HAL
open science

Intégration et caractérisation de couches sensibles de ZnO:Ga et de cobaltites spinelles (CoxFe3-xO4 ; 1≤x≤3) sur véhicules de test pour la détection de dioxyde d'azote sub-ppm et d'éthanol.

Vignesh Gunasekaran

▶ **To cite this version:**

Vignesh Gunasekaran. Intégration et caractérisation de couches sensibles de ZnO:Ga et de cobaltites spinelles (CoxFe3-xO4 ; 1≤x≤3) sur véhicules de test pour la détection de dioxyde d'azote sub-ppm et d'éthanol.. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2021. Français. NNT : . tel-03592964v1

HAL Id: tel-03592964

https://laas.hal.science/tel-03592964v1

Submitted on 14 Sep 2021 (v1), last revised 1 Mar 2022 (v2)

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

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

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par

Vignesh GUNASEKARAN

Le 4 mars 2021

Intégration et caractérisation de couches sensibles de ZnO:Ga et de cobaltites spinelles ($Co_xFe_{3-x}O_4$; $1 \leq x \leq 3$) sur véhicules de test pour la détection de dioxyde d'azote sub-ppm et d'éthanol.

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Sciences et Génie des Matériaux**

Unité de recherche :

CIRIMAT - Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux

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

Thèse dirigée par

Lionel PRESMANES et **Philippe MENINI**

Jury

M. Jean Paul VIRICELLE, Rapporteur
Mme Hélène DEBEDA, Rapporteure
M. Khalifa AGUIR, Examinateur
Mme Marie-Paule BESLAND, Examinatrice
Mme Carole ROSSI, Examinatrice
M. Lionel PRESMANES, Directeur de thèse
M. Philippe MENINI, Directeur de thèse

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du CIRIMAT de l'université Paul Sabatier Toulouse III et en parallèle au LAAS-CNRS à Toulouse dans le cadre du projet européen NanoSen AQM et co-financé par l'Université Fédéral Toulouse Midi-Pyrénées (UFTMiP) et la région Occitanie. Je tiens à remercier Christophe LAURENT directeur du CIRIMAT et Liviu NICU, directeur du LAAS-CNRS de m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires au cours de ces trois années.

Je remercie les deux rapporteurs de mon jury de thèse ; Jean-Paul VIRICELLE, directeur de recherche à l'Ecole des Mines de St-Etienne et Hélène DEBEDA, maître de conférences à l'Université de Bordeaux, pour leurs commentaires et leurs remarques pertinentes tant sur le manuscrit que sur l'oral.

Je remercie aussi Carole ROSSI, directrice de recherche au LAAS-CNRS pour avoir présidé mon jury de thèse. Je remercie également Khalifa AGUIR professeur à l'Université Aix-Marseille, Marie-Paule BESLAND directrice de recherche à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes d'avoir examiné mon travail et apporté des commentaires intéressants sur le sujet dans le manuscrit et à l'oral.

Mes plus sincères remerciements vont à mes encadrants Lionel PRESMANES chargé de recherche au CIRIMAT et à Philippe MENINI professeur à l'Université et directeur de recherche au LAAS, pour m'avoir accordé ce sujet mais aussi pour leurs encadrements, leurs bons conseils, leurs disponibilités et le partage de leurs connaissances durant ces trois années.

Un grand merci à Yohan THIMONT et Antoine BARNABE du CIRIMAT pour leurs interventions très pertinentes dans les différents points de la thèse, de même pour Thierry CAMPS du côté du LAAS, un grand merci à lui pour son intervention sur les plateformes et plus particulièrement lors de ma préparation pour l'oral. Je n'oublie pas Laura P-M pour sa précieuse collaboration durant ma fin de thèse.

Merci à tout le personnel du CIRIMAT mais plus particulièrement à Marie-Claire, Benji, Isabelle, Yann, Geoffroy et Aimée pour leurs aides précieuses dans les manips et leurs disponibilités. Un Merci spécial pour Philippe THAILLADES pour sa vidéo promotionnelle qui

m'a rendu célèbre. Mes remerciements vont aussi aux talentueux membres des équipes TEAM et I2C du LAAS qui ont toujours veillé sur le bon déroulement de mes process en salle blanche mais aussi à l'extérieure.

Un grand merci va tout particulièrement à mon cercle proche, Edouard (mon super-héros préféré… après Batman), Clémence, Julien, Andréas, (Je n'oublierai jamais nos soirs au Canaille Club…), my sweet friend and office mate Anagha who brought the Indian touch in my daily life, mon pote Aymen, Mareva (a.k.a la tueuse de canard), Valentin (une pensée à nos pause-déjs post-covid) and of course, Aarushee, Abhishek, Suresh and all my indian gang in LAAS.

Je remercie également la jeune pousse, les doctorants de la génération 2020/2021, Sabah, Camille, Benjamin et Elodie qui ont apporté la joie et la bonne humeur durant les derniers mois de thèse.

Les derniers remerciements vont à mes parents, mon frère et plus particulièrement ma sœur, je ne les remercierai jamais assez pour leurs soutiens et tout leur amour.

MERCI à tous et à toutes

« செயல் நன்று, சிந்தித்து செயலாற்றுவதே நன்று. உனது மனதை உயர்ந்த லட்சியங்களாலும், சிந்தனைகளாலும் நிரப்பு. அவற்றை ஒவ்வொரு நாளின் பகலிலும் இரவிலும் உன் முன் நிறுத்து; அதிலிருந்து நல் செயல்கள் விளையும் ».

- சுவாமி விவேகானந்தர்

Sommaire

Introduction générale **1**

Chapitre 1 : Introduction bibliographique **5**

A. GENERALITES SUR LES CAPTEURS A BAS COUT **7**

1. CONTEXTE 7
2. PRINCIPAUX TYPES DE CAPTEURS DE GAZ DITS « LOW-COST » 8

B. LES CAPTEURS RESISTIFS A OXYDES SEMI-CONDUCTEURS **11**

1. STRUCTURE ET DESCRIPTION 11
2. CARACTERISTIQUES DES CAPTEURS DE GAZ 12
3. LES OXYDES METALLIQUES SEMI-CONDUCTEURS 16
4. MICRO ET NANOSTRUCTURES ET ELABORATION 23
5. DISPOSITIFS 26

C. MATERIAUX ETUDIES **28**

1. L'OXYDE DE ZINC DOPE AU GALLIUM (ZNO:GA) 28
2. MECANISME DE DETECTION 31
3. COBALTITES DE FER A STRUCTURE SPINELLE 32

Chapitre 2 : Techniques expérimentales **35**

A. TECHNIQUES D'ELABORATION DES COUCHES ET DISPOSITIFS DE TEST **37**

1. ELABORATION DES COUCHES MINCES SENSIBLES PAR PULVERISATION CATHODIQUE 37
   - *1.1 Principe physique* *37*
2. VEHICULES DE TEST ET MICRO-PLATEFORMES 43
   - *2.1 Véhicules de test* *43*
   - *2.2 Les micro-plateformes* *45*

B. TECHNIQUES DE CARACTERISATION **49**

1. CARACTERISATION STRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X 49
2. CARACTERISATION ELEMENTAIRE PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE 50
3. CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE 51
4. CARACTERISATIONS ELECTRIQUES 53

C. MESURES DES PERFORMANCES CAPTEURS **54**

1. MESURES DE LA REPONSE DU MATERIAU 54
2. MESURE DE LA REPONSE DES CAPTEURS 55

Chapitre 3 : Etudes et caractérisations des couches minces de ZnO:Ga 57

A. CONDITIONS DE PREPARATION DES FILMS MINCES 59

B. CARACTERISATIONS CHIMIQUES 61

1. DOSAGE PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE 61
2. SPECTROSCOPIE DE DECHARGE LUMINESCENTE 62

***C.* CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET MICROSTRUCTURALES 64**

1. STRUCTURE 64
2. MORPHOLOGIE 72

D. CARACTERISATIONS ELECTRIQUES 81

1. PROPRIETES ELECTRIQUES 81
2. PROPRIETES THERMOELECTRIQUES 84
3. MESURES DES REPONSES DES COMPORTEMENTS ELECTRIQUES SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE .. 87

E. CONCLUSION 90

Chapitre 4 : Intégration et mesure des performances capteurs 93

A. INTEGRATION DU ZNO:GA SUR PLATEFORME DE CARACTERISATION 95

1. FABRICATION DES ECHANTILLONS 95
2. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE DES FILMS 97

B. MESURE DES PERFORMANCES ET OPTIMISATION 98

1. MONTAGE EXPERIMENTAL 98
2. DETERMINATION DES PARAMETRES OPTIMUM 99

C. INTEGRATION DU MATERIAU SENSIBLE SUR MICRO-PLATEFORME CHAUFFANTE (CAPTEUR) 119

1. MASQUE POLYMERE 120
2. MASQUE METALLIQUE 128

D. CONCLUSION 133

Chapitre 5 : Evaluation exploratoire des cobaltites $Co_xFe_{3-x}O_4$ pour la détection de l'éthanol 135

A. INTRODUCTION 137

B. SYNTHESE DES DISPOSITIFS DE TEST 138

1. SYNTHESE DES MATERIAUX 138
2. FABRICATION DES ECHANTILLONS POUR LA REALISATION DES TESTS SOUS GAZ 140

C. CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET MICROSTRUCTURALES 142

1. CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE 142
2. CARACTERISATIONS CHIMIQUES ET STRUCTURALES 143

D. MESURES SOUS GAZ 146

1. ESSAIS DE DETECTION ET PROTOCOLE 146

E. CONCLUSION 154

Conclusion générale 155

Références 161

Introduction générale

Aujourd'hui, nous savons que la mauvaise qualité de l'air a pour conséquence plus de sept millions de décès chaque année dans le monde ; elle est considérée comme étant la deuxième cause de décès par après le tabagisme dans les pays industrialisés. D'autre part, 96 % des habitants des grandes villes sont exposés à des niveaux de polluants supérieurs aux limites recommandées selon l'Organisation Mondiale de la Santé. Ces polluants de l'air que nous respirons sont bien identifiés et la plupart sont règlementés en termes de limite autorisée d'exposition aussi bien à court terme qu'à long termes. Dans le cas de l'air extérieur, les principaux polluants de l'atmosphère sont le dioxyde d'azote, l'ozone, le dioxyde de soufre, l'ammoniaque, le monoxyde de carbone, ainsi qu'un certain nombre d'hydrocarbures et de composés organiques volatils (COVs). Ces polluants qui sont issus de processus naturels ou de l'activité humaine sont dangereux pour la santé y compris à l'échelle de traces (sub-ppm).

Les pouvoirs publics sont de plus en plus conscients des coûts sanitaires et des effets sur l'économie de cette pollution atmosphérique toujours croissante. De très nombreuses recherches pluridisciplinaires ont ainsi été entreprises avec comme objectifs d'une part la minimisation de la quantité produite de polluants, et d'autre part le contrôle plus performant de la qualité de l'air à grande échelle. Cette avancée est notamment réalisée, grâce à l'impulsion de l'Union Européenne qui a publié en 2008 la Directive 2008/50/CE qui exige que toute personne doit être protégée de façon efficace contre les risques liés à la pollution de l'air. L'un des axes de cette directive consiste à mesurer la quantité de polluants dans l'air de manière à disposer en temps réel de données précises sur la qualité de l'air avec une grande résolution spatiale. C'est dans ce contexte que le Cirimat et le LAAS ont pu rejoindre un consortium international dans le cadre du projet NanoSen-AQM financé par le programme européen Interreg-Sudoe (bourse n°SOE2/P1/E0569). Cette thèse a ainsi bénéficié directement du financement et du contexte de ce projet. L'allocation doctorale a par ailleurs été financée par l'Université Fédérale Toulouse – Midi-Pyrénées et la Région Occitanie qui ont identifié à une échelle plus locale la qualité de l'air comme enjeu majeur de santé publique.

Concernant les capteurs de gaz pour le contrôle de la qualité de l'air, les avancées technologiques en micro-fabrication ont eu pour conséquence la miniaturisation des composants, la simplification des processus de fabrication mais aussi, la baisse des coûts de production. Grâce à ces avancées, il existe aujourd'hui un certain nombre de familles de capteurs de gaz miniaturisés et déployables en grand nombre à moindre coût. Parmi les technologies existantes, les capteurs résistifs à base de matériaux sensibles semi-conducteurs sont en parfaite adéquation avec les objectifs de production de masse tout en présentant de bonnes performances de détection. Même si une grande

variété de matériaux semiconducteurs a déjà été explorée dans la littérature pour la détection de nombreux polluants, la recherche et développement de nouveaux matériaux qui seront mis en œuvre dans les futurs capteurs de gaz est encore l'objectif principal d'un grand nombre de recherches (plus de 20 000 publications par an).

Au CIRIMAT, l'équipe « Oxyde à Valence Mixte » a une expertise importante sur les études de matériaux déposés par pulvérisation cathodique qui est une technique compatible avec les procédés de microfabrication qui assure un parfait contrôle du dépôt en dimension, en morphologie et en stœchiométrie. Compte tenu du cahier des charges du projet NanoSen-AQM nous avons dédié une grande partie de notre thèse à l'étude d'un oxyde métallique semiconducteur de type n apte à détecter NO_2 à des teneurs sub-ppm. Nous avons choisi plus particulièrement l'oxyde de zinc qui affiche de bonnes performances pour la détection du NO_2 mais qui demeure peu étudié avec un dopage au gallium pour ce gaz cible. Cette thèse, en co-direction avec l'équipe « Microsystèmes d'Analyse » au LAAS-CNRS, est également focalisée sur l'intégration du ZnO:Ga sur des véhicules de test en silicium et sur des micro-plateformes capteurs. Elle aborde ainsi différents aspects pluridisciplinaires depuis l'étude matériaux jusqu'au dispositif caractérisable sous atmosphère contrôlée. Au cours de notre travail nous avons également évalué l'influence de la teneur en cobalt sur la réponse sous COV de couches sensibles à base d'oxydes mixtes de cobalt et de fer à structure spinelle. Ces oxydes semi-conducteurs de type p ont en effet des propriétés catalytiques potentielles pour l'oxydation des COVs et en particulier l'éthanol que nous avons choisi arbitrairement pour cette étude.

Ce rapport de thèse est ordonné en cinq chapitres. Dans le premier chapitre nous présenterons les capteurs de gaz à base de semiconducteurs ainsi que les mécanismes d'interaction semiconducteurs-gaz pour les matériaux de type n et de type p. Enfin nous exposerons les matériaux étudiés au cours de ce travail. Le second chapitre sera dédié à la présentation et à la description des techniques expérimentales utilisées dans ce travail, dans les deux laboratoires. Le troisième chapitre sera consacré à l'élaboration et aux caractérisations approfondies du ZnO dopé au gallium. Le quatrième chapitre étudiera l'intégration et de la caractérisation des couches minces de ZnO:Ga sur des véhicules de tests pour déterminer les paramètres optimum de détection du NO_2. Ce chapitre traitera également de l'intégration de ces couches sur des micro-plateformes pour une caractérisation finale des capteurs sous gaz. Finalement, le cinquième chapitre portera sur l'ensemble des caractérisations structurales et microstructurales des poudres de cobaltites de fer. Dans un second temps, les résultats préliminaires de détection de l'éthanol seront exposés.

Chapitre 1 : Introduction bibliographique

A. Généralités sur les capteurs à bas coût

1. Contexte

La mesure des polluants atmosphériques est un défi. La plupart des polluants gazeux, tels que le dioxyde d'azote (NO_2) ou l'ozone(O_3), se produisent à des niveaux de parties par milliard (part per billion ou ppb) dans l'air et sont mélangés avec des milliers d'autres composés. Les combustibles non brûlés, par exemple, contribuent à la formation de nombreux hydrocarbures différents dans le mélange atmosphérique urbain. A cela s'ajoutent des quantités importantes et changeantes de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone, à des températures comprises entre -30 °C et 50 °C. Il s'agit là d'une chimie analytique complexe et difficile à prédire [1]. Aujourd'hui, le réseau public de surveillance de la qualité de l'air extérieur repose sur des stations de mesure fixes, les gouvernements et les scientifiques utilisent les analyseurs de gaz des plus performants, mais qui sont aussi les plus onéreux tels que des mesures spectroscopiques ou encore en chimiluminescence. Cela entraine à ce jour l'existence d'un faible nombre de ces stations sur le territoire et donc une résolution spatiale de la qualité de l'air très limitée.

Les entreprises du secteur privé se sont lancées dans la production des capteurs de surveillance de la qualité de l'air bon marché, à des prix abordables dit « low-cost ». De tels dispositifs très miniaturisés pourraient être déployés en plus grand nombre jusque sur des véhicules ou directement sur les individus. Ces dispositifs pourraient donc combler le fossé entre les mesures de la qualité de l'air réalisées par les pouvoirs publics et les mesures effectuées par les individus afin de suivre leurs expositions personnelles [2].

Dans ce contexte, les capteurs miniaturisés « low-cost » à base de semi-conducteurs représentent une solution très intéressante. Ces derniers sont basés sur une découverte dans les années 1950, où Brattain et Bardeen montrent que l'adsorption d'un gaz à la surface du germanium pouvait entrainer des variations de sa résistance électrique de façon réversible et appréciable [3]. Ces travaux ont permis le développement des premiers capteurs de gaz industriels comme celui de Seiyama [4] en 1962 qui utilise des couches minces de ZnO pour la détection du CO_2 et des composés organiques volatils (COV) ou de Taguchi [5] en 1971 à base de SnO_2 pour la détection des gaz hydrocarbures explosifs.

Depuis plus de 50 ans, de nombreux travaux ont été menés en termes de recherche de matériaux et d'ingénierie pour accroitre les performances de ces capteurs. Pour la communauté

industrielle et scientifique l'amélioration de la sensibilité, de la sélectivité, de la stabilité, de la reproductibilité et des temps de réponses et de recouvrement restent un challenge majeur.

Ces types de capteurs peuvent révolutionner les dispositifs de contrôle de la qualité de l'air car ils offrent de nombreux avantages par rapport aux méthodes actuelles de mesures de référence. Parmi ces avantages nous pouvons citer leur facilité et leur faible coût de fabrication, une large variété de matériaux sensibles, et la possibilité d'en déployer un grand nombre permettant ainsi d'aboutir à une résolution spatiale importante. Mais ces dispositifs nécessitent d'être optimisés en termes de matériaux, de composés détectés et de milieu de fonctionnement, c'est pourquoi de nombreuses recherches sont en cours dans cet objectif.

Nous nous proposons, dans ce premier chapitre, de définir les différents types de capteurs de gaz dits « low-cost » utilisés aujourd'hui ainsi que présenter de manière synthétique leurs principes de fonctionnement. Nous nous intéresserons plus en détails aux capteurs résistifs à oxydes métalliques semi-conducteurs et notamment aux différents matériaux utilisés. Par la suite, nous montrerons les dispositifs servant de support aux matériaux sensibles dans les applications de détection de gaz. Enfin, nous présenterons les matériaux étudiés dans le cadre de nos travaux : dans un premier temps l'oxyde de zinc dopé au gallium et dans un second temps les cobaltites de fer (qui font l'objet d'une étude exploratoire).

2. Principaux types de capteurs de gaz dits « low-cost »

2.1 Le détecteur à photo-ionisation (Photo Ionisation Detector ou PID)

Aujourd'hui, le type de capteur le plus utilisé, en particulier pour les mesures des composés organiques volatils (COV), est le détecteur à photo-ionisation ou capteur PID. Les capteurs PID disposent d'une source UV d'une énergie connue qui excite les molécules du gaz cible, ce qui entraîne l'arrachement d'électrons dans ces molécules et donc la formation d'ions chargés positivement. Les molécules de gaz ionisées qui passent entre deux électrodes polarisées permettent alors le passage d'un courant mesurable (signal capteur) proportionnel à la concentration du gaz cible. Les ions se recombinent après avoir passé le détecteur pour reformer leurs molécules d'origine [6]. L'énergie de la lumière UV dépend des gaz qui sont généralement le xénon, le deutérium, le krypton ou l'argon [6].

Les capteurs à PID dépendent très peu de la température et de l'humidité relative. Ils ont un temps de réponse rapide (quelques secondes) et sont très sensibles. Leurs principales faiblesses sont leur consommation électrique, leur dérive de signal à court terme et surtout leur manque de

sélectivité. En effet, ils ne sont pas du tout sélectifs puisqu'ils mesurent toutes les molécules ayant un potentiel d'ionisation inférieur à l'énergie de la lampe [6].

2.2 Les capteurs électrochimiques [7]

La famille des capteurs électrochimiques fait partie des plus utilisés sur le marché. On peut séparer les capteurs de gaz électrochimiques en deux familles :

- **Les capteurs potentiométriques :** où la réaction chimique entre le matériau et le gaz cible se traduit par une différence de potentiel électrique.

- **Les capteurs ampérométriques :** où la réaction chimique entre le matériau et le gaz cible se caractérise par une variation de courant électrique. Ce sont les types de cellules électrochimiques les plus utilisés.

Les capteurs électrochimiques sont dotés de 3 électrodes : une électrode de détection, une électrode de référence et une contre-électrode toutes placées dans un électrolyte commun. Le gaz pénètre dans le capteur et réagit avec l'électrode de mesure où a lieu une réaction chimique. Ces réactions produisent un courant qui peut être mesuré grâce à un circuit électronique dédié. Ces capteurs, réagissent généralement à une large gamme de concentrations (de quelques ppb à quelques centaines de ppm). Ils fonctionnent à faible puissance car ils n'ont pas besoin d'énergie pour activer la réaction chimique, ils sont relativement rapides (de l'ordre de la seconde) et ont généralement une faible limite de détection.

Cependant, comme tous les capteurs, ils présentent des faiblesses qui affectent la qualité de leurs mesures : ils sont fortement influencés par les changements de température et d'humidité relative de l'air. En outre, ils ont une dérive importante du signal et une durée de vie limitée (3 ans environ).

2.3 Les capteurs à infrarouge non dispersifs (NDIR)

Dans les capteurs optiques, la technologie la plus répandu actuellement est l'infrarouge non dispersif (Non dispersive Infrared ou NDIR). Cette technologie repose sur la loi d'absorption de Beer-Lambert et a été mis au point par Luft en 1943 [8]. Son principe repose sur l'absorption d'une longueur d'onde par le gaz cible. Cette technologie est largement utilisée dans la détection du CO_2. Mais dans l'avancement actuel ces capteurs ne détectent qu'un seul gaz cible (avec une source mono-longueur d'onde) [9].

2.4 Les capteurs de gaz résistifs

Le dernier type de capteurs « low cost » est celui des capteurs résistifs. Le signal capteur est déduit d'une variation de résistance électrique d'un composé sensible au gaz. Le capteur est constitué de trois principales parties, chacune ayant une fonction spécifique [10]:

a) Le matériau sensible, qui en présence d'un gaz adsorbé va voir une partie de ses porteurs de charge piégés à sa surface du matériau, avec création d'une charge d'espace qui dans l'exemple d'un gaz oxydant réagissant sur un semiconducteur de type n agit comme une barrière pour la conductivité. Cette conductivité est mesurée en général par des électrodes interdigitées déposées au-dessus ou au-dessous du matériau sensible.
b) Une résistance chauffante (heater), afin de rendre le matériau sensible au gaz car les mécanismes de chimisorption nécessitent l'apport d'énergie thermique. Cela permet également de réduire les temps de réactions afin d'avoir un signal mesurable sur un temps de réponse acceptable.
c) Et enfin un substrat, qui est généralement utilisé comme isolant électrique et thermique pour séparer la partie chauffage de la partie détection.

Cette catégorie de capteurs est généralement peu coûteuse car totalement réalisable en technologie microélectronique (matériaux, substrats, électrodes, heaters). Ils sont également sensibles à une large gamme de concentration (du ppb à plusieurs centaines de ppm). Cependant, ils présentent plusieurs inconvénients. D'un point de vue électronique, ils consomment une énergie non négligeable en raison de la nécessité de chauffer le matériau sensible jusqu'à parfois de très hautes températures (500°C). Cependant ce défaut peut être minimisé par des dispositifs miniaturisés comme nous le verrons ultérieurement. Du point de vue de la réponse des capteurs résistifs, elle est variable en termes de temps de réponse (de quelques secondes à quelques heures) suivant certains paramètres physiques du matériau sensibles et de la température de fonctionnement. Enfin, leur principal inconvénient est une faible sélectivité intrinsèque. En fait, ils ont tendance à réagir à tout type de gaz et peuvent être fortement influencés par des facteurs extérieurs comme le flux d'air, la température et le taux d'humidité ambiant.

