ile-de-France, selon l'INRA), • Nécroses sur les feuilles et les aiguilles d'arbres forestiers, • oxydation de matériaux (caoutchoucs, textiles, 	<ul style="list-style-type: none"> • Gaz irritant pour l'appareil respiratoire et les yeux, • Associé à une augmentation de la mortalité au moment des épisodes de pollution (Étude ERPURS/ORS Ile-de-France).

		...), ● contribue à l' effet de serre .	
DIOXYDE DE SOUFRE (SO ₂)	Combustions de combustibles fossiles (fioul, charbon, lignite, gazole...) contenant du soufre. La nature émet aussi des produits soufrés (volcans).	● contribue aux pluies acides qui affectent les végétaux et les sols, ● dégrade la pierre (cristaux de gypse et croûtes noires de microparticules cimentées).	● Irritation des muqueuses de la peau et des voies respiratoires supérieures (toux, gêne respiratoire, troubles asthmatiques).
MONOXYDE DE CARBONE (CO)	Combustions incomplètes (gaz, charbon, fioul ou bois), dues à des installations mal réglées (chauffage domestique) et provenant principalement des gaz d'échappement des véhicules.	● participe aux mécanismes de formation de l'ozone , ● se transforme en gaz carbonique CO₂ et contribue ainsi à l' effet de serre .	● Intoxications à fortes teneurs provoquant maux de tête et vertiges (voir le coma et la mort pour une exposition prolongée). Le CO se fixe à la place de l'oxygène sur l'hémoglobine du sang.
METAUX LOURDS plomb (Pb), mercure (Hg), arsenic (As), cadmium (Cd), nickel (Ni)	Proviennent de la combustion des charbons, pétroles, ordures ménagères mais aussi de certains procédés industriels (production du cristal, métallurgie, fabrication de batteries électriques). Plomb : principalement émis par le trafic automobile jusqu'à l'interdiction totale de l'essence plombée (01/01/2000).	● contamination des sols et des aliments , ● s'accumulent dans les organismes vivants dont ils perturbent l'équilibre biologique.	● S'accumulent dans l'organisme, effets toxiques à plus ou moins long terme , ● Affectent le système nerveux, les fonctions rénales hépatiques, respiratoires ...

I.5. Quel dispositif de la surveillance de la qualité de l'air utiliser ?

De nombreux pays ont établi des normes de qualité de l'air à l'égard des substances dangereuses. Ces normes fixent les niveaux de concentration jugés acceptables pour garantir la protection de la santé publique.

En Algérie, conformément à la loi sur l'environnement et le cadre du développement durable, la surveillance de la qualité de l'air est assurée par des réseaux agréés de surveillance de la qualité de l'air [25].

I.6. Normes de la pollution atmosphérique

I.6.1. Normes Algériennes

Le décret exécutif n°06 – 138 du 15 avril 2006 régleme la émission dans l'atmosphère de gaz, fumées, vapeurs, particules liquides ou solides, ainsi que les conditions dans lesquelles s'exerce leur contrôle [28].

Tableau (1.2) : Normes Algériennes de la pollution de l'air

Indicateur de pollution	Unité	Valeurs limites	Tolérances aux valeurs limites
Poussières totales	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	50	100
Oxydes de soufre	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	300	500
Oxydes d'azote	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	300	500
Protoxyde d'azote	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	300	500
Chlorure d'hydrogène et autres composés inorganiques gazeux du chlore	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	50	100

I.6.2. Normes de l'OMS

Pour l'Organisation Mondiale de la Santé les normes sont les suivantes :

Tableau (1.3) : Normes de l'OMS [26].

Indicateur de pollution	Unité	10 à 15 min	1 heure	8 heures	24 heures	Année
SO ₂	µg/m ³	500	350		25	20
NO ₂	µg/m ³			400	-	150
CO	µg/m ³	100	30	10	-	
Pb	µg/m ³	-	-	-	-	0.5-1
O ₃	µg/m ³	-	150 à 200	100 à 120	-	

I.6.3. Normes françaises

En France, les normes sont actuellement les suivantes :

Tableau (1.4) : Normes Française [26].

Composé	Norme classique	Objectif de qualité
O ₃	180 µg.m ³ sur 1h	110 µg.m ³ sur 8h
NO _x	200 µg.m ³ sur 1h	135 µg.m ³ sur 1h
SO ₂	300 µg.m ³ sur 1h	100 µg.m ³ sur 24h
PM ₁₀	55 µg.m ³ sur 24h	30 µg.m ³ sur 1an
Hydrocarbures totaux	70 µg.m ³	-

I.7. Les polluants mesurés par SAMASAFIA

Les stations de SAMASAFIA surveillent, en temps réel, la concentration des polluants suivants [27] :

Tableau (1.50) : Les polluants mesurés par SAMASAFIA.

Polluant	Description
SO₂ : Dioxyde de soufre	Proviens généralement des combustions fossiles contenant du soufre (Fuel, gasoil). Station de production de l'énergie, Véhicule à moteur.
NO₂ : Dioxyde d'azote	Proviens des installations de combustion (gaz naturel) et des véhicules automobiles.
CO : Monoxyde de carbone	Résulte de la combustion incomplète des combustibles fossiles (essence, fuel, charbon, bois).
O₃ : Ozone	Polluant secondaire provenant de la transformation de certains polluants (NO ₂ et hydrocarbure) sous l'action du soleil.
PM₁₀ : Particule matter	Poussière fines en suspension, émis par l'activité naturelle, humaines (moteur diesel, industrie etc).

I.7.1. Présentation statistique de quelques polluants mesurés par SAMASAFIA

D'après la base de données de la station de SAMASAFIA de l'année 2003-2004 [27].

1. L'ozone O₃

Pour ce polluant on présente les données de l'année 2004, montrées dans la Figure (1.6) et les propriétés statistiques de ce polluant figurant dans le tableau (1.6).

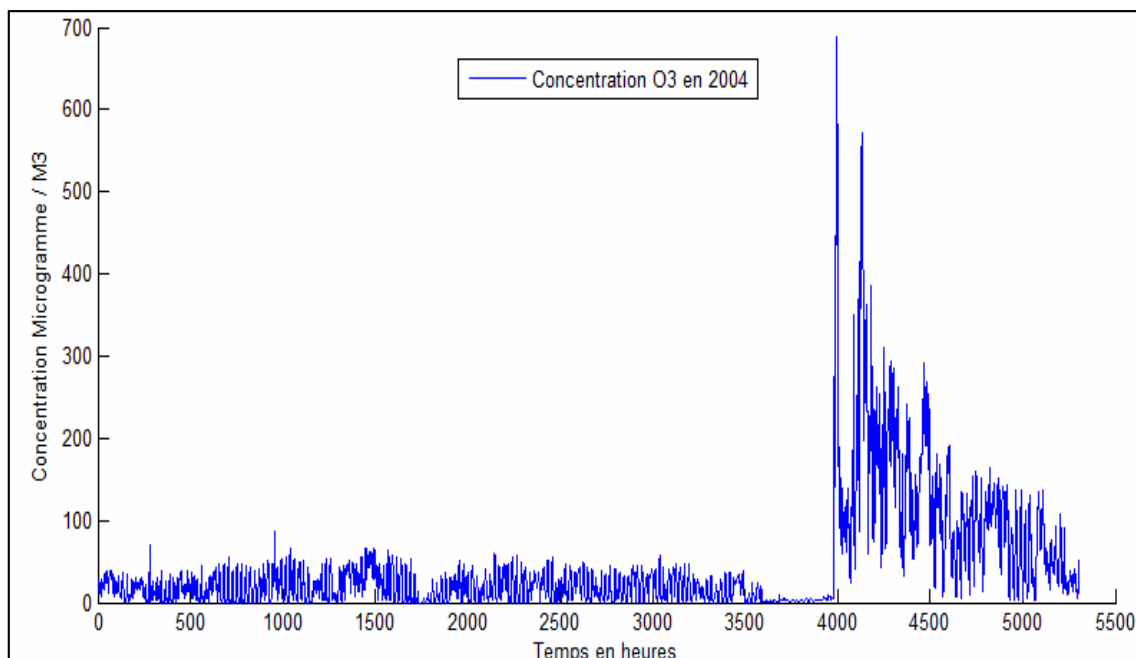


Figure 1.6. Concentration de L'ozone

Tableau (1.6) : Propriétés statistiques de mesure de concentration du l'Ozone

Ozone	2004
Moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	42.2740
Covariance	64.5807
Valeur maximum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	688
Valeur minimum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	3,000

2. Les oxydes d'azote NO_x

Ce vecteur englobe les mesures du NO₂ et du NO de l'année 2004, montrées dans la Figure (1.7) et les propriétés statistiques de ce polluant figurant dans le tableau (1.7).

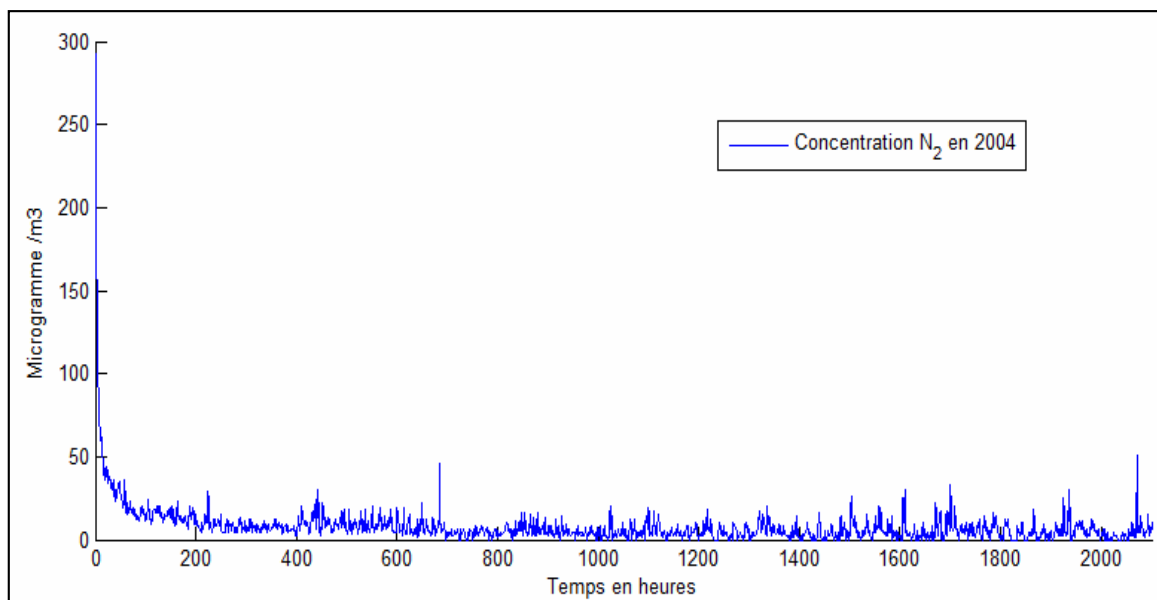


Figure 1.7. Concentration de Dioxyde d'Azote.

Tableau (1.7) : Propriétés statistiques de mesure de concentration du NO_x .

NO_x	2004
Moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7.2341
Covariance	11.0005
Valeur maximum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	293
Valeur minimum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1,0000

3. Le monoxyde de carbone CO

Pour ce polluant, on n'a que les données de 2003, montrées dans la Figure (1.8) et les propriétés statistiques de ce polluant figurant dans le tableau (1.8).

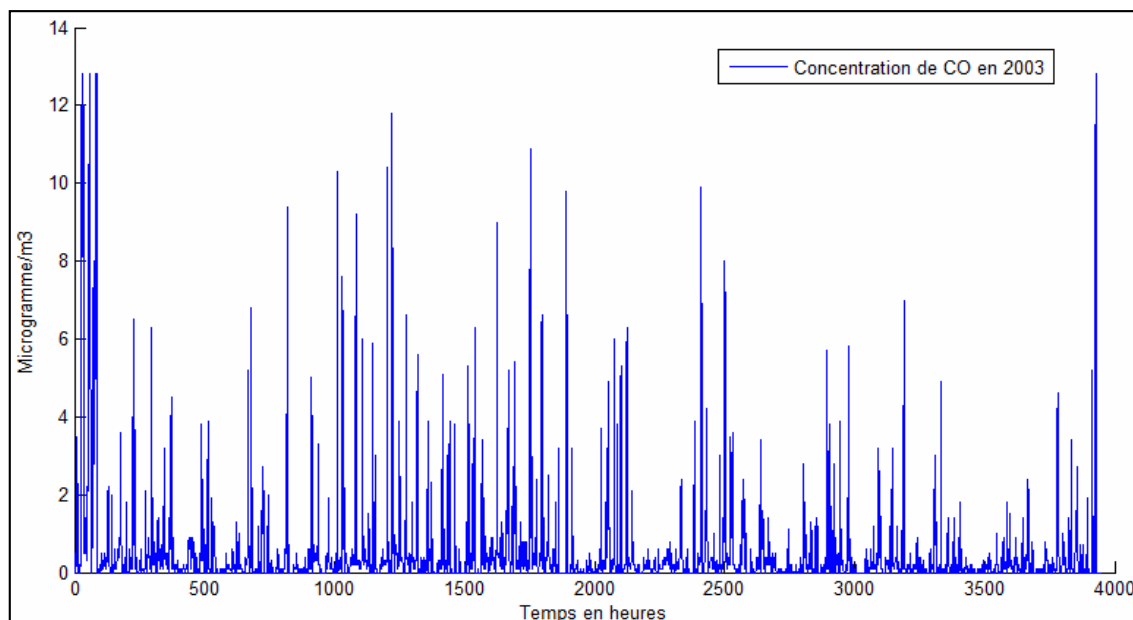


Figure 1.8. Concentration du Monoxyde du Carbone

Tableau (1.8) : Propriétés statistiques de mesure de concentration du CO.

CO	2003
Moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.5279
Covariance	1.3287
Valeur maximum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	12.8000
Valeur minimum ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1,0000

I.8. Conclusion

On a présenté dans ce chapitre la définition de la pollution atmosphérique ainsi que les principaux agents polluants, leurs origines et leurs effets sur l'environnement et la santé, d'où la nécessité absolue de la mesurer et de suivre son évolution.

Nous nous sommes également intéressés aux outils de surveillances de la qualité de l'air, les normes internationales et la norme algérienne utilisée au niveau de la station de surveillance locale SAMASAFIA et enfin, on a présenté quelques données réelles.

CHAPITRE II

Les capteurs de gaz

- II.1. Introduction
- II.2. Définition
- II.3. Caractéristiques métrologiques d'un capteur
- II.4. Structure d'un capteur chimique
- II.5. Les différents types des capteurs de gaz
- II.6. Conclusion

II.1. Introduction

Les considérations environnementales, de sécurité et de contrôle ont fait évoluer considérablement la demande en méthodes de détection d'espèces chimiques et de mesure de leur concentration. Ces systèmes sont constitués d'une couche sensible et d'un système transducteur transformant l'interaction chimique en un signal électrique. Les capteurs chimiques présentent de multiples avantages : faible encombrement, faible consommation énergétique, faible coût, temps de réponse courts. Ces dispositifs sont particulièrement adaptés pour les mesures sur site et le contrôle de procédé en ligne. Ce chapitre décrit les différents types de capteurs chimiques existants, leur principe de fonctionnement et leurs spécificités.

II.2. Définition

Un capteur chimique est un système qui transforme une information chimique, comme la concentration ou la composition d'un échantillon à analyser, en un signal exploitable. L'information chimique peut naître d'une réaction chimique de l'échantillon analysé ou d'une propriété physique du système étudié [29 - 30].

II.3. Caractéristiques métrologiques d'un capteur

Les qualités d'un capteur par rapport à la nature de la grandeur à mesurer et aux conditions de mesure sont appréciées en déterminant ses six principales caractéristiques: les 3 « S » : Sensibilité, Sélectivité et Stabilité, mais aussi la réversibilité, la reproductibilité, la limite de détection et le temps de réponse et de recouvrement. Ce sont ces performances que nous tentons de caractériser tout au long de notre étude [32].

II.3.1. Sensibilité

Ce paramètre caractérise l'aptitude du capteur à détecter la plus petite variation de la grandeur à mesurer. Il est calculé par le quotient de l'accroissement de la réponse électrique du capteur par l'accroissement de la concentration du gaz. Un capteur de gaz est dit sensible si une petite variation de concentration entraîne une importante variation du signal de sortie [30]. La définition générale de la sensibilité est donc :

$$S = \frac{\Delta R}{\Delta C} \quad (2.1)$$

Avec

S : la sensibilité au gaz

R : la réponse du capteur (la sortie du capteur, changement de masse ou résistance ou conductance, ...)

C : la concentration du gaz

II.3.2. Sélectivité

C'est la capacité du capteur à ne mesurer qu'une seule grandeur dans le milieu où il est utilisé. Elle est définie généralement comme le rapport de la sensibilité d'un gaz sur la sensibilité d'un autre gaz pour des concentrations données ou en d'autres termes, un capteur est sélectif si sa sensibilité à un gaz est très peu affectée par la présence d'autres gaz [31].

II.3.3. Stabilité

Ce paramètre est utilisé pour caractériser la dérive du signal du capteur dans le temps. Il existe un vieillissement du capteur, ce qui limite son utilisation à long terme [33 - 34].

II.3.4. Réversibilité

Elle définit la capacité du capteur à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation gazeuse. Dans ce cas, nous devons, dans toutes nos expériences, vérifier cette réversibilité car dans le cas contraire nous parlons d'empoisonnement du capteur.

II.3.5. Reproductibilité

Ce paramètre est probablement le plus important, tant pour les capteurs physiques que chimiques. C'est l'aptitude d'un capteur à donner, dans des conditions

définies, des réponses très voisines lors de l'application répétée d'un même signal d'entrée.

II.3.6. Limite de détection

C'est la plus petite valeur de la grandeur à mesurer pouvant être détectée, avec une incertitude acceptable, et qui sort significativement du bruit de fond.

II.3.7. Temps de réponse et de recouvrement

Il s'agit de quantifier le temps que met le capteur à réagir avec le gaz à détecter (temps de réponse) et le temps mis pour revenir à l'état initial une fois le gaz disparu (temps de recouvrement) (Figure 2.1) [35]. Dans le cas d'un changement du milieu ambiant, le temps de stabilisation du système sera aussi fonction du volume de l'enceinte de mesure et du débit (si mesure en flux dynamique) [37].

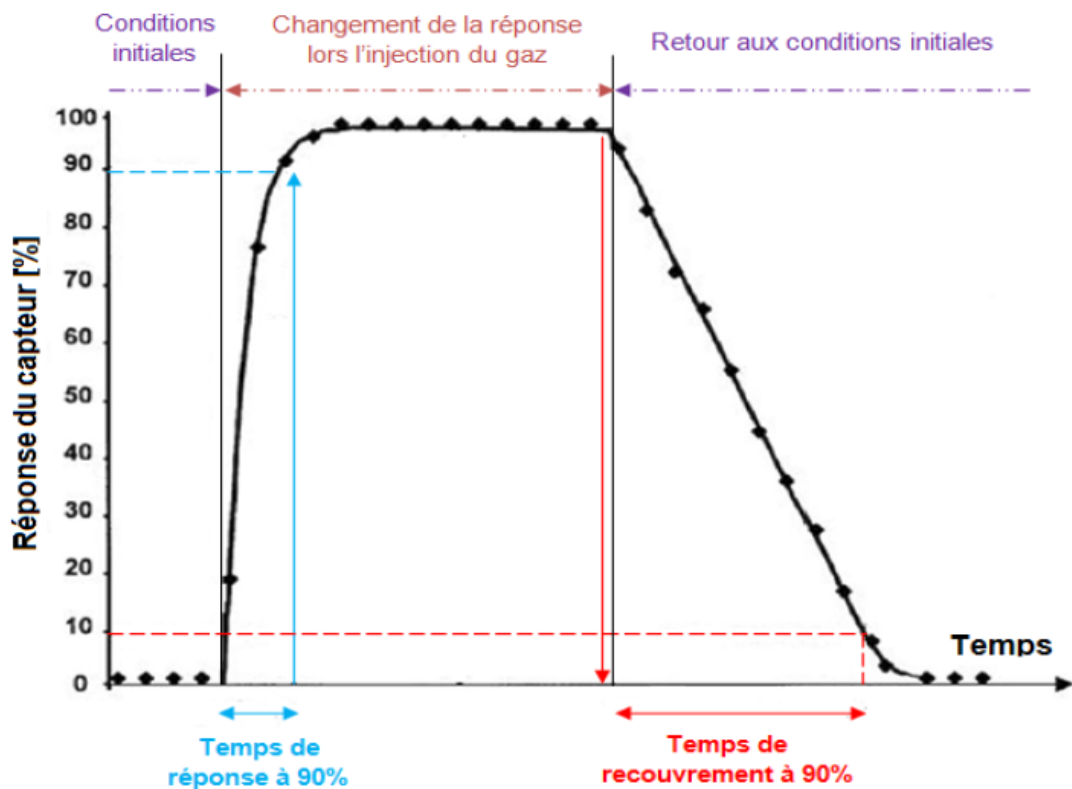


Figure 2.1. Temps de réponse et de recouvrement typique d'un capteur chimique.

II.4. Structure d'un capteur chimique

Les capteurs chimiques sont composés de deux parties essentielles (voir figure 2.2). La première concerne la réception appelée aussi élément de reconnaissance moléculaire (couche sensible). Il s'agit de la partie qui transforme l'information chimique en une forme de signal ou d'énergie mesurable. Cette réception peut être soit physique (ce sont typiquement les capteurs basés sur les mesures d'absorbance, de l'indice de réfraction, de la modification de masse, ...), soit chimique (systèmes où il y a une réaction chimique avec l'échantillon à analyser qui donne naissance à un signal).

La deuxième partie est la transduction. C'est la partie qui concerne la transformation du signal ou de l'énergie obtenue précédemment en un signal exploitable [36]. Les différents principes de la transduction d'un capteur chimique sont très nombreux : optiques, électrochimiques, mécaniques, thermoélectriques...etc. Nous détaillerons ces diverses approches dans ce qui suit.

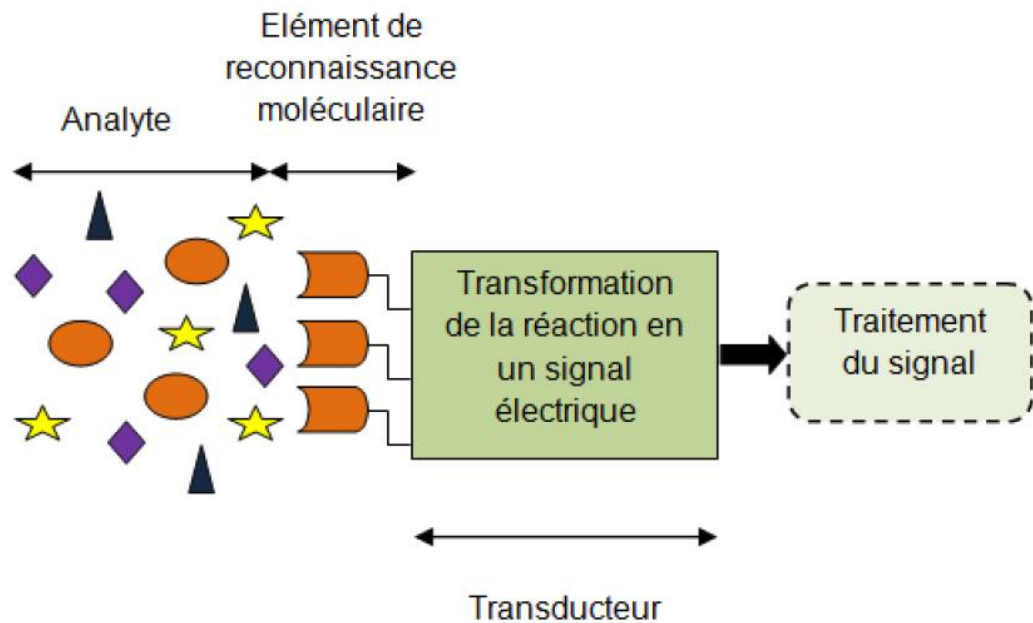


Figure 2.2. Structure d'un capteur

II.4.1. La couche sensible

Le développement de nouvelles couches sensibles pour l'élaboration des capteurs chimiques a été un sujet de recherche dans plusieurs travaux menés jusqu'à présent. Le choix de la couche sensible est la base du fonctionnement de ces capteurs du

fait qu'elle est choisie pour entrer en réaction spécifique avec l'analyte ; ce qui assure une bonne sensibilité et une bonne sélectivité. Pour cela plusieurs revêtements ont été développés dans lesquels le choix du matériau utilisé comme couche sensible se fait selon le type des molécules à détecter [38].

II.4.2. Les transducteurs

Le transducteur représente l'élément physique du capteur. Il sert à exploiter la modification chimique issue d'une interaction entre un analyte et la couche sensible du capteur pour la transformer en signal électrique. Suivant le type de la modification chimique, on choisira le type de transducteur approprié pour exploiter au mieux l'effet créé par la couche sensible en présence du gaz à détecter. Différents systèmes de transduction, basés sur plusieurs principes, sont généralement utilisés afin de convertir la reconnaissance moléculaire en un signal électrique exploitable. Certains transducteurs peuvent être employés, pour la mesure d'enthalpie de réaction (thermistance), du changement de la masse (cristal piézoélectrique), l'épaisseur de couche (réflectométrie)...etc [38].

II.4.3. Principe de fonctionnement

Le principe d'un capteur chimique repose sur un **matériau sensible** présentant une propriété physique exploitable qui va permettre la détection d'un gaz. Ce matériau peut être de différentes natures (organique, inorganique, oxyde métallique...) et présenter une ou plusieurs propriétés physiques (conductivité, fluorescence, modification de masse...). Pour que ce matériau soit utilisable, il convient de le déposer sur un substrat adapté aux mesures à effectuer. Le principe de ce type de capteurs est présenté sur la figure (2.3).