B. Les capteurs résistifs à oxydes semi-conducteurs

1. Structure et description

Les capteurs de gaz à oxydes semi-conducteurs présentent généralement 3 éléments comme illustré dans la Figure B-1 :

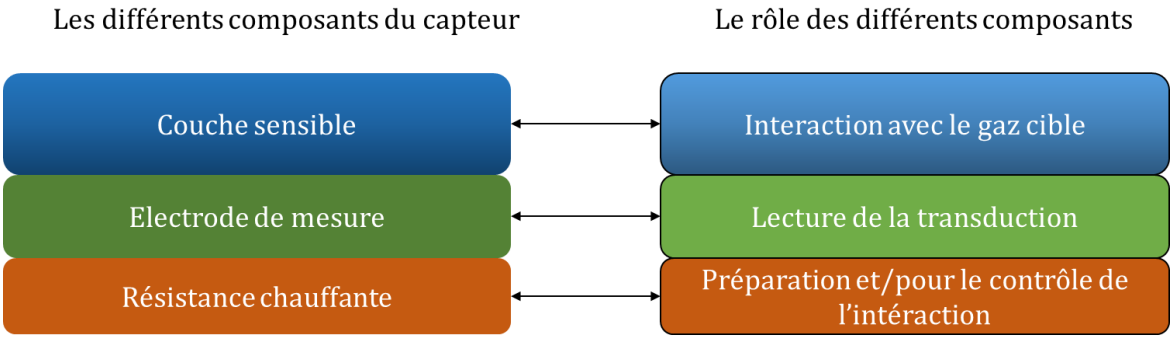

Figure B-1 : Schéma fonctionnel d'un capteur de gaz à semi-conducteur [10].

Les performances des capteurs de gaz à base de semi-conducteurs sont étroitement liées à la structure électronique du matériau et à sa surface exposée au gaz. Plus précisément, les interactions entre le gaz et le matériau sont des réactions d'oxydo-réduction qui engendrent des échanges d'électrons avec le matériau.

Il y a tout d'abord l'adsorption du gaz à la surface de la couche sensible. Une liaison chimique est alors créée par une réaction d'oxydo-réduction, des électrons sont échangés entre le matériau et la molécule de gaz, ce qui a pour effet de modifier la densité d'électrons dans la bande de conduction du matériau ce qui fait varier la résistivité de celui-ci. Cette chimisorption a lieu généralement sur des « sites d'adsorption » [11]. Ce sont des sites permettant aux molécules de gaz de se « fixer » thermodynamiquement. Ces sites peuvent être multiples suivant les matériaux mais sont principalement associés à des lacunes d'oxygène.

Nous pouvons distinguer deux phénomènes dans la détection de gaz par les oxydes métalliques : la physisorption (qui peut avoir lieu à température ambiante jusqu'à 150 °C) qui est un phénomène spontané et réversible sans échange d'électrons, et la chimisorption à plus haute température (qui n'est pas systématique) qui est en fait une réaction chimique entre le gaz et le

matériau sensible faisant intervenir des échanges d'électrons entre l'adsorbat et l'adsorbant (Figure B-2).

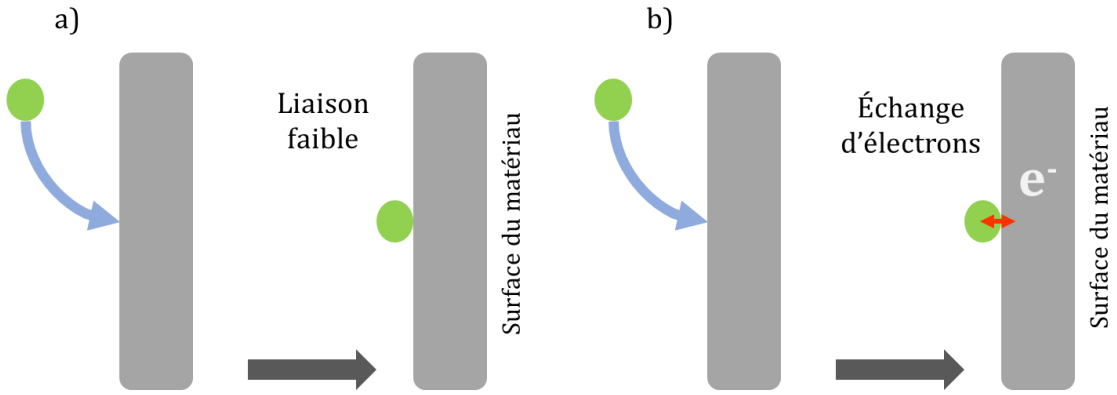

Figure B-2 : Principe de la physisorption (a) et de la chimisorption (b) d'une molécule sur une surface.

Il existe dans cette détection de gaz un phénomène important qui est la réaction inverse de l'adsorption : la désorption. Ce phénomène se déroule généralement à plus haute température que l'adsorption. En pratique, le matériau nécessite d'être chauffé à haute température (entre 200 et 500°C selon les matériaux et les gaz) pour être régénéré (désorption totale) [4].

2. Caractéristiques des capteurs de gaz

En général, la qualité et la performance d'un capteur de gaz (quel que soit le type) sont caractérisées par la sensibilité, la sélectivité, et la stabilité (plus connu comme les 3 « S ») mais d'autres caractéristiques sont également à prendre en considération comme le temps de réponse, le temps de recouvrement et la reproductibilité.

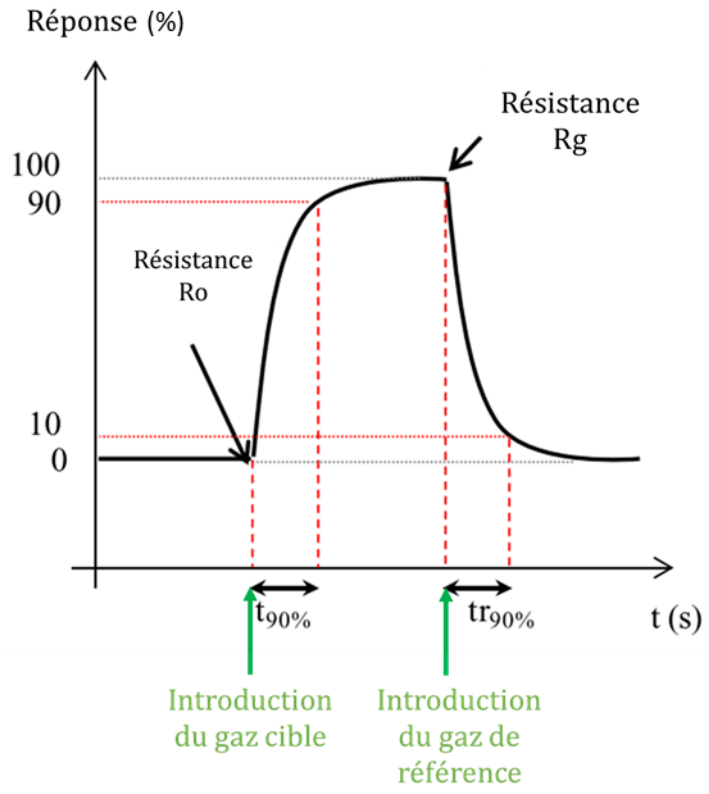

Figure B-3: Présentation schématique de la réponse, des temps de réponse et de recouvrement.

La Figure B-3 montre schématiquement une variation typique de la résistance lors d'une détection. Les points Ro et Rg permettrons de déterminer la réponse du capteur, les temps de réponse et les temps de recouvrement.

2.1 <u>Sensibilité :</u>

Un capteur est dit sensible lorsqu'une petite variation de concentration de gaz est traduite par une grande variation de résistance (ou du signal mesurable). La réponse est la variation du signal (résistance, impédance,…) au cours du temps selon les variations de concentrations de gaz. Pour les capteurs de gaz conductimétriques (ou résistifs), deux expressions sont couramment employées pour exprimer la réponse dite normalisée (équation B-1 et B-2), avec R_0 la valeur de la résistance sous l'atmosphère de référence et R_{gaz} la valeur de la résistance sous gaz cible.

Réponse normalisée relative : $R_{NR} = \frac{R_{gaz}}{R_0}$ (B-1)

Réponse normalisée différentielle : $R_{ND} = \left|\frac{R_{gaz}-R_0}{R_0}\right|$ (B-2)

En général, la réponse normalisée relative est employée pour des variations importante du signal et la réponse normalisée différentielle pour de faibles variations du signal.

La sensibilité d'un capteur à un gaz donné g (S_g) est l'amplitude du signal électrique ramené à la concentration :

$$S_g = \Delta Signal/\Delta[C]_g \quad \text{(B-3)}$$

Avec ΔSignal la variation de la propriété électrique mesurée et Δ[C]g la variation de la concentration du gaz g.

2.2 <u>Température de fonctionnement :</u>

La température de fonctionnement est propre à chaque capteur, elle dépend du matériau sensible et du gaz cible à détecter. La réponse maximale est mesurée à cette température après un certain temps de stabilisation. Les processus d'adsorption et de désorption étant fortement dépendants de la température [12], le temps de réponse et de recouvrement ne sont pas les mêmes à toutes les températures.

La température de fonctionnement est un point important qui aura un impact direct sur les performances du capteur. D'autre part une température de fonctionnement basse est un critère pour la performance énergétique du capteur (faible consommation). La Figure B-4 présente les changements chimiques intervenant dans le SnO_2, matériau le plus répandu dans les capteurs de gaz à oxyde métallique.

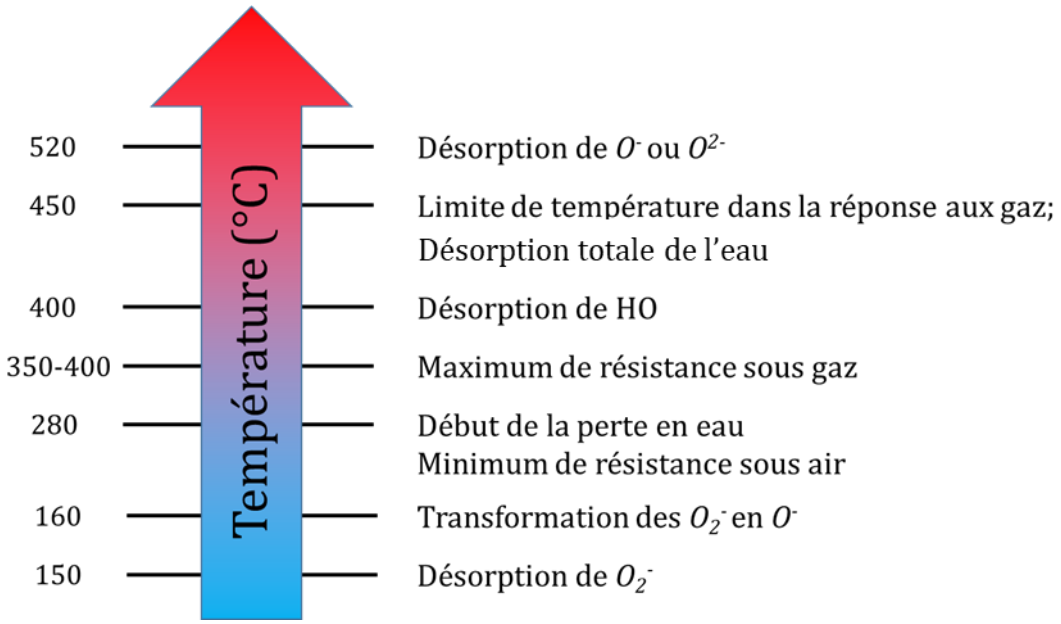

Figure B-4 : Température des réactions à la surface de SnO_2 [13].

2.3 <u>Sélectivité :</u>

La sélectivité est définie par la sensibilité relative entre un gaz cible et un ou plusieurs gaz interférents. Il s'agit donc du rapport des sensibilités. Un capteur est dit sélectif si sa sensibilité à un gaz est très peu affectée par la présence d'autres gaz dits interférents ou encore si le rapport entre la sensibilité du gaz cible et celle du gaz interférent est important (>10 à minima).

2.4 <u>Stabilité :</u>

Un capteur est dit stable quand, pour des conditions de mesures fixes, il fournit une valeur de ligne de base constante dans le temps. Dans le cas inverse, nous parlons de dérive de la ligne de base qui peut avoir plusieurs origines comme l'évolution physique/structurale dans le temps des matériaux du capteur (notamment du matériau sensible), ou encore une pollution irréversible de la couche sensible. Dans ce cas, nous pouvons observer aussi bien une dérive de la ligne de base comme celle de la réponse sous gaz ou encore de la sensibilité ce qui va limiter la durée de vie du capteur.

2.5 Temps de réponse et de recouvrement :

Le temps de réponse est le temps mis par le capteur pour réagir à un changement de concentration de gaz ou un changement d'ambiance gazeuse de manière plus générale. Le temps de recouvrement est le temps mis pour revenir à l'état initial (à la ligne de base). Ces temps sont généralement mesurés à 90% de la valeur finale de la réponse stabilisée dans le cas d'un changement de type « créneau » et doivent êtres les plus courts possibles. Ces temps dépendent des cinétiques de réaction d'adsorption et de désorption et donc directement de la température.

2.6 Répétabilité /Reproductibilité :

La répétabilité d'un capteur se traduit par la production de la même réponse dans les mêmes conditions de mesures. Le capteur est répétable s'il répond de la même façon à un même gaz, quel que soit le nombre de mesures au cours du temps.

Il existe également la notion de la reproductibilité technologique entre capteurs. Il s'agit de la capacité à fabriquer deux capteurs identiques d'un point de vue technologique et présentant les mêmes caractéristiques physiques mais aussi les mêmes performances de détection.

3. Les oxydes métalliques semi-conducteurs

Parmi tous les types de matériaux employés pour la détection des gaz, les oxydes métalliques sont les plus intéressants car ce sont les plus sensibles aux milieux gazeux. De plus, grâce aux techniques d'élaborations actuelles, il est aisément possible d'optimiser le matériau pour différentes applications.

Les oxydes métalliques sont pour la plupart des oxydes semi-conducteurs, et peuvent être de type n ou de type p [14]. Les matériaux de type n dans lesquels la conduction s'effectue majoritairement par les électrons présentent des propriétés favorables à la chimisorption et sont employés dans une large gamme d'application de détection de gaz. Pour ce qui concerne les oxydes métalliques semi-conducteurs de type p, la conduction s'effectue majoritairement par les trous.

Ces oxydes ont tendance à vieillir et perdre en sensibilité dans le temps, mais sont tout de même employés dans certaines applications comme pour la détection du monoxyde de carbone [15].

Le Tableau B-1 présente quelques types de matériaux utilisés (les matériaux de type n et p ont déjà été présentés, les jonctions p-n et les matériaux dopés seront présentés plus loin) pour la

détection de gaz mais seuls quelques-uns sont commercialisés. Le SnO_2 est le plus connu et le plus utilisé du fait de ses bonnes propriétés de détection (sensibilité, stabilité, plage de température, …). Il est sensible aux gaz oxydants tels que le NO_2 mais aussi aux gaz réducteurs comme le CO. Mais comme la plupart des oxydes métalliques, son principal point faible est sa faible sélectivité.

Composition	**Type**	**Gaz détecté**	**Réf.**
SnO_2	n	C_2H_4	[16]
ZnO	n	NOx	[17]
WO_3	n	H_2S	[18]
NiO	p	Formaldéhyde	[19]
PdO	p	H_2	[20]
Co_3O_4	p	Toluène, Acétone	[21]
SnO_2-Co_3O_4	Jonction p-n	Acétone	[22]
In/ZnO	Dopage au In	H_2S	[23]

Tableau B-1 : Quelques oxydes et mélanges d'oxydes utilisés dans les capteurs de gaz.

Le comportement de la conductivité des oxydes métalliques en présence de gaz est complexe. Il dépend à la fois du type de matériau (donc de la nature des porteurs, de leur concentration) mais aussi du type de gaz à détecter (gaz oxydant ou réducteur).

3.1 Propriétés électriques des oxydes métalliques

Pour les oxydes métalliques de type n ou de type p, la conductivité électrique est donnée par l'équation (B-4), avec μ_n et μ_p les mobilités respectives des électrons et des trous, q la charge (en valeur absolue) d'un électron et n et p la concentration de porteurs de charge dans le matériau.

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p) \qquad \text{(B-4)}$$

a. Semiconducteur de type n

Dans les semi-conducteurs de type n les porteurs de charges majoritaires sont les électrons. Cet excès de charge est obtenu dans des oxydes de type AO (avec A un atome métallique et O un atome d'oxygène) par création de lacunes anioniques ($AO_{1-x}\square_x$) ou par excès de cations ($A_{1+x}O$) ou par un dopage dans lequel le cation est substitué par un dopant à un degré d'oxydation supérieur ($A_{1-x}A'_xO$ avec A^{n+} et A'^{m+} et m>n).

Des oxydes semi-conducteurs de types n comme SnO_2 [24], ZnO [25], WO_3 [26], TiO_2 [27] … sont largement utilisés pour des applications capteurs de gaz. Exposés à un gaz oxydant (accepteur d'électrons), ce type d'oxyde perd des électrons de sa bande de conduction au fur et à mesure que les molécules de gaz oxydants sont chimisorbées à la surface. Au final, une augmentation de la résistivité du matériau et donc de sa résistance électrique est observée. A l'inverse, ce type de semiconducteur en présence d'un gaz réducteur présente une diminution de résistivité.

b. Semiconducteur de type p

Dans les semi-conducteurs de type p les porteurs de charges majoritaires sont les trous. Dans la bande de valence, la faible mobilité des trous est due aux orbitales 2p de l'oxygène (courbure de bande faible), il est généralement plus difficile de générer des niveaux accepteurs dans un oxyde de type AO par déficit en cations ($A_{1-x}\square_xO$) et/ou insertion d'oxygène (AO_{1+x}) et/ou substitution de cation par un dopant à un degré d'oxydation inférieur (A1-xA'xO avec A^{n+} et A^{m+} et m < n).

Des oxydes de type p tels que CuO [28], NiO [19], PdO [20]… sont cependant également étudiés pour des applications capteurs de gaz. Dans une atmosphère oxydante, la quantité de trous dans la bande de valence augmente pour ce type de matériau et sa résistivité diminue. A l'inverse, dans une atmosphère réductrice une augmentation de résistivité est observée.

c. Jonction p-n

Le principe de ces dispositifs électroniques est basé sur l'exploitation des phénomènes liés aux inhomogénéités dans la concentration en impuretés (donneur et accepteur) dans les matériaux semi-conducteurs, qui influencent directement les phénomènes de conduction. A l'équilibre, les niveaux de Fermi dans les deux oxydes sont alignés. Il en résulte une diffusion des porteurs à travers la jonction et qui se recombine pour former une zone de déplétion où il n'y a quasiment plus de porteurs libres. La Figure B-5 représente les niveaux d'énergie des semiconducteurs de type n, type p et des jonctions p-n.

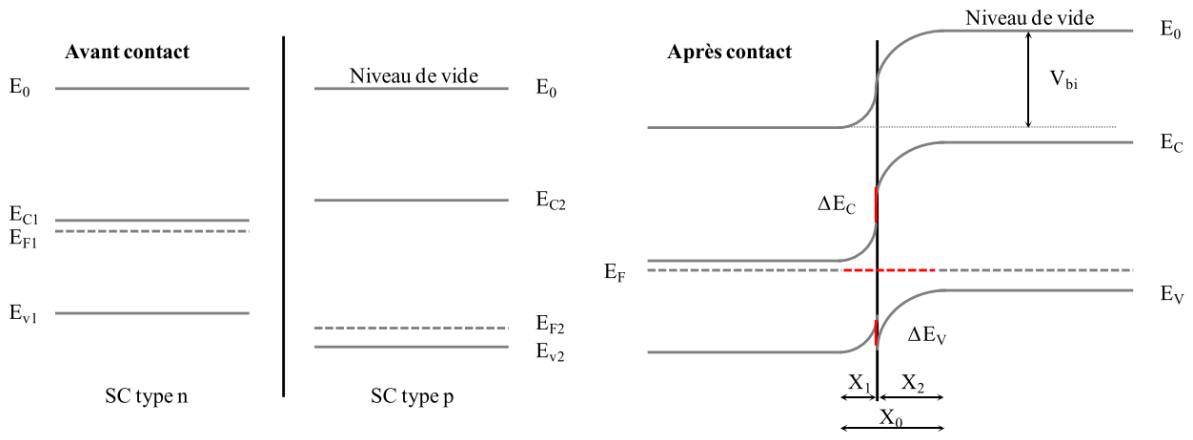

Figure B-5 : Représentation schématique d'une jonction p-n [29].

Lorsqu'une tension est appliquée sur ce type de jonction p-n, l'épaisseur de la zone de déplétion X_0 peut être modulée en fonction de cette dernière. La largeur de la zone de déplétion dépend initialement de la concentration de porteur et lorsqu'il y a chimisorption du gaz à la surface du matériau, la largeur de la zone de déplétion est modifiée.

De nombreuses utilisations des jonctions p-n sont reportées telles que p-CuO/n- ZnO [30], p-$SrCu_2O_2$/n-ZnO [31], p-Cr_2O_3/n-WO_3 [32], p-NiO/n-ZnO [33,34], pour la détection de CO, NO, H_2S ou encore de l'acétone.

d. Semiconducteurs dopés

Le dopage par d'autres oxydes métalliques permet une augmentation de la réponse et/ou de la sélectivité du capteur. Zhao et al. [35], par exemple, ont réussi à augmenter la sensibilité au NO_2 de l'oxyde WO_3, en utilisant des dopants comme Al et Ti. Il s'agit là d'un dopage par substitution, ces travaux n'ont pas décelé d'autre phase que le WO_3. Ruiz et al. [36] ont montré dans leurs travaux que le TiO_2 dopé avec le Nb a une sensibilité augmentée pour CO, tandis que pour l'éthanol la sensibilité est négligeable. Dans le premier cas la formation de nouveaux états électroniques dus au comportement type donneur de Nb entraîne l'augmentation de la sensibilité au CO tandis que les propriétés acidifiantes du niobium, favorisent la déshydratation de l'éthanol entrainant l'inhibition de la sensibilité à l'éthanol.

3.2 Propriétés électriques des oxydes métalliques en présence de gaz à détecter

Les mécanismes de conduction dans les semiconducteurs de type n et p sous un gaz oxydant peuvent être expliqués à l'aide de la figure ci-dessous [37].

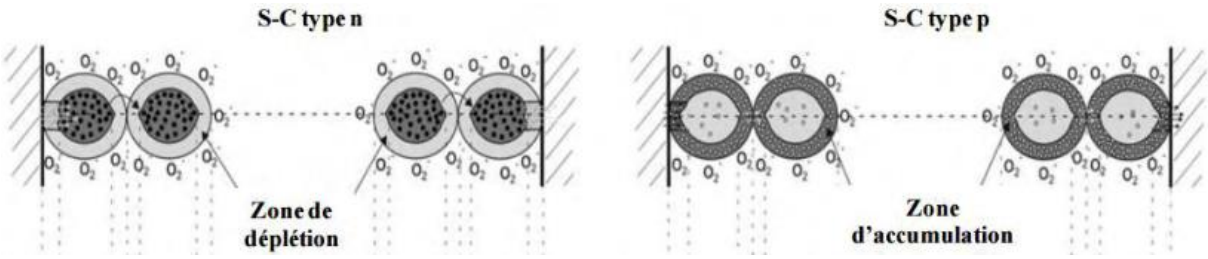

Figure B-6 : Représentation schématique des processus de conduction dans la couche de détection des semiconducteurs de type n et type p [37] .

La Figure B-6 montre la zone à la surface de deux grains mis bout à bout, de type n (à gauche) et de type p (à droite).

a- Semiconducteur de type n

Il est possible de distinguer, dans le cas d'un semiconducteur de type n (figure ci-dessus partie gauche) une zone en surface modifiée par l'interaction du gaz à détecter. Cette zone est appelée zone de déplétion (de Debye). Lors de la chimisorption du gaz oxydant, cette zone devient très résistive et est moins parcourue par les électrons. Le phénomène est crucial aux joints de grains pour lesquels la barrière de potentiel limite le passage des électrons d'un grain à l'autre. Cet effet est modulé en fonction de la taille de la zone de déplétion par rapport à la taille des grains.