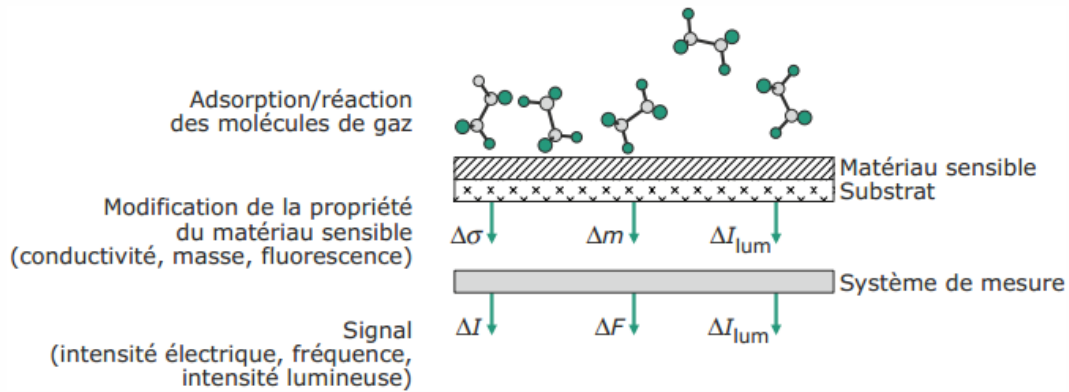


Figure 2.3. Principe d'un capteur chimique de gaz

II.5. Les différents types de capteurs de gaz

II.5.1. Capteurs de gaz à oxydes métalliques

Ce dernier type de dispositif capteur utilise des matériaux qui présentent des variations de résistance électrique en fonction de l'atmosphère gazeuse dans laquelle ils sont placés [39 - 45]. 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 de l'instrumentation classique.

Le choix du matériau sensible dépend en particulier de la nature du gaz à détecter.

L'oxyde métallique SnO_2 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 , H_2 , CH_4 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.

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-conducteurs 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 coût réduit.

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. [46 - 48]

❖ *Oxydes métalliques*

Beaucoup d'oxydes métalliques ont été étudiés et utilisés dans les capteurs de gaz. Le Tableau (2.1) présente les principaux oxydes métalliques commercialisés et étudiés dans le domaine de la détection de gaz. Une grande variété d'oxydes a été étudiée tels que des oxydes binaires, des oxydes ternaires, mais aussi des oxydes complexes [49].

Tableau (2.1) : Principaux oxydes métalliques commercialisés et étudiés dans le domaine de la détection de gaz.

Modèle de détecteurs commercialisés	Gaz détectés
HS129 (SnO ₂)	Isobutane, propane, éthanol, hydrogène
HS131 (SnO ₂)	Isobutane, méthane, propane
HS134 (SnO ₂)	Monoxyde de carbone
Oxydes étudiés [Références]	Gaz détectés
SnO ₂ [50, 51]	Ethanol, monoxyde de carbone, dioxyde d'azote
In ₂ O ₃ [52]	Dioxyde d'azote
ZnO [53 - 61]	Ethanol, méthanol, acétone, ammoniac, benzène, chlorobenzène, toluène
TiO ₂ [62, 63]	Monoxyde de carbone, dioxyde d'azote, dioxygène
WO ₃ [64, 65]	Dioxyde d'azote, ammoniac
SnWO ₄ [66]	Sulfure d'hydrogène, dihydrogène
Mg _x Zn _y Fe _z O [67]	Dihydrogène, monoxyde de carbone, oxyde de diozote

II.5.2. Capteurs de gaz à semi-conducteurs III-V

Ce sont des matériaux composés d'un ou plusieurs éléments de la colonne **III** (bore, gallium, aluminium, indium, etc.) et de la colonne **V** (arsenic, antimoine, phosphore, etc.) du **tableau périodique de Mendeleïev**, tels que l'**arséniure de gallium, arséniure d'indium, nitrure de gallium, antimoniure de gallium, phosphore de bore** ou des **alliages** ternaires tels que $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (pour une liste plus complète, voir **Liste de matériaux semi-conducteurs**). Ils présentent généralement une haute **mobilité** électronique et une **bande interdite** directe, et sont utilisés dans des applications **optoélectroniques** (**diodes lasers**, cellules solaires, etc.) ainsi qu'électroniques (transistors...). Après le Silicium, ce sont les deuxièmes matériaux **semi-conducteurs** les plus utilisés dans l'industrie [68].

Parmi l'ensemble des semi-conducteurs III-V, l'arséniure de gallium (GaAs), le nitrure de gallium (GaN) et le phosphore d'indium (InP) ont fait l'objet d'études pour la réalisation de structures capteurs.

Le premier type de structure est la réalisation d'une jonction redresseuse métal-semi-conducteur associant un semi-conducteur III-V à un métal catalytique, communément appelée diode Schottky. Le principe de détection repose sur la modulation de la barrière de potentiel existant naturellement à l'interface par l'action des gaz présents dans l'environnement du capteur. Après pénétration jusqu'à l'interface, certains gaz modifient les travaux de sortie du métal et par conséquent la hauteur de la barrière de potentiel. Les évolutions du courant ou de la capacité de telles structures polarisées sont alors dépendantes de la concentration en molécules gazeuses. Les diodes Schottky à base de GaAs et de métaux catalytiques tels que Pt ou Pd, ont surtout été appliquées comme capteur d'hydrogène ou d'ammoniac [69 - 71] et relativement peu d'articles réfèrent à d'autres applications. Notons tout de même que des structures pseudo-schottky ont fait l'objet de recherches récentes vis-à-vis des oxydants [72].

Le second type de structure, appartenant à cette catégorie, est un capteur résistif à base de phosphore d'indium. Le principe de détection est basé sur la variation de la section de passage du courant d'une couche d'InP dopée n épitaxiée sur un substrat semi-isolant, par effet de champ. Après adsorption sur la couche sensible de molécules oxydantes, le transfert de charge dû à la chimisorption induit un champ électrique

répulsif pour les porteurs de charges de la couche dopée épitaxiée. L'apparition d'une zone déplétée en surface accroît donc la résistance du matériau par réduction de la section de passage du courant.

Particulièrement réactif au dioxyde d'azote et à l'ozone [72, 73], ce type de capteur a déjà fait l'objet de tests encourageants en atmosphère urbaine malgré sa faible sensibilité.

Les semi-conducteurs III-V ont également été insérés dans des structures transistors. Ainsi, l'étude de transistor à effet de champ à canal de GaAs a exhibé une sensibilité vis-à-vis de l'ammoniac et du dioxyde d'azote [74] tandis que la conception d'un transistor haute mobilité formé par une hétéro-structure GaN/AlGaN [75] a permis de détecter de fortes concentrations en H₂, CO et NO_x [46].

II.5.3. Capteurs de gaz à semi-conducteurs moléculaires (métallo-phtalocyanines)

Les capteurs constitués de matériaux semi-conducteurs ont connu un remarquable gain de popularité à la fin des années 80 et sont apparus dans le même temps comme une solution potentielle de détecteur de gaz universel à bas prix. À l'instar des capteurs catalytiques, ils fonctionnent par absorption de gaz en surface d'un oxyde chauffé. Il s'agit en fait d'un léger film d'oxyde métallique (généralement des oxydes de métaux de transition ou de métaux lourds, comme l'étain) déposé sur une plaque de silicium selon un procédé semblable à celui employé dans la fabrication des puces électroniques. L'absorption du prélèvement de gaz sur la surface d'oxyde, suivie de l'oxydation catalytique, entraîne un changement de la résistance électrique du matériau d'oxyde et peut être associée à la concentration de gaz prélevée. La surface du capteur est chauffée à une température constante d'environ 200 à 250 °C afin d'accélérer la réaction et de réduire les effets des variations de température ambiante.

Les capteurs à semi-conducteurs sont simples, plutôt robustes et peuvent être extrêmement sensibles. Utiles en détection de sulfure d'hydrogène gazeux, ils sont couramment employés pour la fabrication de détecteurs de gaz domestiques à bas prix. Cependant, ils se sont révélés relativement peu fiables dans les applications industrielles, en raison de leur trop grande diversification en termes de gaz détectés et

de leur sensibilité aux changements de température atmosphérique et aux variations hygrométriques. Ils doivent également être vérifiés plus fréquemment que les autres types de capteurs. En effet, à moins d'être régulièrement contrôlés à l'aide d'un mélange gazeux, ils perdent progressivement en sensibilité (« s'endorment ») et leur réponse, ainsi que leur récupération, sont ralenties dès qu'un excès de gaz survient [76].

1. Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont ainsi appelés parce qu'ils sont conducteurs à température élevée ou plutôt mauvais conducteurs d'ailleurs si on les compare aux métaux, mais ils sont isolants aux très basses températures. Cette particularité est liée à la fois à la structure cristalline et à la nature de la liaison chimique qui les caractérisent. L'élévation de température n'est pas la seule cause qui rende un matériau semi-conducteur conducteur. Toute excitation, qui apporte l'énergie minimum nécessaire pour emmener des électrons de la bande de valence jusqu'à la bande de conduction, autorise la conduction : il s'agit alors de conductivité induite [76].

2. Les phtalocyanines

a. Historique

En 1907, Braun et Tcherniac (Allemagne) observèrent une impureté de teinte bleue obtenue accidentellement à partir de la molécule de o-cyanobenzamide [77]. Ce composé s'avéra bien plus tard être la phtalocyanine (en anglais, phthalocyanine), notée H2Pc. La phtalocyanine de cuivre (CuPc) fut préparée pour la première fois en 1927 par Diesbach et Von der Weid (Suisse) [78]. Linstead [79] qui envisagea de nombreuses voies de synthèse, donna leur nom usuel à cette classe de molécules et publia plusieurs dizaines d'articles sur le sujet. Un de ses contemporains, J.M. Robertson, se consacra à leur étude structurale par diffraction de rayons X [80 - 82].

En 1948, D.D. Eley (Grande-Bretagne) [83] et A.T. Vartanyan (URSS) [84] mirent en évidence les propriétés semi-conductrices des phtalocyanines marquant ainsi le point de départ d'une recherche menée par de nombreuses équipes de par le monde. Les recherches sur la semi-conductivité de ces molécules étaient stimulées par la ressemblance entre les phtalocyanines et les molécules du type porphyrine qui interviennent dans certains processus biologiques (chlorophylle,

hémoglobine, ...) ; le but était de trouver un modèle représentant les processus électroniques en biologie par l'étude des propriétés électriques des phtalocyanines [85].

b. Structure chimique

La plus simple des phtalocyanines est la **H₂Pc** (tétrabenzophorphyrine, C₃₂H₁₈N₈, masse moléculaire : 514,5). Dans une telle molécule, quatre groupements isoindoles sont joints en un cycle par le pontage des atomes d'azote des fonctions imines. La substitution des deux atomes d'hydrogène au centre de la molécule par un atome métallique (tel que Fe, Cu, Mn, Mg, ...) conduit aux **métallo-phtalocyanines** comme illustré sur la figure (2.4).

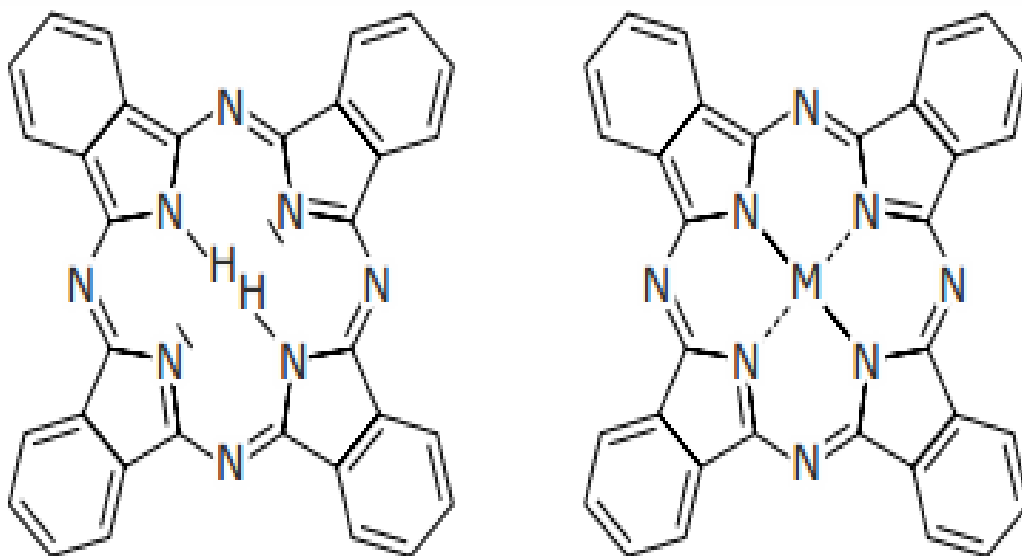


Figure 2.4. Structure des phtalocyanines métalliques

c. Généralités

Une des « petites » molécules les plus employées en tant que matériau donneur est la phtalocyanine de cuivre. Les phtalocyanines ont l'avantage de posséder une bonne stabilité et des hautes mobilités de charges. Leur utilisation comme matériau actif dans des dispositifs photovoltaïques a été très étudiée depuis les années 1980.

Les premiers dispositifs incorporant des phtalocyanines étaient de type Schottky. Ainsi, Loutfy a étudié le comportement de cellules Schottky incorporant des phtalocyanines sans métal (HPc) et a montré qu'elles présentaient un fort effet photovoltaïque [86].

De nombreuses molécules ont été testées comme élément sensible d'un capteur de gaz à semi-conducteur : les polyacènes, la polyaniline, le polyacéthylène ainsi que bien d'autres polymères électroactifs, les porphyrines, les phtalocyanines, etc ...

Parmi ces différentes familles, les phtalocyanines (voir figures (2.5), (2.6) et (2.7)) sont intéressantes pour l'application capteur de gaz du fait de :

- Leur bonne stabilité thermique,
- Leur robustesse vis-à-vis des gaz, pourtant parfois chimiquement agressifs (O_3 , NO_2 , ...) que l'on souhaite potentiellement détecter,
- Leur capacité à être sublimées pour former des couches minces,
- La grande quantité de phtalocyanines disponibles (polymères, dimères, monomères, substituées ou non au moyen de groupes chimiques divers et variés, métaux ...).

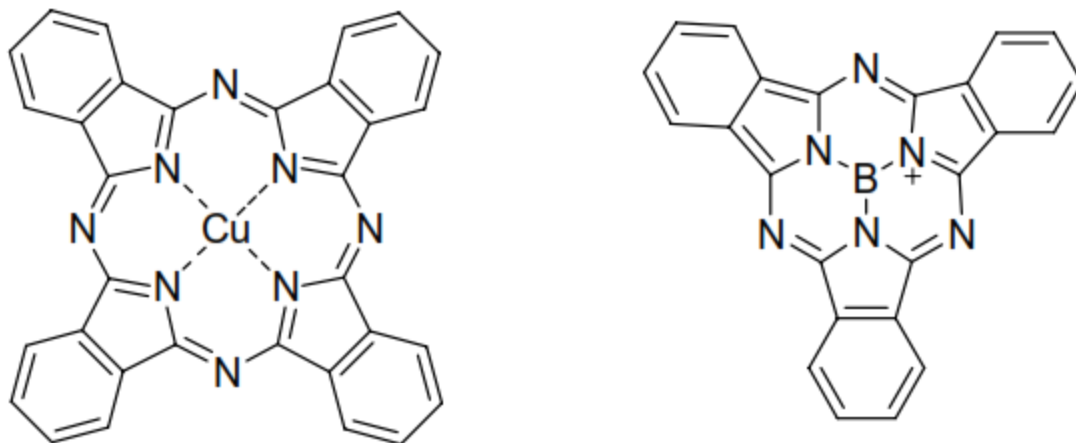
d. Quelques structures des métallo-phtalocyanines

Figure 2.5. Structure d'une phthalocyanine de cuivre CuPc (à gauche) et d'une sub-phthalocyanine de bore (à droite)

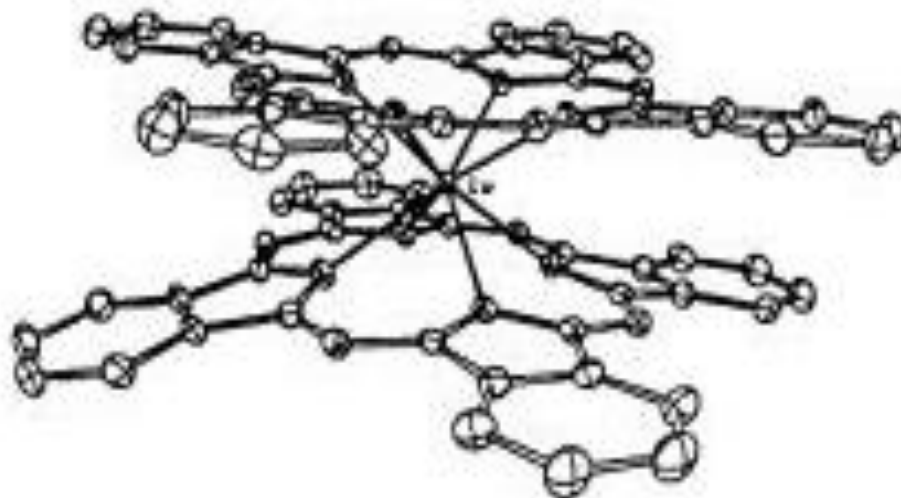


Figure 2.6. Molécule de di-phthalocyanine de lutécium

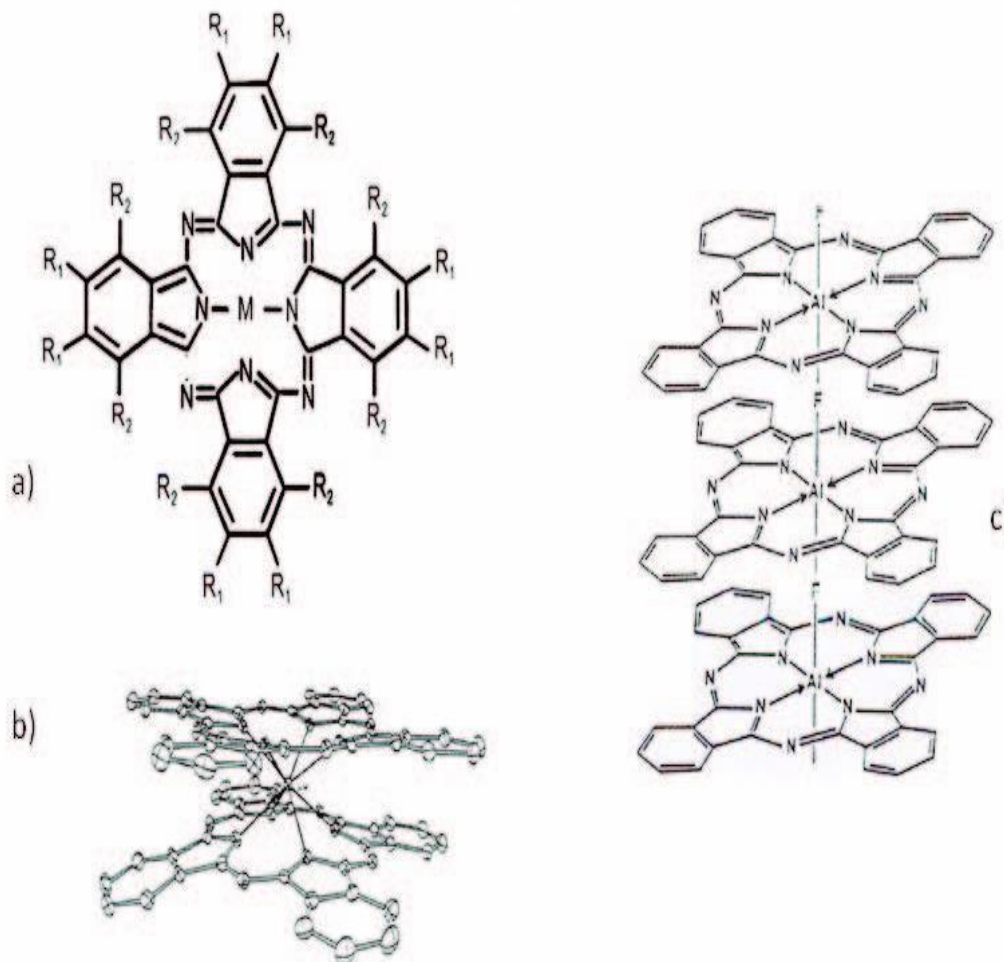


Figure 2.7. Quelques phthalocyanines [87] :

(a) Forme générale d'une molécule. M est un ion métallique en position centrale. R_1 et R_2 sont deux groupes substituants. Lorsque $M = \text{Cu}$ et $R_1 = R_2 = \text{H}$ nous avons la phthalocyanine de cuivre notée PcCu .

(b) Molécule de biphtalocyanine de lutécium notée Pc_2Lu .

(c) Exemple de phthalocyanine polymère : la poly-fluorophthalocyanine d'aluminium notée $(\text{PcAlF})_n$.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté, dans un premier temps, les capteurs de gaz, leurs caractéristiques métrologiques, ainsi que leurs différents types. La deuxième partie a été consacrée à l'utilisation des semi-conducteurs organiques dans ce domaine

grâce à l'importance de leurs caractéristiques chimiques dans le domaine de la détection de gaz.

Parmi les semi-conducteurs moléculaires, les phtalocyanines métalliques ont montré une très forte sensibilité vis-à-vis des gaz oxydants (en particulier des gaz oxydants forts tels que le dioxyde d'azote, l'ozone, le chlore) ainsi que leur quasi insensibilité aux gaz réducteurs (tels que l'ammoniac), ce qui permet d'envisager leur utilisation, sous forme de couches minces, en tant qu'élément sensible dans des microstructures capteurs de gaz.

CHAPITRE III

Equipements expérimentaux et mesures

III.1. Introduction

III.2. Présentation du capteur de gaz à matériau sensible organique

III.3. Obtention des couches minces et mécanismes de conduction

III.4. Méthodologie de mesure

III.5. Résultats et discussions

III.6. Conclusion

III.1. Introduction

Ces dernières années, la demande en méthodes de détection de gaz et de mesure de leur concentration a considérablement augmenté. Cet intérêt est essentiellement dû aux considérations environnementales, de sécurité ou de contrôle de procédés.

Dans le domaine de la détection des gaz, il convient de distinguer les analyseurs (instruments d'analyse) et les capteurs chimiques, par la suite nous présentons un capteur chimique à base de couche mince d'un semi-conducteur organique (la phtalocyanine de cuivre) destiné à la surveillance de la pollution atmosphérique (particulièrement le dioxyde d'azote et l'ozone).

L'objectif de ce chapitre est de décrire les équipements expérimentaux et le banc de mesures qui ont servi à l'obtention des couches minces et à l'acquisition des mesures de conductivité concernant ces dispositifs sous diverses conditions (concentration en gaz dopant, température du substrat, ... etc). Ces expérimentations ayant été réalisées au sein du Laboratoire LASMEA de l'université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand, France), et ayant abouti à la création de la base de données qui nous a servi à appliquer les différents modèles décrits au chapitre IV et leur comparaison avec les mesures réelles.

III.2. Présentation du capteur de gaz à matériau sensible organique

Le semi-conducteur organique retenu dans notre étude est la phtalocyanine de cuivre PcCu (figure 3.1) [87 - 90].

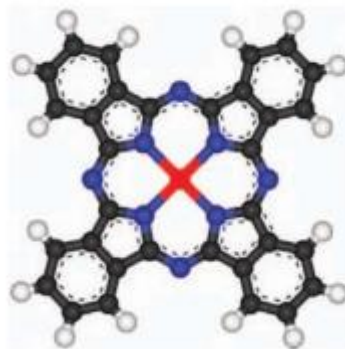


Figure 3.1. Représentation de la molécule de phtalocyanine de Cuivre (PcCu).

Cette macromolécule organique, proche des porphyrines par sa structure chimique, possède un système d'électrons π délocalisés dû à la présence d'un vaste réseau conjugué et d'atomes d'azote. L'association de ces deux éléments entraîne une grande délocalisation du nuage électronique qui favorise son interaction avec les espèces gazeuses à caractère fortement oxydant, comme l'ozone ou le dioxyde d'azote. Cette particularité permet d'atteindre un premier niveau de sélectivité que nous qualifierons de catégorielle [91 - 93].

Cette molécule est déposée sous forme de couche mince de 300 nm d'épaisseur, par un procédé d'évaporation thermique, sous vide poussé, sur un substrat d'alumine frittée. Sur la face supérieure, le substrat présente deux électrodes en forme de peignes interdigités (la longueur développée vaut 2,5 cm et la distance inter-dents s'établit à 0,125 mm). Sur la face opposée, une résistance de platine imprimée permet la régulation de la température du capteur (voir Figure 3.5). La figure (3.2) représente un schéma de la structure du capteur. Le dispositif capteur ainsi obtenu est disposé au sein d'un circuit fluide permettant son exposition aux différentes espèces gazeuses qui nous intéressent.

Les variations réversibles de la résistance électrique de ce matériau moléculaire particulier, présentant un caractère semi-conducteur sous l'effet de différents gaz, sont exploitées. Les molécules de gaz en interaction avec la surface du semi-conducteur, à l'issue des phénomènes d'équilibres successifs de physisorption et de transfert de charge, interviennent directement ou indirectement comme des "dopants" vis-à-vis du semi-conducteur.

Le choix du matériau dépend en particulier de la nature du gaz à détecter. L'intérêt majeur de ces matériaux sensibles réside dans la spécificité des interactions mises en jeu avec les gaz, induisant une réponse capteur présentant des sensibilités pouvant être complémentaires à celles développées au moyen, par exemple, des oxydes métalliques.



Figure 3.2. Schéma du capteur de gaz à base de couche mince de phtalocyanine de cuivre (3 x 5 mm).

Le capteur à semi-conducteur moléculaire en couche mince présente une morphologie et une cristallinité dépendant fortement des conditions de mise en forme. Au sein de ce type de matériau, les interactions entre molécules non polaires sont faibles, de type Van der Waals.

Les couches minces obtenues présentent un caractère polymorphe très affirmé et adoptent facilement un caractère amorphe, induisant une barrière de diffusion relativement faible aux molécules gazeuses.

Nous travaillons à la recherche de matériaux sensibles dont la forme, la structure (morphologie, degré de cristallinité des couches minces) et la mise en œuvre (température, ...) permettent l'obtention de paramètres métrologiques (sensibilité, temps de réponse, résolution, réversibilité, ...) optimisés en direction d'un gaz particulier, auquel nous associons un dispositif amont rendant la détection totalement sélective. Les efforts les plus récents portent sur la recherche de matériaux pouvant entrer en jeu dans ce dernier dispositif qui consiste en un filtre chimique éliminant sélectivement l'ensemble des gaz interférents tout en préservant intégralement le gaz à détecter. Cet élément filtre peut-être installé en série dans le circuit fluide en amont du capteur, où être intégré sous forme de couche mince au matériau sensible. La figure (3.3) présente une photographie de la structure capteur de gaz à phtalocyanine de cuivre sur un substrat isolant.

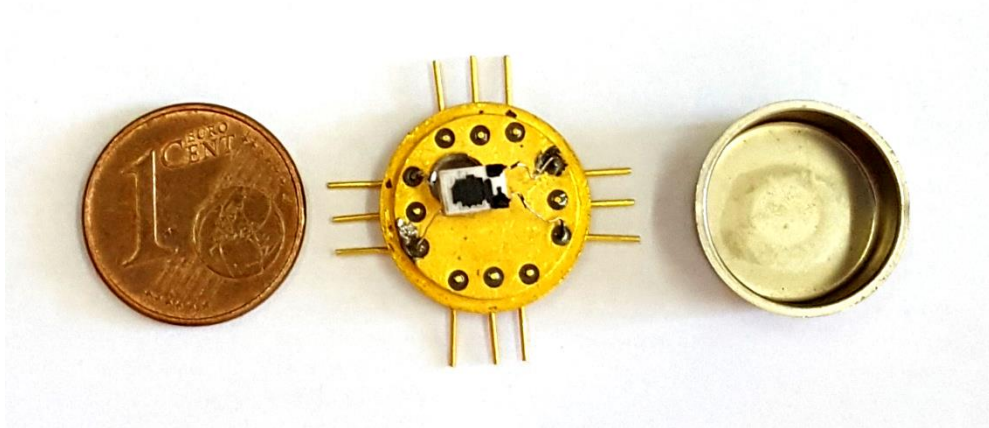


Figure 3.3. Structure capteur à phtalocyanine de cuivre sur substrat isolant montée sur embase, comparée à la dimension d'une pièce de monnaie de 1 centime d'Euro.

III.3. Obtention des couches minces et mécanismes de conduction

Les films de phtalocyanines métalliques sont obtenus par évaporation thermique sous vide (10^{-6} Torr) à vitesse constante (dans une gamme de vitesse d'évaporation de 2 Å/s à 20 Å/s) sur des substrats isolants :

- En verre (Rayons X)
- En KBr (Infra-Rouge)
- En alumine (Mesures électriques).

Ces substrats peuvent être éventuellement chauffés pendant le dépôt [89]. Les détails du dispositif d'évaporation sont développés en annexe 1 de la thèse de Docteur – Ingénieur de Christine MALEYSSON [94].

Pour les tests capteur de gaz, on utilise des substrats en alumine frittée de résistivité supérieure à 10^{14} Ω.cm à 20 °C et de dimensions 5 mm x 3 mm. Sur une des faces de ces substrats sont sérigraphiées deux électrodes en forme de peignes interdigités en platine pour la mesure de la conductivité de la couche mince, et une résistance de chauffage et de régulation de la température du substrat sur l'autre face (Fig. 5 : a et b).

Le capteur a été placé dans un air confiné, à température ambiante, pendant plusieurs jours avant d'être testé dans une station de surveillance de la qualité de l'air du

réseau local ATMO Auvergne, située dans le centre-ville de Clermont-Ferrand, en France.

Le capteur est ensuite placé dans une cellule en acier inoxydable (voir Figure 3.4) soumise à un débit constant d'air atmosphérique de 100 L / H. L'air est aspiré de l'extérieur par une pompe, au même endroit que les analyseurs de gaz classiques de la station. Les résistances de contact avec la couche étant négligeables vis-à-vis de celle de la couche, la méthode des quatre points s'avère inutile [95].

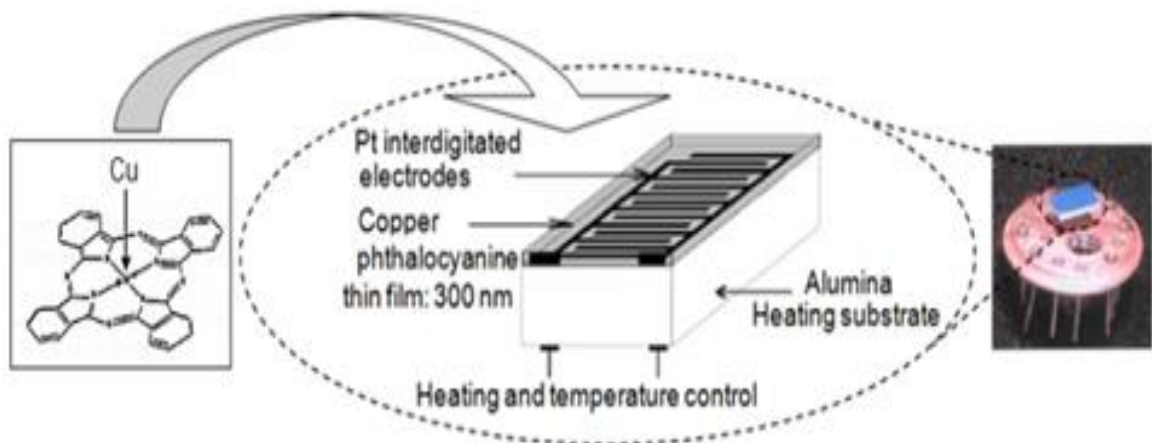


Figure 3.4. Couche mince de phtalocyanine évaporée sur substrat d'alumine et implantée sur une embase de circuit intégré (type TO8)

La pureté de la phtalocyanine est améliorée par la sublimation de la poudre pendant quelques minutes avant le dépôt de la couche sensible.

Les structures capteurs finalisées sont destinées à entrer en jeu au sein de dispositifs permettant :

- Le contrôle et la régulation de processus industriels.
- Le contrôle sécurité.
- La surveillance de la qualité de l'air. ...

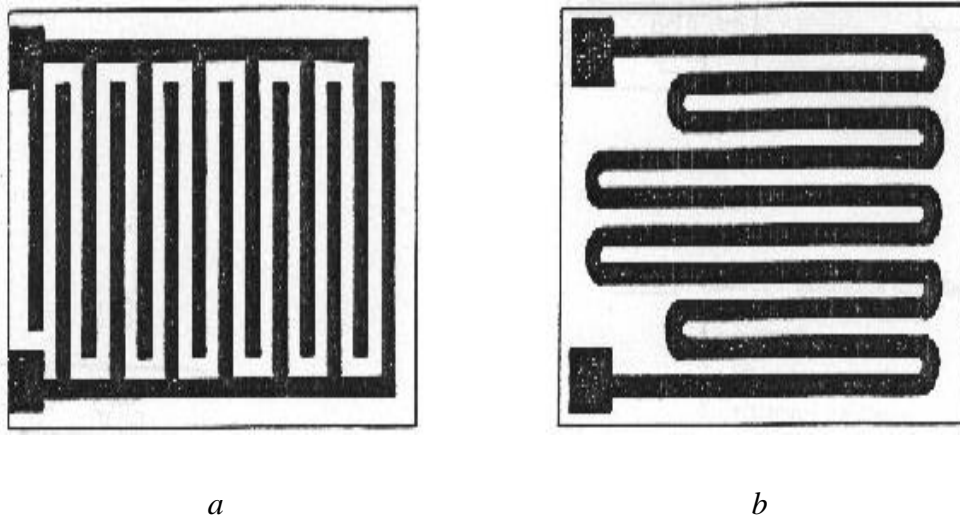


Figure 3.5 : Faces des substrats d'alumine utilisés pour les tests du capteur de gaz
 a)Électrodes interdigitées b)Résistance de chauffage

III.3.1. Mesure de la conductivité

Pour mesurer la conductivité de notre capteur, une tension continue de 1 volt polarise la structure, et le courant électrique qui y circule a été mesuré et enregistré à intervalles réguliers au moyen d'un multimètre numérique Keithley, qui peut être interfacé à un PC (figure 3.6).

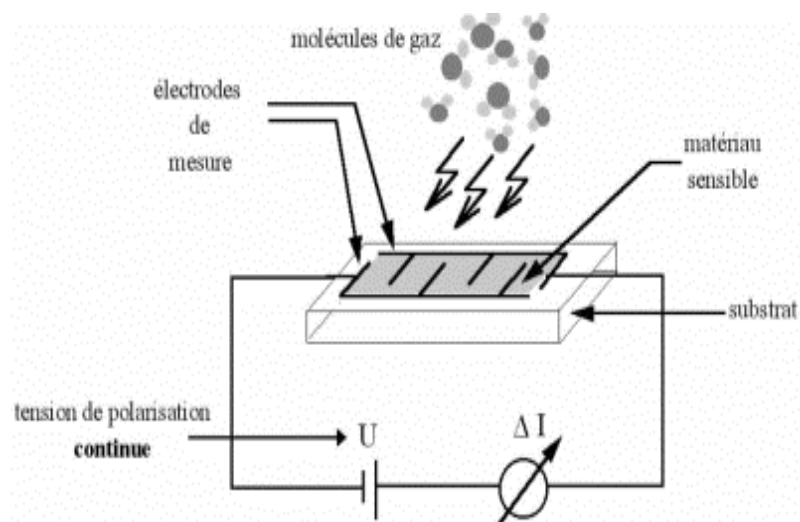


Figure 3.6. Méthode de mesure de la conductivité de CuPc.

La présence des gaz oxydants comme le NO₂ ou O₃ dans l'environnement du capteur provoque une modification de la conductivité (augmentation). Ceci résulte d'un ensemble de réactions physico-chimiques entre la couche sensible du capteur et les molécules de gaz adsorbées à sa surface.

L'adsorption des molécules oxydantes sur la couche sensible provoque une hausse de sa conductivité électrique, la variation de conductivité mesurée étant l'image de la concentration de polluant présente dans l'air échantillon. La phtalocyanine de cuivre présente de manière intrinsèque une faible conductivité, de l'ordre de 10⁻⁷ (Ω.cm)⁻¹.

Afin de mesurer les variations de conductivité avec une grande précision, on mesure le courant I , image de la conductivité du matériau sensible, délivré par le capteur polarisé sous une tension U . Connaissant les paramètres géométriques des électrodes de mesure sur lesquelles est déposée la couche sensible, ainsi que son épaisseur, la conductivité moyenne σ_m sur la surface du capteur est donnée par la relation [89, 90, 95] :

$$\sigma_m = \frac{I}{U} \times \frac{l}{L \times e} \quad (3.1)$$

avec

I : courant délivré par le capteur en A ;

U : tension de polarisation du dispositif = 1 V dc ;

l : distance entre deux branches du peigne = 0.125 mm ;

L : longueur développée des peignes = 2.5 cm ;

Et e : épaisseur de la couche de phtalocyanine de cuivre = 300 nm.

III.3.2. Cellule de test

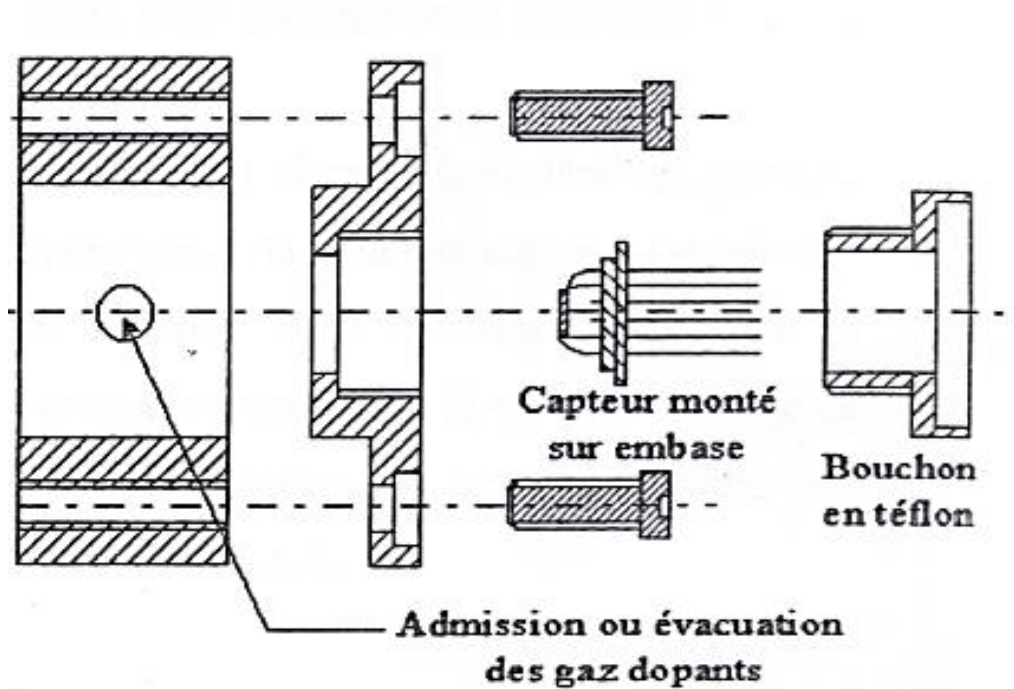


Figure 3.7. Coupe éclatée de la cellule de test et positionnement du capteur.

Après montage sur embase, les structures capteurs sont déposées dans une cellule de test afin de subir les deux phases de soumission au gaz dopant : le dopage des couches par les gaz étudiés et le dédopage sous atmosphère propre (N_2 pur). Si les essais réalisés avec le dioxyde d'azote ne nécessitent pas de conditions particulières pour le matériau utilisé pour la conception de la cellule et peuvent être effectués dans une enceinte en inox, l'utilisation de métaux est à proscrire lors des essais sous ozone. C'est pourquoi nous avons décidé de réaliser l'ensemble des tests dans une cellule en téflon afin de limiter le phénomène d'adsorption des molécules sur les parois de l'enceinte qui pourrait influencer sur la concentration réelle en gaz dopant au voisinage du capteur, notamment lors de la phase de désorption. Cependant, afin de pallier ce phénomène, la cellule de test vide est soumise à une haute concentration en ozone par rapport à la gamme étudiée (de l'ordre de 600 ppb) durant une journée afin de saturer les parois en gaz. Cette technique est couramment employée par les réseaux de mesure de la qualité de l'air pour saturer les lignes fluides utilisées lors de l'évaluation des quantités d'ozone présentes dans l'atmosphère.

III.3.3. Banc de mesures

L'ensemble du banc d'essai (Figure 3.8) mis en œuvre pour les tests sous gaz dopant se décompose en deux parties distinctes. D'une part, le circuit fluide comprenant le système de dilution, la cellule de test et dans le cas particulier des tests sous ozone, un analyseur commercial d'ozone placé en sortie de cellule. D'autre part, le banc de mesure composé d'une source de polarisation continue, d'un régulateur de température décrit ci-dessus, d'un pico-ampèremètre et d'un ordinateur.

L'ensemble du circuit fluide en amont et en aval de la cellule de test est réalisé par des tuyaux de téflon afin de limiter le phénomène d'adsorption des gaz sur les parois de manière similaire à la cellule de test, le circuit fluide est soumis à une haute concentration en gaz dopant pendant plusieurs heures afin d'en saturer les parois [90].

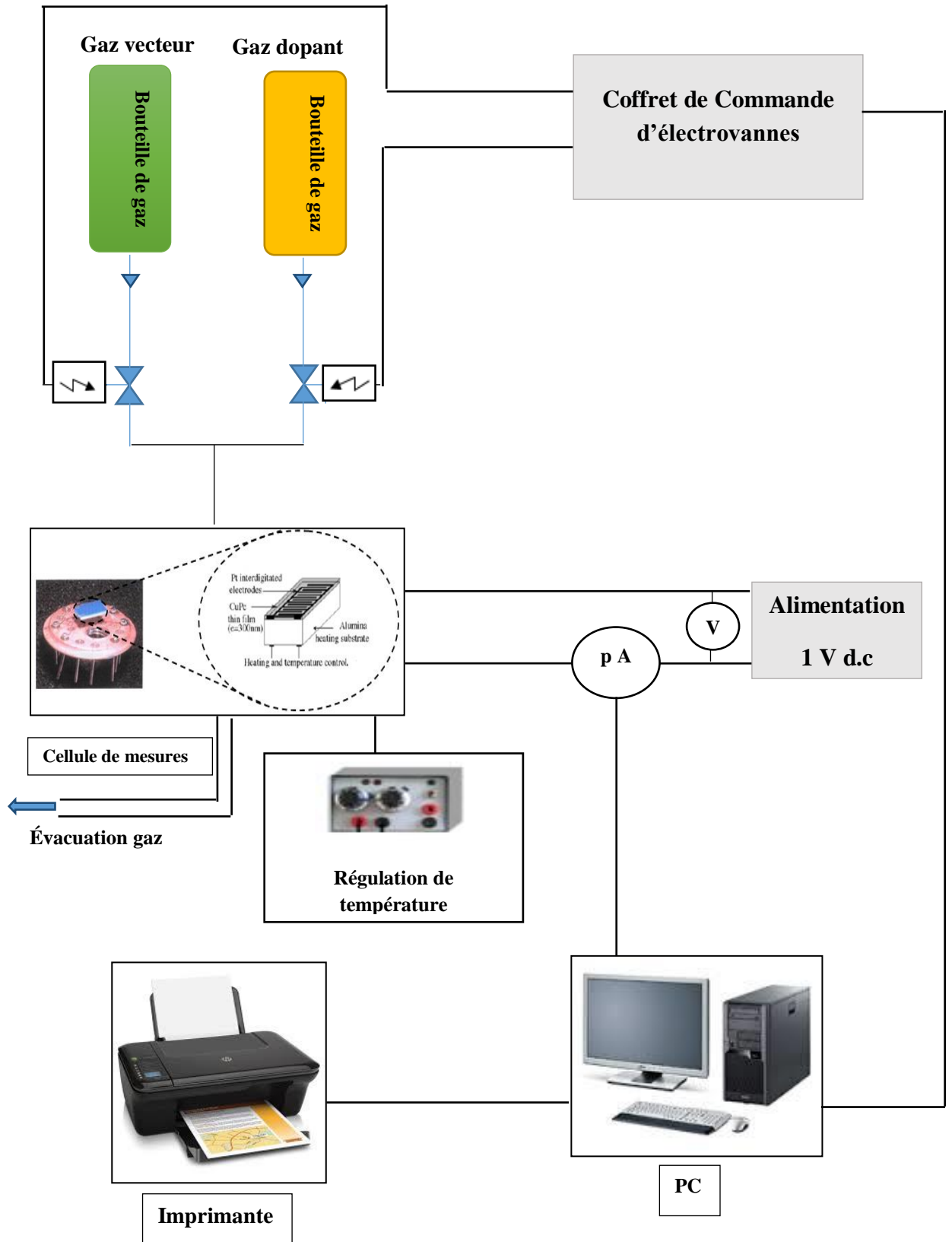


Figure 3.8. Banc de mesures expérimentales du microsystème capteur de gaz sous dioxyde d'azote.

III.4. Méthodologie de mesure

De nombreux auteurs ont déjà publié des résultats concernant l'action des gaz oxydants à forte concentration, le dioxyde d'azote principalement, avec la phtalocyanine de cuivre (CuPc) [96, 98]. Expérimentalement, on a observé que la présence de gaz oxydants comme le NO_2 ou O_3 dans l'environnement du capteur provoque une modification de la conductivité.

La conductivité de la couche de la phtalocyanine augmente rapidement et atteint une valeur stable, d'autant plus élevée que la concentration de gaz est importante. Des expériences en laboratoire ont montré que, pour un film chauffé à une température suffisamment élevée (fonction du gaz et du type de phtalocyanine) et pour de petites concentrations de gaz oxydants, l'interaction entre ces deux espèces chimiques est assez réversible.

Avec des gaz fortement oxydants et en supposant un nombre suffisant de dopages (transporteurs extrinsèques créés supérieurs aux transporteurs intrinsèques), ce processus est prédominant. Ainsi, la conductivité extrinsèque peut être liée à la concentration de gaz à proximité du capteur. Lorsque la structure est polarisée, le courant augmente en présence de gaz oxydants considérant que la réduction des gaz n'a aucun effet réel sur la conductivité.

Les figures 3.9 et 3.10 représentent la réponse du capteur polarisé sous 1V d.c, maintenu à 50 °C puis à une température ambiante accordée avec les concentrations des gaz oxydants (NO_2 et O_3) mesurée à l'aide d'un analyseur chimique, utilisé en conditions réelles pendant plusieurs jours.

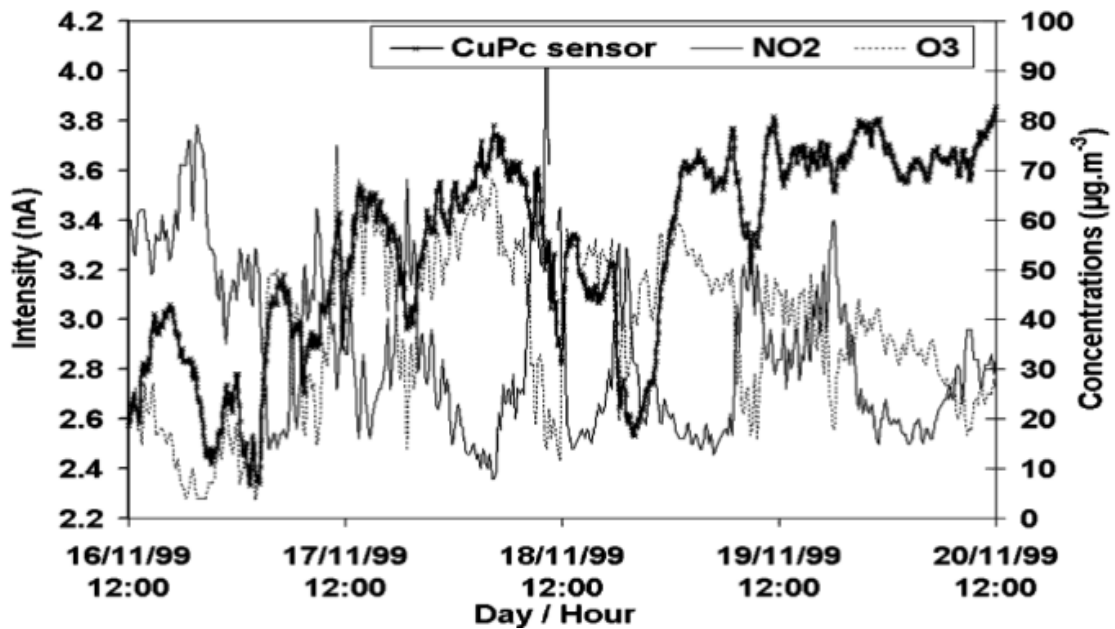


Figure 3.9. Réponse du capteur CuPc, à $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, par rapport aux variations de la concentration du dioxyde d'azote et d'ozone mesurées par des analyseurs chimiques

La figure (3.9) représente les variations de la conductivité du capteur en CuPc à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ par rapport aux variations des concentrations de NO_2 et O_3 mesurées par des analyseurs chimiques [96].

La conductivité du capteur et la concentration d' O_3 sont bien corrélées. Cependant, nous pouvons également remarquer l'action de NO_2 sur le capteur lorsque sa concentration est supérieure à celle d' O_3 . Pour les mesures effectuées à température ambiante, les variations de courant sont plus corrélées avec la concentration de NO_2 , montrant que le capteur devient plus sensible à ce gaz (Figure 3.10). Ainsi, le choix de la température de fonctionnement appropriée de notre capteur est un moyen d'améliorer sa sélectivité pour un gaz.

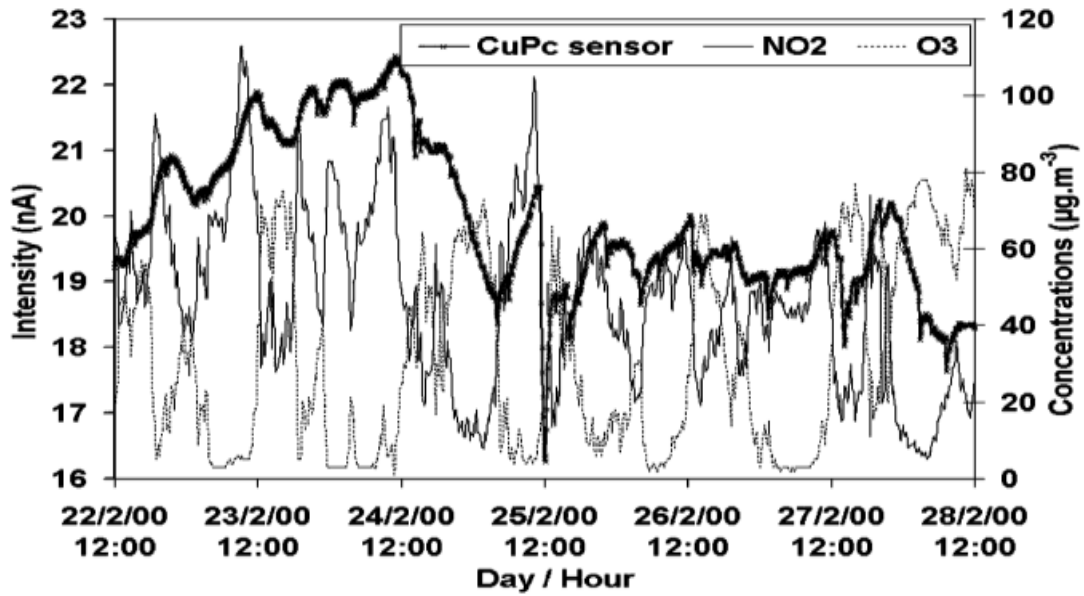


Figure 3.10. Réponse du capteur CuPc, à température ambiante, par rapport aux variations de la concentration du dioxyde d'azote et d'ozone mesurées par des analyseurs chimiques

Le principal avantage de ce capteur est sa grande sensibilité. Sur la figure 3.10, la variation relative du courant est d'environ 40 à 50% pour plusieurs dizaines de ppb (à 27°C, 1 ppb correspond à 1,87 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le NO_2 et à 1,95 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour O_3). Les inconvénients montrés par les courbes, même à 50°C, sont les temps de réponse trop longs, qui ne permettent pas la détection des variations rapides des concentrations des gaz oxydants et les problèmes de dérive. Les mesures de l'humidité relative ont été réalisées pour quantifier son effet sur le capteur [97].

D'autre part, l'étude à long terme dans la station de surveillance de la qualité de l'air démontre un manque de reproductibilité de ce capteur après quelques semaines d'utilisation, ainsi qu'un phénomène d'intégration en raison des temps de réponse trop longs. Ce dernier problème pourrait être résolu en choisissant une température de fonctionnement plus élevée. La robustesse du film en présence de gaz est également remarquable.

III.4.1. Discussion des résultats obtenus

De précédents résultats expérimentaux ont montré de fortes interactions entre les gaz oxydants et le CuPc, ce qui confirme les expériences effectuées au laboratoire à des

concentrations plus élevées. Même à de faibles concentrations, le capteur à base de CuPc a des évolutions de conductivité aussi corrélées avec une bonne sensibilité et une robustesse à des gaz oxydants, mais avec un temps de réponse long et une reproductibilité insuffisante à 50 °C.