En termes d'énergie, cela signifie que seuls les électrons ayant une énergie suffisante pour surmonter cette barrière de potentiel seront capables de participer au processus de conduction. D'autre part, à chaque zone de déplétion, qu'elle soit située au niveau des électrodes ou entre grains, est associée à une capacité « de transition » qui pourrait être mise en évidence en régime dynamique (spectroscopie d'impédance) [38].

Le principe de base semble simple au premier abord mais le mécanisme de détection est dans la réalité plus complexe. Pour expliquer ce changement de conductivité, on utilise en général un modèle basé sur l'adsorption des ions oxygène à la surface du semiconducteur de type n [39,40]. L'oxygène adsorbé (O^{2-}, O^{-}, O_2^{-}) piège des électrons de conduction de l'oxyde et une zone de charge d'espace est formée (et une barrière de potentiel à la jonction de deux grains). Dans le cas de SnO_2 par

exemple, ce phénomène engendre une diminution de la conductivité comme le montre l'équation (B-5) et la Figure B-7.

$$SnO_2(e^-) + {}^1/_2\, O_2 \leftrightarrow SnO_2\,(O^-)_{ad} \qquad \text{(B-5)}$$

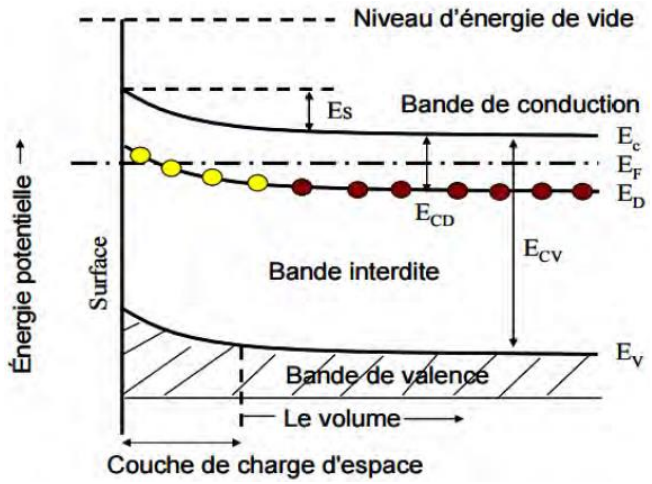

Figure B-7 : Diagramme d'énergie du SnO_2 avec l'oxygène adsorbé [39].

Quand le matériau est exposé à un gaz réducteur tel que CO (Equation (B-6) ci-dessous), la conductivité augmente car, les molécules de ce gaz réagissent avec l'oxygène adsorbé aux joints de grains entrainant une diminution de barrière de potentiel et une augmentation de conductivité électrique.

$$SnO_2\,(O^-)_{ad.} + CO \rightarrow SnO_2\,(e^-) + CO_2 \qquad \text{(B-6)}$$

Quand la couche mince est exposée à un gaz oxydant tel que NO_2 (Equation (B-7) ci-dessous), en raison de l'adsorption chimique des molécules de gaz à la surface et de la capture des électrons de bande de conduction [40], la conductivité électrique diminue car la barrière de potentiel augmente (Figure B-8). Le semiconducteur devient donc plus résistif.

$$SnO_2\,(e^-) + NO_2 \rightarrow SnO_2\,(NO_2^-)_{ad} \qquad \text{(B-7)}$$

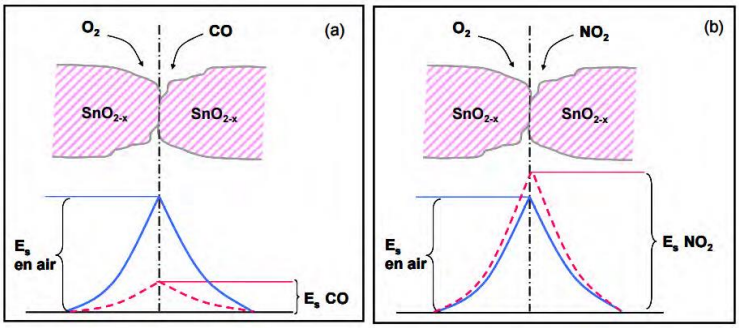

Figure B-8 : Modèle de barrière de potentiel aux joints de grains au contact d'un gaz réducteur (a) et d'un gaz oxydant (b) [40].

b- Semiconducteur de type p

Le principe de fonctionnement d'un semi-conducteur de type-p est analogue mais opposé comparé au type n: la formation d'une zone d'accumulation de trous détermine la hauteur de la barrière de potentiel. La conductivité de la zone de charge d'espace augmente.

Dans leurs travaux, A. Bejaoui et al. [41] ont modélisé un capteur à base de Cr_2O_3 qui est un semiconducteur de type p. Son circuit électrique équivalent peut-être représenté à l'aide d'un schéma de conduction simplifié représenté sur la Figure B-9 ci-dessous. Ce circuit illustre les faits suivants :

1) Le courant électrique est supposé traverser l'interface entre les électrodes et l'oxyde métallique, il est donc soumis à l'impédance des effets condensateurs associés à la capacité de transition des interfaces grain/électrode.

2) Dans l'espace inter-électrodes, il contourne la zone de résistivité élevée en traversant la zone d'accumulation dont l'impédance est purement résistive, la capacité inter-grains n'existe pas.

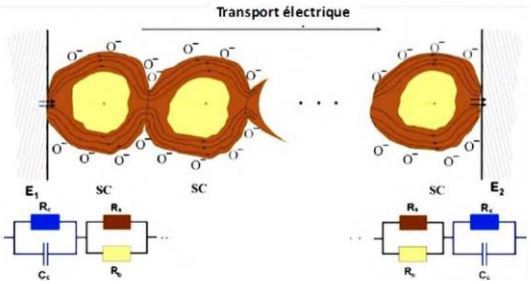

Figure B-9 : Représentation schématique de la couche sensible et les contacts entre les grains de Cr_2O_3 et l'électrode [41].

La partie inférieure de la figure ci-dessus correspond aux composants du circuit équivalent en courant alternatif. Les éléments (résistances et condensateurs électriques) parallèles, résultent des contributions complexes de tous les effets d'interface au niveau de contact oxyde/électrodes métalliques. Les résistances R_b et R_s représentent respectivement la résistance de volume et celle de surface.

Pour un capteur à semiconducteur de type n comme pour un capteur à semiconducteur de type p, la détection est gouvernée par les modulations des résistances de surface en plus des effets des joints de grains. La résistance de volume est toutefois nécessaire pour expliquer le comportement et les réactions chimiques des matériaux lors de la détection de gaz. Le contrôle de la microstructure est donc particulièrement important vis-à-vis des performances de détection gazeuse.

4. Micro et nanostructures et élaboration

4.1 Effet de la microstructure du matériau

Les matériaux utilisés dans les capteurs de gaz doivent être parfaitement caractérisés, au niveau de la microstructure, c'est-à-dire au niveau de la taille et de la nature des grains pour que le matériau soit bien accessible au gaz.

Les travaux menés par Xu et al. [42] en 1991 ont montré qu'un semiconducteur de type n présente de meilleures performances de détection lorsque la taille des grains diminue. En effet, comme vu précédemment, le matériau est considéré comme un enchainement de cristallites, connectés par des « cols » et des contacts aux joints de grains. Il est considéré que la résistance du matériau, dépend d'une relation entre le diamètre des grains (D) et la largeur de la charge d'espace (L).

Trois cas d'étude sont observés (Figure B-10) :

- Pour des tailles de grains importante ($D >> 2L$), le gaz cible influence peu la conduction électrique en volume des grains car la zone de déplétion qui est peu conductrice est situées à la surface des grains et les joints de grain assurent la conductivité de l'ensemble.

- Dans le cas où la taille des grains est proche de 2L ($D \sim 2L$), une partie importante de la surface des grains est occupée par la zone de déplétion et la conductivité de la

couche est déterminée par le transport des électrons à travers chaque interface (contrôle par les « cols »).

- Et dans le cas où les grains sont plus petits que la charge d'espace (D < 2L), la zone de déplétion occupe alors tout le volume des grains et la conductivité dépend uniquement des propriétés de conduction de la zone de déplétion

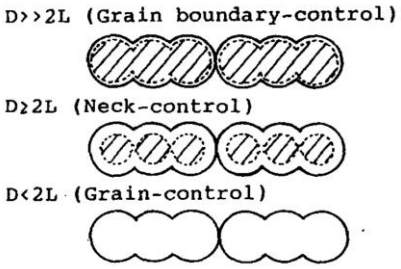

Figure B-10 : Représentation schématique de l'effet de la taille des cristallites sur la sensibilité [42].

De ce fait, la sensibilité sera plus élevée (voire même complète) lorsque la zone de déplétion est grande vis-à-vis de la taille des grains. La littérature montre généralement que l'utilisation de matériaux à taille de grain de l'ordre de quelques nanomètres (qui est de l'ordre de grandeur de la zone de déplétion dans les semiconducteurs dopés) est très favorable à l'obtention de sensibilités élevées pour tous les types de capteurs. Lu et al [43] ont montré cet effet sur leurs couches de SnO_2 en montrant que la réponse de couches minces vis à vis de 500 ppm de CO devient importante lorsque le diamètre des grains est entre 8-10 nm (Figure B-11).

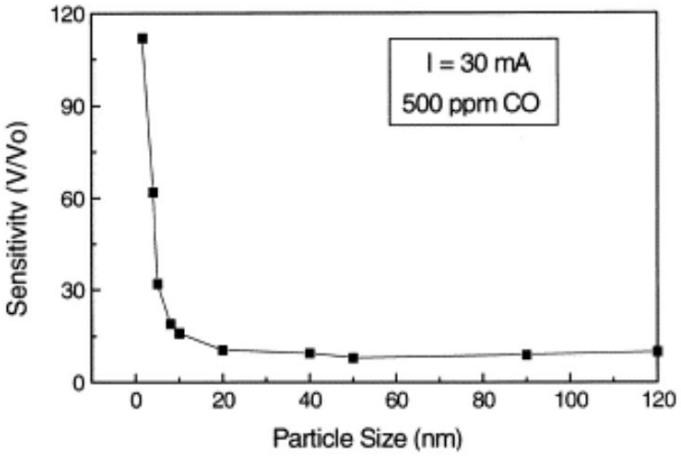

Figure B-11 : Evolution de la sensibilité CO en fonction de la taille des grains [43].

4.2 Accessibilité

La zone la plus importante du matériau est la surface avec laquelle le gaz réagit donc ce sont toutes les zones accessibles par les molécules de gaz. Quand la vitesse de réaction est trop grande comparée à la vitesse de diffusion du gaz, les molécules cibles ne peuvent pas accéder aux grains internes, il en résulte une diminution de la réponse du capteur (car la saturation n'est pas atteinte, le régime reste transitoire). La sensibilité peut être donc améliorée par le contrôle de la microstructure des matériaux nanométriques, en favorisant la pénétration du gaz à détecter dans les zones les plus internes [43,44].

Hübner et al. [37] ont modélisé (Figure B-12) les phénomènes lors de l'interaction entre un semi-conducteur de type n (un solide polycristallin) et le monoxyde de carbone, un gaz réducteur. L'équivalent électrique du système peut être considéré comme des résistances électriques (pour le comportement intrinsèque des grains) et condensateurs représentant les barrières de potentiel (pour le comportement de la jonction métal semiconducteur (barrière de Schottky) et les joints de grains).

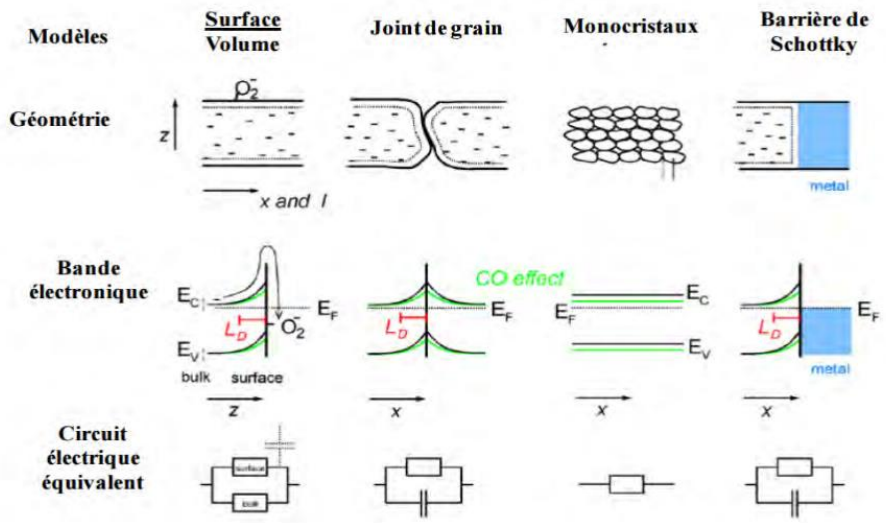

Figure B-12 : Modélisation des phénomènes mis en jeu dans un cristal de type n sous oxygène et sous CO [37].

On peut obtenir deux types de matériaux complètement différents selon leurs caractéristiques microstructurales :

- Matériau dense et épais : les échanges ne se font qu'en surface, le gaz ne peut pas pénétrer dans le volume. La zone active de détection est déterminée par les limites géométriques de la microstructure. La sensibilité est, dans ce cas, faible.

- Matériau fin et poreux : le gaz peut pénétrer dans le matériau grâce à la présence des pores, d'autant plus rapidement que son épaisseur est faible. La surface de contact entre le gaz et la couche sensible est décuplée, donc plus de réaction. La sensibilité du matériau est donc améliorée. Le temps de réponse est également plus court.

4.3 La mise en forme

Parmi les techniques d'élaboration qui existent, le dépôt par pulvérisation cathodique radiofréquence permet d'obtenir des oxydes semiconducteurs nanostructurés aux compositions variées, mais aussi, dans certaines conditions de dépôts, des phases hors équilibre développant des propriétés structurales intéressantes. Les films minces élaborés par cette technique peuvent présenter, en outre, des microstructures poreuses en fonction des paramètres de dépôt utilisés. Le rapport surface/volume étant important, les films minces déposés par pulvérisation sont apparus rapidement très attractifs dans le domaine des capteurs de gaz, grâce aux nanostructures spécifiques des couches minces (croissances colonnaire…), mais aussi de par la capacité à être intégrés de manière compatible dans des composants miniaturisés.

5. Dispositifs

5.1 Les dispositifs de première génération

Les capteurs de gaz à semi-conducteurs de première génération ont été préparés sous forme de pastilles poreuses (SnO_2) par frittage de poudre. Par la suite, une pâte du matériau sensible a été appliquée sur un tube en céramique d'alumine puis frittée à une température élevée pour former une couche de détection. La température de fonctionnement était contrôlée par un serpentin métallique chauffant à l'intérieur du tube (Figure B-13A). Ce type de capteur est toujours disponible sur le marché. Dans les années 1990, les entreprises de capteurs de gaz ont commencé à produire des capteurs de gaz à grande échelle en sérigraphiant le film de détection sur un substrat plan d'alumine avec les motifs d'une électrode de détection et d'un élément chauffant (Figure B-13B). Cela a permis d'améliorer considérablement la productivité et la qualité de la fabrication des capteurs. Cette architecture de capteur est la plus connue (Figure B-13).

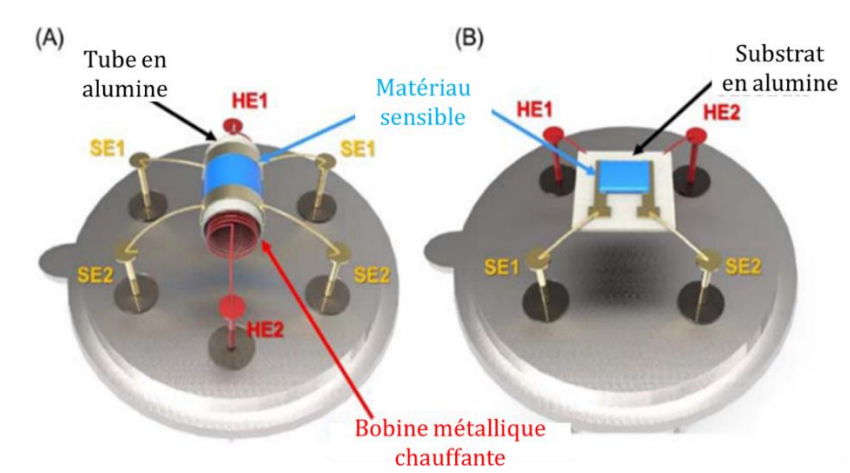

Figure B-13 : Structure typique de capteurs avec différentes géométries de substrats d'alumine [44].

L'utilisation de tubes ou de substrats en alumine comme support des matériaux pour les capteurs est justifiée pour plusieurs raisons. Tout d'abord, une conductivité thermique élevée pour une distribution uniforme de la température, et de faibles coefficients de dilatation pour empêcher les défaillances mécaniques dues aux chocs thermiques.

De plus, les matériaux doivent être peu onéreux et isolants électriquement. De ce point de vue, l'alumine est l'un des meilleurs matériaux de support disponibles. En outre, la grande stabilité thermique de l'alumine, due à sa température de fusion élevée (plus de 2000°C), est avantageuse lors du traitement thermique à des températures élevées des motifs chauffants métalliques imprimés et des matériaux sensibles.

5.2 Les capteurs miniatures sur silicium (technologie microsystème)

La technologie microélectronique et microsystème permet de réaliser l'intégration de la couche sensible, les électrodes de mesures et l'élément chauffant en une minuscule puce prête à être interconnectée à une électronique de commande. La diminution de la taille du capteur présente divers avantages pour les capteurs de gaz. Cela permet par exemple d'implanter plusieurs couches sensibles (différentes) et réaliser ainsi un réseau de détection [45]. La répercussion immédiate de la miniaturisation des surfaces sensibles, concerne la minimisation de la consommation énergétique pour chauffer le matériau sensible [46] tout en réduisant drastiquement les cinétiques de chauffage et de refroidissement [47]. Cette diminution des inerties thermiques à l'échelle de quelques dizaines de millisecondes permet une utilisation mieux contrôlée de ce capteur aussi bien en régime statique (à température constante) qu'en régime dynamique (à température variable voire pulsée). Bien

entendu, l'utilisation des techniques de la microélectronique a permis la fabrication de masse et donc la réduction significative des coûts [48]. Simon et al. [49] ont présenté la structure du capteur typique en Figure B-14 ci-dessous.

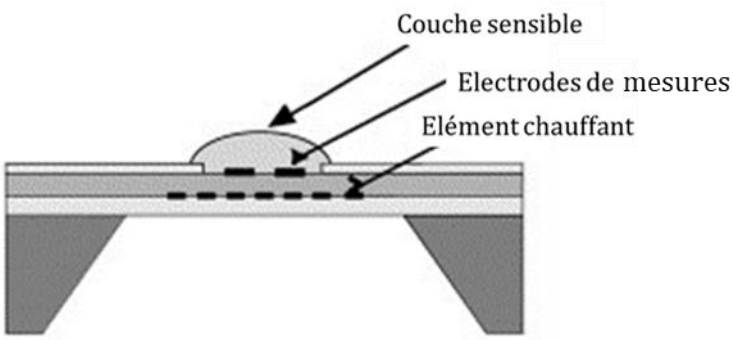

Figure B-14 : Schéma de la structure typique d'un capteur à membrane fermée [49].

5.3 Les capteurs sur supports flexibles

Les films plastiques sont également considérés comme des matériaux support. Les principaux avantages des capteurs sur films plastiques sont leur flexibilité (pliables et portables), leur légèreté, leur transparence et leur productivité en masse grâce aux procédés d'impression qui peuvent ouvrir de nouvelles applications tels que des dispositifs médicaux [50]. En général, comme les capteurs de gaz à semi-conducteurs d'oxydes fonctionnent à des températures élevées (150-400°C), le polyimide, avec sa stabilité thermique relativement élevée et sa température de transition vitreuse élevée, est un des polymères qui a été largement utilisé comme support pour capteur à 400°C [51–53]. Cependant, le fonctionnement de ce type de capteur est limité à une température de fonctionnement inférieure à 400 °C. [54] [55] [56].

C. Matériaux étudiés

1. L'oxyde de zinc dopé au gallium (ZnO:Ga)

Le ZnO est l'un des oxydes métalliques qui a été abondamment étudié en raison de ses nombreuses applications en optoélectronique [57], piézoélectricité [58], catalyse [59, 60] et capacité de détection des gaz [61–64] . En plus d'être un semi-conducteur de type n bien connu avec une large bande interdite supérieure à 3eV [61], le ZnO a l'avantage d'être non toxique, et d'être facile à

préparer ce qui le rend peu coûteux. Grâce à ces caractéristiques, le ZnO est considéré comme un matériau très intéressant pour la détection de gaz [65, 66] et fait l'objet d'études intensives pour les applications de capteurs de gaz depuis plusieurs années. En comparaison avec toutes les études de détection de gaz réalisées dans la littérature, les couches minces de ZnO dopées sont moins employées pour la détection de NO_2 qui nous intéresse particulièrement.

Le ZnO, à pression et à température ambiante se présente sous forme d'une poudre blanche, la zincite. Il cristallise en une structure hexagonale de groupe C6mc ($P6_3mc$) appartenant à la famille des structures cristallographiques de type Würtzite. Il existe cependant deux autres phases cubiques métastable. Les paramètres de mailles de la structure Wurtzite sont a =0,3296 nm et c =0,5207 nm et elle peut être décrite comme l'alternance successive de plans constitués de tétraèdres d'ions Zn^{2+} au sommet et d'un ion O^{2-} au centre enchevêtré avec des tétraèdres de O^{2-} aux sommets et d'un Zn^{2+} au centre. Les tétraèdres sont empilés le long de l'axe $\vec{c}$ (Figure C-1 ci-dessous). Les ions Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques et les sites octaédriques demeurent inoccupés.

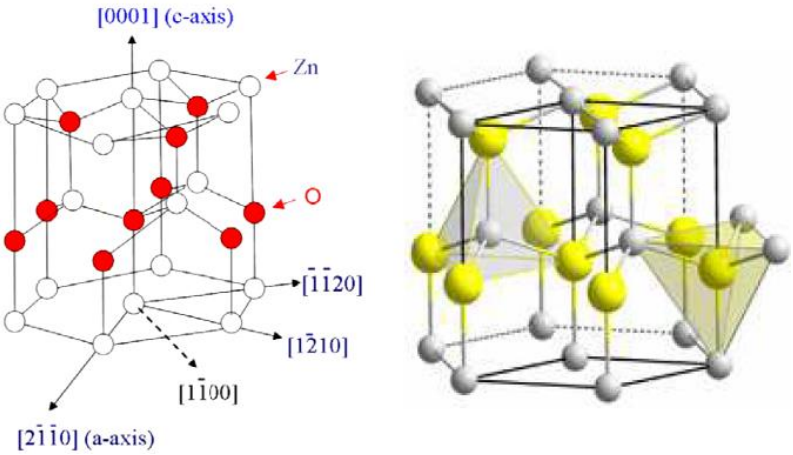

Figure C-1 : Maille hexagonale d'une structure Würtzite du ZnO [66].

Une polarité est naturellement créée de par l'alternance de plans d'ions de charges opposées, [(0001) -Zn positive et (000$\bar{1}$)-O négative]. Celles-ci sont entourées par des surfaces non polaires. Cette structure présente donc une polarisation le long de l'axe $\vec{c}$.

Le ZnO possède un gap (bande interdite) large de 3.37 eV, avec le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction qui se trouvent dans le même espace réciproque ce qui fait que le gap est direct (Figure C-2 : ci-dessous).

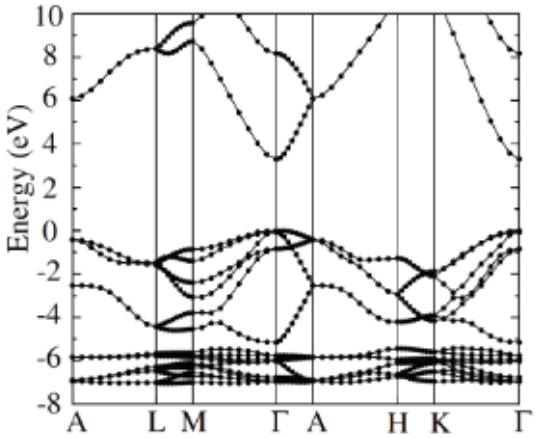

Figure C-2 : Structure de bande du ZnO Würtzite [67].

Les électrons sont les porteurs de charges majoritaires, le matériau possède un dopage intrinsèque de type n. Ce dopage est attribué aux lacunes d'oxygène (V_O^{**} et V_O^{*}) mais aussi au zinc interstitiel (Zn_i^{++}). Les niveaux correspondants à ces défauts sont localisés dans la bande interdite (Figure C-3 ci-dessous).

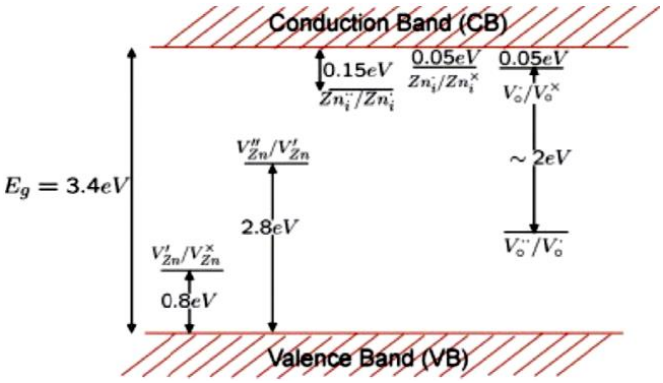

Figure C-3 : Diagramme d'énergie du ZnO Würtzite [68].

Le taux de défaut dans le matériau peut varier en fonction de la méthode d'élaboration, mais aussi, en fonction des traitements thermiques post élaboration.

Il est possible de faire varier ce taux de défauts en y incorporant des dopants extrinsèques. En effet, pour les applications de détection de gaz, il est nécessaire d'avoir une conductivité électrique adaptée à l'application visée. Le ZnO intrinsèque étant déjà non-stœchiométrique, la concentration de défauts demeure limitée et donc sa conductivité intrinsèque reste très faible. Il est alors possible

d'améliorer sa conductivité en créant plus de porteurs de charge en remplaçant les ions Zn^{2+} par d'autres ions avec des valences supérieures comme, In^{3+}, Al^{3+} ou Ga^{3+} [23,57,69,70] .

Dans l'oxyde de zinc dopé au gallium (ZnO:Ga), le substituant Ga^{3+} a une taille proche du Zn^{2+}, la déformation de la maille liée au dopage est donc très faible, faisant du gallium un bon dopant dans réseau de ZnO [71]. Toutefois, selon le diagramme de phase, le dopage au gallium peut engendrer la formation de structures spinelles ($ZnGa_2O_4$) dans les échantillons fortement dopés [71].

2. Mécanisme de détection

Il existe peu de travaux sur les propriétés de détection du NO_2 par le ZnO pur et encore moins sur le ZnO dopé au Ga et aucun d'entre eux n'a étudié le comportement de détection en température dynamique. L'oxyde de zinc possède un dopage intrinsèque dû aux lacunes d'oxygène et aux cations interstitiels ce qui lui confère une conductivité relativement faible. A partir de là, un dopage extrinsèque au Ga permet d'exalter cette non-stœchiométrie qui aura pour effet d'augmenter la conductivité, effet très intéressant pour les applications de capteur de gaz. Ce sont là les motivations principales pour le choix de ce matériau.

En outre, les couches minces de ZnO: Ga ne sont presque jamais étudiées pour leurs propriétés de détection du NO_2.

Pour la détection du NO_2, l'adsorption de l'oxygène de l'air ambiant joue un rôle important dans les propriétés de transport électrique. Cette adsorption capte les électrons de conduction du ZnO et réduit ainsi la conductivité électrique du ZnO [72]. Les espèces réactives de l'oxygène telles que O_2^-, O^{2-} et O^- sont d'abord adsorbées sur la surface du ZnO à différentes températures Des études montrent que la réponse des espèces d'oxygène chimisorbées dépend fortement de la température :

À basse température, c'est O_2^- qui est généralement chimisorbé. À des températures élevées, l'O^- et l'O^{2-} sont chimisorbés tandis que l'O_2^- disparaît [73]. Les réactions sont décrites dans les équations C-1 à C-3 [72] :

$$O_{2(gas)} \leftrightarrow O_{2(ads)} \qquad \text{(C-1)}$$

$$O_{2(ads)} + e^- \leftrightarrow O_2^- \qquad \text{(C-2)}$$

$$O_2^- + e^- \leftrightarrow 2O^- \qquad \text{(C-3)}$$

Lorsque le ZnO:Ga est exposé au NO_2, celui-ci a tendance à réagir avec les ions O^- adsorbés et à s'accumuler directement à la surface du matériau. Les réactions sont illustrées dans les équations C-4 et C-5 ci-dessous [74]:

$$NO_{2(gas)} + e^- \rightarrow NO^-_{2(ads)} \qquad \text{(C-4)}$$

$$NO^-_{2(ads)} + O^-_{(ads)} + 2e^- \rightarrow NO_{(gas)} + 2O^{2-}_{(ads)} \qquad \text{(C-5)}$$

3. Cobaltites de fer à structure spinelle

1. Présentation de la structure spinelle

Les oxydes de cobalt de formules globale AB_2O_4, présentent une structure spinelle [75] souvent de structure cubique appartenant au groupe d'espace F_{3dm} (Figure C-4 ci-dessous). Elle est structurée à partir de l'arrangement cubique d'atomes oxygène à l'intérieur duquel les cations se distribuent parmi les sites tétraédriques (Td ou 'site A') et octaédriques (Oh ou 'site B'). Une maille élémentaire de la structure spinelle comporte 32 anions O^{2-} et 24 cations métalliques répartis dans les 32 sites octaédriques et les 64 sites tétraédriques disponibles. Comme seule la moitié des sites octaédriques et un huitième des sites tétraédriques sont occupés, 16 cations sont hexacoordonnés et 8 cations sont tétracoordonnés. Chaque maille élémentaire de formule générale $A_8B_{16}O_{32}$ est constituée de 8 motifs unitaires AB_2O_4 où A et B représentent des cations métalliques de valences différentes et sont répartis dans les sites Td et Oh selon la figure ci-dessous. En conséquence, le paramètre de maille est important. Dans $MgAl_2O_4$ par exemple, a = 8.0898 Å [76].

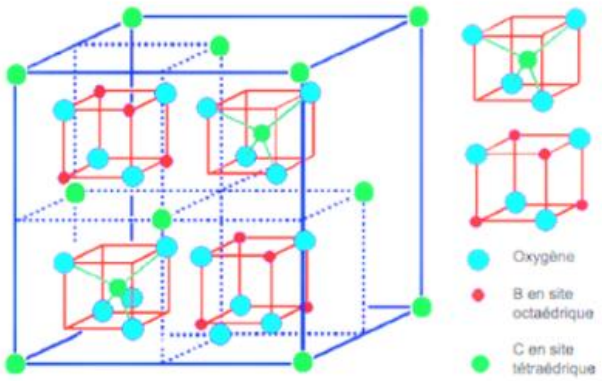

Figure C-4 : Représentation schématique éclatée d'une structure spinelle de type AB_2O_4 [75].

Dans cette structure, la position exacte des ions oxygène est précisée par la valeur du paramètre u. Ce paramètre représente la distance entre un anion O^{2-} et les points de symétrie m34 de la maille spinelle c'est-à-dire les cations situés en site tétraédrique (Td). Le paramètre *u* est exprimé par une fraction du paramètre de maille a de la structure spinelle cubique. Pour la structure idéale, u vaut 3a/8 soit 0,375a [75]. L'existence au sein du réseau cubique à faces centrées des ions O^{2-}, de sites tétraédriques et octaédriques permet d'envisager des distributions ioniques variables entre ces sites non équivalents. Ces arrangements cationiques peuvent être décrits par un terme appelé degré d'inversion λ. Ce dernier correspond, dans le cas d'un spinelle 2-3 ($A^{II} B_2^{III} O_4$), au pourcentage d'ions divalents A^{II} placés en sites octaédriques. La formule d'un tel oxyde s'écrit de la façon suivante (par convention d'écriture, les sites octaédriques sont représentés entre crochets):

$$A^{2+}_{1-2\lambda}\, B^{3+}_{2\lambda}\left[A^{2+}_{2\lambda} B^{3+}_{2-2\lambda}\right] O^{2-}_4 \qquad \text{(C-6)}$$

Où λ représente le taux d'inversion ou degré d'inversion (0≤ λ≤0,5).

Si λ=0: le spinelle est dit « normal » $A[B_2]O_4$ (ex : $Co^{2+}[Co^{3+}Co^{3+}]O_4$)
Si 0≤ λ≤0,5 : le spinelle est statistiquement désordonné
Si λ≤0,5: le spinelle est dit « inverse » $B[AB]O_4$ (exemple :$Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$)

2. Les Cobaltites de fer

Les cobaltites de fer notés $Co_xFe_{3-x}O_4$ avec 0 ≤ x ≤ 3 sont des oxydes de type spinelle intéressant à différents niveaux, certaines compositions sont utilisées pour des applications de capteur de gaz (voir tableau C-1). En effet, le cobalt est connu pour être un bon catalyseur aux réactions d'oxydo-réduction [77]. Bon nombre d'études ont montré la capacité de cette famille à détecter plusieurs gaz notamment les composés organiques volatils.

Composition	Morphologie	Gaz détecté	Référence
Fe_3O_4	Nanoparticules	CO	[78]
$CoFe_2O_4$	Nanoparticules	Ethanol	[79]
Co_3O_4	Nano-fibre, poudre, nano feuillets, micro-Cristal	Ethanol, NO-NO2, Acetone, Ammoniac	[80] [81] [82] [83]
Fe_2O_3/Co_3O_4	Nanoparticules	Ethanol	[84]
Co_3O_4/ZnO	Nanoparticules	Ethanol	[85]
$C_3O_4/AlOOH$	Nano feuillets	NOx	[86]

Tableau C-1 Composés les plus étudié dans la famille des cobaltites de fer pour la détection de gaz

Le Tableau C-1 montre les compositions les plus étudiées dans la famille des cobaltites de fer. La plupart des échantillons sont synthétisés sous forme de nanoparticules. Mais très peu d'études existent dans l'étude des proportions intermédiaires dans ce domaine spinelle biphasé (les différents degrés de richesse en fer et en cobalt) qui pourraient potentiellement avoir un impact sur les performances de détection.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

A. Techniques d'élaboration des couches et dispositifs de test

1. Elaboration des couches minces sensibles par pulvérisation cathodique

1.1 Principe physique

La pulvérisation cathodique est un processus d'éjection de certains atomes provenant des premières couches atomiques d'un matériau que l'on souhaite déposer (appelé cible), sous l'influence d'un bombardement de cette dernière par des particules lourdes (ions). Le mécanisme de pulvérisation est un processus purement mécanique de transfert de quantité de mouvement des particules incidentes aux atomes de la cible (Figure A-1).

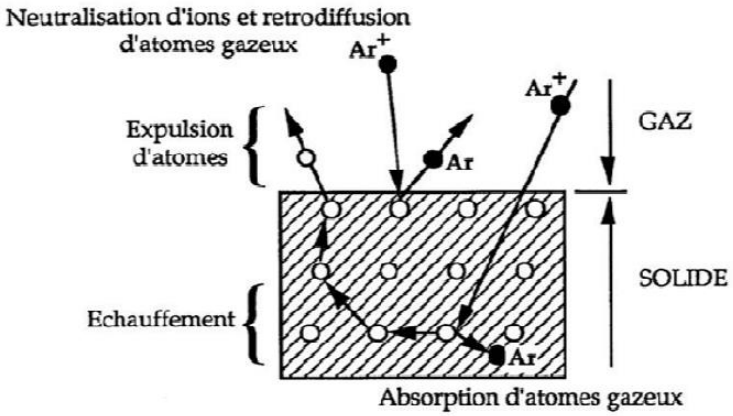

Figure A-1 : Mécanisme de pulvérisation du matériau [87].

Le principe de pulvérisation peut se décrire en trois étapes. Premièrement, le bombardement est obtenu en ionisant un gaz par une décharge électrique produite au voisinage du matériau cible qui est polarisé négativement et joue le rôle de cathode. Le gaz ionisé (généralement de l'argon), appelé plasma, apparaît sous forme d'un nuage luminescent et est composé d'atomes d'argon, d'ions Ar^+ et d'électrons. La cible est alors bombardée par des ions positifs Ar^+ extraits du plasma (Figure A-2).

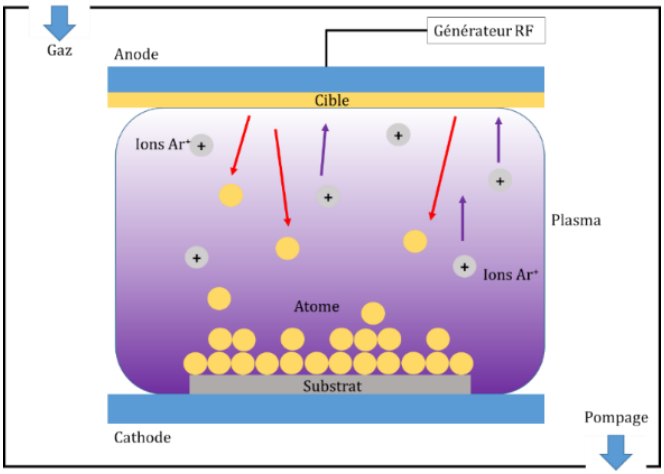

Figure A-2 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [87].

Une partie d'entre eux est réfléchie, mais la plupart transfèrent leur énergie au matériau à pulvériser. Cette énergie est suffisamment élevée pour rompre les liaisons chimiques du matériau cible lors de la collision. Enfin, des atomes (ou clusters d'atomes) sont éjectés, puis traversent le plasma avant de venir se condenser sur le substrat. Le bombardement de la cible par les ions Ar^+ produit également des électrons secondaires qui, lorsqu'ils traversent le plasma, ionisent les autres atomes d'Ar rencontrés, entretenant ainsi la décharge [87].

1.2 Pulvérisation cathodique radiofréquence

La pulvérisation cathodique en continu s'applique aux matériaux conducteurs. Les matériaux isolants ne peuvent être élaborés par ce procédé. En effet, l'accumulation des charges positives apportées par les ions à la surface de la cible ne peut être neutralisée et interdit toute pulvérisation. Les oxydes, qui sont généralement semi-conducteurs voire isolants sont donc souvent pulvérisés en mode radiofréquence (RF) ou en DC pulsé.

L'application d'une tension alternative (d'une fréquence radio fixée par convention à 13,56 MHz) permet la neutralisation des charges accumulées au cours de chaque cycle à la surface d'un matériau isolant. Alors qu'à cette fréquence les ions sont pratiquement insensibles au champ RF, les électrons oscillent dans ce champ. Ainsi, le nombre d'électrons arrivant sur la cible pendant une alternance positive est supérieur au nombre d'ions qui arrivent pendant une alternance négative. Il y a donc apparition d'une charge statique négative sur la cible créant un potentiel continu négatif appelé potentiel d'auto-polarisation. Ce champ continu permet d'accélérer les ions positifs formés dans le plasma qui acquièrent une énergie suffisante pour pulvériser le matériau cible. L'utilisation

de systèmes diodes RF conduit à de faibles vitesses de dépôt ainsi qu'à un bombardement intense de la couche en croissance, dû aux électrons secondaires très énergétiques émis depuis la cible.

1.3 Caractéristiques des couches

1.3.1 Croissance de la couche

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de plusieurs processus qui peuvent être décomposés de la façon suivante :

- La formation de clusters :

Les atomes incidents transfèrent de l'énergie cinétique au réseau du substrat et deviennent des adatomes (atomes adsorbés en surface du substrat) faiblement liés. Les adatomes diffusent sur la surface, jusqu'à ce qu'ils soient désorbés par évaporation, éjectés par rétro-pulvérisation, ou bien piégés sur d'autres espèces adsorbées créant ainsi des amas (clusters).

- La Nucléation :

Ces amas, (appelé aussi îlots ou noyaux) sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent dans les trois dimensions. Pour une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables, on dit alors que le seuil critique de nucléation a été franchi.

- La Saturation :

Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite de saturation. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées et perpendiculairement par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

- La Coalescence :

Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. Selon les conditions de dépôt, la

formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlots plus anciens peut être observée lors de cette étape. Les îlots continuent alors à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faible dimension entre eux. La structure de la couche passe du type discontinu à un type plus ou moins poreux selon les paramètres de dépôts mis en jeu.

La taille des grains des films minces obtenus par pulvérisation cathodique RF dépend donc de la température du substrat ainsi que de l'énergie cinétique des particules incidentes. L'augmentation de ces deux paramètres, pris séparément ou conjointement, aura tendance à accroître la mobilité de surface des adatomes et donc à favoriser la croissance des grains. Toutefois, il est à noter que pour des énergies cinétiques suffisamment élevées, la mobilité sera réduite à cause de la pénétration des espèces incidentes dans le substrat. L'augmentation du nombre de sites de nucléation, qui résulte de l'effet d'ancrage, mène alors à des grains de plus faible diamètre.

La spécificité de la pulvérisation cathodique réside dans le bombardement continu de la couche en croissance par un flux de particules très énergétiques (atomes et cations provenant de la cible, atomes d'argon rétro-diffusés, électrons secondaires…). Ainsi, le mode de croissance du dépôt dépend du flux de matière incident, de la probabilité d'adsorption des atomes, de la densité de sites de surface, et de la mobilité des adatomes. Ces paramètres dépendent à leur tour de l'énergie des atomes incidents, de l'angle d'incidence et de la température du substrat qui sont réglés par les conditions de dépôt telles que la distance cible-substrat, la pression du gaz de décharge et la puissance RF.

1.3.2 Effet des conditions de dépôt sur la stœchiométrie en oxygène des oxydes déposés

En pulvérisation cathodique, les paramètres de dépôt, tels que la pression du gaz de décharge et/ou la puissance RF, ont une influence sur la composition chimique des couches minces élaborées. Ces deux paramètres conditionnent en effet le nombre et l'énergie des différentes particules présentes au sein du plasma. Ainsi, quand la pression d'argon diminue, le nombre de collisions entre les atomes pulvérisés et les ions Ar^+ diminue. De cette manière, les différentes espèces du plasma (atomes pulvérisés, ions Ar^+, électrons secondaires, …) possèdent une énergie cinétique plus élevée. L'augmentation de la puissance RF engendre le même phénomène puisqu'elle implique l'augmentation de la tension d'auto-polarisation et par conséquent, celle de l'énergie cinétique des électrons et des ions argon. Le bombardement du substrat par ces particules très énergétiques entraîne alors la repulvérisation des atomes les plus légers du film en croissance. C'est ainsi que Ben

Amor et al. [88] lors des dépôts de ZnO à puissance RF constante, ont observé un appauvrissement en oxygène lorsque la pression totale dans l'enceinte diminuait.

La configuration magnétron permet de limiter le départ en oxygène de la couche en croissance. En effet, le confinement des électrons près de la cible a pour conséquence une diminution du bombardement de la couche déposée.

1.3.3 Elaboration des couches minces

Un appareil ALCATEL CIT de type SCM400 en configuration diode a été utilisé durant ces travaux (Figure A-3). Ce bâti de pulvérisation est équipé de :

- D'un générateur radiofréquence d'une puissance maximale de 600 W permettant la polarisation de la cathode et d'un générateur 300 W permettant la pulvérisation du substrat.
- D'un système de pompage (une pompe primaire à palettes et une pompe secondaire turbo moléculaire) permettant d'atteindre un vide résiduel de l'ordre de 10^{-5} Pa.
- D'un porte-cible refroidi pouvant recevoir deux cibles d'un diamètre maximal de 100 mm.
- De deux postes de travail équipés d'un système de refroidissement du substrat.

Figure A-3 : Bâti de dépôt Alcatel CIT.

Tous les dépôts ont été effectués à partir d'une cible céramique de ZnO dopé par 4 % atomique de Ga (le pourcentage représente le taux de dopage sur les sites métalliques), élaborée par synthèse en phase solide au CIRIMAT. Les substrats sont positionnés sur des postes refroidis, et à des distances cible-substrat de 7 cm. La pression dans l'enceinte au cours du dépôt est de 2 Pa, et la puissance RF utilisée de 30 W.

Les substrats employés sont en verre, en silice fondue (« fused silica » en anglais, ou également appelé silice amorphe) ou en silicium, en fonction des tests visés, et sont préalablement lavés dans de l'acétone puis dans de l'éthanol, puis rincés plusieurs fois à l'eau désionisée dans un bac à ultrasons et enfin séchés à l'azote.

L'épaisseur des films a été déterminée à l'aide d'un profilomètre DEKTAK 3030 ST (VEECO) dont le principe repose sur le déplacement d'un stylet à pointe diamant à la surface de l'échantillon. Pour ces mesures, une marche est obtenue par dissolution dans l'acétone d'un masque apposé au feutre sur un substrat de contrôle. Les couches minces étudiées ont généralement une épaisseur comprise entre 25 et 300 nm, l'incertitude de mesure étant de ± 10 %.

2. Véhicules de test et micro-plateformes

2.1 Véhicules de test

La réponse électrique des couches sensibles a été étudiée en observant leur variation de résistance sous atmosphère et température contrôlées.

Dans l'optique d'obtenir des grandeurs facilement mesurables (tension et résistance) et réaliser des essais reproductibles, une plateforme aux dimensions normalisées a été mis au point. Cette plateforme a pour but d'être universelle pour accueillir la couche sensible et faciliter l'application du courant électrique dans celle-ci pour mesurer sa résistance. Elle doit aussi se rapprocher le plus possible de la micro-plateforme finale d'un point de vue de l'état de surface et des densités de courant appliquées.

La plateforme de caractérisation idéale serait un substrat électriquement isolé sur lequel des électrodes interdigitées (EID) de mesure seraient déposées (Figure A-4).

Dans ce système le choix des dimensions inter-électrodes doit prendre en compte la résistivité des matériaux que celui-ci va accueillir. En effet, dépendant des matériaux semi-conducteurs, les résistances pouvant varier très fortement entre l'atmosphère de référence et l'atmosphère de mesure, le système d'acquisition doit pouvoir rester dans les bonnes gammes de mesure tout au long du test.

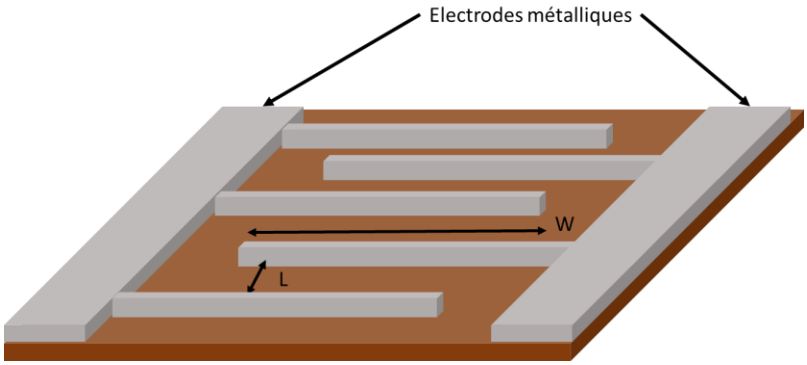

Figure A-4 : Schéma d'une paire d'électrodes interdigitées (EID).

Sur de tels dispositifs, seule la résistance du matériau se trouvant entre les deux électrodes est considérée et cette résistance peut être déterminée par les relations (A-1) ci-dessous :

$$R_{Total} = R_{MOX} + 2\,R_C = \frac{\rho_{MOX} * L}{W * E_{MOX}} + 2\,R_C = \frac{\rho_{MOX}}{E_{MOX}} * \frac{L}{W} + 2\,R_C \qquad \text{(A-1)}$$

Avec R_{MOX} et ρ_{MOX} la résistance et la résistivité de l'oxyde métallique, W la longueur de l'électrode en contact avec le matériau, L la distance entre les deux électrodes, E_{MOX} l'épaisseur de la couche et R_c les résistances de contact à l'interface électrode/oxyde métallique. On note le rapport L/W, « $N_{\square}$ » appelé « nombre de carré » ou facteur de forme. La résistance très faible des électrodes en comparaison avec celle des oxydes semi-conducteurs étudiés, est ici négligée.

Cette équation montre l'importance de la géométrie de la couche sensible et de la plateforme sur laquelle elle est déposée, pour la gamme de résistance mesurée. Elle permet également de déterminer et fixer plus aisément une densité de courant.