Des mesures à différentes températures ont été effectuées sur le CuPc pour trouver la température optimale pour améliorer le temps de réponse. Le dioxyde d'azote et l'ozone sont deux polluants oxydants, mais leurs pics de concentration ne sont pas simultanés : une augmentation de O₃ (ou NO₂) induit une diminution de la concentration de NO₂ (respectivement O₃). D'après la courbe qui représente la réponse du capteur à CuPc, on peut voir que la couche d'ozone a la plus forte action sur les couches sensibles. La figure 3.9 montre la bonne corrélation entre les signaux du capteur et la concentration de l'ozone, en raison de sa forte concentration par rapport au dioxyde d'azote pendant les périodes de mesure. Mais, lorsque les variations de concentration de l'ozone et du dioxyde d'azote ont la même amplitude, le capteur présente une réponse moyenne résultante. Donc, il n'est pas sélectif, comme pour la plupart des semi-conducteurs capteurs de gaz, mais peut être utilisé pour l'évaluation du montant total des gaz oxydants dans l'atmosphère.

III.4.2. Le problème de la sélectivité

Malgré les résultats satisfaisants obtenus, la sélectivité reste un problème majeur pour les capteurs à semi-conducteurs, mais peut être améliorée par différentes méthodes.

1. Sélectivité par l'ajout d'un filtre chimique

La première étant l'utilisation de filtres chimiques sélectifs juste avant le capteur pour éliminer les gaz à effet interférent. Dans le cas d'un capteur à base de CuPc, il est associé à une structure de filtre chimique destinée à éliminer l'ozone dans l'environnement du capteur. Le choix s'est alors porté sur un filtre constitué d'un matériau moléculaire connu pour sa réaction avec l'ozone, l'indigo, et sur des nanomatériaux carbonés afin d'obtenir un capteur sélectif à NO₂ [98 - 102].

2. Sélectivité par association de plusieurs capteurs

Une deuxième méthode consiste à utiliser un réseau de capteurs à différentes températures de fonctionnement, associés à une unité de traitement du signal. Les résultats de mesure ont montré une certaine sélectivité à un gaz en fonction de la température de fonctionnement. Lorsque la température du capteur passe de 20 à 50 ou 80 °C, l'influence de NO₂ diminue alors que l'influence d'O₃ augmente.

Par exemple, dans le cas de la détection sélective 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 [103].

3. Sélectivité par l'ajout de filtres catalytiques

Le rôle du filtre peut être catalytique, c'est-à-dire qu'il provoque l'oxydation des gaz interférents et préserve le gaz cible. Pour cela des matériaux poreux tels que les zéolites, 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 (Ga₂O₃) déposée sur une couche sensible dense de ce même matériau [104]. 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 SnO₂[105], destinée à la détection sélective du méthane dans un milieu de gaz réducteurs.

4. Sélectivité par l'ajout de filtres physiques

La filtration peut être simplement assurée par une membrane physique de type tamis moléculaire, sans activité catalytique. Comme les plus petites molécules de gaz réducteur sont celles d'hydrogène, de méthane et de monoxyde de carbone, ces membranes seront principalement destinées à la détection sélective de ces gaz. Des couches de silice denses sont fréquemment utilisées à cet effet [106, 109]. 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 des molécules d'oxygènes adsorbées.

III.5. Résultats et discussions

Pour illustrer les performances du capteur de gaz étudié, on le soumet à des concentrations croissantes, puis décroissantes de NO_2 dans la gamme : 0 – 100 ppb par pas de 20 ppb. Quatre mesures sont effectuées pour chacune de ces concentrations. La courbe obtenue à la figure 3.11 montre une très bonne corrélation entre les variations de la concentration du gaz dopant et la conductivité de la couche testée.

Pour tester la façon dont le capteur suit, dans le temps, les variations de la concentration en gaz dopant, on le soumet à des variations croissantes, puis décroissantes de la concentration du NO_2 en maintenant la couche sous une même concentration pendant une durée de 10 min. Nous remarquons une rapide augmentation (respectivement: diminution) de la conductivité pendant les quelques premières minutes, suivie d'une augmentation (respectivement : diminution) plus lente tendant vers un niveau stable au cours du temps restant dans chaque cycle (voir Figure 3.11).

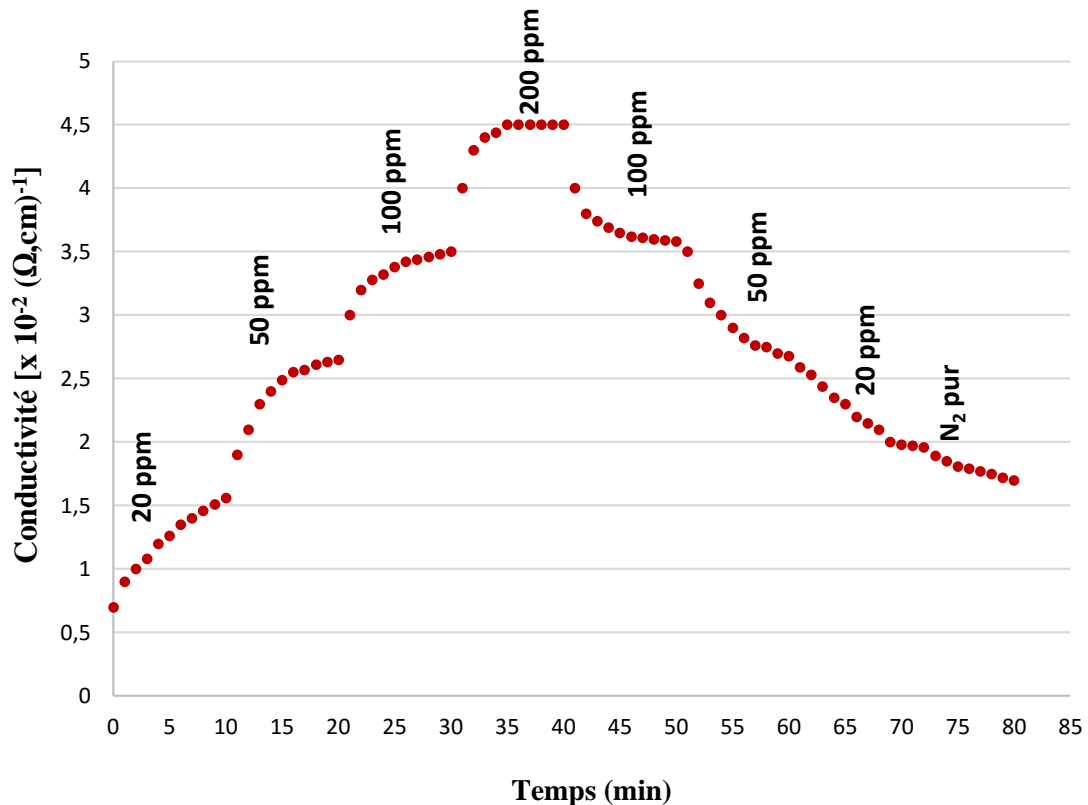


Figure 3.11. Réponse du dispositif à CuPc en couche mince à des concentrations de NO_2 croissantes, puis décroissantes.

III.5.1. Comportement en fonction de la température

Parmi l'ensemble des conditions opératoires, la température de fonctionnement est un paramètre très influent sur la réponse du capteur vis-à-vis des gaz à détecter et par conséquent, sur les caractéristiques de détection. Plus particulièrement, les capteurs à base de phtalocyanines métalliques sont très sensibles aux conditions thermiques. En effet, les couches minces subissent des modifications morphologiques lorsque la température augmente, à savoir une élévation du degré de cristallinité. D'autre part, selon la température opératoire choisie, les processus physico-chimiques existant entre gaz et matériau sont plus ou moins activés, ce qui implique des cinétiques d'adsorption, de désorption et de diffusion d'autant plus rapides que la température est élevée.

Afin de mettre en évidence l'influence de la température sur les paramètres métrologiques et dans le but de déterminer la température optimale des capteurs à phtalocyanine de cuivre pour la détection du dioxyde d'azote à basse concentration, plusieurs mesures ont été réalisées pour lesquelles seule la température est variable. La figure 3.12 représente la réponse d'une couche de phtalocyanine de cuivre soumise à 100 ppb de dioxyde d'azote durant 1 heure suivie par 3 heures de dédopage sous air zéro, pour différentes températures comprises entre 50 et 150°C.

Dans toute la gamme de températures étudiées, on s'aperçoit que le temps d'exposition est insuffisant pour atteindre la valeur limite de conductivité caractéristique de l'établissement d'un équilibre entre NO_2 et CuPc. Par conséquent, la détermination du temps de réponse défini comme le temps nécessaire pour atteindre 90% de la conductivité finale reste impossible. On peut cependant constater que ce temps de réponse relatif à 100 ppb de NO_2 est de l'ordre de plusieurs heures, temps très largement supérieur à la dynamique d'évolution du dioxyde d'azote dans une atmosphère urbaine.

L'évolution de la conductivité durant les 3 heures de repos sous air zéro suite au palier de NO_2 met en évidence les effets de la température sur le processus de dédopage. Comme cela était prévisible, il apparaît que la désorption des espèces est d'autant plus efficace que la température est importante. En effet, pour les températures les plus faibles, à savoir 50 °C et 80 °C, la réversibilité des processus est peu rapide, ce qui induit une conductivité mesurée à l'issue des 3 heures de dédopage supérieure à la conductivité initiale mesurée dans les mêmes conditions. A 150 °C, la conductivité lors

des 3 heures de repos sous air zéro tend plus rapidement vers la valeur mesurée avant exposition au NO₂ bien que la réversibilité du processus de dopage reste incomplète.

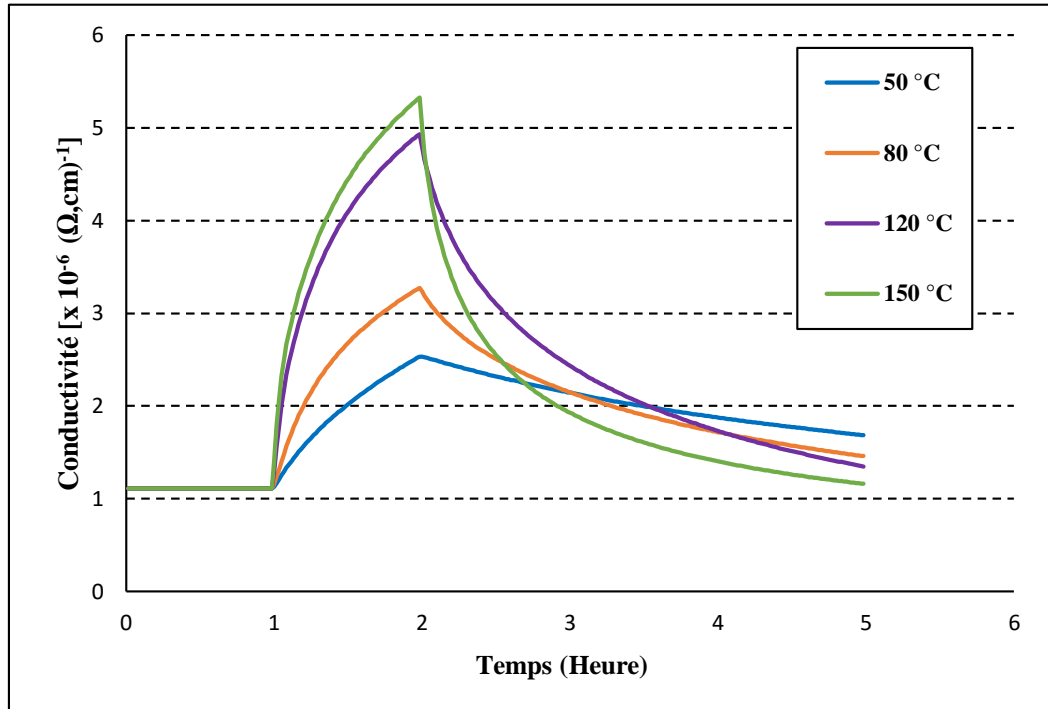


Figure 3.12. Conductivité en fonction du temps d'une couche de PcCu (300 nm) exposée successivement à 100 ppb de NO₂ pendant une heure, puis 3 heures sous air zéro, à différentes températures.

III.5.2. Comportement en fonction de la concentration

Les teneurs en dioxyde d'azote de l'atmosphère peuvent varier selon les conditions météorologiques, les activités anthropiques et les saisons entre quelques ppb et quelques dizaines de ppb. C'est pourquoi nous avons examiné le comportement de nos structures dans une gamme de concentrations s'étendant entre 20 et 100 ppb et pour chaque température de la gamme étudiée précédemment (entre 50 °C et 150 °C).

La figure (3.13) représente le comportement d'une couche de CuPc exposée à des cycles de NO₂ constitués d'une heure en présence du gaz dopant suivie par trois heures de repos sous air zéro, pour des températures relativement faibles, à savoir 50 °C et 80°C. Le temps d'exposition est choisi en cohérence avec la dynamique d'évolution du

NO₂ dans l'atmosphère. Pour ces deux températures, les cinétiques de réaction ne permettent pas d'obtenir une valeur de conductivité stable et malgré un rapport temps d'exposition/temps de repos égal à 1/3, la réversibilité des processus physico-chimiques n'est pas complète.

La conductivité moyenne augmente en raison de l'occupation progressive des sites d'adsorption de volume. Cependant, la réponse de la couche est fonction de la concentration en dioxyde d'azote, l'amplitude des variations de conductivité relevées pour différentes concentrations croissantes durant le même intervalle de temps augmente. Un comportement similaire est observable pour les températures les plus importantes de la gamme (120 °C et 150 °C), la figure (3.14) représente le comportement d'une couche de CuPc exposée à des cycles de NO₂ constitués d'une heure en présence du gaz dopant suivie par trois heures de repos sous air zéro, pour des températures plus élevées, à savoir 120 °C et 150 °C, la réversibilité de la réponse est alors améliorée [134].

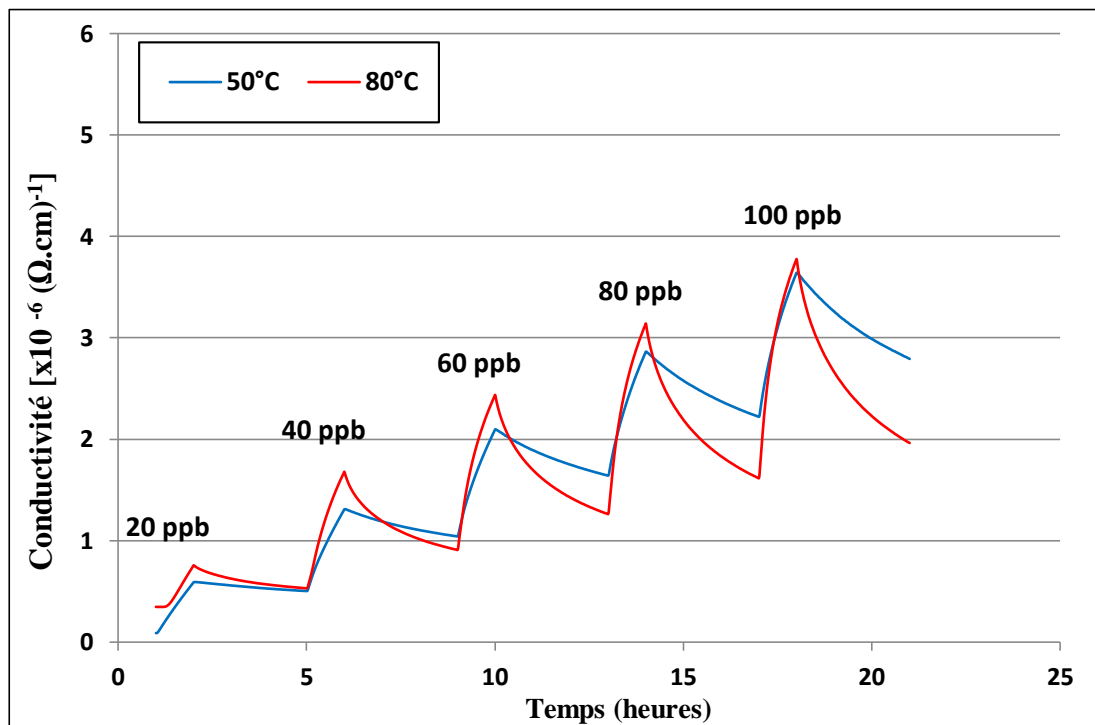


Figure 3.13. Conductivité en fonction du temps d'une couche de PcCu (300 nm) exposée à différentes concentrations de NO₂ comprises entre 20 et 100 ppb pendant une heure, puis 3 heures sous air zéro, aux températures 50 et 80°C.

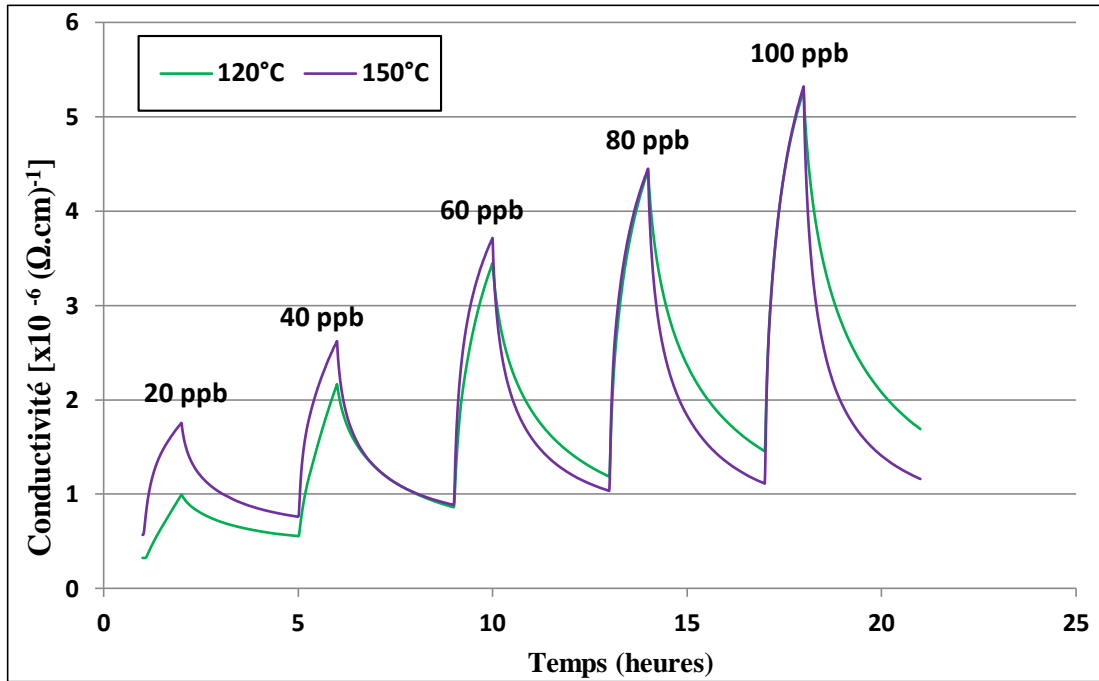


Figure 3.14 Conductivité en fonction du temps d'une couche de PcCu (300 nm) exposée à différentes concentrations de NO_2 comprise entre 20 et 100 ppb pendant une heure, puis 3 heures sous air zéro, aux températures 120 et 150°C.

III.6. Conclusion

D'après l'examen des résultats obtenus, le capteur à base de phtalocyanine de cuivre (CuPc) est un dispositif fiable pour une application en plein air, à la détection des gaz polluants oxydants. Dans l'air ambiant, leur réponse dépend à la fois de la concentration de NO_2 et O_3 , l'influence de ces deux gaz étant pondérée par des températures de fonctionnement différentes de notre capteur.

Les variations de l'humidité relative mesurées ne semblent pas avoir une grande influence sur la réponse. La sélectivité entre O_3 et NO_2 pourrait être améliorée par des méthodes différentes, mais l'utilisation de filtres chimiques semble la meilleure méthode pour éliminer l'influence d'un gaz.

En raison de leurs différentes caractéristiques, on pourrait également améliorer la sélectivité de ces dispositifs en réalisant un réseau de capteurs à des températures de fonctionnement différentes, associés à une unité de traitement du signal. Le résultat du traitement pourrait alors conduire à isoler et identifier l'action d'un gaz particulier parmi d'autres gaz.

CHAPITRE IV

Modélisation et simulation du comportement électrique

IV.1. Introduction

IV.2. Modélisation linéaire à l'équilibre

IV.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

IV.4. Conclusion

IV.1. Introduction

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

- **Modélisation d'un système physique** : Elle consiste à modéliser des phénomènes ou des mécanismes du système considéré. Dans ce cas, c'est un modèle de connaissance qui est obtenu. Pour les capteurs de gaz à semi-conducteur organique, c'est une approche théorique qui sert surtout à formaliser des mécanismes au niveau réception ou transduction. Nous parlerons de modélisation physique.

- **Modélisation d'un système d'information** : Le but est alors de créer un modèle comportemental. Le système peut être décrit avec une loi mathématique (aspect boîte noire) ou des lois physiques (ou chimiques). Nous parlerons de modélisation comportementale.

La finalité d'une **modélisation** est de **rapprocher** une **entrée** à une **sortie**, avec des **lois** différentes. Soit le modèle est utilisé pour faire de **la prédiction** ou de **l'identification** (modèle comportemental), soit il permet de **comprendre le lien** entre les entrées et les sorties (modèle physique) [110].

Nous avons résumé les paramètres d'entrées d'un capteur de gaz à base de semi-conducteur sur la Figure (4.1). Ils sont listés en fonction des blocs fonctionnels du capteur (Gaz, Réception, Transduction, Chauffage et Sortie).

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

Afin de situer notre travail par rapport à l'existant, nous allons décrire les principaux modèles de la bibliographie pour le deuxième type de modélisation considéré (modélisation comportementale).

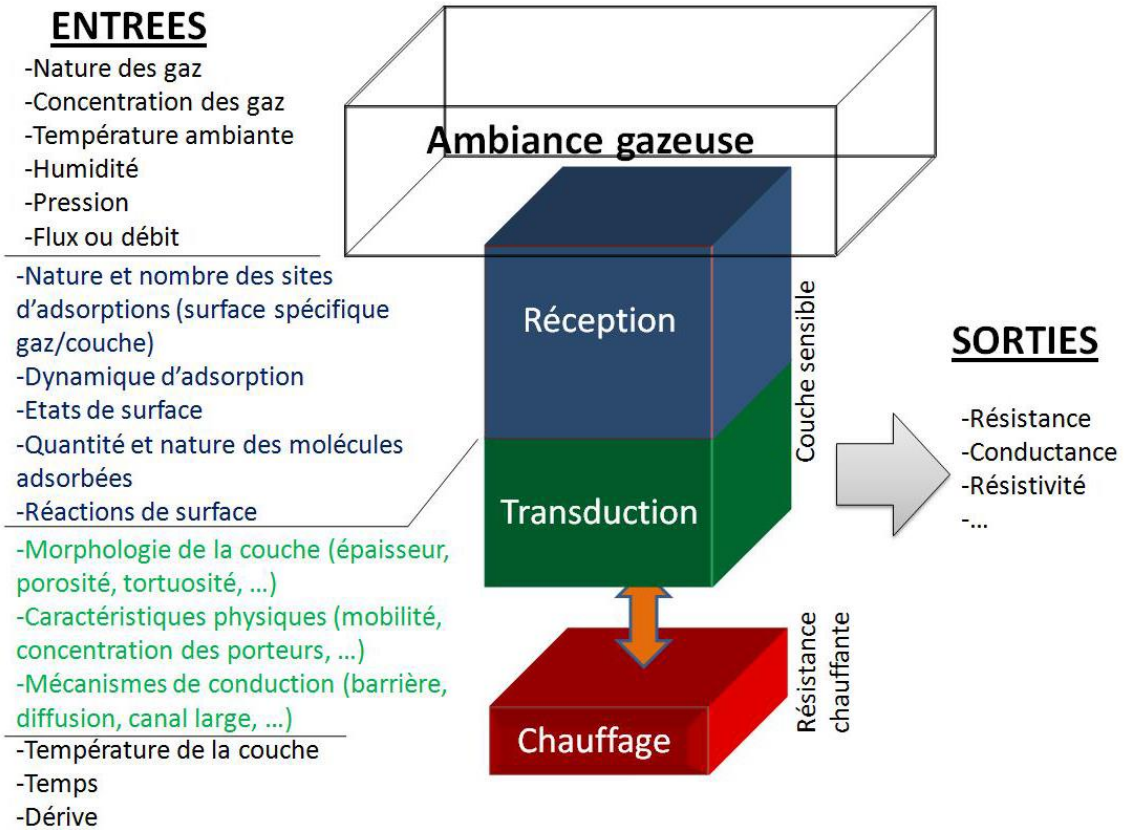


Figure 4.1. Liste des paramètres d'influence principaux d'un capteur de gaz à base de semi-conducteur

IV.2. Modélisation linéaire à l'équilibre

IV.2.1. Modèle de Langmuir

Etabli par Irving Langmuir en 1916 [111], ce modèle considère un taux de recouvrement uniforme de la surface du solide par une monocouche de molécules de gaz. Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption s'effectue sur des sites déterminés (sites d'adsorption) et identiques avec une enthalpie d'adsorption fixe. Une seule molécule peut être adsorbée par site.
- Aucune interaction ne survient entre les molécules adsorbées, l'énergie de liaison entre la molécule adsorbée et son site d'adsorption ne dépend pas de la présence (ou de l'absence) d'autres molécules.

- Le nombre de sites d'adsorption est une donnée fixe caractéristique de la surface et ne dépend pas de la température ou du taux de recouvrement.

L'équation de Langmuir peut être écrite :

$$q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e} \quad (4.1)$$

où q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre du phénomène (mg g^{-1}), C_e : la concentration du gaz à l'équilibre (mg L^{-1}), q_m est la quantité adsorbée maximale (mg g^{-1}), et b est une constante liée à l'énergie d'activation (L mg^{-1}).

L'équation (4.1) peut être linéarisée sous la forme :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \frac{1}{c_e} \quad (4.2)$$

R^2 : Le coefficient de corrélation qui définit le degré de dépendance entre deux variables (valeurs expérimentales et valeurs prédites).

Tableau (4.1) : Les paramètres calculés par le modèle de Langmuir.