Une plateforme EID a été conçue avec un design permettant d'accueillir des éléments sensibles avec une grande variété de gamme de résistance (Figure A-5).

Sa fabrication est relativement simple. Sur un wafer de silicium, une couche de SiO_2 est déposée par oxydation thermique. Par la suite un masque de résine contenant les motifs des électrodes est ouvert, puis le métal (15 nm de Titane et 150 nm de Platine) est déposé par évaporation thermique. Le masque de résine est ensuite retiré (technique du « lift-off ») afin de ne laisser que les électrodes métalliques sur le SiO_2.

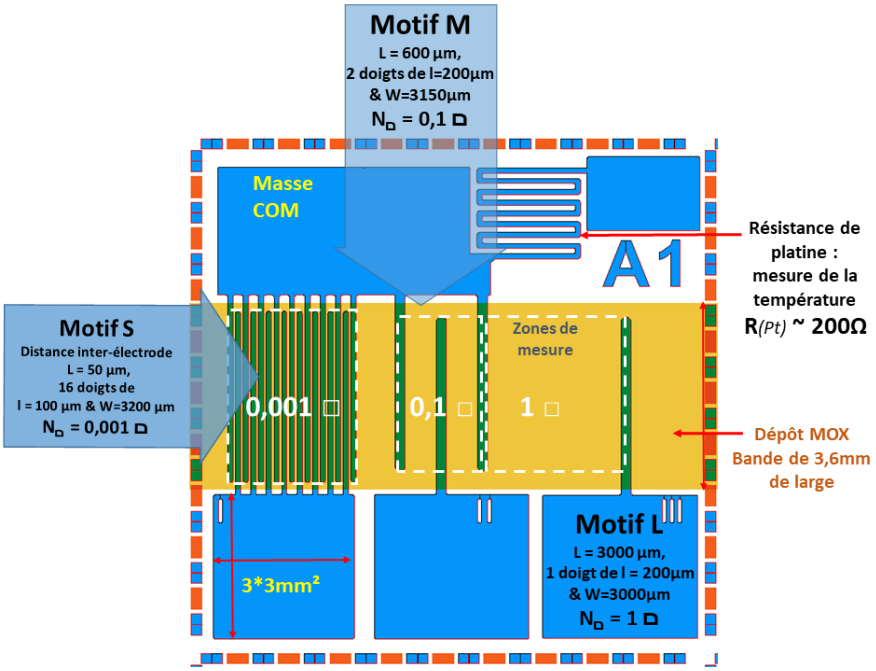

Figure A-5 : Plan des plateformes avec les EIDs

La plateforme permet la caractérisation électrique des couches minces sous une même configuration « standardisée ». Elle comporte 3 motifs de EID alignés dans une zone de dépôt (en jaune sur la figure).

- Le motif L est une zone de mesure avec un facteur de forme de 1□.
- Le motif M est une zone de mesure avec un facteur de forme de 0.1□.
- Le motif S est une zone de mesure avec un facteur de forme de 0.001□.

La plateforme comporte aussi un thermomètre à résistance de platine Pt_{200} pour contrôler la température réelle sur sa surface.

Cette plateforme sert donc de véhicule de test pour des essais préliminaires sur le matériau sensible étudié. Les motifs sondés sont choisis en fonction de la gamme de résistance du matériau. Il s'agit là d'un bon moyen d'étudier le comportement de la couche sensible sur un support simple, avant de l'intégrer sur des micro-plateformes pour des tests dans des conditions réelles.

2.2 Les micro-plateformes

Pour des tests proches des conditions réelles, le matériau sensible est déposé sur des micro-plateformes et monté sur des boitiers adaptables dans des circuits électroniques. Les plateformes ont déjà fait l'objet d'une optimisation au préalable au LAAS [89]. Cette plateforme est un ensemble de circuits électroniques réalisé sur un wafer de silicium dont les grandes étapes sont reprises ci-dessous :

❖ Le dépôt de la membrane

La membrane est constituée d'un bicouche SiO_2 et SiN_X déposée sur les deux faces du substrat comme présenté sur la Figure A-6. La couche de SiO_2 de 0,4 µm est déposée par oxydation thermique dans un four à 900°C, en faisant réagir des molécules d'oxygène et de vapeur d'eau à la surface du Si. Le principe de ce dépôt est très bien détaillé dans la thèse de Saadaoui [90]. Dans un deuxième temps, une couche de 0,6 µm de SiN_X est déposée par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) à 900°C. On injecte du SiH_4 et du NH_3 qui réagissent et qui synthétisent le matériau à déposer.

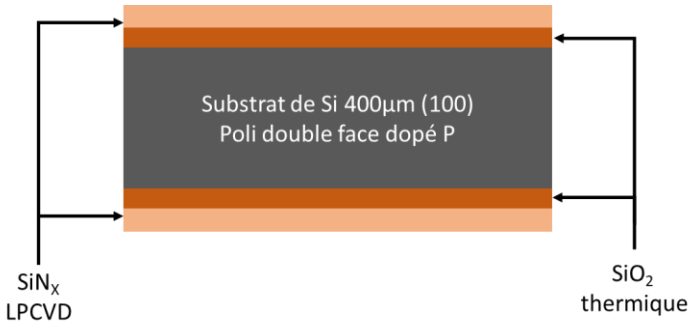

Figure A-6 : Dépôt de la membrane en SiO_2/SiN_x sur le silicium.

❖ Le dépôt de l'élément chauffant

Le dépôt de l'élément chauffant (heater) se fait par photolithographie et lift-off dont le principe est décrit à la Figure A-7 ci-dessous. Il consiste dans un premier temps à déposer et structurer par photolithographie une couche sacrificielle de résine photosensible (AZ 5214). Ensuite, le Ti/Pt d'épaisseur 50/150nm est déposé par évaporation par canon à électrons. Cette méthode consiste à chauffer à l'aide d'un canon à électrons un matériau qui va se vaporiser et se déposer par condensation sur le wafer. L'appareillage utilisé pour ce dépôt est le Varian 3616. Pour finir, l'ensemble résine + métal est enlevé à l'acétone. Après le lift-off, la couche métallique subit un recuit thermique à 900°C sous azote.

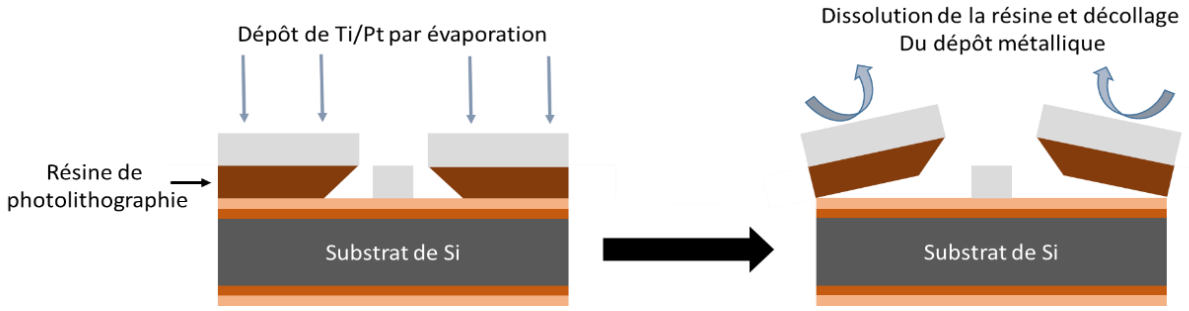

Figure A-7 : Principe du dépôt par lift-off.

❖ L'isolation électrique de l'élément chauffant

La passivation de l'élément chauffant permet la stabilité à haute température en l'encapsulant. Elle permet à la fois de protéger le heater des réactions de catalyse non désirées avec certains gaz ainsi que des phénomènes de diffusion et aussi de l'isoler par rapport aux couches supérieures notamment l'électrode de mesure et la couche sensible. Une couche de SiO_2 (Figure A-8) d'épaisseur 0,7 µm est déposée par PECVD. La technique de dépôt PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor

Deposition) est basée sur la création d'espèces à déposer à basse température (350°C dans notre cas) grâce à l'apport d'énergie sous forme électromagnétique (source radiofréquence).

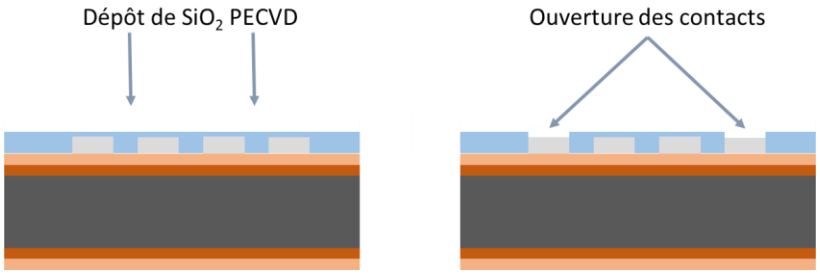

Figure A-8 : Isolation au SiO2 par PECVD et ouverture des contacts.

Une étape de photolithographie est par la suite réalisée dans le but de graver le SiO_2 (chimiquement dans une solution à base de HF), afin de dégager des zones non revêtues sur les électrodes pour la prise de contact.

❖ Le dépôt des électrodes de mesures

Cette étape est similaire à celle décrite pour le dépôt du heater et nécessite l'utilisation d'un masque de photolithographie spécifique aux électrodes. La Figure A-9 illustre schématiquement la réalisation.

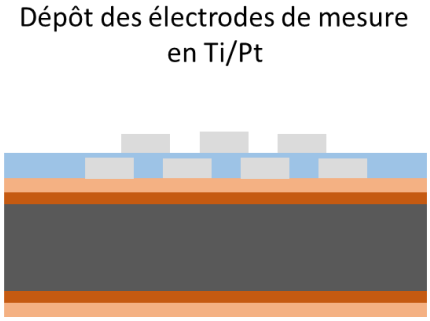

Figure A-9 : Métallisation des électrodes de mesure.

❖ La libération de la membrane

Avant toute gravure, un masquage par une photo-résine est effectué pour protéger les zones ne devant pas être gravées. Pour cela la résine AZ4562 a été utilisée avec une épaisseur de 10µm.

La libération de la membrane s'effectue en deux étapes de gravure de la face arrière du substrat. La première étape consiste en une gravure de la couche SiO_2/SiN_X par voie réactive ionique

(procédé RIE) comme le montre la (Figure A-10). Il s'agit d'une gravure sèche de type physico-chimique durant laquelle l'échantillon est bombardé par un plasma issu du gaz CF_4 à travers un masque de résine. Le réacteur Aviza Technology Omega 201 est utilisé pour cette gravure. La vitesse de gravure est de 1600 Å/min.

L'épaisseur de la résine restante est suffisante pour réaliser la seconde étape qui consiste à graver par le procédé de gravure profonde (procédé DRIE). Il s'agit de graver en profondeur la totalité de l'épaisseur du substrat de Si pour libérer la membrane SiO_2/SiN_X de la face avant (Figure A-11). Il est à noter que la face avant de la plaque à graver doit être collée avec une autre plaque support afin de protéger les dispositifs mais aussi pour assurer un bon clampage sur le porte substrat. La gravure DRIE s'effectue dans un réacteur de type STS-ICP Multiplex qui utilise le procédé Bosch [91]. Ce procédé s'effectue selon une séquence de 2 étapes décrites à la Figure A-11:

- ✓ Une étape de gravure du Si grâce au SF_6
- ✓ Une étape de passivation grâce au C_4F_8

Cette séquence va se répéter jusqu'à la gravure complète du Si. Il en résulte un effet dit « scalloping » sur les parois comme le montre la Figure A-11.

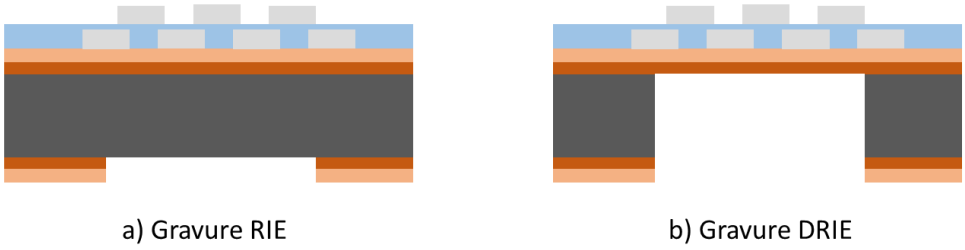

Figure A-10 : Libération de la face arrière par gravure.

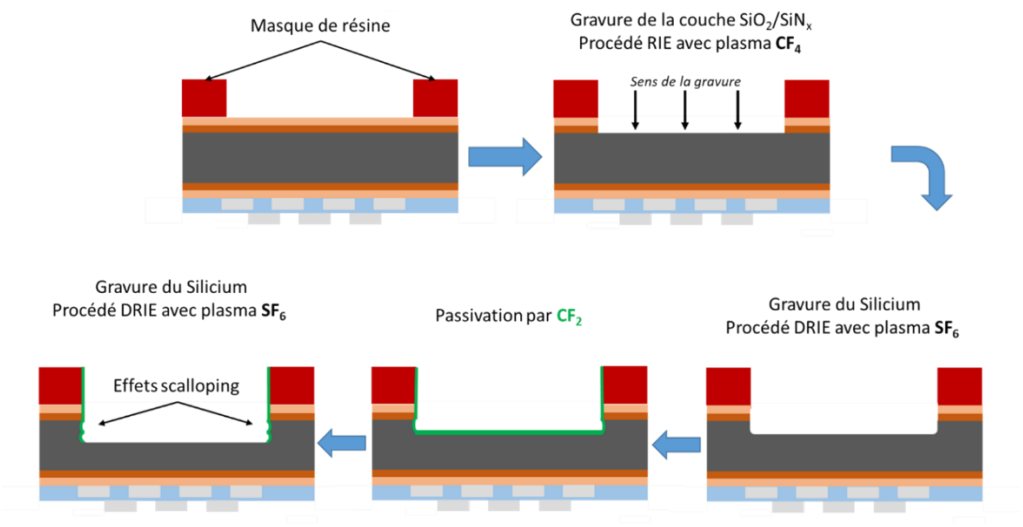

Figure A-11 : Principe de la gravure DRIE : Procédé Bosch et effet de scalloping.

B. Techniques de caractérisation

1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

Dans le cas des couches minces où l'épaisseur à analyser est très faible, la diffraction des rayons X en incidence rasante est plus appropriée que la configuration Bragg-Brentano. En effet, le volume diffractant est plus important. Par ailleurs, plus l'angle d'incidence est faible, plus la profondeur de pénétration est faible, de ce fait l'information obtenue sur les diffractogrammes concernera plus le film que son substrat.

Les acquisitions effectuées ont été obtenues à l'aide d'un diffractomètre BRUKER AXS D8 ADVANCE. La détection est faite par un détecteur BRUKER LynxEye. Ce diffractomètre a été utilisé en configuration en incidence rasante avec un angle α de 1°. Pour cela, le faisceau divergent devient parallèle grâce à un miroir de Göbel placé entre la source et l'échantillon (cf. Figure B-1). L'émission Kα est filtrée par un filtre en nickel situé en position arrière.

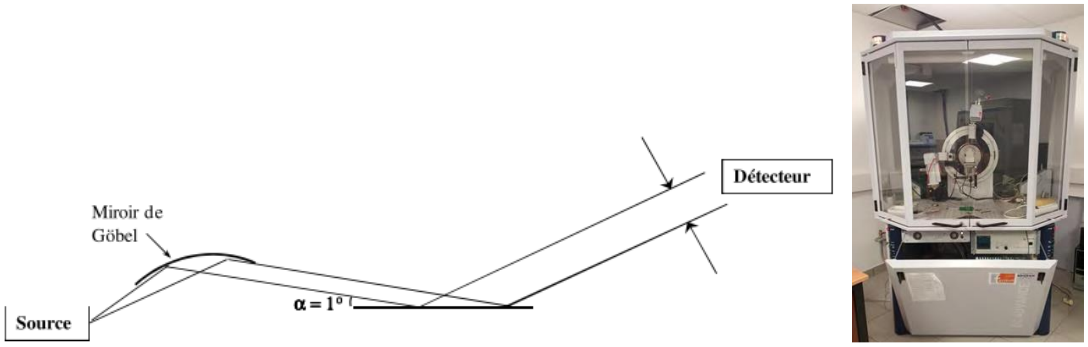

Figure B-1 : Principe de la caractérisation en incidence rasante, photo du diffractomètre BRUKER D8.

La source de rayonnement X est une anticathode au cuivre (λ (CuKα1) = 1,5405 Å et λ (CuKα2) = 1,5443 Å). Les enregistrements ont été effectués avec un pas de 0,022° et un temps de comptage variant de 1.5 à 3 secondes par pas.

2. Caractérisation élémentaire par microsonde électronique

L'analyse quantitative de la stœchiométrie de l'oxyde de zinc dopé au gallium a été déterminée par microanalyse à la sonde électronique à effet de champ (FEG-EPMA ou Microsonde de Castaing) en utilisant un appareil CAMECA SX Five FE.

La Figure B-2 schématise le principe de fonctionnement. La microsonde électronique analyse les rayons X produits par l'interaction entre des électrons incidents (a) et les éléments constituant l'échantillon à analyser. La microsonde est équipée d'un spectromètre dispersif en longueur d'onde (WDS : Wavelenght Dispersive Spectrometer) qui analyse les photons X émis par l'échantillon. Les analyses sont non destructives. Elles sont effectuées dans un faible volume de l'ordre de quelques microns cube.

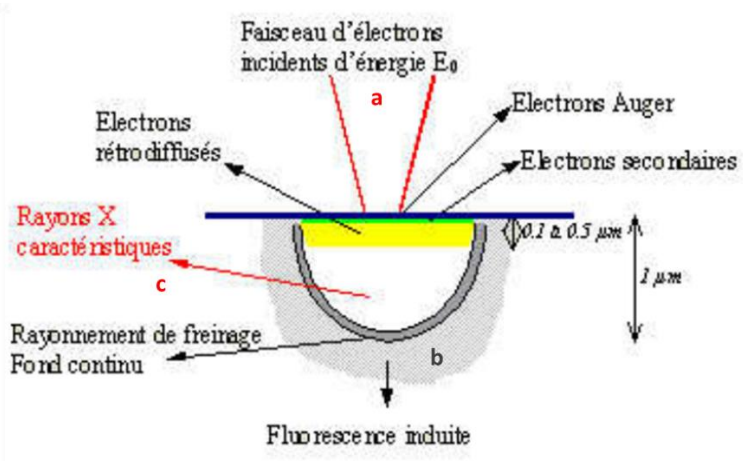

Figure B-2 : Principe de la microsonde électronique [92]

3. Caractérisation microstructurale

2.1 Microscope électronique à balayage à effet de champ

Afin d'avoir un aperçu de la microstructure, un appareil JEOL JSM 7800F Prime Field Emission Gun (FEG) -Scanning Electron Microscope (SEM) et un FEI Helios Nanolab600i double faisceau FEG-SEM / FIB (Focussed Ion Beam), tous deux équipés d'un détecteur EDX Aztec Advanced (Oxford Instruments) ont été utilisés pour réaliser l'observation de la surface et la coupe transversale des films, ainsi que l'analyse élémentaire par spectroscopie dispersive en énergie (EDS).

2.2 Microscopie électronique en transmission

La microstructure, la structure (à l'aide de la diffraction électronique), et la composition (à l'aide de l'EDS) des films ont également été étudiées par microscopie électronique à transmission à canon à émission de champ (FEG-TEM) à l'aide d'un microscope électronique JEOL JEM 2100F fonctionnant à 200 kV en modes TEM ou STEM. Ce microscope électronique est équipé d'une caméra ultra-rapide Ultrascan 2k × 2k (Gatan) et d'un détecteur Bruker SSD EDX pour les analyses de cartographie EDS. Des lamelles à section transversale ultra-mince pour les observations TEM ont été préparées par l'appareil FIB en utilisant des ions gallium. Cet appareil est équipé d'un micromanipulateur EasyLift pour un retrait in situ.

Même si une très faible tension (jusqu'à 2 kV) et un faible courant (jusqu'à 15 pA) ont été utilisés pour le nettoyage final de l'échantillon, l'implantation de gallium ne peut être négligée. Par conséquent, l'analyse de cet élément n'a pas été prise en compte dans les analyses SEM et TEM EDS.

2.3 Microscope à force atomique

Le CIRIMAT dispose d'un microscope AFM D3000 VEECO qui comprend un système à visée optique, un système informatique d'acquisition et de traitement d'images. Le principe repose sur l'interaction entre une pointe nanométrique et la surface de l'échantillon. L'intérêt principal de cette technique est de pouvoir obtenir directement, sans préparation préalable de l'échantillon, une image de sa topographie de surface avec une importante résolution verticale (quelques angströms dans les meilleures conditions), ainsi qu'une valeur de sa rugosité relative. La résolution spatiale (x ; y) est très dépendante de la taille de la pointe. Pour cette étude des pointes de type supersharp (profil effilé et non pyramidal) ont été utilisées afin d'avoir un maximum d'information topographique des échantillons les plus rugueux.

Le capteur comprend essentiellement une céramique piézo-électrique qui impose à la pointe un mouvement de balayage dans le plan horizontal et un système de détection optique constitué d'une diode laser dont le faisceau est focalisé sur une pointe de Si_3N_4 située à l'extrémité d'un « cantilever ». La direction du faisceau réfléchi est ensuite analysée par un système de quatre photodiodes couplées de manière différentielle permettant de déterminer l'amplitude de la surface à une position (x ; y) donnée.

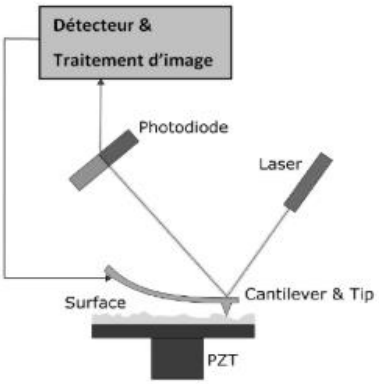

Figure B-3 : Principe de fonctionnement de l'AFM.

Outre l'imagerie, cette technique de caractérisation permet également l'évaluation de la rugosité de surface Ra. Cette rugosité est définie comme étant la déviation moyenne arithmétique à

partir de l'axe des abscisses, ramenée à la longueur de mesure lc. La rugosité s'exprime selon l'équation suivante :

$$R_a = \frac{1}{l_c}\int_0^{l_c}|z|\,dx \qquad \text{(B-1)}$$

Où x et z correspondent respectivement au déplacement sur l'axe des abscisses et la déviation selon l'axe des ordonnées de la pointe AFM.

4. Caractérisations électriques

4.1 Mesures électriques 4 pointes

La résistivité des couches minces a été déterminée à l'aide d'un dispositif de mesure quatre pointes, composé d'un générateur/mesureur KEITHLEY 237, d'une tête quatre pointes haute température QUAD PRO Resistivity System et d'un contrôleur de température SIGNATONE model S-1060R. Ce type de générateur permet de mesurer au maximum des résistances de 10^{11} Ω. La Figure B-4 représente le dispositif de mesure. Les électrodes d'amenée de courant (électrodes extérieures) et de collecte de potentiel induit par la résistance de la couche (électrodes intérieures) sont en carbure de tungstène. La couche mince est posée sur la plaque chauffante pilotée par le contrôleur de température. Cette technique permet de s'affranchir des résistances de contact contrairement aux mesures en deux pointes.

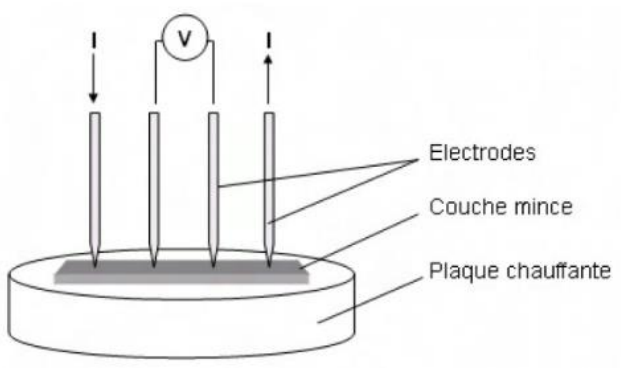

Figure B-4 : Principe d'un testeur sous 4 pointes.

Cette technique permet d'accéder au rapport U/I qui permet de déterminer la résistivité par la formule suivante :

$$\rho = \left(\frac{U}{I}\right) * e * K_f \qquad \text{(B-2)}$$

Avec ρ étant la résistivité (Ω.cm), U la tension collectée (V), I l'intensité du courant appliqué (A), e l'épaisseur de la couche mince (cm) et K_f, le facteur de forme calculé en fonction des paramètres de la tête quatre pointes et de la dimension de l'échantillon.

L'incertitude de mesure des résistivités est de ± 3%, principalement en raison des erreurs réalisées lors de la détermination des épaisseurs de dépôt.

C. Mesures des performances capteurs

1. Mesures de la réponse du matériau

Les performances capteur des couches minces ont été étudiées en mesurant la variation de la résistance électrique en fonction de la présence ou l'absence de gaz cible à l'intérieur d'une cellule à une température donnée. L'enceinte de mesure est un dispositif commercial de marque Linkam. La figure ci-dessous schématise le banc de dilution utilisé au CIRIMAT pour la mesure de la réponse du matériau.

L'échantillon, une couche sensible déposée par PVD sur un substrat isolant électrique ou sur un véhicule de test, est placé sur un élément chauffant situé dans la cellule Linkam. Les contacts électriques sont réalisés grâce aux 2 pointes en tungstène recouvertes de platine elles même connectées à un sourcemètre Keithley 2400. La température de la platine chauffante est définie par un contrôleur de température Linkam.

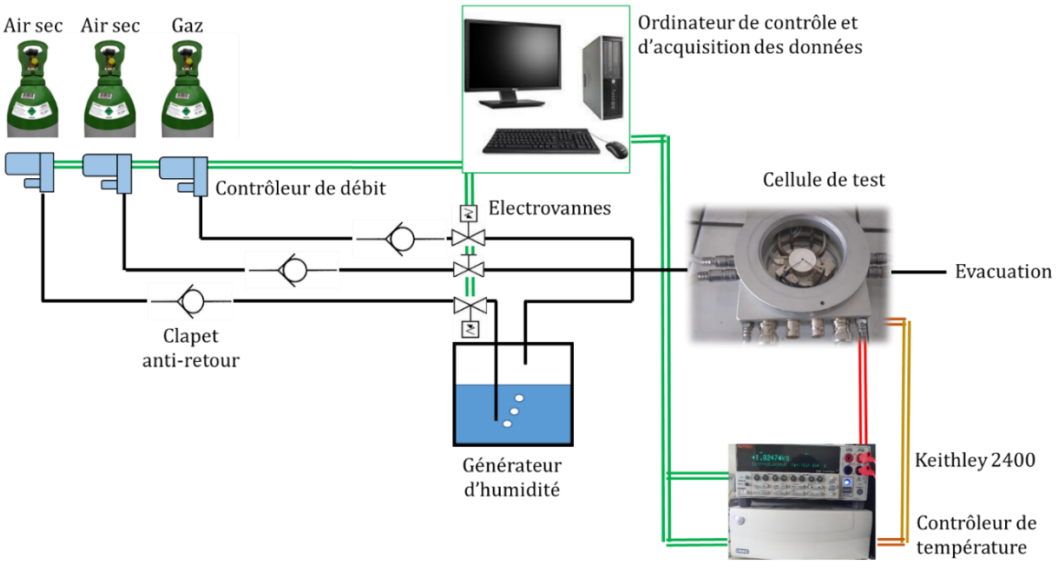

Figure C-1 : Schéma représentant le banc de caractérisation des matériaux sensibles.

Dans cette cellule circule un flux de gaz issu des bouteilles de gaz. L'atmosphère de référence provient d'une bouteille d'air de pureté 5.0. Les gaz cibles sont injectés à partir d'une bouteille d'air contenant 1 ppm de NO_2 ou d'une autre bouteille contenant 50 ppm d'éthanol. Pour ajouter un flux d'humidité, une arrivée d'air issue d'une bouteille d'air sec 80 N_2/20 O_2 traverse un bulleur à température ambiante. Cet air chargé en humidité se joint à l'air sec de référence ou au gaz cible avant de passer dans la cellule de test. Le débit d'air sec ou de gaz cible, ainsi que le débit d'air humide sont tous fixés à 50 sccm pour qu'au final le débit total passant dans la cellule soit de 100 sccm. Un programme LabVIEW permet l'organisation de l'essai. Il permet l'alternance entre l'atmosphère de référence et l'atmosphère contenant le gaz cible, l'application d'un courant fixe et la mesure de la résistance électrique à intervalle de temps constant.

2. Mesure de la réponse des capteurs

Après les essais préliminaires réalisés sur un substrat de test (silice fondue ou véhicule de test) la couche mince est déposée sur les membranes des micro-puces à l'aide d'un masque de dépôt. Ensuite ces micro-puces, découpées par groupe de 4 à la scie diamantée sont collés sur des boitiers TO8 et les contacts électriques sont reliés avec un fil d'or par wedge-bonding aux broches du boitier (Figure ci-dessous).

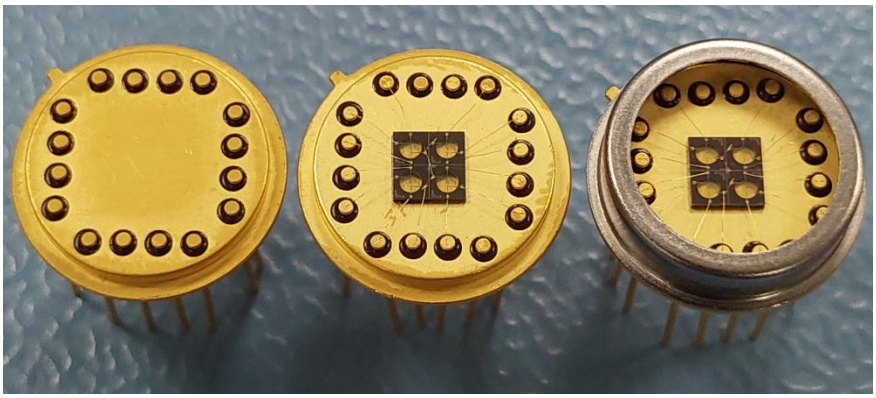

Figure C-2 : Différentes étapes de réalisation du microcapteur. (a) Boitier TO8 nu, (b) micropuce montée avec les broches soudées. (c) microcapteur avec collier prêt à être caractériser.

La caractérisation capteur de ces échantillons a été réalisée au LAAS-CNRS sur un banc de dilution prévu pour ce type de composants. Ce banc de mesure reprend le même principe que celui du CIRIMAT mais a l'avantage de piloter 4 capteurs simultanément. En effet, le multi capteur étant constitué de quatre capteurs indépendants avec chacun un élément chauffant (alimenté de façon

commune), ce banc permet l'application d'une puissance électrique dans celui-ci tout en mesurant la résistance du matériau sensible. Les multi-capteurs sont connectés à des supports et introduits dans la cellule de mesure en verre (Figure C-3).

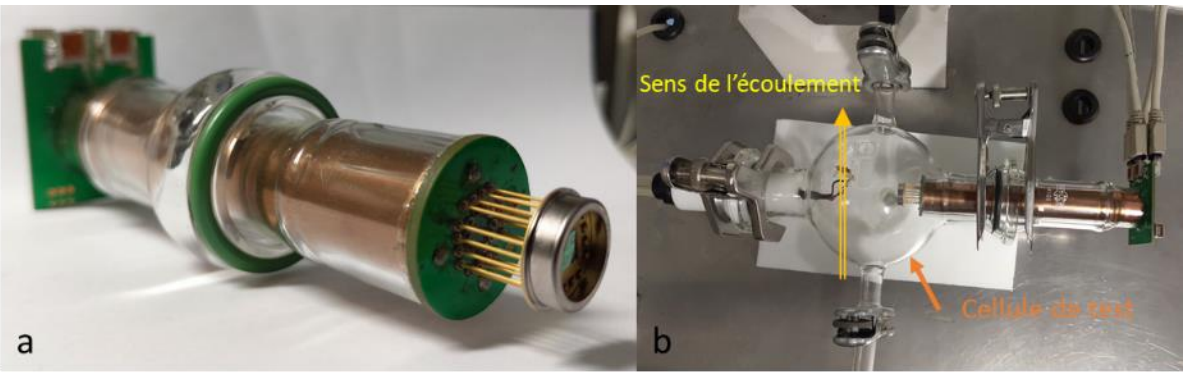

Figure C-3 : (a) support des capteurs. (b) capteur introduit dans la cellule de mesure.

Ce banc de mesure est géré par un programme développé en interne qui permet entre autres de définir :

- Une séquence : le réglage de l'atmosphère gazeuse (concentration des différents gaz, temps d'exposition à ces gaz, pilotage des débitmètres numériques et les vannes).

- Les profils de température et les cycles (programmation des puissances à appliquer sur la résistance chauffante du capteur, nombre et durées des paliers de température).

Elle permet aussi de paramétrer la récupération des données de mesure (nom du fichier de sauvegarde). La sauvegarde se fait sous la forme de fichiers texte enregistrés à chaque fin de cycle.

Chapitre 3 : Etudes et caractérisations des couches minces de ZnO:Ga

A. Conditions de préparation des films minces

Les substrats utilisés pour l'étude, Fused Silica ou silice fondue (FS), et silicium (001) oxydé sont passés par un cycle de nettoyage qui consiste à plonger ces derniers dans un bac d'acétone sous ultrasons pendant 15 minutes puis à les rincer à l'eau désionisée et les sécher à la soufflette d'azote.

Une cible en céramique de ZnO dopée par 4 at. % de Ga (le taux de substitution est donné dans les sites cationiques, i.e. $Zn_{0.96}Ga_{0.04}O$) a été fabriquée à l'aide d'un protocole mis au point précédemment au CIRIMAT [93–95]. De la poudre de ZnO pure a été mélangée avec de la poudre de Ga_2O_3 dans un ratio molaire de 96:2, ce mélange a été ensuite pressé et fritté à 1000 °C pendant 5 h sous N_2. La densité relative de la cible est d'environ 80 % et l'analyse structurale par diffraction des rayons X effectuée sur un échantillon témoin a montré une phase de structure wurtzite pure typique du ZnO et aucun autre pic caractéristique du Ga_2O_3, ou du composé mixte de structure spinelle $ZnGa_2O_4$. Dans le reste du mémoire le composé sera noté ZnO:Ga.

Pour le dépôt par pulvérisation cathodique RF, un système planaire classique Alcatel SCM400 a été utilisé. Avant le dépôt, 30 minutes de pré-pulvérisation ont été appliquées à la cible dans une atmosphère d'argon contenant 1 % d'oxygène pour compenser une possible réduction de la cible lors des phases de dépôt sous argon pur. Ensuite, le dépôt a été réalisé dans une atmosphère d'Ar pur sous $1{,}8.10^{-2}$ mbar de pression et 30 W de puissance RF. En fonction des besoins de caractérisation, les dépôts ont été faits sur des substrats de silice fondue (FS) ou sur des morceaux découpés dans des wafers de silicium (pour les analyses à la microsonde en particulier et pour la diffraction des rayons X en température), en conservant les paramètres de dépôt identiques (distance cible-substrat, emplacement des substrats vis-à-vis de la cible, pressions de fonctionnement, etc.). Seule l'épaisseur des dépôts a été changée.

Pour maitriser l'épaisseur des dépôts, un protocole de calibration a été mis en place. Ce protocole consiste, après installation d'une cible, à faire des dépôts de différentes durées (30 minutes, 1 heure et 1,5 heures), sur un jeu de substrats sur lesquels un maillage est tracé au feutre. Après dépôt, les lignes sont effacées à l'aide d'éthanol permettant ainsi l'obtention de marches. Les épaisseurs des marches peuvent ensuite être mesurées grâce au profilomètre mécanique et ainsi déterminer la vitesse moyenne de dépôt. Deux échantillons différemment positionnés sont analysés :

- Un échantillon en zone centrale qui correspond à l'emplacement où les échantillons de l'étude seront placés donne la dispersion de l'épaisseur du dépôt sur la zone utile. Une moyenne de

24 points est réalisée sur une surface de 25 x 25 mm et l'épaisseur d'étalonnage est définie comme étant la moyenne des mesures sur cette surface.

- Un second substrat servant de témoin de dépôt est placé à la périphérie de l'échantillon principal, ce qui permet de calculer le ratio entre l'épaisseur du témoin et l'épaisseur réelle centrale. Un témoin de dépôt sera toujours placé au même emplacement juxtaposé à chaque échantillon d'étude. Nous pouvons utiliser ce ratio pour estimer par le calcul l'épaisseur du dépôt obtenue sur l'échantillon d'étude et également vérifier que la vitesse est stable au cours du dépôt.

Dans ces travaux, 3 épaisseurs ont été déposées dans une gamme allant de 50 à 250 nm. Ces choix sont motivés par le fait que ces différentes épaisseurs sont susceptibles de présenter différentes tailles de grains et en conséquence différentes propriétés physiques comme le montrent les travaux de Lin et al. [96]. Les épaisseurs obtenues sont de 60, 116 et 230 nm. Sauf exception, ce chapitre présentera la plupart du temps les résultats obtenus sur ces trois épaisseurs.

B. Caractérisations chimiques

1. Dosage par microsonde électronique

Afin de déterminer la composition chimique des dépôts issus du bâti de pulvérisation, des dosages ont été effectués par des analyses à la microsonde électronique de Castaing ou Electron Probe Micro Analysis (EPMA) en Anglais. Afin de minimiser l'influence du substrat (teneur en oxygène et interface), l'échantillon utilisé est une couche de ZnO:Ga de 506 nm d'épaisseur déposée sur un substrat de silicium dans les mêmes conditions de pulvérisation que celles décrites dans la section précédente. L'étude a été réalisée sur les raies L_α du Zn (1,0118 keV) et L_α du Ga (1,0979 keV) grâce à un faisceau primaire de 10 keV et sur 20 points de mesures. L'absence de silicium pour cette épaisseur et cette énergie valide le traitement des données en mode « massif ». Les pourcentages atomiques sont représentés dans le tableau ci-dessous:

N° point	O %At	Zn %At	Ga %At
1	49,79	48,24	1,97
2	49,7	48,43	1,87
3	49,29	48,74	1,98
4	49,7	48,33	1,97
5	49,68	48,4	1,92
6	49,85	48,25	1,9
7	49,65	48,47	1,88
8	49,94	48,21	1,86
9	50,04	47,98	1,98
10	49,51	48,51	1,98
11	49,76	48,35	1,88
12	50,08	48,04	1,87
13	49,36	48,65	2
14	49,45	48,58	1,97
15	49,64	48,46	1,9
16	49,8	48,26	1,93
17	49,32	48,81	1,87
18	49,78	48,26	1,97
19	49,3	48,86	1,84
20	49,31	48,7	1,99
Moyenne	49,65	48,43	1,93
Ecart Type σn-1	0,25	0,24	0,05
Erreur u(M)	0,11	0,11	0,02

Tableau B-1 : Pourcentages atomiques des différentes espèces mesure sur 20 points de mesures sur une couche de 506 nm brut déposé sur un substrat de silicium.

L'écart-type corrigé est calculé à partir de $\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum(m_i - \bar{m})^2}{n-1}}$. Ces valeurs sont de 0,25 pour le pourcentage d'oxygène, 0,24 pour le zinc et 0,05 pour le gallium. Par la suite, l'intervalle de confiance autour de la moyenne de la mesure qui est défini par $(M) = k * \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$, avec k le facteur d'élargissement a été calculée. Pour un intervalle de confiance de 95 % ce facteur vaut 2,093 d'après la table de Student [97].

L'erreur relative déduite est de l'ordre de 0.2 % pour le pourcentage d'oxygène et du zinc, elle est de 1 % pour celui du gallium. La composition du film mince ramenée à 1 cation par formule, obtenue par la microsonde après 20 mesures réparties de manière homogène sur l'échantillon peut donc être approximée à $Zn_{0,962(2)}Ga_{0.038(1)}O_{0,986(2)}$. Les couches déposées possèdent donc le même taux de dopage en Ga que la cible initiale. On peut néanmoins noter une légère sous stœchiométrie en oxygène.

2. Spectroscopie de Décharge Luminescente

La Spectroscopie de Décharge Luminescente (SDL) ou Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES) en Anglais, a été utilisée pour étudier l'homogénéité des différents éléments dans l'épaisseur du film mince et à l'interface avec le substrat. Cette analyse a été effectuée sur 2 épaisseurs, 60 et 230 nm, sur substrat de silice fondue (FS), et pour un échantillon à l'état brut de dépôt et un autre après recuit pendant 2h à 350°C.

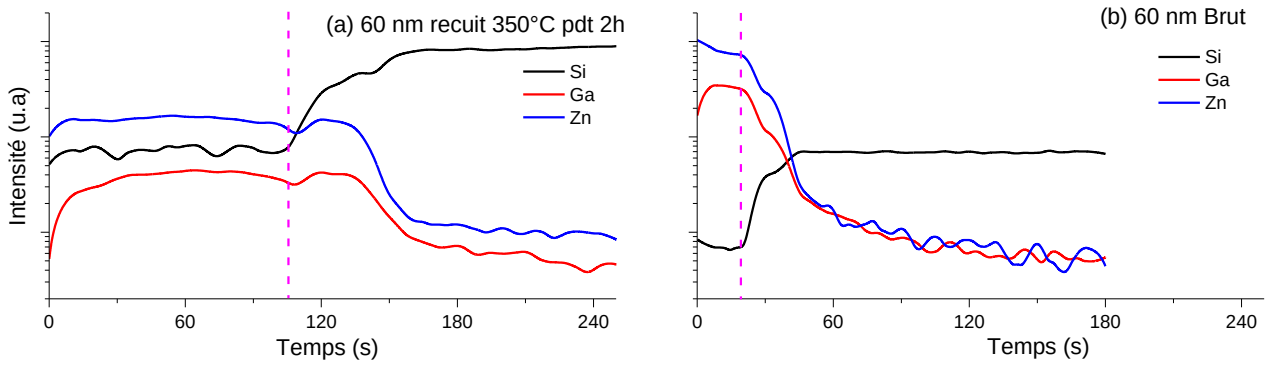

Figure B-1 : Profils SDL normalisés des différents éléments analysés. (a) échantillon de 60nm recuit à 350°C pendant 2h (b) échantillon de 60nm brut. La ligne pointillée représente la frontière couche/substrat.

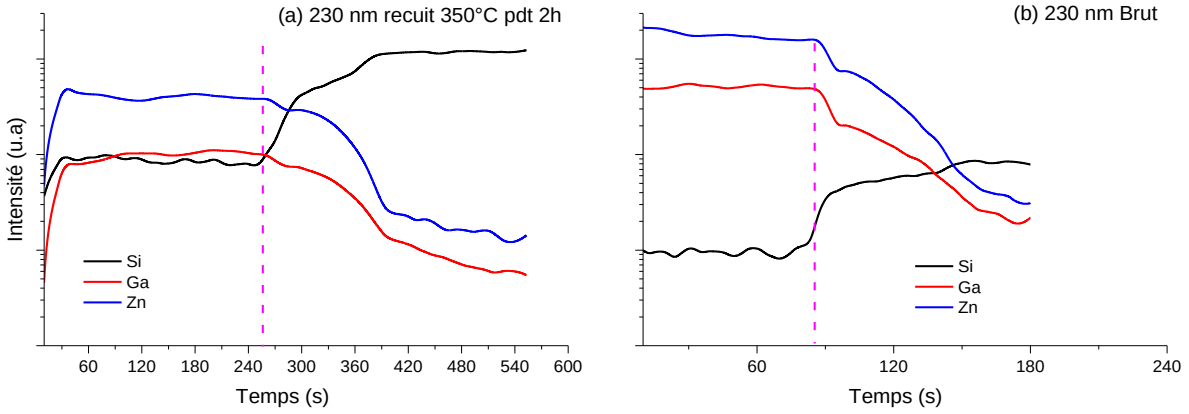

Figure B-2 : Profils SDL normalisés des différents éléments analysés. (a) échantillon de 230 nm recuit à 350°C pendant 2h (b) échantillon de 230nm brut. La ligne pointillée représente la frontière couche/substrat.

Les Figure B-1 et Figure B-2 montrent le profil qualitatif de la composition de la couche en fonction du temps de pulvérisation (i.e. de la profondeur analysée). Plusieurs remarques sont à noter :

- Tout d'abord, les temps de mesure ne sont pas tous les mêmes : étant donné qu'il s'agit d'une analyse qualitative, le but ici est de suivre la quantité des éléments à travers l'épaisseur. Ainsi l'attaque au plasma est arrêtée lorsqu'il n'y a plus de variation de la quantité d'éléments. Il est notable que les échantillons recuits ont été plus longs à attaquer que les échantillons bruts, il est probable que des différences de conductivité électrique entre les films bruts et recuits entrainent des différences de tensions d'auto-polarisation dans le plasma RF généré pour l'attaque de la couche, lors de l'analyse impactant la vitesse de gravure.
- En suivant l'évolution des courbes d'intensités des éléments analysés, 4 zones caractéristiques sont visibles : la première est caractérisée par la croissance des intensités, il s'agit de la surface de l'échantillon. La deuxième se situe juste après, où il y a peu de variations, c'est la couche de ZnO:Ga. La troisième se trouve lorsque l'intensité du silicium augmente et les intensités de zinc et du gallium diminuent : c'est l'interface entre la couche mince et le substrat en silice fondue. Dans cette zone, l'accroissement des intensités du silicium intervient au même moment que la diminution des intensités de gallium et du zinc. Enfin, la quatrième est celle où la variation des intensités redevient très faible, c'est le substrat.

L'analyse en profondeur des échantillons de 60 et 230 nm d'épaisseur, bruts et recuits, permet d'affirmer que la croissance du film se produit avec une distribution homogène du Ga. Un résultat similaire a été observé pour l'épaisseur de 116 nm (non représentée ici). Ces conclusions sont en

accord avec la bibliographie [98], où des analyses de spectrométrie photoélectronique X (XPS) et de spectrométrie à temps de vol (TOF-SIMS) approfondies ont été effectuées sur du ZnO:Ga pulvérisé dans différentes conditions de dépôt et des profils homogènes de Ga et Zn ont été obtenus.

C. Caractérisations structurales et microstructurales

1. Structure

a. Diffraction des rayons X

La Figure C-1 (a) montre les diffractogrammes de rayons X des couches de ZnO:Ga pour les 3 épaisseurs. Tous les échantillons présentent deux pics caractéristiques d'une structure wurtzite (d'après la fiche JCPDS 01-36-1451) typique du ZnO. Les orientations [002] et [103] sont dominantes pour toutes les épaisseurs, avec une intensité plus élevée pour les plans (002), indiquant une orientation préférentielle le long de l'axe-c. Cette orientation préférentielle tend à être moins marquée avec l'augmentation de l'épaisseur des couches ; l'orientation selon l'axe-c [002] prédomine sur la couche de 60 nm et diminue au profit de l'orientation (103) sur les couches de 230 nm (Figure C-1 (b). Il est important de noter que les plans (002) sondés en incidence rasante ne sont pas exactement parallèles au plan de la couche mais font un angle de 16 ° avec celui-ci. Plusieurs études sur l'influence de l'épaisseur des couches de ZnO:Ga pulvérisées par RF-magnétron présentent des résultats similaires [99], [100]**.** De plus, pour la couche de 230 nm ayant un volume diffractant plus important, d'autres pics de la structure cristalline apparaissent avec des intensités faibles.

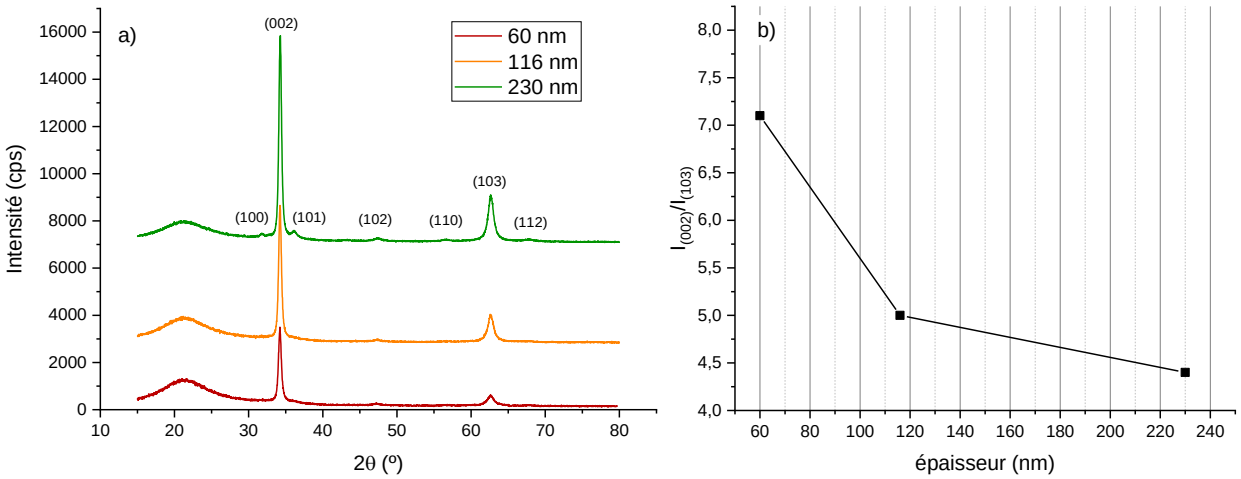

Figure C-1 : (a) Diffractogramme des couches de 60 nm, 116 nm et 230 nm. (b) L'évolution du rapport d'intensité I(002)/I(103) en fonction de l'épaisseur.