T (°C)	50	80	120	150
q_m	-326,2489	-1109,04167	-545,2368	84,9009
b	-0,1109	-0,0024	-0,0038	0,0111
R²	0,9986	0,9967	0,9974	0,9823

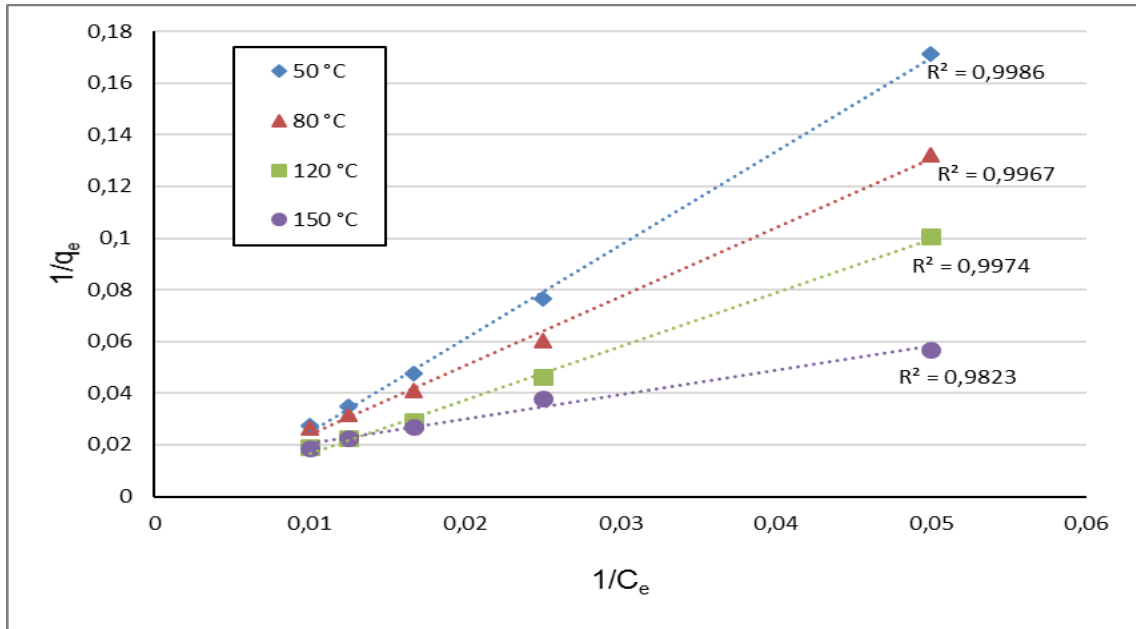


Figure 4.2. Confrontation entre les données expérimentales (marqueurs) et le modèle de Langmuir à différentes températures (pointillés).

La figure (4.2) montre une très bonne cohérence entre les données expérimentales et le modèle calculé à partir de la relation (4.2), à diverses concentrations de NO₂, et à différentes températures. Malgré les valeurs très élevées du coefficient 'R²' proche de 1, le modèle de Langmuir ne convient pas avec résultats obtenues (résultats non acceptables). Il coïncide bien avec les données expérimentales seulement pour les hautes températures telles que 150 °C.

VI.2.2. Modèle de Freundlich

On peut envisager d'étudier la conductivité du capteur à différentes concentrations du gaz dopant pour chacune des quatre températures suivantes : 50, 80, 120 et 150 °C [133].

A température constante, la conductivité augmente en fonction de la concentration de NO₂ dans la plage 20 ppb - 100 ppb. Si la température est suffisamment élevée, une bonne réversibilité du processus d'adsorption est observée à partir de l'augmentation et à la diminution des concentrations du gaz dopant [112 - 116].

On utilise la relation définissant le modèle de Freundlich suivante [117] :

$$q_e = k_f c_e^{1/n} \quad (4.3)$$

où C_e est la concentration du gaz dopant, K_f et n sont des constantes.

Pour déduire le coefficient $\alpha = 1/n$, un passage par le logarithme népérien permet de linéariser l'équation (4.3) et la méthode utilisée est la méthode des moindres carrés.

$$\ln(q_e) = \ln(k_f) + \frac{1}{n} \ln(c_e) \quad (4.4)$$

Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau (4.2) et les résultats obtenus sont présentés dans la figure (4.3) :

Tableau (4.2) : Coefficient α du modèle de Freundlich pour différentes températures

T (°C)	$\alpha = 1/n$	K_f	R^2
50	1.135	2,131	0.9998
80	0.999	0,438	0.9948
120	1.052	0,393	0.9957
150	0.695	0,194	0.9947

La conductivité est proportionnelle à C^α , où C est la concentration de NO_2 . Lorsque la température augmente, le coefficient α diminue ainsi que la sensibilité de la couche mince (voir Tableau 4.2). La meilleure corrélation entre le modèle et les mesures est proportionnelle à la valeur la plus grande du coefficient α . D'après les résultats obtenus, on peut conclure que la température optimale pour la phase d'adsorption est située autour de 50 °C (Fig. 4.3).

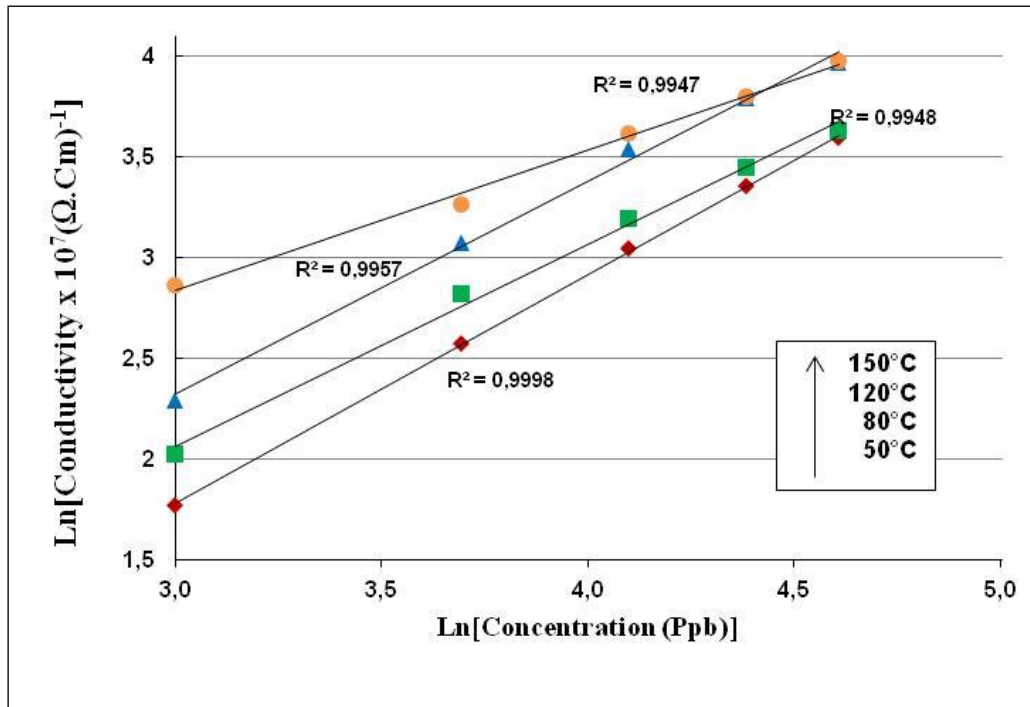


Figure 4.3. Confrontation entre les données expérimentales (marqueurs) et le modèle proposé de Freundlich (trait plein) à différentes températures.

IV.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption / désorption de NO_2 par la couche mince de métallophtalocyanine (MPc) a toujours suscité l'intérêt de nombreux chercheurs [118, 119]. Certains d'entre eux ont suggéré que l'information sur la concentration en NO_2 peut être déduite des changements de conductivité initiaux d'un film MPc, plutôt que des données obtenues dans des conditions de saturation [120].

IV.3.1. Modélisation linéaire du comportement

1. Le pseudo premier ordre

Lorsque l'adsorption est suivie d'une diffusion à travers une frontière, la cinétique suit dans la plupart des cas l'équation du pseudo-premier ordre de Lagergren [121]. Le pseudo premier ordre considère que le taux d'occupation des sites d'adsorption est

directement proportionnel au nombre de sites inoccupés et est généralement exprimé comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (4.5)$$

où q_e et q_t (mg g^{-1}) sont les capacités d'adsorption à l'équilibre et à l'instant t , respectivement. k_1 (min^{-1}) est la constante du pseudo premier ordre.

L'équation (4.5) peut être intégrée, avec fixation des conditions initiales :

à $t = 0, q_t = 0$ et à $t = t, q_t = q_e$:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (4.6)$$

La constante du pseudo premier ordre K_1 (min^{-1}) et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e (mg g^{-1}) peuvent être obtenues à partir du tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t et sont présentées dans le tableau (4.3).

Tableau (4.3) : Les paramètres obtenus par le modèle de pseudo premier ordre à la phase d'adsorption à diverses concentrations comprises entre (20 et 100 ppb).

C	20	40	60	80	100
q_e	0,8351	1,2800	1,6532	1,9201	2,3403
K₁	0,0485	0,0503	0,0519	0,0528	0,0543
R²	0,8278	0,8487	0,8599	0,8592	0,8671

Il est clair d'après le tableau (4.3) que les valeurs du coefficient de corrélation 'R²' sont faibles et comprises dans l'intervalle [0,8278 - 0,8671], ce qui confirme que le

pseudo premier ordre n'est pas valable comme modèle de prédiction dans la cinétique d'adsorption de notre capteur de gaz.

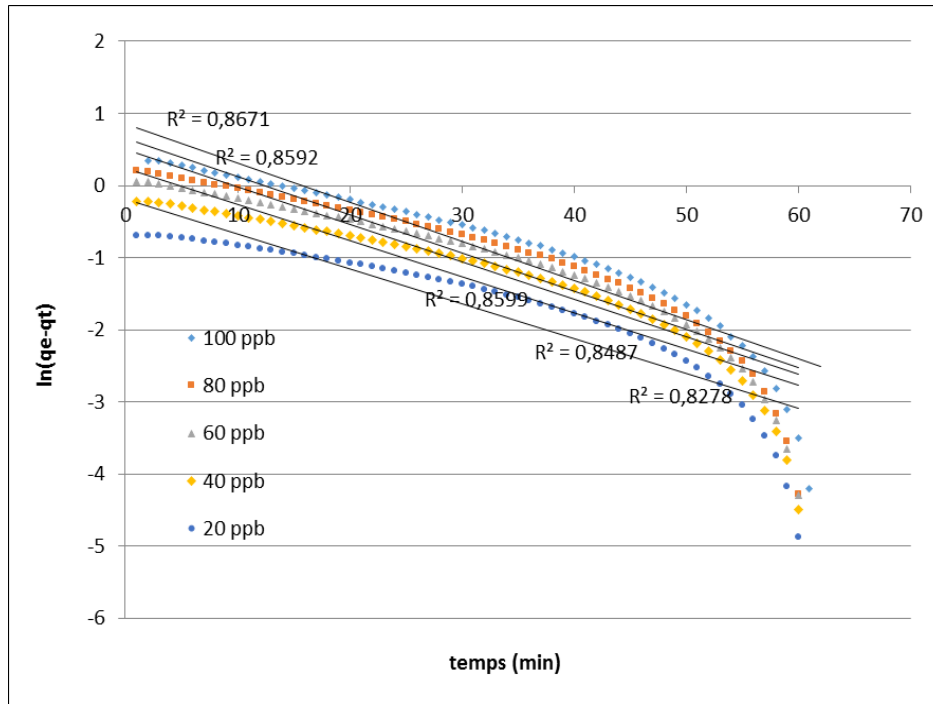


Figure 4.4. La cinétique d'adsorption par le modèle de pseudo premier ordre à la phase d'adsorption à diverses concentrations à $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2. Le pseudo deuxième ordre

La cinétique d'adsorption peut aussi être traduite par une relation de deuxième ordre. L'équation du modèle de pseudo deuxième ordre est donnée par [122, 123] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.6)$$

L'intégration de l'équation (4.6) avec les conditions aux limites ($q_t = 0$ à $t = 0$; et $q_t = q_e$ à $t = t$) donne la forme linéaire suivante de l'équation ci-dessus:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \longrightarrow \frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.7)$$

où K_2 est la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre.

Tableau (4.4) : Les paramètres obtenus par le modèle de pseudo deuxième ordre à la phase d'adsorption à diverses concentrations comprises entre (20 et 100 ppb).

C	20	40	60	80	100
q_e	0,938	1,458	2,236	2,998	3,788
k_2	0,002	0,253	1,423	4,536	10,869
R^2	0,7991	0,9628	0,9822	0,9888	0,9922

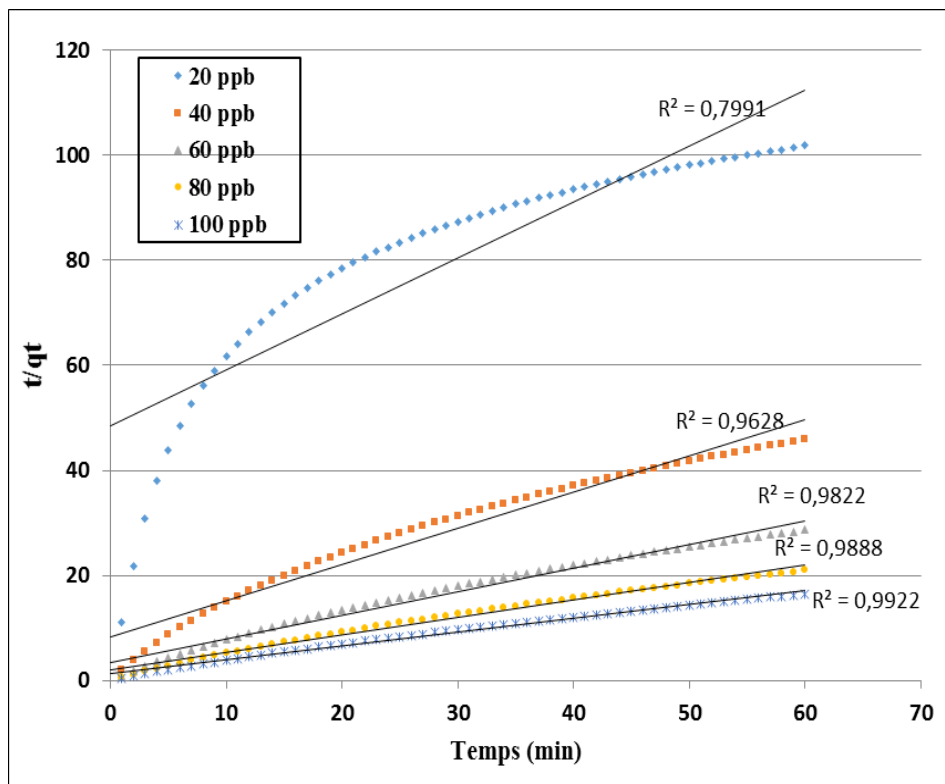


Figure 4.5. La cinétique d'adsorption par le modèle de pseudo deuxième ordre à la phase d'adsorption à diverses concentrations à $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Une étude approfondie du tableau (4.4) montre que de bons coefficients de corrélation (R^2) ont été obtenus en ajustant les données expérimentales à une cinétique

de pseudo-deuxième ordre plutôt qu'à celle d'un modèle de pseudo-premier ordre. Par conséquent, l'adsorption est décrite plus favorablement par un modèle cinétique pseudo-second ordre.

IV.3.2. Modélisation non linéaire du comportement

1. Modèle d'Elovich

L'équation définissant le modèle d'Elovich est de nature cinétique. La relation d'Elovich diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption :

Le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption ce qui implique une adsorption en plusieurs couches.

L'évolution de la conductivité de la couche de CuPc en fonction du temps durant la phase d'adsorption peut être interprétée à l'aide de la relation d'Elovich. En effet, pour des temps de dopage courts par rapport au temps de réponse, l'interaction entre CuPc et NO₂ se limite à un processus d'adsorption superficielle, la diffusion étant responsable de la lente évolution du signal aux temps longs [124, 125]. Dans la plupart des activités d'adsorption, l'évolution temporelle du taux de recouvrement peut être décrite par la relation d'Elovich [132] :

$$\frac{d\theta}{dt} = ae^{(-b\theta)} \quad (4.8)$$

où a et b sont des constantes.

a. Phase d'adsorption

Cette relation est particulièrement bien corrélée avec les résultats de l'action du NO₂ sur la phtalocyanine de cuivre obtenus par Zhou et Gould [126 - 127].

En intégrant l'équation précédente (4.8) et en fixant les conditions initiales :
à $t = 0$, $\theta = \theta_0$: taux de couverture initial, on obtient :

$$e^{(b\theta)} = abt + e^{(b\theta_0)} \quad (4.9)$$

En supposant que la variation de conductivité est proportionnelle à la variation du taux de recouvrement θ [128, 129], il vient :

$$e^{(b'\sigma)} = a'b't + e^{(b'\sigma_0)} \quad (4.10)$$

Soit :

$$\sigma = \frac{1}{b'} \ln(a'b') + \frac{1}{b'} \ln(t + t_0) \quad (4.11)$$

Avec

$$t_0 = \frac{1}{a'b'} e^{(b'\sigma_0)} \quad (4.12)$$

où b' est une constante ; σ_0 conductivité initiale avant exposition au gaz et a' : coefficient dépendant de la concentration.

La figure (4.6) met en évidence la confrontation des données expérimentales et des données calculées à partir de la relation (4.11) avec les coefficients figurant dans le tableau (4.5) pour une heure de dopage à diverses concentrations de NO_2 de la couche de CuPc maintenue à 50 °C et dont la réponse complète est donnée figure (3.13).

Tableau (4.5) : Les paramètres obtenus du modèle d'Elovich de la phase d'adsorption à diverses concentrations comprises entre (20 et 100 ppb).

NO₂ Concentration(ppb)	a'	b'	t_0	R^2
20	1.12 10⁻⁸	7.69 10⁻⁵	122.3	0.99865
40	2.75 10⁻⁸	7.69 10⁻⁵	69.0	0.99972
60	6.04 10⁻⁸	7.69 10⁻⁵	47.6	0.99978
80	1.19 10⁻⁷	7.69 10⁻⁵	38.1	0.99985
100	2.37 10⁻⁷	7.69 10⁻⁵	29.8	0.99991

La bonne corrélation, dans la phase d'adsorption, entre les données expérimentales et ce modèle montre que la réponse du capteur obéit à la loi d'Elovich, où le terme a' dépend de la concentration en NO_2 présente dans l'environnement du capteur. Un comportement similaire est observable pour 80, 120 et 150 °C. Ceci se traduit par des valeurs du coefficient de corrélation (R^2) très proches de 1.

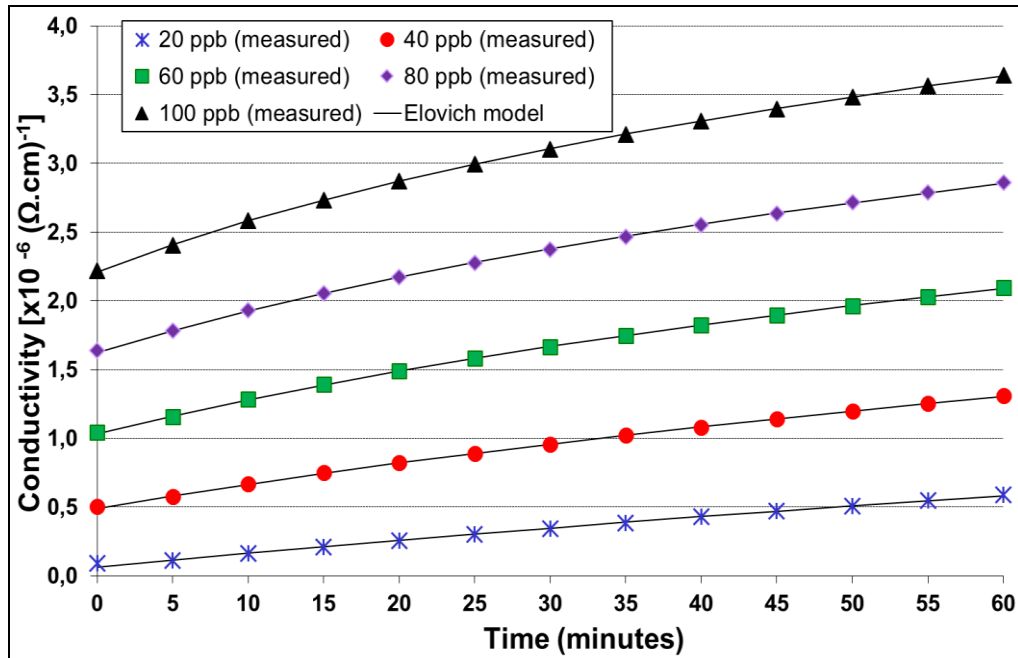


Figure 4.6. Confrontation entre les données expérimentales (marqueurs) et le modèle d'Elovich (trait plein) à la phase d'adsorption à 50 °C.

b. Phase de désorption

On applique l'équation d'Elovich à la phase de désorption [129] en utilisant l'équation (4.11), et on obtient les paramètres calculés et présentés dans le tableau (4.6) [132].

La figure (4.7) met en évidence la confrontation des données expérimentales et des données calculées à partir de la relation (4.11) avec les coefficients figurant dans le tableau (4.6) pour une heure de dédopage (repos) à diverses concentrations de NO_2 de la couche de CuPc maintenue à 50 °C et dont la réponse complète est donnée figure (3.13).

La bonne corrélation avec les grandes valeurs du coefficient de corrélation R^2 obtenues de l'ordre de 0.999 entre les données expérimentales et le modèle dans la

phase de désorption confirme que la réponse obéit à la loi d'Elovich où le terme a' dépend de la concentration en NO_2 présente dans l'environnement du capteur comme le montre la figure (4.8). Un comportement similaire est observable pour 80, 120 et 150°C.

Tableau (4.6) : Les paramètres obtenus du modèle d'Elovich à la phase de désorption à diverses concentrations comprises entre 20 et 100 ppb.

Concentration NO_2 (ppb)	a'	b'	t_0	R^2
20	$-1.74 \cdot 10^{-11}$	$-6.2 \cdot 10^{-6}$	231	0.99907
40	$-1.57 \cdot 10^{-11}$	$-3.92 \cdot 10^{-6}$	92.5	0.99987
60	$-4.13 \cdot 10^{-11}$	$-2.23 \cdot 10^{-6}$	99.3	0.99995
80	$-7.91 \cdot 10^{-11}$	$-1.52 \cdot 10^{-6}$	106.3	0.99996
100	$-9.25 \cdot 10^{-11}$	$-1.24 \cdot 10^{-6}$	93.3	0.99987

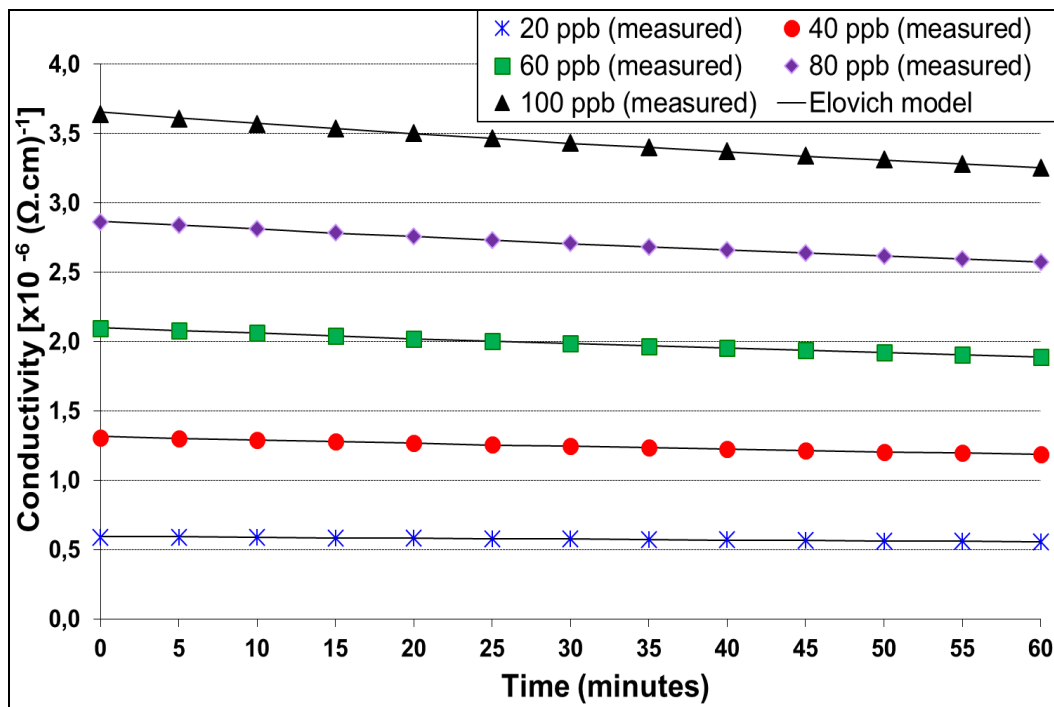


Figure 4.7. Confrontation entre les données expérimentales (marqueurs) et le modèle d'Elovich (trait plein) à la phase de désorption à 50 °C.

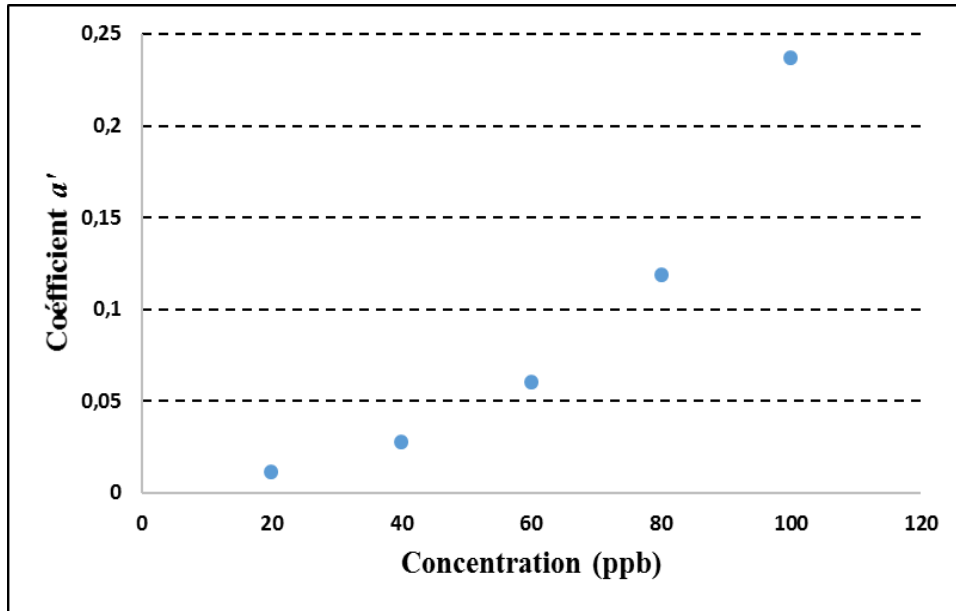


Figure 4.8. La corrélation entre le coefficient a' et la concentration de NO_2 .