Aucune phase liée au Ga (Ga_2O_3 ou $ZnGa_2O_4$) n'a été identifiée dans aucun des diffractogrammes de rayons X. Ce résultat confirme donc que les ions Ga remplacent les ions Zn dans la structure cristalline de la wurtzite bien que l'on ne puisse pas exclure qu'une petite proportion de phase riche en gallium précipite dans des régions non- (ou nano-) cristallines situées aux joints de grains [101], [93] et donc extrêmement difficiles à mettre en évidence par DRX. De plus Zn^{2+} et Ga^{3+} ayant des rayons ioniques très proches, il est difficile de distinguer les différences de paramètres de mailles liées au dopage en raison de la superposition de décalages de pics dus aux contraintes.

Dans le Tableau C-1sont présentés les valeurs de 2θ, les largeurs à mi-hauteur (FWHM : Full Width at Half Maximum), les distances inter réticulaires $d_{(002)}$, les paramètres de maille, pour les différents échantillons élaborés et les tailles des cristallites calculées. Le paramètre de maille n'ayant été déterminé qu'à partir des seuls pics (002) et (103), sa valeur ne reste qu'indicative. Il est donc préférable de raisonner sur les valeurs de $d_{(002)}$.

Échantillon	**2θ(°)**	**FWHM (°)**	***d*(002) (Å)**	***c* (Å)**	***a* (Å)**	**Tailles des cristallites (nm)**
Poudre ZnO:Ga 4% (élaborée au laboratoire)	34,42	--	2.604	5.2080	3.2523	--
ZnO:Ga 4% 60 nm brut	34,19 (2)	0,16 (2)	2,620 (2)	5,241 (4)	3,234 (9)	52 (9)
ZnO:Ga 4% 116 nm brut	34,20 (2)	0,18 (2)	2,619 (2)	5,239 (4)	3,242 (9)	46 (7)
ZnO:Ga 4% 230 nm brut	34,23 (2)	0,15 (2)	2,617 (1)	5,235 (4)	3,245 (9)	55 (10)

Tableau C-1 : Position et FWHM du pic (002), distance inter réticulaire d_{002}, paramètres de maille et taille des cristallites des couches minces de ZnO:Ga à l'état brut de dépôt.

Pour déterminer la taille des cristallites orientés selon l'axe [002], la relation de Scherrer a été utilisée [37]. La largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics a été corrigée de la contribution instrumentale, qui a été établie par la mesure avec un échantillon standard d'Al_2O_3 (Standard Reference Material 1976) certifié par le National Institute of Standards and Technology (NIST). La contribution des microcontraintes à l'élargissement de la largeur à mi-hauteur a été négligée car ce n'est pas possible de la déterminer avec seulement 2 pics, et par conséquent, la taille des cristallites calculée doit être considérée comme une valeur minimale.

D'après le calcul par l'équation de Scherrer, la taille des cristallites reste similaire, entre 46 et 55 nm, pour toutes les épaisseurs (Tableau C-1). Les données GI-XRD des couches minces recuites à

250°C montrent les mêmes orientations préférentielles des plans (002) et (103) que les échantillons bruts. La taille des cristallites calculée à partir des pics de diffraction des plans (002) des échantillons recuits est similaire à celle des échantillons bruts (Tableau C-2) mais en revanche un décalage du pic (002) vers des valeurs 2θ élevées est nettement visible (Figure C-2). Ce résultat indique que, quelles que soient les épaisseurs, la distance inter réticulaire d_{002}, donc le paramètre *c* du réseau, décroissent lors du traitement thermique, comme indiqué dans le Tableau C-2.

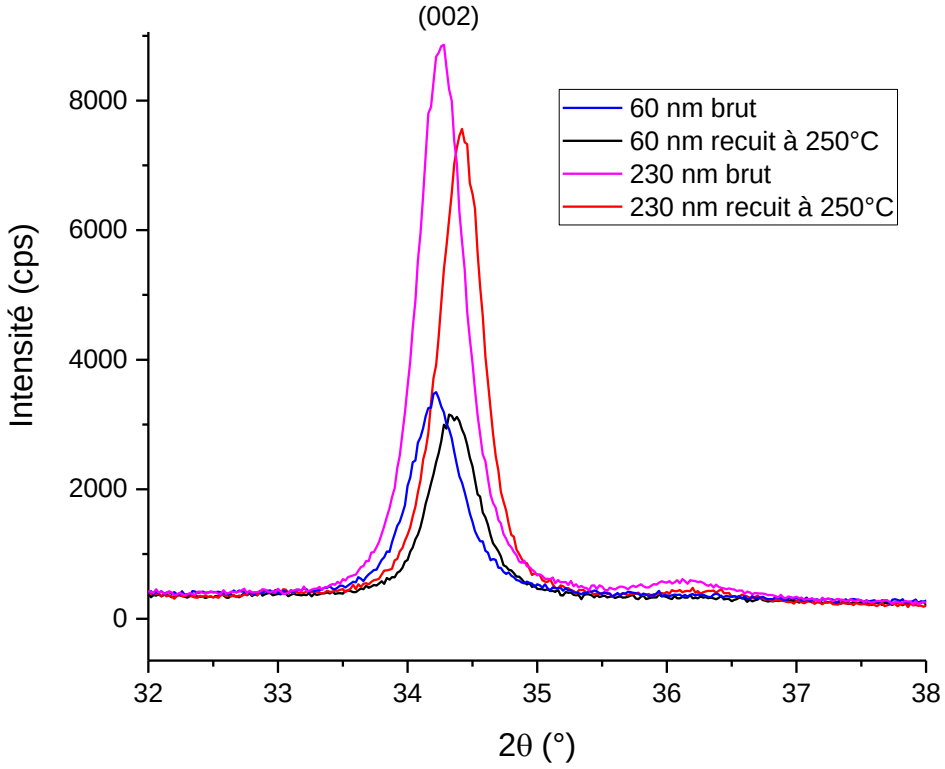

Figure C-2 : Diffractogrammes du pic (002) des échantillons bruts et recuits, d'épaisseur 60 et 230 nm.

Échantillon	**2θ(º)**	**FWHM (°)**	***d* (002) (Å)**	***c* (Å)**	***a* (Å)**	**Tailles des cristallites (nm)**
Poudre ZnO:Ga 4% (Élaborée au laboratoire)	34,42	--	2,604	5,2080	3,2523	--
ZnO:Ga 60 nm brut	34,19 (2)	0,16 (2)	2,620 (2)	5,241 (4)	3,234 (9)	52 (9)
ZnO:Ga 60 nm (Recuit à 250°C)	34,33 (2)	0,14 (2)	2,610 (2)	5,220 (4)	3,230 (8)	52 (14)
ZnO:Ga 230 nm brut	34,23 (2)	0,15 (2)	2,617 (1)	5,235 (4)	3,245 (9)	55 (10)
ZnO:Ga 230 nm (Recuit 250°C)	34,39 (2)	0,13 (2)	2,606 (2)	5,212 (4)	3,238 (8)	55 (11)

Tableau C-2 : FWHM, distance inter réticulaire d_{002}, paramètres de maille et taille de cristallite des couches minces de ZnO:Ga traitées sous air.

Il est connu que lors d'un traitement thermique, plusieurs facteurs entrainent des variations des paramètres de maille. Le plus évident est la relaxation des contraintes des grains due à l'augmentation de la température [102] [103].

En effet les conditions de dépôt du film peuvent entrainer des contraintes intrinsèques comme exposé dans les travaux de J. Thornton et al [104]. Les variations de contraintes peuvent également être dues à des différences de coefficient de dilatation entre la couche et le substrat. Par ailleurs, un traitement thermique peut activer la réorganisation du réseau, où trois phénomènes sont attendus. L'un d'eux est la diffusion de l'élément dopant (la précipitation du Ga aux joints de grains ou au contraire la réincorporation dans la structure de ZnO d'ions Ga^{3+} ségrégés, diffusion de Ga vers les interfaces couche-surface ou couche-substrat) [105]. Un second est le repositionnement des cations interstitiel (Zn^{2+} et Ga^{3+}) au sein du réseau [106]. Enfin, ces variations de paramètres de mailles peuvent être dues à une réoxydation du matériau [106].

Pour confirmer ces hypothèses de variation de paramètre de maille, une étude plus en détail a été menée sur des couches de ZnO:Ga de 60 et 230nm, déposées sur un substrat de silice fondue. Ici les caractérisations par diffraction de rayons X ont été réalisées avec un changement in situ de la température des échantillons jusqu'à 450°C et sous différentes atmosphères. Seul le pic à 34,42° est étudié car il est le plus intense.

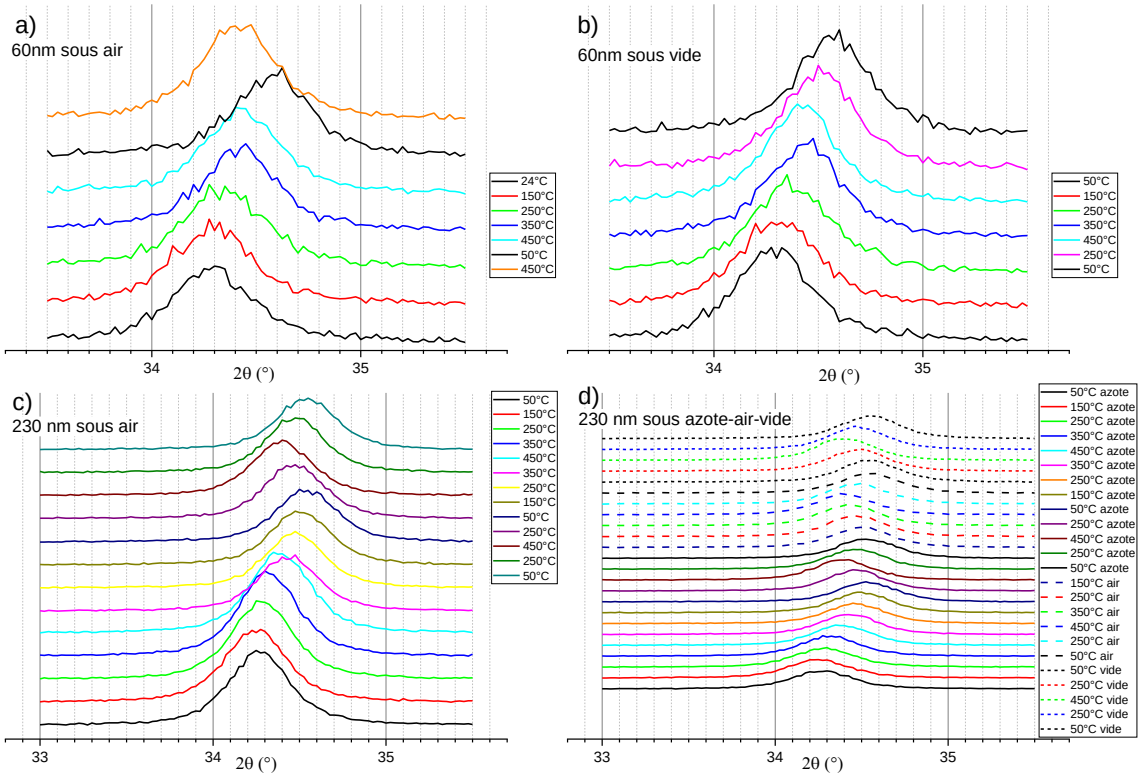

Figure C-3 : Diffractogrammes du pic (002) du ZnO:Ga de 60nm d'épaisseur à différentes températures. (a) Réalisés sous air et (b) sous vide. Diffractogrammes du pic (002) du ZnO:Ga de 230nm d'épaisseur à différentes températures. (c) Deux montées et descentes en température réalisées sous air et (d) Trois montées et descentes en température réalisées sous azote, ensuite sous air et puis sous vide.

Ces diffractogrammes confirment les résultats obtenus précédemment (Figure C-2). Contrairement à ce qui est attendu au chauffage en HT-DRX pour des matériaux présentant un coefficient d'expansion thermique positif comme le ZnO, le pic (002) se décale systématiquement lors des premiers cycles de traitement vers des angles plus grands. Il y a donc bien lors de ce premier cycle une diminution de la distance inter réticulaire $d_{(002)}$ et donc diminution du paramètre c de la maille. Ce phénomène est présent pour les films de 60nm et 230nm d'épaisseur, pour différentes atmosphères (Figure C-3) mais uniquement lors du premier cycle de chauffage (Figure C-4).

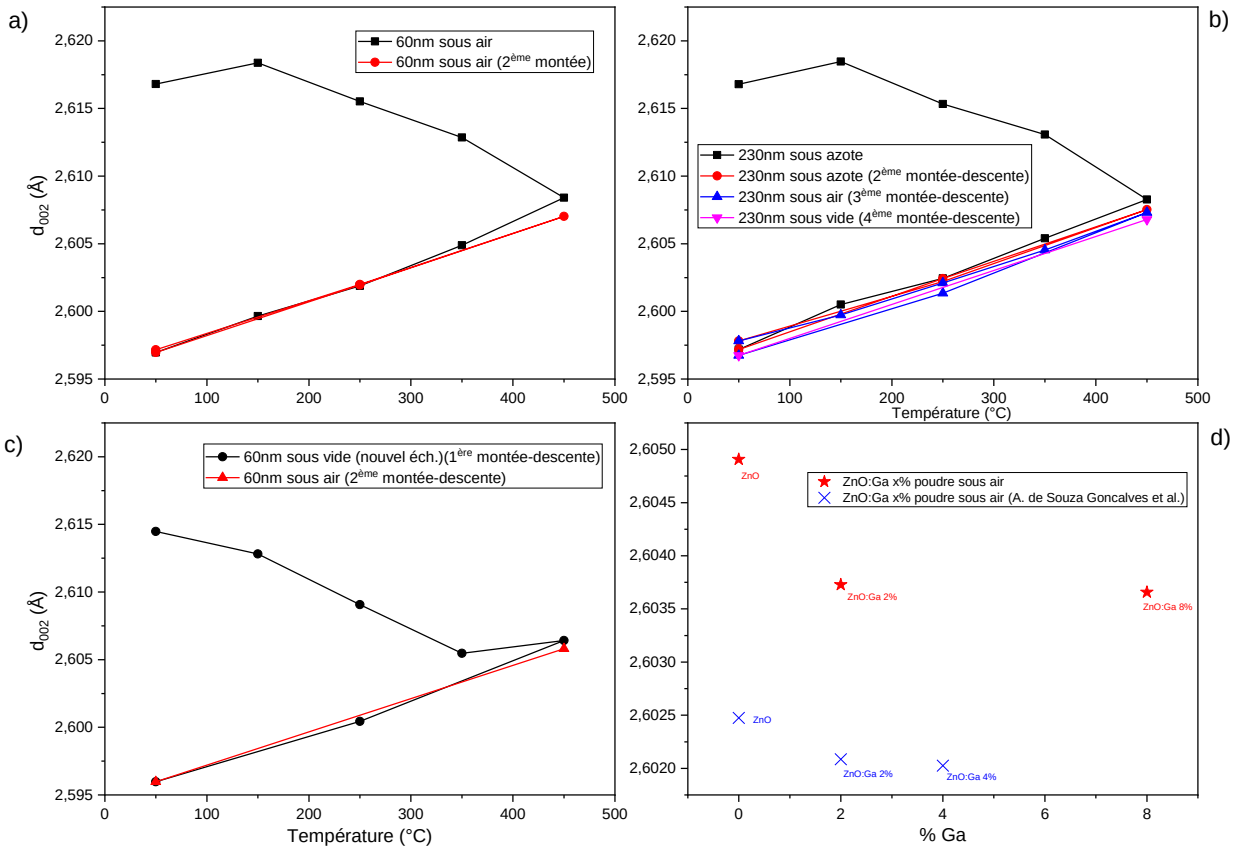

Figure C-4 : (a) (b) (c) Variation du $d_{(002)}$ du ZnO:Ga déposé sur silice fondue sous différents atmosphère en fonction de la température. (d) $d_{(002)}$ de la poudre de ZnO:Ga avec différents % de dopage pour comparaison.

Afin d'être plus explicite, la Figure C-4 montre l'évolution du $d_{(002)}$ en fonction de la température d'après les diffractogrammes de la Figure C-3. Sous air et sous vide, les couches de 60 nm voient leurs distances interréticulaires décroitre fortement (de 2,615 Å à 2,605 Å environ) lors du chauffage initial jusqu'à 450°C, puis décroitre encore (jusqu'à 2,595 Å environ) lors du refroidissement à 50°C (Figure C-4 (a) et (c) courbe noire et courbe rouge). A l'issue de ces premiers recuits sous air ou sous vide, un ou plusieurs autres traitements thermiques effectués sous azote, air ou vide n'engendrent que des évolutions croissantes (au chauffage) et décroissantes (au refroidissement) réversibles de $d_{(002)}$ identiques à la première courbe de refroidissement (Figure C-4 (a) courbe rouge et (c) courbe bleue). Cette évolution est liée au coefficient d'expansion thermique linéique du matériau qui peut être obtenue en calculant la pente [107].

Un effet identique est observé sur les échantillons de 230 nm traitées sous air, puis recuits à nouveau sous azote, puis sous air et enfin sous vide : une première décroissance de $d_{(002)}$ lors du premier chauffage à 450°C, puis une deuxième décroissance lors du refroidissement jusqu'à 50°C.

Lors des montées-descentes ultérieures à 450 °C, seule une évolution superposée à la première courbe de refroidissement se manifeste.

Il faut donc distinguer ici deux types de variation avec l'augmentation de la température. Une première variation (décroissance de $d_{(002)}$ de 2,615 Å à 2,605 Å environ) irréversible et une deuxième variation (croissance de $d_{(002)}$ de 2,595 Å à 2,605 Å environ) réversible.

Les couches à l'état brut de dépôt ne peuvent pas être considérées comme des matériaux élaborés dans des conditions d'équilibre. C'est une spécificité bien connue des dépôts sous vide et ceci est particulièrement vrai dans notre cas où les dépôts sont réalisés à température ambiante, ce qui peut entraîner le piégeage des éléments dans des positions métastables. Parmi les hypothèses citées plus haut, quelques-unes peuvent expliquer la première variation irréversible des distances interréticulaires :

- Dans le cas de ZnO:Ga, les défauts peuvent être du zinc et du gallium en position interstitielle ($Zn_i^{\bullet\bullet}$ et $Ga_i^{\bullet\bullet\bullet}$) qui se réarrangent vers les sites cationiques stables [106], mais cela peut être aussi le dopant Ga ($Ga_{Zn}^{\bullet}$) qui réintègre le réseau cristallin de ZnO. En effet, l'incorporation de cations Ga^{3+} à la place des ions Zn^{2+} entraine une diminution des paramètres de maille comme montré dans les travaux de A. de Souza Gonçalves et al. [71] mais aussi lors de mesures réalisées au laboratoire sur des poudres de ZnO et ZnO:Ga dopées à 4 et 8 % (Figure C-4(d)). Nous pouvons donc confirmer que l'accroissement de la quantité de dopant Ga entraine une diminution de $d_{(002)}$. Toutefois, d'après la poudre de référence, la très faible amplitude de variation des distances interréticulaires entre le ZnO et le ZnO:Ga 4% ne permet pas d'expliquer la forte décroissance irréversible lors de la montée en température des échantillons.

- Les lacunes peuvent également influencer les paramètres de maille, en effet des travaux ont montré que le recuit sous air des couches minces de ZnO a pour effet de désorber les oxygènes de surface mais aussi de combler les lacunes d'oxygène par oxydation [108]. Dans notre cas, la couche qui d'après les dosages à la microsonde électronique présente une légère sous-stœchiométrie en oxygène, a probablement tendance, lors des recuits sous air, à revenir à sa stœchiométrie d'équilibre. Cependant comme les courbes obtenues sous air et sous azote évoluent de manière similaire, on peut penser que, bien qu'une compensation des défauts d'oxygène puisse avoir lieu, sa contribution sur l'évolution de $d_{(002)}$ demeure assez faible.

- La dernière hypothèse restante pour expliquer la variation des paramètres de maille est la relaxation des contraintes. Les couches minces déposées sous vide présentent des contraintes

qui peuvent être séparées en deux catégories : les contraintes thermiques, dues aux différences de coefficients de dilatation entre la couche et son substrat et les contraintes intrinsèques dues aux conditions de dépôts. Les travaux de J. Thornton et al [104] montrent que les contraintes de croissance dépendent du ratio température de dépôt/température de fusion (T_F) du matériau. Plus la température de fusion est élevée plus la température de dépôt doit être élevée pour éviter les contraintes. La Figure C-5 montre le poids des contraintes intrinsèques et extrinsèques en fonction de T/T_F.

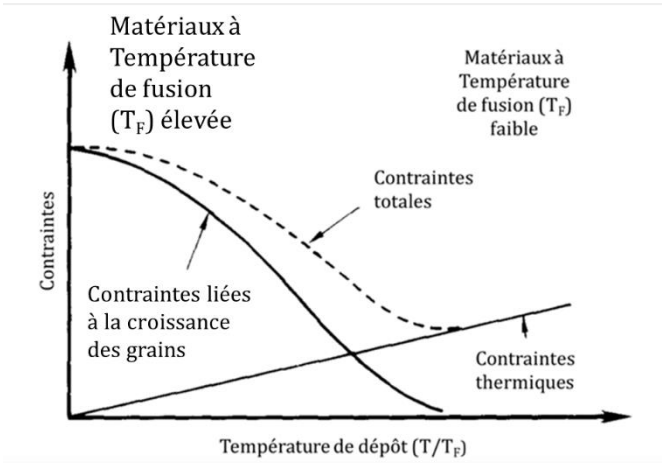

Figure C-5: Modèle de comportement des contraintes dans les films minces d'après J. Thornton et al. [104].

Les films de ZnO:Ga sont déposés sous atmosphère neutre (sous argon à une pression de 2 Pa) à une température proche de l'ambiante, tandis que la température de fusion du ZnO pur est de 1975 °C. Cette faible valeur du rapport T/T_F peut expliquer la présence de contraintes de croissance lors des dépôts. En faisant le premier traitement thermique, les contraintes de croissance des grains sont relaxées (partie irréversible dans les Figure C-4), et au cours du refroidissement apparaissent des contraintes thermiques (partie réversible et linéaire dans les Figure C-4) dues à l'utilisation d'un substrat avec un coefficient de dilatation extrêmement faible (SiO_2=0,5.10^{-6} K^{-1}). En réalité lors des acquisitions en température, les valeurs $d_{(002)}$ sont également dépendantes de l'expansion thermique propre à la maille de ZnO:Ga. Ainsi la courbe linéaire réversible obtenue lors de la descente en température et des traitements ultérieurs est une combinaison de l'expansion thermique et des contraintes thermiques.

En conclusion, cette technique de dépôt donne des couches de ZnO:Ga polycristallines de structure wurtzite présentant une forte orientation préférentielle de l'axe-c quasi-perpendiculaire au

substrat. Aucune autre phase contenant du gallium n'a été détectée supposant ainsi un dopage effectif du zinc par le gallium. Les couches à l'état brut de dépôt sont contraintes et vont subir une relaxation importante des contraintes de croissance au cours des recuits ultérieurs. Toutefois, nous ne pouvons pas exclure d'autres phénomènes tels qu'un retour à une stœchiométrie en oxygène d'équilibre et l'élimination des défauts de croissance (cations interstitiels $Zn_i^{\bullet\bullet}$ et $Ga_i^{\bullet\bullet\bullet}$), mais leurs impacts sur les variations des paramètres cristallins étant bien inférieur aux effets des relaxations des contraintes, il ne nous a pas été possible de les mettre en évidence. A partir du premier refroidissement, nous avons observé une évolution réversible du paramètre c avec la température due à une combinaison de l'expansion thermique de la maille et la création de contraintes extrinsèques dues aux différences de dilatation thermique entre le substrat et la couche.