2. Modèle exponentiel

L'observation de la courbe d'évolution de la conductivité de la couche CuPc (adsorption et désorption) permet de rapprocher sa forme avec une courbe de charge et décharge d'un condensateur, ce qui nous permet d'envisager la modélisation des deux phases par l'équation décrivant la charge et la décharge d'un condensateur.

a. La phase d'adsorption

L'équation décrivant la charge d'un condensateur est donnée par [130] :

$$Uc(t) = Uc_0(1 - e^{-t/\tau}) \quad (4.13)$$

Par analogie avec l'équation 4.13, et en tenant compte des limites de variation de la conductivité de la couche de CuPc pour une concentration donnée en gaz dopant, on peut alors écrire :

$$\sigma(t) = \sigma_0 + b(1 - e^{-at}) \quad (4.14)$$

avec a et b sont des constantes, $b = (\sigma_{\max} - \sigma_0)$ et σ_{\max} et σ_0 sont la conductivité maximale et la conductivité initiale respectivement.

L'application de l'équation 4.14 à la phase d'adsorption en tenant compte des valeurs de paramètres calculées et présentées dans le tableau (4.7) donne la figure 4.9.

Tableau (4.7) : Les paramètres obtenus du modèle exponentiel à la phase d'adsorption à diverses concentrations comprises entre (20 et 100 ppb).

NO₂ Concentration (ppb)	a	$b \times 10^{-6}$	$\sigma_0 \times 10^{-6}$	R^2
20	-0.00281	3.41253	0.07219	0.99962
40	-0.01024	2.25367	0.49364	0.99961
60	-0.01388	2.89214	1.03702	0.99958
80	-0.01477	3.70158	1.64023	0.99969
100	-0.01816	4.33829	2.2198	0.99987

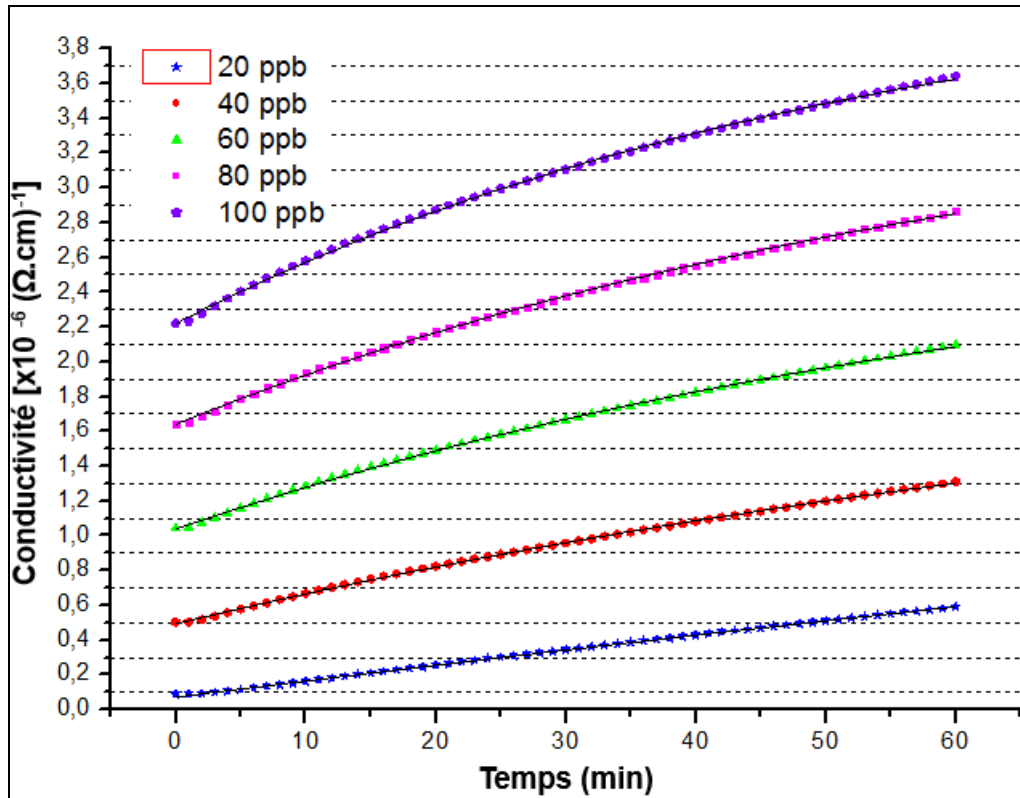


Figure 4.9. Confrontation entre les données expérimentales (marqueurs) et le modèle exponentiel (trait plein) à la phase d'adsorption à 50 °C.

La figure (4.9) met en évidence la confrontation entre les données expérimentales et les données calculées à partir de la relation (4.14) avec les coefficients figurant dans le tableau (4.7) à diverses concentrations de NO₂ comprises entre 20 et 100 ppb, pour une couche mince de CuPc maintenue à 50 °C. Ces courbes montrent une très bonne corrélation entre les mesures expérimentales et les données générées par ce modèle mathématique, confirmée par des valeurs du coefficient de corrélation R² très proches de 1.

b. La phase de désorption

L'équation décrivant la décharge d'un condensateur est donnée par [130] :

$$Uc(t) = Uc_0(e^{-t/\tau}) \quad (4.15)$$

Par analogie avec l'équation 4.15, et en tenant compte des limites de variation de la conductivité de la couche de CuPc pour une concentration donnée en gaz dopant, on peut alors écrire :

$$\sigma(t) = \sigma_0 + b(e^{at}) \quad (4.16)$$

où a et b sont des constantes, avec $b = (\sigma_{\max} - \sigma_0)$ et σ_{\max} et σ_0 sont la conductivité maximale et la conductivité initiale respectivement.

L'application de l'équation 4.16 à la phase de désorption en tenant compte des valeurs de paramètres calculées et présentées dans le tableau (4.8) donne la figure 4.10.

La figure (4.10) met en évidence la confrontation des données expérimentales et des données calculées à partir de la relation (4.16) avec les coefficients figurant dans le tableau (4.8) à diverses concentrations de NO₂ comprises entre 20 et 100 ppb, pour une couche mince de CuPc maintenue à 50 °C. Ces courbes montrent une très bonne corrélation entre les mesures expérimentales et les données générées par ce modèle mathématique, confirmée par des valeurs du coefficient de corrélation R² proches de 1, sauf pour les basses concentrations telle que 20 ppb où le coefficient R² est égal à 0.994, ce qui permet de dire que ce modèle reste valable uniquement pour les fortes concentrations en gaz dopant, au-delà de 40 ppb.

Tableau (4.8) : Les paramètres obtenus par un modèle exponentiel à la phase de désorption à diverses concentrations comprises entre (20 et 100 ppb).

NO₂ Concentration (ppb)	<i>a</i>	<i>b</i> x 10⁻⁶	σ_0 x 10⁻⁶	R²
20	-8,4601 10⁻⁵	0,5939	-6,43161	0.99424
40	-0,00575	1,31372	0,8837	0.99961
60	-0,00644	2,10144	1,44369	0.99958
80	-0,00595	2,86697	1,89543	0.99969
100	-0,00583	3,64683	2,32138	0.99961

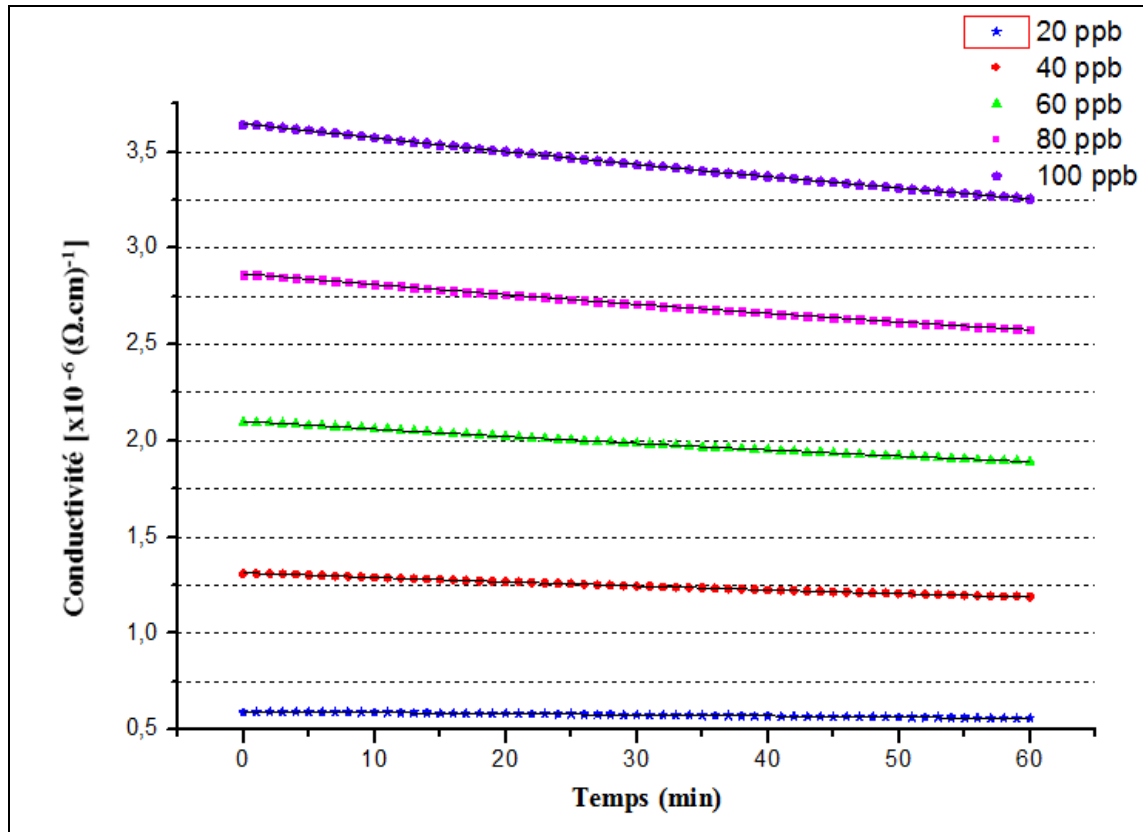


Figure 4.10. Confrontation entre les données expérimentales (marqueurs) et le modèle exponentiel (trait plein) à la phase de désorption à 50 °C.

IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la modélisation du comportement électrique de notre capteur de gaz à base de couche mince de CuPc, en utilisant différentes méthodes pour simuler son fonctionnement en laboratoire. Nous avons appliqué plusieurs modèles sur des mesures réelles et ils ont montré une très bonne concordance entre modèles théoriques et mesures réelles aussi bien en phase d'adsorption qu'en phase de désorption.

Dans un premier temps, nous avons appliqué deux modèles à l'équilibre du phénomène d'adsorption tels que le modèle de Freundlich et le modèle de Langmuir. D'après les résultats obtenus, le modèle de Freundlich nous a permis de trouver la température optimale de fonctionnement à la phase d'adsorption et qui serait située autour de 50 °C.

L'équation de Langmuir ne convient pas aux résultats expérimentaux seulement à haute température telle que 150 °C. Le modèle de Freundlich est plus convenable que celui de Langmuir ce qui confirme l'hétérogénéité du système et que le nombre de sites disponibles n'est pas limité.

D'autre part, on a appliqué plusieurs modèles à la cinétique d'adsorption telle que la modélisation linéaire par les modèles du pseudo premier ordre et du pseudo deuxième ordre, et on a constaté que ce dernier modèle colle mieux à nos mesures expérimentales que le pseudo premier ordre.

D'après les résultats obtenus au niveau de la modélisation non linéaire, nous avons trouvé que le modèle d'Elovich traduit réellement le phénomène étudié et donne de meilleurs résultats par rapport à ceux obtenus avec un modèle exponentiel.

Le modèle d'Elovich diffère de celui de Langmuir par le taux de recouvrement des sites disponibles et d'après les résultats obtenus, on peut conclure que le comportement de notre capteur obéit à la loi d'Elovich, qui se traduit par une variation très rapide de la conductivité dès la première exposition au gaz dopant, suivie par une évolution plus lente correspondant à la diffusion du gaz dopant à l'intérieur de la couche sensible (variation temporelle de type logarithmique).

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Dans cette thèse, nous avons essayé de mettre en évidence les potentialités des semi-conducteurs moléculaires organiques de type métallo-phtalocyanine pour la détection et le suivi des oxydants forts en basses concentrations dans une atmosphère urbaine (dans notre cas le métal est le cuivre).

D'après l'examen des résultats obtenus, le capteur à base de phtalocyanine de cuivre (CuPc) est un dispositif fiable pour une application, en plein air, à la détection des gaz polluants oxydants. Dans l'air ambiant, leur réponse dépend à la fois de la concentration de NO₂ et O₃, l'influence de ces deux gaz étant pondérée par des températures de fonctionnement différentes de notre capteur, on peut alors améliorer leur sélectivité par un choix convenable de cette température de fonctionnement.

Les avantages apportés par les techniques « capteurs » sont dus à la miniaturisation de l'élément sensible, qui permet de limiter la taille et le poids de l'appareil intégrant le capteur, son besoin en énergie et son coût. Ceci permet d'envisager différentes applications non ou mal couvertes par les analyseurs :

- Localiser rapidement une source ponctuelle de pollution,
- Chercher le meilleur emplacement pour une station fixe,
- Effectuer une surveillance limitée dans le temps,
- Mesurer l'exposition des personnes, et par l'utilisation de plusieurs appareils, multiplier les points de mesure, par exemple pour réaliser des cartographies de polluants.

L'objectif principal de cette thèse est de faire la modélisation du comportement électrique du capteur de gaz à base de couche mince de CuPc en utilisant différentes méthodes pour simuler leur fonctionnement en laboratoire. Nous avons appliqué plusieurs modèles sur des mesures réelles et ils ont montré une très bonne cohérence entre modèles théoriques et mesures réelles aussi bien en phase d'adsorption qu'en phase de désorption.

Dans un premier temps, nous avons appliqué deux modèles à l'équilibre du phénomène d'adsorption, à savoir le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

D'après les résultats obtenus, ce dernier nous a permis de trouver que la température optimale de fonctionnement à la phase d'adsorption serait située autour de 50 °C.

L'équation de Langmuir ne convient pas aux résultats expérimentaux surtout à haute température telle que 150 °C. Le modèle de Freundlich est plus convenable que celui de Langmuir ce qui confirme l'hétérogénéité du dispositif et que le nombre de sites disponibles n'est pas limité.

D'autre part, on a traité plusieurs modèles à la cinétique d'adsorption tels que la modélisation linéaire par les modèles du pseudo premier ordre et du pseudo deuxième ordre, ce dernier répond mieux que le pseudo premier ordre.

D'après les résultats obtenus au niveau de la modélisation non linéaire, nous avons trouvé que le modèle d'Elovich traduit réellement le phénomène étudié et donne de meilleurs résultats par rapport à ceux obtenus avec un modèle exponentiel. Ceci se traduit par des valeurs de coefficient de corrélation (R^2) très proches de 1.

Le modèle d'Elovich diffère de celui de Langmuir par le taux de recouvrement des sites disponibles. D'après les résultats obtenus, on peut conclure que le comportement de notre capteur suit une loi d'Elovich, qui se traduit par une variation très rapide de la conductivité dès la première exposition au gaz dopant, suivie par une évolution plus lente correspondant à la diffusion de ce gaz à l'intérieur de la couche sensible (variation temporelle de type logarithmique).

Grâce à ces modèles, il est possible de prédire et d'estimer la valeur de la conductivité de notre capteur de gaz à long terme, sans avoir besoin de l'exposer réellement au gaz polluant pour une longue période. Ceci va donc permettre d'anticiper la prise de décision rapidement dès la détection des premiers signes de pollution, et déclencher le niveau d'alerte qui s'impose selon le cas.

Le problème de sélectivité de ce type de capteurs reste posé et a fait l'objet de nombreuses recherches. Quelques solutions ont été proposées dans ce sens, parmi lesquelles : l'utilisation de réseaux de capteurs à différentes températures de fonctionnement, filtres, ...etc, mais l'utilisation de filtres chimiques semble la meilleure méthode pour éliminer l'interférence d'un gaz.

Bibliographie

- [1] K. Boussouara, 2010, « Etude des émissions polluantes et des moyens de pollution dans les moteurs à combustion interne, » Thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie.
- [2] Rapport du 14 septembre 1967 du conseil de l'Europe.
- [3] Loi n°83-03 relative à la protection de l'environnement, Journal officiel de la République Algérienne article 32, 5 février 1983, Alger.
- [4] Loi 96-1236 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie, article 2, 30 décembre 1996, Paris, parue au Journal Officiel de la République Française du 1^{ère} janvier 1997, pp. 11.
- [5] C. Elichegaray, 2008, « Pollution de l'air : Source, Effet, Prévention, » Edition DUNOD. P (9,13,43,97 -101p).
- [6] M. Bouteraa, 2014, « Utilisation des végétaux pour l'évaluation de la pollution atmosphérique le long de l'autoroute Est-Ouest dans la région de Constantine, » Mémoire de magister.
- [7] J. C. Gehan, 2003, « Structure électronique et géométrie des molécules Illustrations des relations structure-propriétés, » Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand
- [8] [http://www.atmoauvergne.asso.fr/fr/airs-et-polluants/polluants-surveilles/dioxyde-soufre-SO₂](http://www.atmoauvergne.asso.fr/fr/airs-et-polluants/polluants-surveilles/dioxyde-soufre-SO2).
- [9] <http://www.atmoauvergne.asso.fr/fr/airs-et-polluants/polluants-surveilles/oxyde-azote-nox>.
- [10] <http://www.atmoauvergne.asso.fr/fr/airs-et-polluants/polluants-surveilles/monoxyde-carbone-co>.
- [11] [http://www.respire-asso.org/dioxyde-de-carbone-co₂/](http://www.respire-asso.org/dioxyde-de-carbone-co2/)
- [12] <http://www.atmoauvergne.asso.fr/fr/airs-et-polluants/polluants-surveilles/composes-organiques-volatiles-cov>.
- [13] <http://www.atmoauvergne.asso.fr/fr/airs-et-polluants/polluants-surveilles/metaux-lourds-toxiques>.
- [14] [http://www.atmoauvergne.asso.fr/fr/airs-et-polluants/polluants-surveilles/ozone-O₃](http://www.atmoauvergne.asso.fr/fr/airs-et-polluants/polluants-surveilles/ozone-O3)
- [15] [http://www.respire-asso.org/ozone-o₃/](http://www.respire-asso.org/ozone-o3/)
- [16] <http://www.irceline.be/fr/documentation/faq/que-sont-des-particules-primaires-et-secondaires>

- [17] <http://www.atmoauvergne.asso.fr/fr/airs-et-polluants/effets>
- [18] J. Buchdahl, 2000, Encyclopedia of the Atmospheric Environment.
- [19] P. Masclet, 2005, « Pollution atmosphérique, causes, conséquences, solutions et perspectives, » Edition : ellipses. 213p.
- [20] T. N. Souad, 2012, « Contribution à l'étude d'impact de l'exploitation du gisement ferrifère de la mine de l'Ouenza sur l'environnement, » mémoire de magistère, Université Badji Mokhtar Annaba.
- [21] www.sites-pollués.écologie.gouv.fr www.technosol.com
- [22] Bourgogne, D. R. I. R. E. (1999). Elaboration du plan régional de la qualité de l'air en Bourgogne. Dijon, 97p. Plan Régional Pour La Qualité De L'air – Provence (Alpes Côte-d'Azur).
- [23] L. Blanchot, 2002, « Doctissimo : Ma santé en un mot, pollution atmosphérique : Quels effets sur la santé », mémoire de l'ingénieur, Université de Bejaia.
- [24] CITEPA, 2002, « Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique. »
- [25] SAMASAFIA, 2004, « Surveillance et information sur la qualité de l'air d'Alger. »
- [26] A. Aouadi, 2010, « Cartographie de la distribution de la pollution atmosphérique d'origine automobile au niveau de la région d'El Kala en utilisant : Pistacia lentiscus, » Mémoire du Magister, Université Badji Mokhtar –Annaba.
- [27] S. Ghazi, 2009, « Prédiction des Paramètres de Pollution de l'air : Application à la Région d'Annaba, » Université Badji Mokhtar Annaba, Mémoire de magister.
- [28] http://www.energy.gov.dz/fr/legis/Loi_emissions_NOX_06-138.pdf.
- [29] G. Asch, 1993, « Les capteurs en instrumentation industrielle, » Edition : 4, Dunod.
- [30] K. A. Ngo, 2006, « Etude d'un système multicapteur pour la détection sélective des gaz, » Thèse de doctorat, université de droit, d'économie et des sciences – Aix Marseille III.
- [31] B. Riviere, 2004, « Optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisation de capteurs de gaz en couche épaisse étude de la compatibilité avec la technologie microélectronique, », thèse de doctorat, Université Saint-Etienne.
- [32] H. Baha, 2007, « Conception d'un capteur de gaze intelligent, », Mémoire de Magister, Université de Batna.
- [33] F. Parret, 2006, « Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur oxyde métallique nanoparticulaire, » Thèse de doctorat, Institut national polytechnique, Toulouse.

- [34] H. Chalabi, 2007, « Conception et réalisation d'une plate-forme multi capteur de gaz conductimétrique, Vers le nez électronique intégré, » Thèse de doctorat, Université de Paul Cézanne.
- [35] L. Berry, J. Brunet, 2007, « Oxygen influence on the interaction mechanisms of ozone on SnO₂ sensors, Sensors and Actuators, » Sensors and Actuators B 129, pages 450–458
- [36] N. Comtat, A. Bergel, 1997, « Biocapteur: rêve ou réalité industrielle, » Biofutur, 171, 33- 36.
- [37] F. Menil, 2001, « Modélisation des temps de réponse des capteurs chimiques, » Chemistry, 899-905.
- [38] P. Menini, 2011, « Du capteur de gaz à oxydes métalliques vers les nez électroniques sans fil, » Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier-Toulouse III.
- [39] M. Boutamine. 2014, « Etude et caractérisation d'un capteur chimique à base de couches minces », thèse de doctorat, université Mentouri Constantine.
- [40] C. Dejous, F. Ménil, D. Rebière et M. Bouvet, 2008, « *Reconnaissance chimique*, dans *Microcapteurs de gaz (Traité EGEM, série Microsystèmes)*, » Hermes Science. p.71-95.
- [41] F. Ménil, C. Pijolat, C. Lucat et A. Pauly, 2008, « *Capteurs résistifs*, dans *Microcapteurs de gaz (Traité EGEM, série Microsystèmes)*, » Hermes Science. p. 163-209.
- [42] N. J. Renault, C. Pijolat, A. Pauly, J. Brunet, C. Varenne, M. Bouvet, et al., 2002, « *Les matériaux pour capteurs chimiques*, » Paris, FRANCE : Société Chimique de France. 189.
- [43] G. Heiland, D. Kohl, T. Seiyama, N. Yamazoe, 1988, « *Physical and chemical aspects of oxidic semiconductors gas sensors*, *Chemical sensor technology*, » Seiyama, Ed. Elsevier: Tokyo.
- [44] M. Fleischer, H. Meixner, 1998, « *Selectivity in high-temperature operated semiconductor gas-sensors*, » Sensors and Actuators B: Chemical, 52, 179-187.
- [45] U. Weimar, W. Göpel, 1995, « *A.c. measurements on tin oxide sensors to improve selectivities and sensitivities*, » Sensors and Actuators B: Chemical, 26, 13-18.
- [46] D. E. Williams, P. T. Moseley, B. C. Tofield, 1987, « *Conduction and gas response of semiconductor gas sensors*, dans *Solid state gas sensors*, » A. Hilger : Bristol.
- [47] L. Spinelle, 2012, « Microsystèmes capteurs de gaz sélectifs au dioxyde d'azote associant structures semi-conducteurs et filtres chimiques (indigo ou/et

- nanomatériaux carbonés) destinés au contrôle de la qualité de l'air, » Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
- [48] A. Oliveira, 2011, « Conception et développement de capteurs et vêtements intelligents pour le suivi et la protection des pompiers : mesures thermiques non-invasives ambulatoires, » Thèse de doctorat, INSA de Lyon.
- [49] I. Zdanevitch, 2000, « Veille technologique : Capteurs de gaz, » Rapport technique, INERIS.
- [50] C. C. CÉSAR, 2013, « Élaboration et caractérisation de capteurs de gaz à base de nanofils de ZnO, » Thèse de doctorat, Université Paris-Est.
- [51] O. Sachlara, N. B et U. Weimar, 2004, « Impedance spectroscopy during the sensing of CO with SnO₂ gas sensors, In IV International Workshop on Semiconductor Gas Sensor, » Ustron, Poland.
- [52] N. Bârsan et U. Weimar, 2003, « Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity, » *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15, R813R839.
- [53] S. Harbeck, A. Szatvanyi, N. Bârsan, U. Weimar et V. Hoffmann, 2003, « DRIFT studies of thick film un-doped and Pd-doped SnO₂ sensors: temperature changes effect and CO detection mechanism in the presence of water vapour. *Thin Solid Films*, » 436, 76-83.
- [54] G. Faglia, C. Baratto, G. Sberveglieri, M. Zha et A. Zappettini, 2005, « Adsorption effects of NO₂ at ppm level on visible photoluminescence response of SnO₂ nanobelts, » *Applied Physics Letters*, 86, 011923.
- [55] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Pan et Z. L. Wang, 2002, « Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts, » *Applied Physics Letters*, 81, 1869-1871.
- [56] S. Lettieri, A. Bismuto, P. Maddalena, C. Baratto, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri et L. Zanotti, 2006, « Gas sensitive light emission properties of tin oxide and zinc oxide nanobelts, » *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 14571460.
- [57] E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, M. Ferroni et G. Sberveglieri, 2007, « Single Crystal ZnO nanowires as optical and conductometric chemical sensor, » *Journal of Applied Physics*, 40, 7255-7259.
- [58] G. Sberveglieri, C. Baratto, E. Comini, G. Faglia, M. Ferroni, A. Ponzoni et A. Vomiero, 2007, « Synthesis and Characterization of Semiconducting Nanowires for Gas Sensing, » *Sensors and Actuators B*, 121, 208-213.

- [59] C. Baratto, S. Todros, G. Faglia, E. Comini, G. Sberveglieri, S. Lettieri, L. Santamaria et P. Maddalena, 2009, « Luminescence response of ZnO nanowires to gas adsorption, » *Sensors and Actuators B*, 140, 461-466.
- [60] R. Aad, V. Simic, L. Le Cunff, L. Rocha, V. Sallet, C. Sartel, A. Lusson, C. Couteau et G. Lerondel, 2013, « ZnO nanowires as effective luminescent sensing materials for nitro-aromatic derivatives, » *Nanoscale*, 5, 9176.
- [61] F. T. Liu, S. F. Gao, S. K. Pei, S. C. Tseng et C. H. J. Liu, 2009, « ZnO nanorod gas sensor for NO₂ detection, » *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40, 528.
- [62] S. Ma, R. Li, C. Lv, W. Xu et X. Gou, 2012, « Facile synthesis of ZnO micro-nanostructures with controllable morphology and their applications in dye sensitized solar cells, » *Applied Surface Science*, 261, 759-763.
- [63] Z. P. Sun, L. Liu, L. Zhang et D. Z. Jia, 2006, « Rapid synthesis of ZnO nano-rods by one-step, room-temperature, solid-state reaction and their gas-sensing properties,» *Nanotechnology*, 17, 2266.
- [64] Y. Cao, P. Hu, W. Pan, Y. Huang et D. Jia, 2008, « Methanal and xylene sensors based on ZnO nanoparticles and nanorods prepared by room-temperature solidstate chemical reaction, » *Sensors and Actuators B*, 134, 462-466.
- [65] T. Krishna kumar, R. Jayaprakash, N. Pinna, N. Donato, A. Bonavita, G. Micali et G. Neri, 2009, « CO gas sensing of ZnO nanostructures synthesized by an assisted μ wave wet chemical route, » *Sensors and Actuators B*, 143, 198-204.
- [66] M. W. Ahn, K. S. Park, J. H. Heo, D. W. Kim, K. J. Choi et J. G. Park, 2009, « On-chip fabrication of ZnO-nanowire gas sensor with high gas sensitivity, » *Sensors and Actuators B*, 138, 168-173.
- [67] L. Li, H. Yang, H. Zhao, J. Yu, J. Ma, L. An et X. Wang, 2010, « Hydrothermal synthesis and gas sensing properties of single-crystalline ultralong ZnO nanowires,» *Applied Physics A*, 98, 635-641.
- [68] https://fr.wikipedia.org/wiki/Semi-conducteur_III-V
- [69] L. M. Lechuga, A. Calle, D. Golmayo et F. Briones, 1991, « Hydrogen sensor based on a Pt/GaAs schottky diode, » *Sensors and Actuators B*, 4, 515-518.
- [70] L. M. Lechuga, A. Calle, D. Golmayo, et al., 1991, « The ammonia sensitivity of Pt/GaAs Schottky barrier diodes, » *Journal of applied physics*, vol. 70, no 6, p. 3348-3354.

- [71] L. M. Lechuga, A. Calle, D. Golmayo et F. Briones, « The ammonia sensitivity of Pt/GaAs Schottky barrier diodes, » *Journal Applied of physics*, 70, 3348-3354.
- [72] L. Talazac, 2000, « Capteurs de gaz oxydants à base de phosphure d'indium (InP) monocristallin. Application à l'évaluation de la pollution atmosphérique en milieu urbain, » Thèse de docteur d'Université, Université Blaise Pascal (CLERMONT II).
- [73] V. Battut, 1997, « Nouveaux matériaux sensibles pour capteurs de gaz à semi-conducteurs : Polypyrroles mésomorphes et InP, » Thèse de docteur d'Université, Université Blaise Pascal (CLERMONT II).
- [74] M. Jaegle, K. Steiner, 1996, « Gas-sensitive GaAs-MESFET, » *Sensors and Actuators B*, 34, 543-547.
- [75] J. Schalwing, G. Müller, M. Eickhoff, O. Ambacher et M. Stutzmann, 2002, « Gas sensitive GaN/AlGaN-heterostructures, » *Sensors and Actuators B*, 87, 425-430.
- [76] P. Amsalem, 2008, « Etude spectroscopique de films de phtalocyanines adsorbés sur surfaces métalliques, » Thèse de doctorat, Université de Provence, Section sciences.
- [77] A. Braun et J. Tcherniac, 1907, « Phthalocyanines: Synthesis, » *Ann. Ber.*, 40, 2709-2718.
- [78] H. De Diesbach et E. von der Weid, 1927, « Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine, » *Helvetica Chimica Acta*, 10(1), 886-888.
- [79] R. P. Linstead, 1934, « 212. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters, » *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1016-1017.
- [80] J. M. Robertson, 1935, « 136. An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds, » *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 615-621.
- [81] J. M. Robertson, 1936, « 255. An X-ray study of the phthalocyanines. Part II. Quantitative structure determination of the metal-free compound, » *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1195-1209.
- [82] J. M. Robertson, et I. Woodward, 1937, « 37. An X-ray study of the phthalocyanines. Part III. Quantitative structure determination of nickel phthalocyanine, » *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 219-230.
- [83] D. D. Eley, 1948, « Phthalocyanines as semiconductors, » *Nature*, 162(4125), 819-819.
- [84] A. T. Vartanian, 1948, *AT Vartanian J. Phys. Chem.(USSR)*, 20 (1946). *J. Phys. Chem.(USSR)*, 22, 769.

- [85] R. Even, 1987, « Les premiers semi-conducteurs moléculaires: les dérivés radicalaires des phthalocyanines (Doctoral dissertation, Paris 6).
- [86] <http://physique.unice.fr/sem6/2006-2007/PagesWeb/Crhea2/semi-conducteur.htm>.
- [87] A. Pauly, M. Bouvet, C. A. Grimes, E. C. Dickey et M. V. Pishko, 2006, « Molecular semiconductor based gas sensors, dans Encyclopedia of sensors, » American Scientific Publishers. p. 227-270.
- [88] J. Simon et P. Bassoul, 2000, « *Design of molecular materials: supramolecular engineering*, » Chichester : John Wiley & Sons.
- [89] A. Pauly, 2002, « *Contribution à la mise en œuvre de microsystèmes capteurs de gaz à semi-conducteurs*, » Manuscrit d'Habilitation à Diriger Des Recherches, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand.
- [90] J. Brunet, 2003, « *Etudes, élaboration et tests de dispositifs capteurs de gaz à semi-conducteurs destinés à la mesure de la pollution atmosphérique*, » Thèse, Université Blaise Pascal : Clermont-Ferrand.
- [91] M. Bouvet, 2006, « Phthalocyanine-based field-effect transistors as gas sensors, » Analytical and Bioanalytical Chemistry, Vol. 384, 366 – 373.
- [92] S. Altun, A. Altındal, A. R. Özkaya, M. Bulut et Ö. Bekaroğlu, 2008, « Synthesis, characterization, electrochemical and CO₂ sensing properties of novel mono and ball-type phthalocyanines with four phenolphthalein units, » Tetrahedron Letters, Vol. 49, 4483 – 4486.
- [93] M. Özer, A. Altındal, A. R. Özkaya et Ö. Bekaroğlu, 2009, « Ball-type supramolecular metallo-phthalocyanines with eight perfluorodecyl units : chemosensors for SO₂ and electro-catalysts for oxygen reduction, » Dalton Transactions. (17), 3175 – 3181.
- [94] C. Maleysson, 1984, thèse de Docteur-Ingénieur, CLERMONT-FD.
- [95] A. Larbi, 1987, « Evaluation des propriétés capteur de gaz d'un polymère électroactif et automatisation du banc de mesures, » Thèse de Doctorat à Clermont-Ferrand II, France.
- [96] J. Brunet, et al., 2001, « Evaluation of atmospheric pollution by two semiconductor gas sensors, » *Thin Solid Films* 391.2 : 308-313.
- [97] Y. L. Lee et C. H. Chang, 2006, « NO₂ sensing characteristics of copper phthalocyanine films: Effects of low temperature annealing and doping time, » *Sensors and Actuators B: Chemical* 119.1 : 174-179.

- [98] A. V. M. C Heilmann, V. Lantto, M. Müller et C. Hamann, 1992, « NO₂ monitoring as an air pollutant using lead phthalocyanine thin film sensors, » *Sensors and Actuators B : Chemical*, Vol. 7 (1), 522 – 525.
- [99] J. P. Viricelle, et al., 2006, « Selectivity improvement of semi-conducting gas sensors by selective filter for atmospheric pollutants detection, » *Materials Science and Engineering : C* 26.2 : 186-195.
- [100] J. Brunet, et al., 2011, « Physical and chemical characterizations of nanometric indigo layers as efficient ozone filter for gas sensor devices, » *Thin Solid Films* 520.3 : 971-977.
- [101] J. Brunet, et al., 2005, « Improvement in real time detection and selectivity of phthalocyanine gas sensors dedicated to oxidizing pollutants evaluation, » *Thin Solid Films* 490.1 : 28-35.
- [102] J. Brunet, et al., 2008, « On-board phthalocyanine gas sensor microsystem dedicated to the monitoring of oxidizing gases level in passenger compartments, » *Sensors and Actuators B : Chemical* 130.2 : 908-916.
- [103] C. Dejous, F. Ménil, D. Rebière et M. Bouvet, 2008, « *Reconnaissance chimique*, dans *Microcapteurs de gaz (Traité EGEM, série Microsystèmes)*, » Hermes Science. p. 71-95.
- [104] M. Fleischer et H. Meixner, 1998, « *Selectivity in high-temperature operated semiconductor gas-sensors*, » *Sensors and Actuators B: Chemical*, 52, 179-187.
- [105] P. Dutronc, C. Lucat, F. Ménil, M. Loesch et L. Combes, 1993, « *A new approach to selectivity in methane sensing*, » *Sensors and Actuators B: Chemical*, 15, 24-31.
- [106] F. Ménil, C. Pijolat, C. Lucat et A. Pauly, 2008, « *Capteurs résistifs*, dans *Microcapteurs de gaz (Traité EGEM, série Microsystèmes)*, » Hermes Science. p. 163-209.
- [107] K. Fukui et K. Komatsu, 1983, « *Chemical sensors: proceedings of the first International Meeting on Chemical Sensors*, » Fukuoka.
- [108] C. A. Papadopoulos, D. S. Vlachos et J. N. Avaritsiotis, 1996, « *Comparative study of various metal-oxide-based gas-sensor architectures*, » *Sensors and Actuators B: Chemical*, 32, 61-69.
- [109] A. Katsuki et K. Fukui, 1998, « *H₂ selective gas sensor based on SnO₂*, » *Sensors and Actuators B: Chemical*, 52, 30-37.
- [110] M. Debliqy, 2006, « *Capteurs de gaz à semi-conducteurs*, », Ed. Techniques Ingénieur.

- [111] C. Tropis, 2009, « Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO₂, » Doctoral dissertation, Université Paul Sabatier-Toulouse III.
- [112] I. Langmuir, 1916, « The constitution and fundamental properties of solids and liquids, » *J. Am. Chem. Soc.* 38, 2221–2295.
- [113] G. Berthet, J. P. Blanc, J. P. Germain, A. Larbi, C. Maleysson et H. Robert, 1987, « Electroactive polymers in thin layers: A potential application as a gas sensor, » *Laboratoire d'Electronique (UA CNRS 830), B.P. 45, 63170 Aubière (France) Synthetic Metals*, 18, 715-720.
- [114] X. Zuo, B. Wang et Y. Q. Wu, 2007, « Effects of sensing temperature on the NO₂-sensing properties of octa-iso-penty-loxy-metallona-phthalocyanine spin-coated films, » *Sensors and Actuators B : Chemical*, Vol. 123 (1), 94 – 100.
- [115] N. Padma, A. Joshi, A. Singh, S. K. Deshpande, D. K. Aswal, S. K. Gupta et J. V. Yakhmi, 2009, « NO₂ sensors with room temperature operation and long-term stability using copper phthalocyanine thin films, » *Sensors and Actuators B : Chemical*, Vol. 143 (1), 246 – 252.
- [116] Y. L. Lee, C. Y. Hsiao, C.H. Chang et Y. M. Yang, 2003, « Effects of sensing temperature on the gas sensing properties of copper phthalocyanine and copper tetra-tert-butyl phthalocyanine films, » *Sensors and Actuators B : Chemical*, Vol. 94 (2), 169 – 175.
- [117] Y.L. Lee, W.C. Tsai et J.R. Maa, 2001, « Effects of substrate temperature on the film characteristics and gas-sensing properties of copper phthalocyanine films, » *Applied surface science*, Vol. 173 (3), 352 – 361.
- [118] H. M. F. Freundlich, 1906, « Uber die adsorption in l, » *osungen, Z. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–470.
- [119] M.Z. Iskandarani, 2010, « Mathematical Modeling and Characterization of Thin Film, Narrow Gap Sensor Array Units (SAU), » *American Journal of Applied Sciences*, Vol. 7 (9), 1277.
- [120] M. J. D. Low, 1960, « Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids, » *Chemical Reviews*, Vol. 60 (3), 267 – 312.
- [121] A. G. Ritchie, 1977, « Alternative to the Elovich equation for the kinetics of adsorption of gases on solids, » *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, Vol. 73, 1650 – 1653.

- [122] S. Lagergren, 1898, « Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, » K. Sven.Vetenskapsakad. Handl. 24, 1–39.
- [123] Y. S. Ho, C. C. Chiang, 2001, « Sorption studies of acid dye by mixed sorbents, » Adsorption7, 139–147.
- [124] Y. S. Ho et G. McKay, 1999, « Pseudo-second order model for adsorption processes, » Process Biochem. 34, 451–465.
- [125] J. L. Sancho & J. D. Segovia, 1972, « Adsorption kinetics and electron desorption of O₂ on polycrystalline tungsten, » Surface Science, Vol. 30 (2), 419 – 439.
- [126] K. Morishige, S. Tomoyasu et G. Iwano, 1997, « Adsorption of CO, O₂, NO₂, and NH₃ by metallo-phthalocyanine monolayers supported on graphite, » Langmuir, Vol. 13 (19), 5184 – 5188.
- [127] R. Tongpool et S. Yoriya, 2005, « Kinetics of nitrogen dioxide exposure in lead phthalocyanine sensors, » Thin Solid Films, Vol. 477 (1), 148 – 152.
- [128] Q. Zhou et R. D. Gould, 1998, « A study of the response rate to nitrogen dioxide exposure in metal phthalocyanine thin film sensors, » Thin Solid Films, Vol. 317 (1), 436 – 439.
- [129] A. Altındal, Ö. Kurt, A. Şengül et Ö. Bekaroğlu, 2014, « Kinetics of CO₂ adsorption on ball-type dicopper phthalocyanine thin film, » Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 202, 373 – 381.
- [130] C. Aharoni et F. C. Tompkins, 1970, « Kinetics of adsorption and desorption and the Elovich equation, Advances in catalysis and related subjects. (Dec 31), (21), 1 – 49.
- [131] <http://www.elektronique.fr/cours/composant-condensateur.php>.
- [132] A. Sahki, A. Larbi et M. C. Boudiaf, 2017, « *Conductivity modeling of gas sensors based on copper phthalocyanine thin films*, Rev. Sci. Technol., Synthèse 34 : 18 – 27.
- [133] A. Sahki, A. Larbi et S. El Akermi, 2015, « Study of conductivity evolution of gas sensors based on organic semiconductor thin films, » International Conference on Automatic control, Telecommunications and Signals, Annaba, Algeria.
- [134] A. Sahki, A. Larbi et M. C. Boudiaf, 2014, « Study and modeling of the electrical conductivity of gas sensors based on copper phthalocyanine (CuPc) thin films, » International Conference on Nanostructures for Sensing & Energy Conversion, Algiers, Algeria.

ANNEXE

Modélisation de la conductivité de capteurs de gaz à base de couches minces de phtalocyanine de cuivre

Conductivity modeling of gas sensors based on copper phthalocyanine thin films

Amel Sahki*, Allal Larbi & Mohamed Cherif Boudiaf

Laboratoire d'Etudes et de Recherches en Instrumentation et en Communications de Annaba (L.E.R.I.C.A.),
Université Badji Mokhtar - Annaba, B.P.12, 23000 - Annaba, Algérie.

Soumis le 04/05/2016

Révisé le 06/02/2017

Accepté le 21/02/2017

ملخص :

يهدف هذا البحث أساساً إلى دراسة الناقلية الكهربائية لأغشية رقيقة من فتالوسيانين النحاس (CuPc) في وجود بعض الغازات المؤكسدة القوية التي تساهم في تلويث الهواء، خاصة منها NO₂، وذلك لإستخدامها في أجهزة لإستشعار الغاز. ولتحقيق هذه الغاية، يعرض الجزء الأول للبحث دراسة تطور التوصيل الكهربائي لهذه المجسات، من أجل التوصل إلى أفضل درجة حرارة للتشغيل، وكذا لتحسين حركية امتصاص جزيئات الغاز على سطح الطبقة الرقيقة. في مرحلة ثانية، حاولنا تطوير نموذج رياضي يصف بأكبر قدر ممكن من الدقة السلوك الكهربائي لهذه المجسات لمحاكاة تشغيلها ولتحسين أدائها. وقد تم تطبيق نماذج "Elovich" على حد سواء في مرحلتي امتصاص الغاز و مّجه على سطح الطبقة الحساسة، وأدت المقارنة إلى وجود تشابه كبير بين منحنيات الإستجابة النظرية و التطبيقية.

الكلمات المفتاحية : مجسات الغاز - طبقة رقيقة - فتالوسيانين - الناقلية - النمذجة .

Résumé

L'objectif principal de ce travail est l'étude de la conductivité électrique de couches minces de phtalocyanine de cuivre (CuPc), en présence de certains gaz oxydants forts impliqués dans la pollution de l'air, particulièrement le NO₂, pour une utilisation en tant que dispositifs de détection de gaz. Pour atteindre cet objectif, la première partie présente l'étude de l'évolution de la conductivité de ces capteurs de gaz afin de trouver la température optimale de fonctionnement et d'améliorer la cinétique d'adsorption des molécules de gaz sur la surface de la couche mince. Dans une deuxième étape, nous avons essayé de développer un modèle mathématique qui décrit le plus fidèlement possible le comportement électrique de ces capteurs afin de simuler leur fonctionnement et d'optimiser leurs performances. Les modèles d'Elovich ont été appliqués à la fois à la phase d'adsorption et à la phase de désorption de gaz par la couche sensible et ont conduit à de bonnes similitudes entre les courbes de réponse théoriques et mesurées.

Mots clés : Capteurs de gaz - couche mince - phtalocyanine - conductivité - modélisation.

Abstract

The main objective of this work is to study the electronic conductivity of copper phthalocyanine (CuPc) thin films in presence of certain strong oxidizing gases involved in air pollution, particularly NO₂, for use as gas sensor devices. To achieve this objective, the first part presents a study of the conductivity evolution of these sensors, in order to find the optimal operating temperature and to improve the kinetics of adsorption of gas molecules on the surface of the thin layer. In a second step, we tried to develop a mathematical model that describes as closely as possible the electrical behavior of these sensors in order to simulate their operation and optimize their performances. Elovich models have been applied to both gas adsorption and desorption phases and have led to good similarities between theoretical and measured response curves.

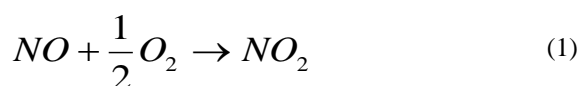
Keywords : Gas sensors - thin layer - phthalocyanine - conductivity - modeling.

*
Corresponding author: Sahki23@gmail.com
©UBMA - 2017

1. INTRODUCTION

Nowadays, there is an increasing interest in developing conductometric sensors for gas detection. A way of detecting gas with conductance techniques could be using a material whose electrical properties vary in the presence of that gas [1]. To perform the continuous monitoring of pollutants in troposphere, national agencies of air quality control networks use expensive commercial analyzers based on spectroscopic techniques. Despite their satisfying performances for such application (high selectivity, low threshold, good resolution and weak response times), gas analyzers are not appropriate to realize pollutant cartography with high spatial resolution because of their price, their dimensions, their difficult implementation and their poor mobility. To compensate these disadvantages for such application, the use of chemical gas sensors constitutes a very attractive alternative [2].

Amongst all pollutants present into the troposphere, some of them are dangerous in high concentrations and must be monitored [3] such as NO₂ [4], NO [5], SO₂ [6, 7] and some volatile organic compounds (VOC) [8, 9]. Nitrogen oxides (NO_x: NO and NO₂) are released from cars exhausts and combustion processes. They cause lung irritations, decrease the fixation of oxygen molecules on red blood corpuscles and contribute to acid rains. Nitrogen dioxide, NO₂, remains a pollutant which requires a special monitoring in view of its dangerousness for health and environment. Its health hazards are well-established: above 80 ppb, respiratory troubles begin to be acute [10]. In urban atmosphere, NO₂ is the reaction product of nitrogen monoxide (NO) oxidation process with oxygen according to the reaction (1), the kinetics of reaction being fast because of the chemical instability of NO in air.

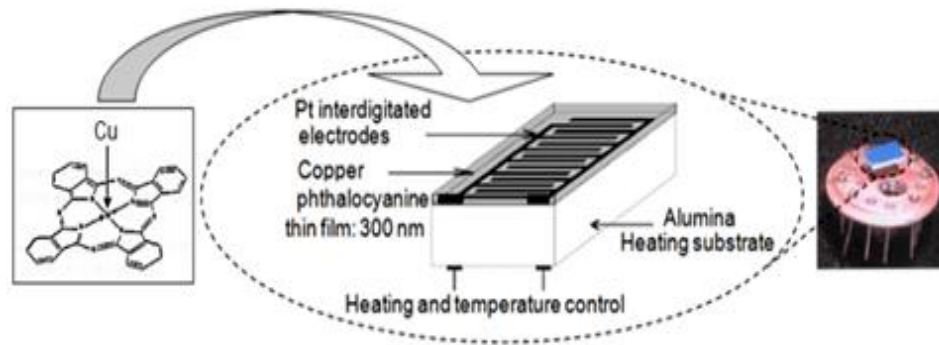


Phthalocyanines (Pcs) have been studied for many years and they are still the subject of intense investigations. Pc and its transition metal complexes have been used in various technological applications, such as gas sensors [11 - 13], catalysts [14], solar cells [15], liquid crystals [16, 17], nonlinear optics [18], electrochromic displays [19] and photodynamic therapy (PDT) [20 - 22].

2. MATERIAL AND METHODS

The sensor system developed in this work takes advantage of the partial selectivity of phthalocyanine-based chemoresistors to strong oxidizing analytes (NO₂ and O₃) [23 - 25]. Thus, the sensitive element of our gas sensor device consists in a copper phthalocyanine (CuPc) thin films of 300 nm prepared by physical vapor deposition (PVD) (evaporation rate was 0.2 nm/s) under vacuum (approximately 2.10⁻⁶ mbar) onto interdigitated electrodes screen-printed on the upper side of an alumina substrate (3mm × 5mm × 0.3mm). On the lower side of the substrate, a screen-printed platinum resistor is devoted to sensor temperature control (Fig. 1). Interdigitated Pt electrodes (IDEs), polarized under 1 volt dc, are used to measure conductivity variations of the CuPc thin film which depend, in time, of gas concentration in sensor environment [26].

A methodology of measurements which exploits the kinetics of sensor response is applied. It overcomes the problem of the long response time these sensors suffer and improves the reproducibility of measurements by reducing drifts in sensor responses.



1: Copper phthalocyanine thin film evaporated on alumina substrate and placed on integrated circuit socket (TO8 type).

The dimensions of the interdigitated electrodes being perfectly determined (L : length = 25 mm; l_s : inter-electrode space = 0.125 mm), the electronic conductivity σ of CuPc thin film with thickness e can be determined from electrical current I passing through the sensor polarized under bias voltage U according to the following equation:

$$\sigma = \frac{l \cdot l_s}{U \cdot L \cdot e} \tag{2}$$

The current delivered by the structure and linked to conductivity variations is measured at regular time intervals by means of a Keithley digital multimeter. Data are then transferred by RS232 serial link to a computer to be recorded and easily treated.

3. EXPERIMENTAL

The presence of oxidizing gases such as NO_2 in the environment of the sensor causes a change in its conductivity (increase). This results from a combination of physico-chemical reactions between the sensitive layer of the sensor and the gas molecules adsorbed on its surface (Fig. 2).

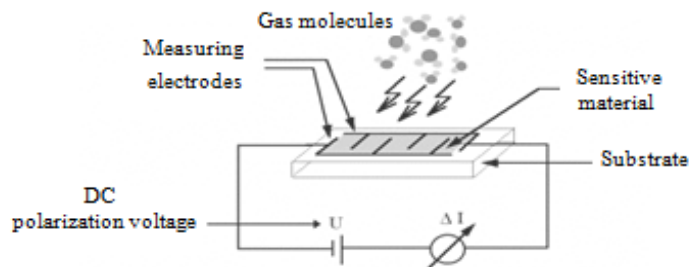


Figure 2: CuPc-based sensor conductivity measuring method.

The levels of nitrogen dioxide in the atmosphere may change from a few ppb to about 100 ppb, depending on weather conditions, human activities and seasons. Therefore, the

* Corresponding author: Sahki23@gmail.com
 ©UBMA - 2017

behavior of our structures has been tested for NO₂ concentrations ranging between 20 to 100 ppb and for temperatures ranging between 50 to 150 °C.

Figures 3 and 4 show the behavior of a CuPc thin layer exposed alternately to NO₂ doping cycles during one hour, followed by desorption phase in pure nitrogen during three hours at various operating temperatures (50, 80, 120 and 150 °C). The exposure time is chosen in line with the evolution dynamic of NO₂ in the atmosphere. At relatively low temperatures, i.e. 50 °C and 80 °C, the reaction kinetics do not allow obtaining a stable conductivity value, and despite a ratio of 1/3 between exposure time / rest time, the reversibility of the physico-chemical processes is not complete (Fig. 3). The average conductivity increases due to the gradual occupation of the adsorption sites in the bulk of the layer. However, the response of our structure depends on the concentration of nitrogen dioxide, and the amplitude of the conductivity variations found for various increasing concentrations during the same time interval increases. Similar behavior is observed for higher temperatures (120 °C and 150 °C) as illustrated in Fig. 4. However, the reversibility of the sensor response is significantly improved in this case.

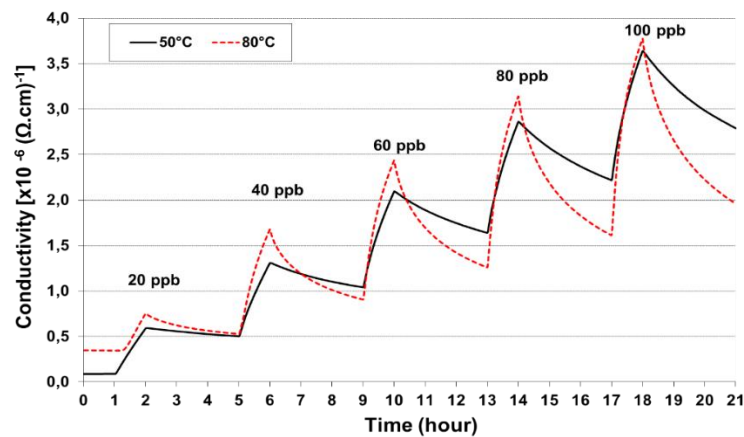


Figure 3: Conductivity variations versus time of CuPc thin layer (300 nm) at various temperatures (50 °C and 80 °C), exposed alternately to NO₂ concentration increments followed by return under clean air after each exposure.

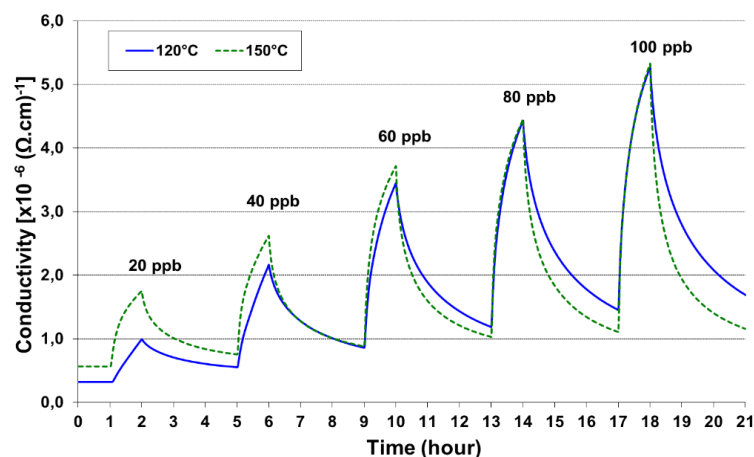


Figure 4: Conductivity variations versus time of CuPc thin layer (300 nm) at various temperatures (120 °C and 150 °C), exposed alternately to NO₂ concentration increments followed by return under clean air after each exposure.

4. MODELING AND SIMULATION

4.1 Modeling of the conductivity evolution according to the concentration of doping gas at various temperatures

In constant temperature, the conductivity increases according to the concentration of NO₂ in the range 20 to 100 ppb. If the temperature is enough brought up, a good reversibility of the adsorption process is observed for increasing then decreasing of the doping gas concentration [26 - 30].

We use the following relation:

$$\sigma = K \cdot C^\alpha \tag{3}$$

Where *C* is the concentration of the doping gas, *K* and *α* are constants.

A passage by the natural logarithm makes it possible to linearize the equation (3), and to deduce the coefficient *α* by means of the method of least squares. The values obtained for various temperatures are presented in Table 1:

Table 1 : Coefficient *α* for different *T*°

<i>T</i> (°C)	50	80	120	150
<i>α</i>	1.135	0.999	1.052	0.695

The conductivity is proportional to *C*^α, where *C* is the concentration of NO₂. When the temperature increases, the coefficient *α* decreases as well as the sensibility of the material as shown in Table 1. The experimental results show that the optimal temperature for the adsorption phase is located around 50 °C (Fig. 5).

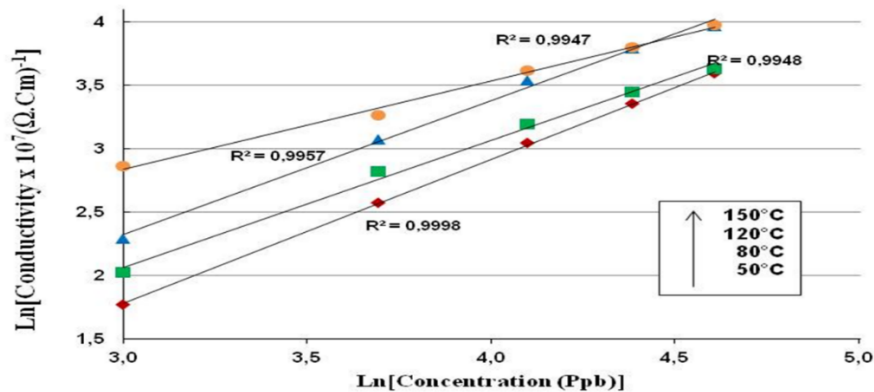


Figure 5: Log – Log plot of the conductivity evolution vs. NO₂ concentration.

* Corresponding author: Sahki23@gmail.com
 ©UBMA - 2017

4.2 Modeling of the adsorption and desorption phases

The modeling of the adsorption / desorption kinetics of NO₂ by metallo-phthalocyanines (MPc) thin films has always attracted researchers interest [32, 33]. Some of them have suggested that information about NO₂ concentration may be derived from the initial conductivity changes of an MPc film, rather than from data obtained under saturation conditions [34].

There are several isotherms for modeling the adsorption processes of gaseous species on solid [36, 37]. Elovich equation has been widely used to describe the adsorption of gas onto solid systems and adopted to examine the mechanism of the adsorption process [38]. Thus, it was suggested that the initial response of CuPc thin films to NO₂ exposure follows the Elovich equation [1]:

$$\frac{d\theta}{dt} = a \cdot e^{(-b \cdot \theta)} \quad (4)$$

Where $d\theta/dt$ represents the rate of change of the surface coverage θ , and a , b are constants: a is the initial sorption rate and b is the desorption constant during any one experiment [1, 34].

4.2.1 Adsorption phase

Integrating equation (4) and applying the initial condition: at $t = 0$, $\theta = \theta_0$: initial coverage rate, give:

$$e^{(b \cdot \theta)} = a \cdot b \cdot t + e^{(b \cdot \theta_0)} \quad (5)$$

Assuming that the change in electrical conductivity is proportional to the change of surface coverage ($\sigma \sim \theta$), it follows that:

$$e^{(b' \cdot \sigma)} = a' \cdot b' \cdot t + e^{(b' \cdot \sigma_0)} \quad (6)$$

$$\text{and: } \sigma = \frac{1}{b'} \cdot \ln(a' \cdot b') + \frac{1}{b'} \cdot \ln(t + t_0) \quad (7)$$

$$t_0 = \frac{1}{a' \cdot b'} \cdot e^{(b' \cdot \sigma_0)}$$

Where b' is a constant, σ_0 initial conductivity before exposure to the gas and a' is a coefficient depending on the dopant gas concentration.

This relationship is particularly correlated with the results of the NO₂ action on copper phthalocyanine obtained by Zhou and Gould (1998) [37, 39].

The Figure 6 shows the comparison of experimental measurements and data calculated from equation (7) with the coefficients shown in Table 2, for one hour doping with various NO₂ concentrations of a CuPc thin layer maintained at 50 °C, and of which complete response is given in Figure 3.

* Corresponding author: Sahki23@gmail.com
©UBMA - 2017

Table 2 : Coefficients associated to Elovich model and determination coefficient values (R^2) for various NO_2 concentrations, describing the sensor response at 50°C in adsorption phase.

NO_2 Concentration (ppb)	a'	b'	t_0	R^2
20	$1.12 \cdot 10^{-8}$	$7.69 \cdot 10^{-5}$	122.3	0.99865
40	$2.75 \cdot 10^{-8}$	$7.69 \cdot 10^{-5}$	69.0	0.99972
60	$6.04 \cdot 10^{-8}$	$7.69 \cdot 10^{-5}$	47.6	0.99978
80	$1.19 \cdot 10^{-7}$	$7.69 \cdot 10^{-5}$	38.1	0.99985
100	$2.37 \cdot 10^{-7}$	$7.69 \cdot 10^{-5}$	29.8	0.99991

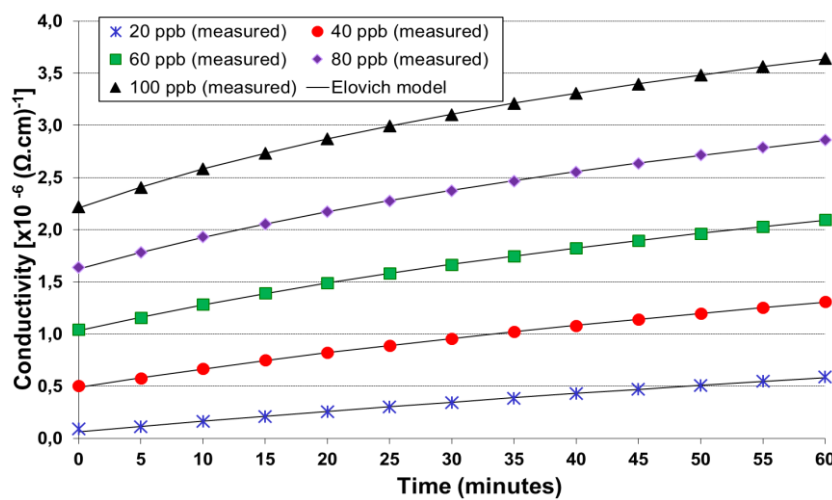


Figure 6: Confrontation between the experimental data and Elovich model for a CuPC thin film exposed to various NO_2 concentrations at $T = 50^\circ\text{C}$ in adsorption phase.

4.2.2 Desorption phase

In terms of modeling of the gas sensors response kinetics, most of the researchers are solely interested in the gas adsorption phase onto the sensitive layer [35, 40]. However, a satisfactory behavior of these structures as gas sensors requires a good reversibility of the phenomenon, resulting in a rapid return to the rest state as soon as the action of the target gas stops. This property follows directly from the reversibility of physisorption and chemisorption reactions between target gas and sensitive material, and affects the reproducibility of measurements.

Applying the Elovich model, and using the equation (5) for the NO_2 desorption phase yield a best fitting to the experimental data as shown in Figure 7. This good matching is performed for the values of the parameters shown in Table 3.

Figure 7 shows the comparison of experimental measurements and data calculated from equation (7) with the coefficients shown in Table 3, for one hour dedoping under clean air after exposure to various NO_2 concentrations of a CuPc thin layer maintained at 50°C , and of which complete response is given in Figure 3.

* Corresponding author: Sahki23@gmail.com
 ©UBMA - 2017

Table 3: Coefficients associated to Elovich model and Determination coefficient values (R^2) for various NO_2 concentrations, describing the sensor response at 50°C in desorption phase.

NO_2 Concentration (ppb)	a'	b'	t_0	R^2
20	$-1.74 \cdot 10^{-11}$	$-6.2 \cdot 10^{-6}$	231	0.99907
40	$-1.57 \cdot 10^{-11}$	$-3.92 \cdot 10^{-6}$	92.5	0.99987
60	$-4.13 \cdot 10^{-11}$	$-2.23 \cdot 10^{-6}$	99.3	0.99995
80	$-7.91 \cdot 10^{-11}$	$-1.52 \cdot 10^{-6}$	106.3	0.99996
100	$-9.25 \cdot 10^{-11}$	$-1.24 \cdot 10^{-6}$	93.3	0.99987

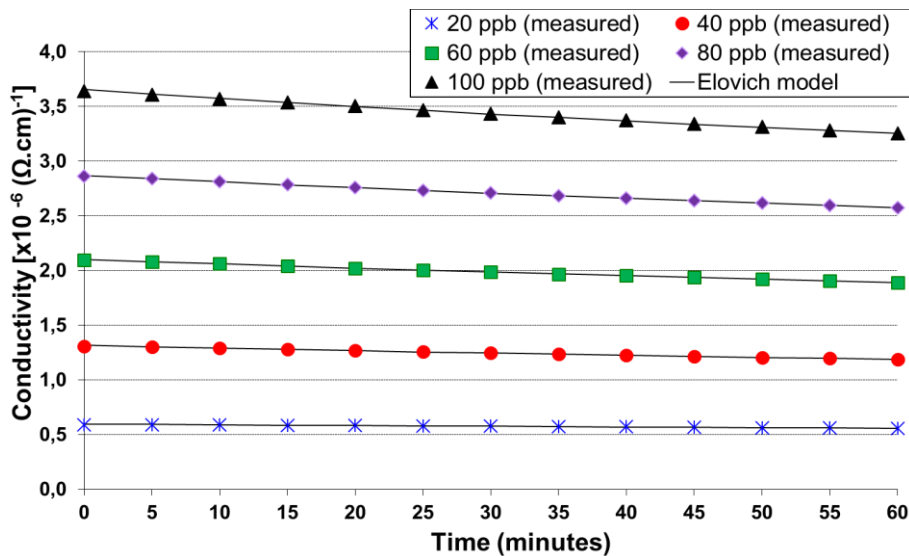


Figure 7: Confrontation between the experimental data and Elovich model for a CuPC thin film exposed to various NO_2 concentrations at $T = 50^\circ\text{C}$ in desorption phase.

4.2.3 Discussion

Figure 6 and Figure 7 highlight a very good correlation between the experimental data and those calculated from the Elovich model, thus allowing to affirm that this model describes with a good accuracy the response of our gas sensor to the dopant gas both in adsorption and desorption phases.

5. CONCLUSION

The present study deals with a sensor-system achieving the monitoring of nitrogen dioxide in an environmental context. The sensing element consists of a copper

* Corresponding author: Sahki23@gmail.com
 ©UBMA - 2017

phthalocyanine thin film chemoresistor which exhibits a partial selectivity to strong oxidizing species in air, i.e. ozone and nitrogen dioxide. Because of its high sensitivity and its partial selectivity towards oxidizing pollutants (nitrogen dioxide and ozone), copper phthalocyanine-based chemoresistors are relevant.

We have demonstrated their high sensitivity to the nitrogen dioxide at very low concentrations (ppb) and relatively low temperature (50 °C). Their small dimensions, compatible with microelectronics techniques, and their low cost make them an attractive alternative to conventional gas analyzers. Then, in order to find the optimal operating temperature, and to improve the adsorption kinetics of gas molecules on the surface of the thin layer, modeling the law of conductivity evolution versus the concentration of the doping gas at different temperatures suggests an optimal operating temperature, favoring the adsorption process of the gas molecules by the thin layer, around 50 °C. On the other hand, we tried to model the electrical conductivity of these devices toward the target gas concentration. We found that the response curves derived from experimental data coincide perfectly with the proposed Elovich model, both in adsorption and desorption phases with determination coefficient (R^2) values close to 1. The analysis of experimental data and those provided by the proposed model has revealed the existence of a relationship between the dopant gas concentration and the parameter a' of the Elovich model thus allowing to estimate the concentration of the target gas from this parameter value.

References

- [1] Altındal A., Kurt Ö., Şengül A. & Bekaroğlu Ö. 2014. Kinetics of CO₂ adsorption on ball-type dicopper phthalocyanine thin film, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 202, 373 - 381
- [2] Brunet J., Pauly A., Dubois M., Rodriguez-Mendez M. L., Ndiaye A. L., Varenne C. & Guérin K. 2014. Improved selectivity towards NO₂ of phthalocyanine-based chemosensors by means of original indigo / nanocarbons hybrid material, *Talanta*, Vol. 27, 100 - 107.
- [3] Mane A.T., Navale S.T. & Patil, V.B. 2015. Room temperature NO₂ gas sensing properties of DBSA doped PPy–WO₃ hybrid nano-composite sensor. *Organic Electronics*, Vol. 19, 15 – 25.
- [4] Newton M.I., Starke T.K.H., Willis M.R. & McHale G. 2000. NO₂ detection at room temperature with copper phthalocyanine thin film devices. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 67 (3), 307 – 311.
- [5] Liu C.J., Shih J.J. & Ju Y.H. 2004. Surface morphology and gas sensing characteristics of nickel phthalocyanine thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 99 (2), 344 - 349.
- [6] Do J.S. & Chen P.J. 2007. Amperometric sensor array for NO_x, CO, O₂ and SO₂ detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 122 (1), 165 – 173.
- [7] Özer M., Altındal A., Özkaya, A.R. & Bekaroğlu Ö. 2009. Ball-type supramolecular metallophthalocyanines with eight perfluorodecyl units: chemosensors for SO₂ and electrocatalysts for oxygen reduction. *Dalton Transactions*, (17), 3175 – 3181.
- [8] Rodríguez-Méndez M.L., Souto J., de Saja R., Martínez J. & de Saja J.A. 1999. Lutetium bisphthalocyanine thin films as sensors for volatile organic components (VOCs) of aromas. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 58 (1), 544 – 551.
- [9] Odabaş Z., Altındal A., Özkaya A.R., Salih B. & Bekaroğlu Ö. 2010. Novel ball-type homo-and hetero-dinuclear phthalocyanines with four 1, 1'-methylenedipthalen-2-ol bridges: synthesis and characterization, electrical and gas sensing properties and electro-catalytic performance towards oxygen reduction. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 145 (1), 355 – 366.

* Corresponding author: Sahki23@gmail.com

- [10] International Center for Technology Assessment, In-Car Air Pollution: the Hidden Threat to Automobile Drivers: Report No. 4, *An Assessment of the Air Quality inside Automobile Passenger Compartments*, July 2000.
- [11] Bouvet M. 2006. Phthalocyanine-based field-effect transistors as gas sensors, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 384, 366 – 373.
- [12] Altun S., Altındal A., Özkaya A.R., Bulut M. & Bekaroğlu, Ö. 2008. Synthesis, characterization, electrochemical and CO₂ sensing properties of novel mono and ball-type phthalocyanines with four phenolphthalein units, *Tetrahedron Letters*, Vol. 49, 4483 – 4486.
- [13] Özer M., Altındal A., Özkaya A.R. & Bekaroğlu Ö. 2009. Ball-type supra molecular metallo-phthalocyanines with eight perfluorodecyl units: chemosensors for SO₂ and electrocatalysts for oxygen reduction, *Dalton Transactions*. (17), 3175 – 3181.
- [14] Yılmaz F., Özer M., Kani İ. & Bekaroğlu Ö. 2009. Catalytic activity of a thermo regulated, phase-separable Pd(II)-perfluoroalkyl-phthalocyanine complex in anorganic / fluoruous biphasic system: hydrogenation of olefins, *Catalysis Letters*, Vol. 130 (3 – 4), 42 – 647.
- [15] Yang F. & Forrest S.R. 2008. Photocurrent generation in nanostructured organic solar cells, *ACS Nano*, Vol. 2 (5), 1022 - 1032.
- [16] Eichhorn H., Wohrle D. & Pressner D. 1997. Glasses of new 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-octasubstituted phthalocyanines forming thermotropic and lyotropic discotic mesophases. *Liquid crystals*, Vol. 22 (5), 643 – 653.
- [17] Leznoff C.C., A.B.P. 1993. *Lewer, Phthalocyanines, Properties and Applications*, Vol. 2, VCH Publisher, New York.
- [18] De La Torre G., Vazquez P., Agullo-Lopez F. & Torres T. 1998. Phthalocyanines and related compounds: organic targets for nonlinear optical applications, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 8 (8). 1671 – 1683.
- [19] Abdurrahmanoğlu Ş., Özkaya A.R., Bulut M. & Bekaroğlu Ö. 2004. Synthesis, characterization, and electrochemical and electrochromic properties of sandwich dilutetium tetraphthalocyanine. *Dalton Transactions*, (23), 4022 – 4029.
- [20] Rodriguez M.E., Zhang P., Azizuddin K., Delos Santos G.B., Chiu S.M., Xue L.Y. & Nieminen A.L. 2009. Structural factors and mechanisms underlying the improved photodynamic cell killing with silicon phthalocyanine photosensitizers directed to lysosomes versus mitochondria. *Photochemistry and Photobiology*, Vol.85 (5), 1189 – 1200.
- [21] Camerin M., Magaraggia M., Soncin M., Jori G., Moreno M., Chambrier I. & Russell D.A. 2010. The in vivo efficacy of phthalocyanine nanoparticle conjugates for the photodynamic therapy of amelanotic melanoma, *European Journal of Cancer*, Vol. 46 (10). 1910 – 1918.
- [22] Kaki E., Özkaya A.R., Altındal A., Salih B. & Bekaroğlu Ö. 2013. Synthesis, characterization, electrochemistry and VOC sensing properties of novel metallophthalocyanines with four cyclohexyl-phenoxyphtalonitrile groups. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 188, 1033 – 1042.
- [23] Larbi A., 1987. Evaluation des propriétés capteur de gaz d'un polymère électroactif et automatisation du banc de mesures, Thèse de Doctorat. Clermont-Ferrand II, France.
- [24] Heilmann A., Lantto V., Müller M. & Hamann C., 1992. NO₂ monitoring as an air pollutant using lead phthalocyanine thin film sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 7 (1), 522 – 525.
- [25] Zhou R., Josse F., Göpel W., Öztürk Z.Z. & Bekaroğlu Ö. 1996. Phthalocyanines as sensitive materials for chemical sensors. *Applied Organometallic Chemistry*, Vol. 10 (8), 557 – 577.
- [26] Brunet J., Pauly A., Varenne C. & Lauron B., 2008. On-board phthalocyanine gas sensor microsystem dedicated to the monitoring of oxidizing gases level in passenger compartments. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 130 (2), 908 – 916.
- [27] Padma N., Joshi A., Singh A., Deshpande S.K., Aswal D.K., Gupta S.K. & Yakhmi J.V. 2009. NO₂ sensors with room temperature operation and long-term stability using copper phthalocyanine thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 143 (1), 246 – 252.

- [28] Lee Y.L., Hsiao C.Y., Chang C.H. & Yang Y.M., 2003. Effects of sensing temperature on the gas sensing properties of copper phthalocyanine and copper tetra-tert-butyl phthalocyanine films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 94 (2), 169 – 175.
- [29] Zuo X., Wang B. & Wu Y.Q., 2007. Effects of sensing temperature on the NO₂-sensing properties of octa-isopentylloxymetallonaphthalocyanine spin-coated films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 123 (1), 94 – 100.
- [30] Lee Y.L., Tsai W.C. & Maa J.R., 2001. Effects of substrate temperature on the film characteristics and gas-sensing properties of copper phthalocyanine films. *Applied surface science*, Vol. 173 (3), 352 – 361.
- [31] Berthet G., Blanc J.P., Germain J.P., Larbi A., Maleysson C. & Robert H. 1987. Electroactive polymers in thin layers: a potential application as a gas sensor. *Synthetic Metals*, Vol. 18 (1), 715 – 720.
- [32] Iskandarani M.Z. 2010. Mathematical Modeling and Characterization of Thin Film, Narrow Gap Sensor Array Units (SAU). *American Journal of Applied Sciences*, Vol. 7 (9), 1277.
- [33] Low M.J.D., 1960. Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids. *Chemical Reviews*, Vol. 60 (3), 267 – 312.
- [34] Ritchie A.G., 1977. Alternative to the Elovich equation for the kinetics of adsorption of gases on solids. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, Vol. 73, 1650 – 1653.
- [35] López-Sancho J. & De Segovia J. 1972. Adsorption kinetics and electron desorption of O₂ on polycrystalline tungsten. *Surface Science*, Vol. 30 (2), 419 – 439.
- [36] Morishige K., Tomoyasu S. & Iwano G., 1997. Adsorption of CO, O₂, NO₂, and NH₃ by metallophthalocyanine monolayers supported on graphite. *Langmuir*, Vol. 13 (19), 5184 – 5188.
- [37] Wright J.D., 1989. Gas adsorption on phthalocyanines and its effects on electrical properties. *Progress in Surface Science*, Vol. 31 (1 - 2), 1 – 60.
- [38] Tongpool R. & Yoriya S., 2005. Kinetics of nitrogen dioxide exposure in lead phthalocyanine sensors. *Thin Solid Films*, Vol. 477 (1), 148 – 152.
- [39] Zhou Q. & Gould R.D., 1998. A study of the response rate to nitrogen dioxide exposure in metal phthalocyanine thin film sensors. *Thin Solid Films*, Vol. 317 (1), 436 – 439.
- [40] Aharoni C, Tompkins F.C., 1970. Kinetics of adsorption and desorption and the Elovich equation. *Advances in catalysis*, Vol. 21, 1 – 49.

Publication nationale

Amel SAHKI, Allal LARBI & Mohamed Cherif BOUDIAF, «Conductivity modeling of gas sensors based on copper phthalocyanine thin films», **Rev. Sci. Technol., Synthèse** , vol : 34, pp : 18 - 27 (2017)

Communication internationals

1. Amel SAHKI, & Allal Larbi, « Modélisation et simulation du comportement électrique de microsystèmes capteurs de gaz à base de polymères électroactifs en couches minces », Journées Doctorales sur les Télécommunications, l'Instrumentation et la Biothechnologie Embarquées (JDTIBE'17), 18 et 19 Avril 2017.

2. Amel SAHKI, Allal LARBI and Soumaya El AKRMI, « Conductivity modeling of gas sensors based on copper phthalocyanine thin films», 3rd International Conference on Embedded Systems in Telecommunications and Instrumentation (ICESTI'16) OCTOBRE 24-26, 2016, Annaba, *Algeria*.

3. S. El-Akrmi, A. Hassainia, L. Djeghab, Y. Diaf, **A. SAHKI**, S. Toumi, « Conductivity modeling of gas sensors based on copper phthalocyanine thin films», 3rd International Conference on Embedded Systems in Telecommunications and Instrumentation (ICESTI'16) OCTOBRE 24-26, 2016, Annaba, *Algeria*.

4. Amel SAHKI, Allal LARBI and Soumaya El AKRMI, « Study of the conductivity evolution of gas sensors based on organic semiconductor thin films», International Conference on Automatic Control, Telecommunication and Signals (ICATS'15) November 16-18, 2015, Annaba, *Algeria*.

5. Amel SAHKI, Allal LARBI and Mohamed-Cherif BOUDIAF, « Micro-capteurs chimiques pour la surveillance de la qualité de l'air : étude et modélisation», 2nd International Conference on Embedded Systems in Telecommunications and Instrumentation (ICESTI'14) OCTOBRE 27-29, 2014, Annaba, *Algeria*.

6. Amel SAHKI, Allal LARBI and Mohamed-Cherif BOUDIAF, « Study and modeling of the electrical conductivity of gas sensors based on copper phthalocyanine (CuPc) thin films», International Conference on Nanostructures for Sensing and Energy Conversion (NaSec'14) March 17-19, 2014, Algiers, *Algeria*.

7. Mohamed-Cherif BOUDIAF, **Amel SAHKI** and Allal LARBI, « Etude et modélisation de la conductivité de phtalocyanines en couches minces pour la conception de microsystèmes capteurs de gaz», International Conference on Embedded Systems in Telecommunications and Instrumentation (ICESTI'12) November 05-07, 2012, Annaba, *Algeria*.