2. Morphologie

1. Microscope à force atomique

La morphologie de surface des couches minces a été observée à l'aide du microscope à force atomique (AFM) avec des pointes Supersharp (modèle TESP-SS fabriqué par NanoWorld). Des images en mode « Tapping » de 1 µm x 1µm ont été obtenues sur des couches de 60, 116 et 230 nm déposées sur des substrats FS. L'interprétation des images afin d'extraire la taille des grains a été réalisée à l'aide du logiciel libre Gwyddion par technique de seuillage par ligne de partage des eaux [109].

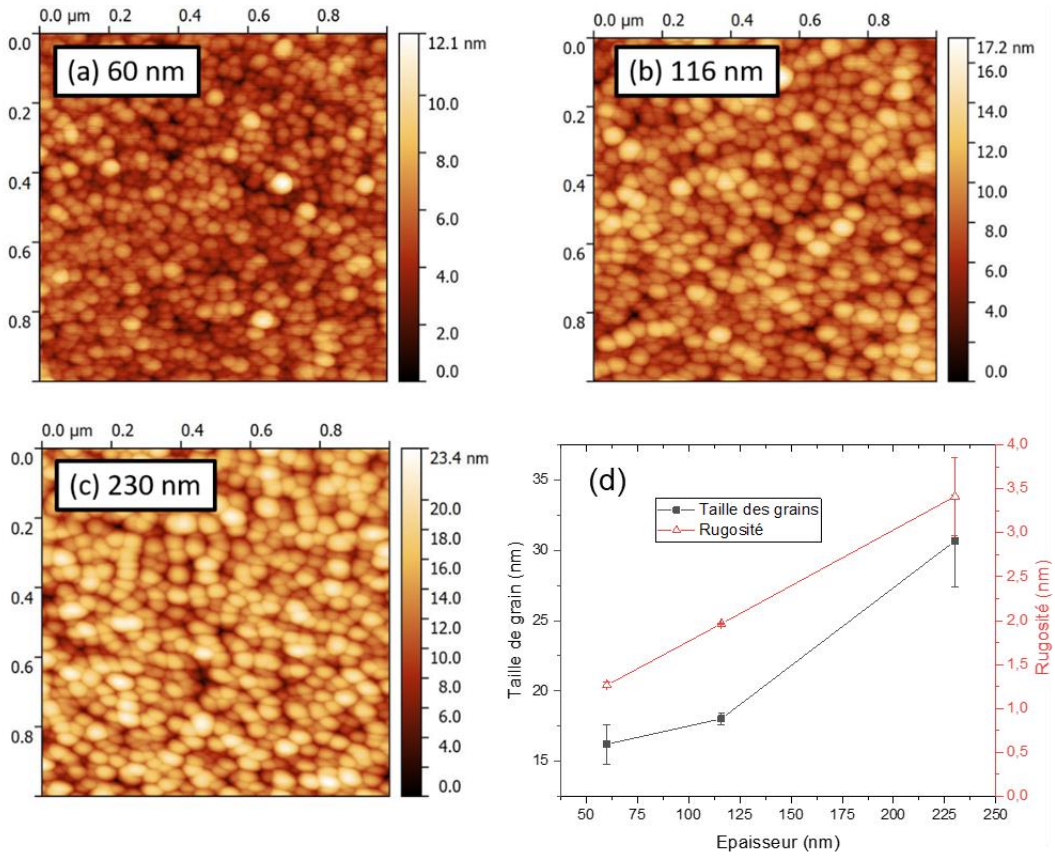

Figure C-6 : Images AFM des couches de ZnO:Ga de 60 nm (a), 116 nm (b) et 230 nm (c) déposées sur des substrats de silice fondue. Le graphique (d) représente la taille moyenne des grains et la rugosité de la couche en fonction des épaisseurs.

Les images de la surface révèlent des grains circulaires et une distribution homogène de ces derniers sur toute la surface et ce pour toutes les épaisseurs (Figure C-6 (a), (b) et (c)). La taille moyenne (diamètre) des grains mesurée sur les images AFM dans les échantillons bruts, augmente de 16 à environ 30 nm avec l'épaisseur (Figure C-6 (d)). Ainsi, à faible épaisseur, des grains fins en surface sont formés et au fur et à mesure de la croissance de la couche, ces grains grossissent (en accord avec la théorie du « *survival of the fastest* » qui stipule que plus la vitesse de croissance verticale d'un grain est élevée, plus la probabilité de survie est élevée [110]). La rugosité de la surface augmente également avec l'épaisseur, en raison de l'augmentation de la taille des grains.

D'autre part, tous les échantillons étudiés montrent une taille moyenne des grains en surface mesurée par AFM plus petite que la taille des cristaux dans la direction [002] révélée par l'étude DRX qui, pour rappel, a été estimée à environ 50 nm pour toutes les épaisseurs.

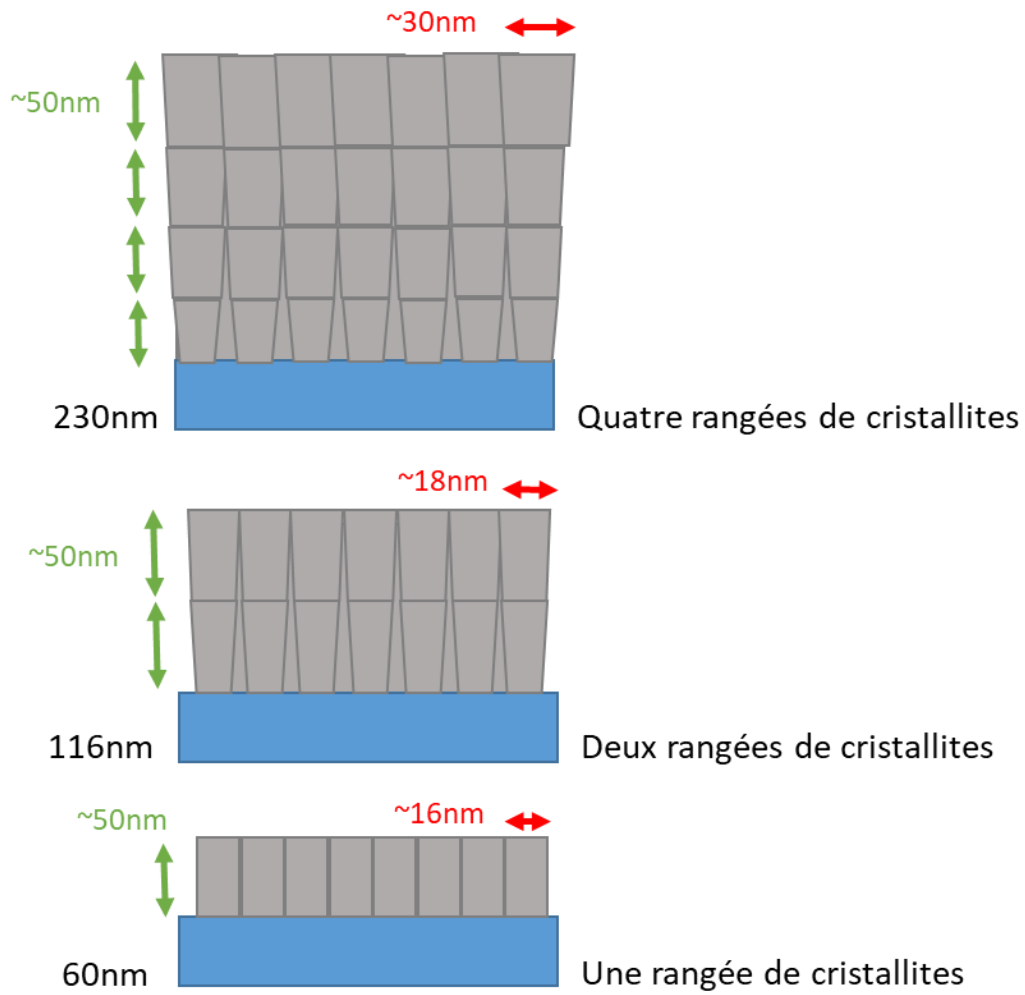

Figure C-7: Modèle schématique d'agencement des cristallites de ZnO:Ga dans les films minces déposés. Avec différents scénarii possibles en fonction de l'épaisseur totale de la couche.

Ce résultat suggère que les grains observés par AFM pourraient être des cristallites et par conséquent, avoir une forme colonnaire compte tenu des résultats GI-XRD (comme le montre la Figure C-7 , où la taille dans le plan est plus petite que la taille des cristallites mesurée dans l'axe de l'épaisseur). Ainsi les couches de 50 nm d'épaisseur pourraient être constituées en majorité de colonnes orientées selon l'axe c avec un diamètre en surface d'environ 16 nm et quasiment monocristallines car la taille des cristallites selon l'axe c (~50 nm) est proche de son épaisseur (60 nm). La taille moyenne des cristallites restant constante le long de l'axe c quelles que soient les épaisseurs des dépôts (voir le paragraphe dédié à la DRX), les couches les plus épaisses pourraient donc être constituées de colonnes qui tendent à s'élargir petit à petit formant des empilements d'environ 2 voire 4 cristallites pour les couches de 120 et 230 nm respectivement.

2. Microscope électronique à balayage

Les images MEB des échantillons bruts et recuits à deux températures différentes sont illustrées sur la Figure C-8 et la Figure C-9 pour les épaisseurs de 60 et 230 nm. Comme observé précédemment à l'AFM, une morphologie de surface granulaire et homogène est visible sur tous les échantillons. La taille des grains en surface est en accord avec la mesure AFM dans les échantillons bruts. Elle est d'environ 17 et 26 nm pour des épaisseurs de 60 et 230 nm respectivement.

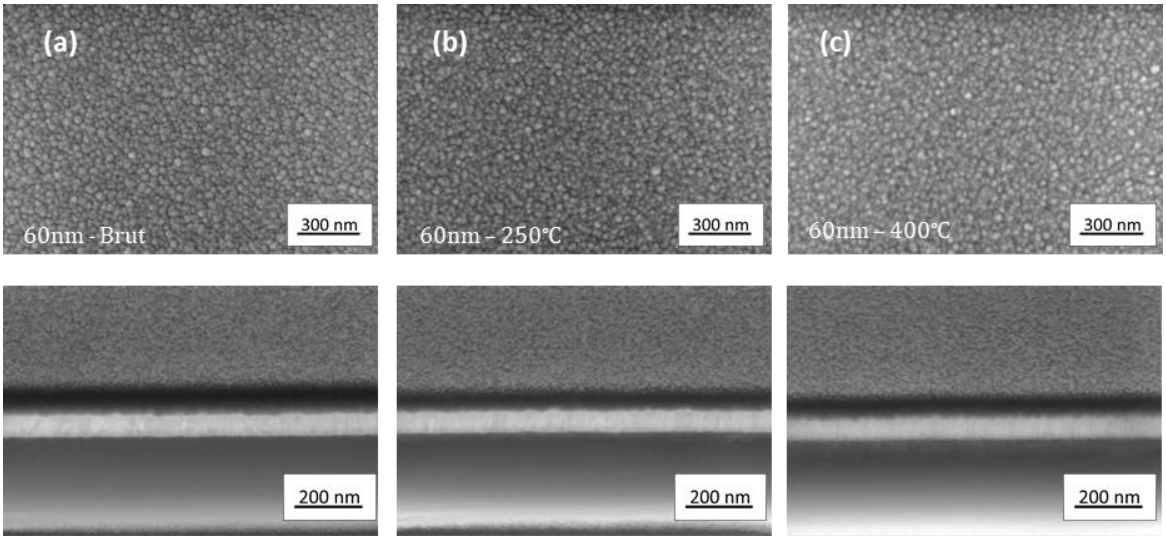

Figure C-8 : Images MEB de la surface (rangée du haut) et en coupe (rangée du bas) des couches de ZnO:Ga de 60 nm d'épaisseur (a) à l'état brut de dépôt, et recuites pendant 1h sous air à (b) 250 °C, et (c) 400 °C.

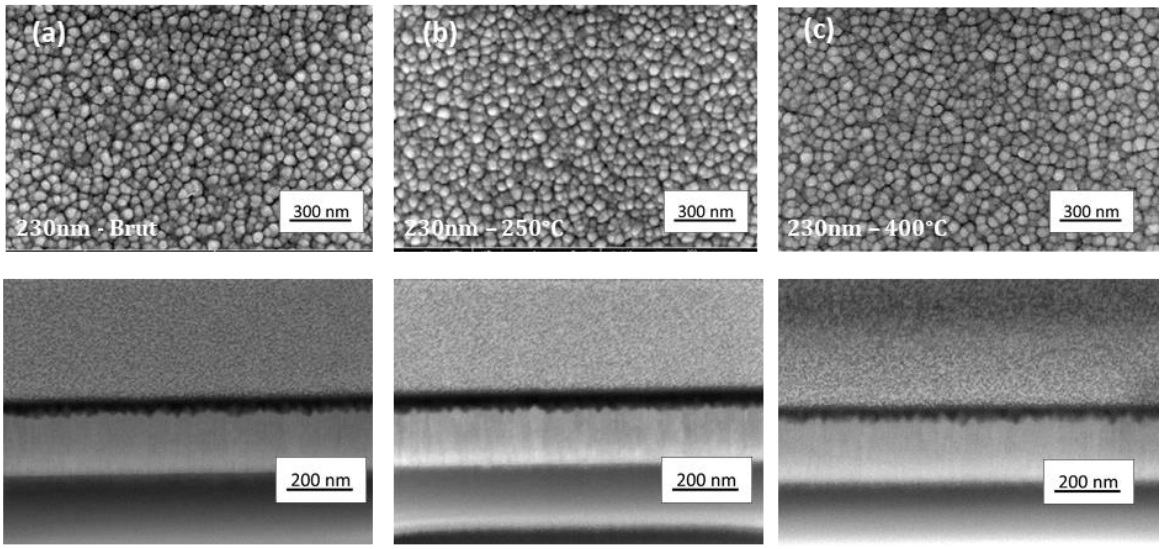

Figure C-9 : Images MEB de la surface (rangée du haut) et en coupe (rangée du bas) des couches de ZnO:Ga de 230 nm d'épaisseur (a) à l'état brut de dépôt, et recuites pendant 1h sous air à (b) 250 °C, et (c) 400 °C.

Comme le montre la Figure C-10, les tailles de grains à la surface des couches minces recuites pour les deux épaisseurs et toutes les températures ne présentent pas de modifications significatives par rapport aux films bruts et elles sont dans la marge d'erreur. Les images en coupe des échantillons bruts et recuits (Figure C-8 et Figure C-9) présentent une croissance colonnaire perpendiculaire au substrat, plus particulièrement visible sur la couche d'épaisseur 230 nm.

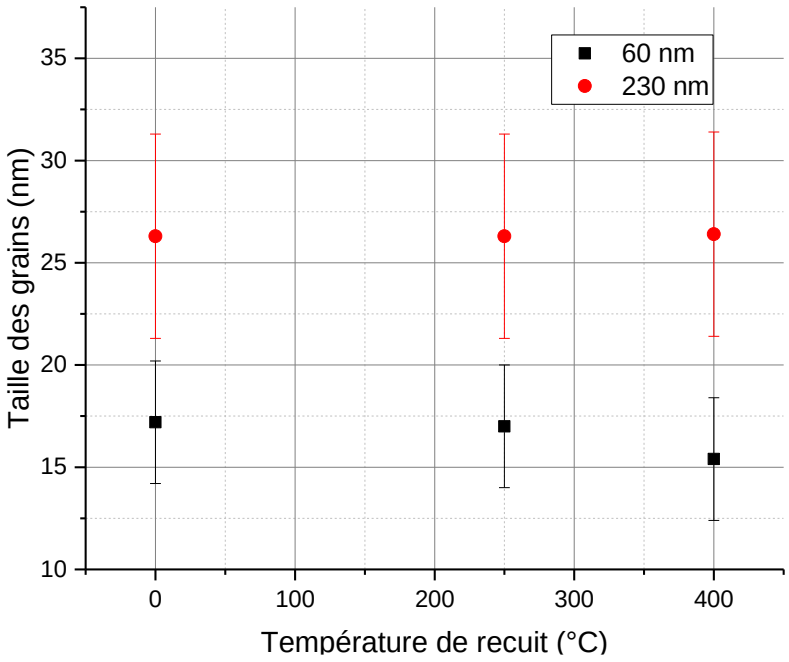

Figure C-10 : Taille des grains en surface mesurées par MEB sur les échantillons de 60nm et de 230nm bruts et recuits pendant 1h.

3. Microscope électronique en transmission

Pour une étude plus approfondie de la croissance cristalline des couches de ZnO:Ga, une analyse au microscope électronique à transmission (MET) a été réalisée sur les échantillons de 60 et 230 nm d'épaisseur recuits à 250 °C.

Pour ce faire, des lames minces ont été préparées par faisceau d'ions focalisés (FIB = Focused Ion Beam). Un instrument dual beam (FEI HELIOS 600i) équipé d'une colonne MEB avec un canon FEG et d'une colonne ionique a été utilisé pour abraser la matière localement à l'échelle sub-micromètrique tout en visualisant grâce au MEB la zone d'intérêt au cours de l'usinage. La source ionique utilisée est une source d'ions gallium.

Comme le montre la Figure C-11, la distance interréticulaire observée dans les images MET est d'environ 2,6 Å, comme calculé à partir des diffractogrammes GI-DRX (Tableau C-2). De plus, il est clair que l'orientation (002) est perpendiculaire au substrat.

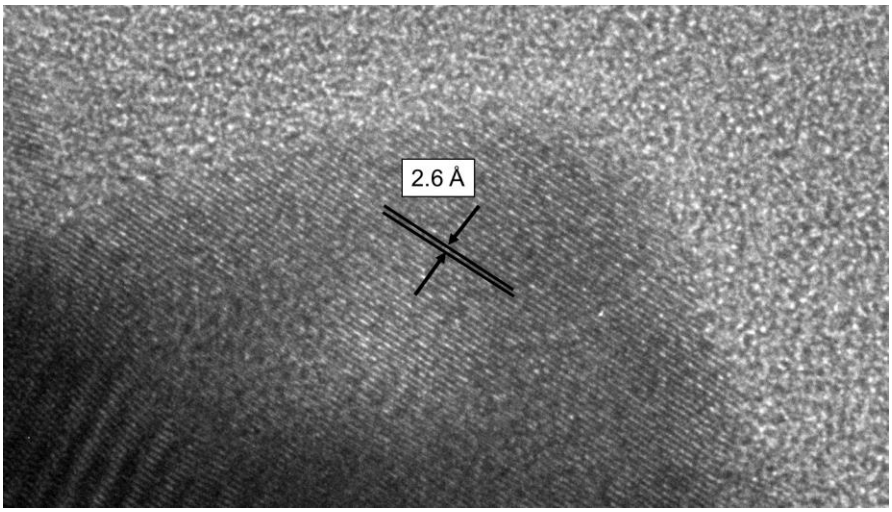

Figure C-11 : Zoom d'une vue en transmission d'une colonne avec ses plans atomiques

Les micrographies MET présentées dans les Figure C-11, Figure C-12 et Figure C-13 confirment, pour les deux épaisseurs, la croissance colonnaire des films préalablement vue au MEB. Des moirés sont souvent observés pour les deux épaisseurs, indiquant une superposition de plusieurs périodicités, i.e. de plusieurs orientations de particules cristallines. Par ailleurs, à l'interface entre le substrat et le film mince des zones bien cristallisées sont nettement visibles, certaines colonnes croissent donc dès l'interface sans faire apparaitre de zone intermédiaire.

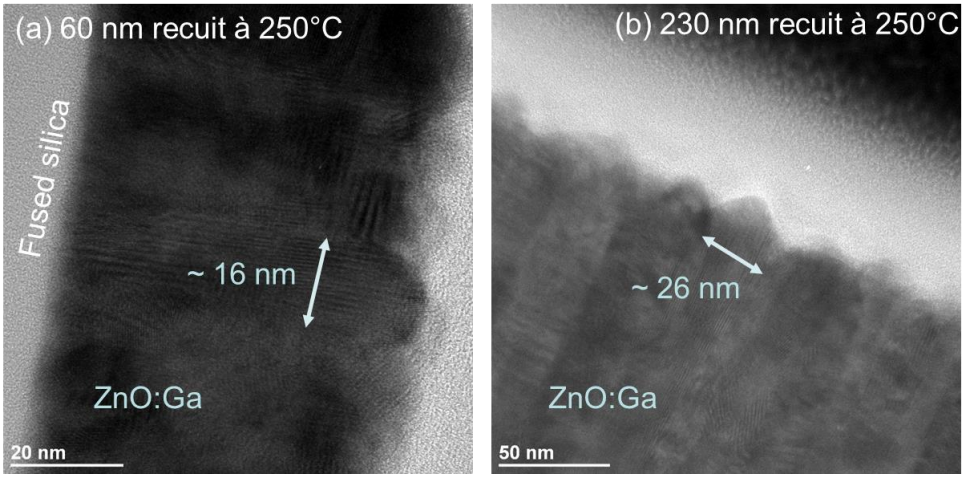

Figure C-12: Images MET des couches de ZnO:Ga de 60 nm et de 230 nm recuites à 250°C pendant 1h.

Les largeurs des croissances colonnaires mesurées à partir d'images MET pour les échantillons recuits sont, proche de la surface, d'environ 16 et 26 nm pour les épaisseurs de 60 et 230 nm respectivement (Figure C-12 ci-dessus). Elles sont en bon accord avec la taille des grains en surface observée au MEB et par AFM. Ces images MET montrent un matériau dense, sans porosité inter-colonnaire visible, même pour l'épaisseur la plus élevée.

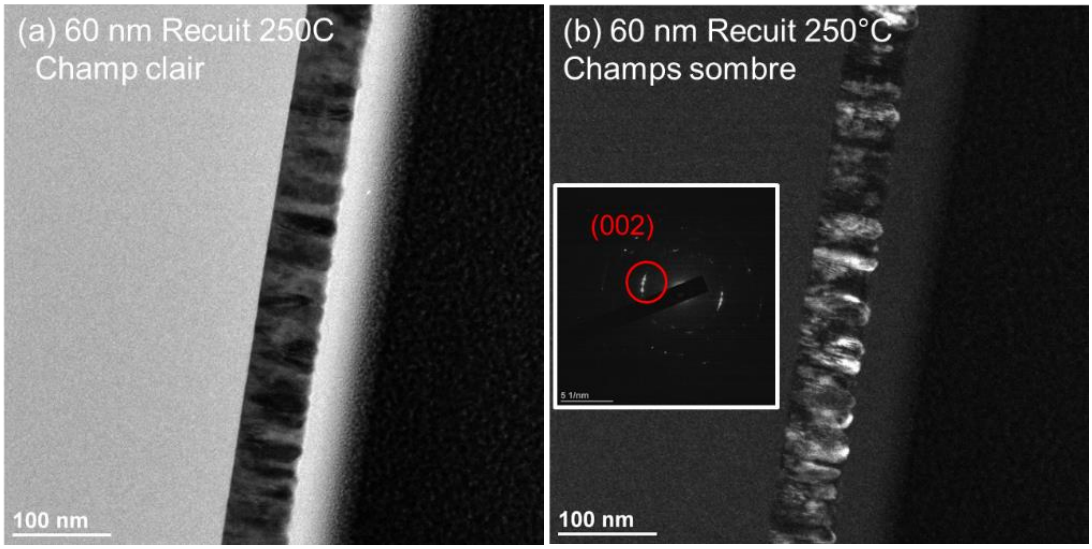

Figure C-13 : Images MET de la couche de ZnO:Ga de 60nm traitée à 250°C en champ clair (a) et en champ sombre (b) avec en insert le cliché de diffraction.

Pour la couche de 60 nm d'épaisseur, et grâce à l'exaltation des contrastes en champ clair (Figure C-13) et en champ sombre par sélection de la tache de diffraction des plans (002) (Figure C-13 en insert), de nombreuses zones cristallines semblent s'étendre sur tout le long de l'épaisseur de la couche de 60 nm d'épaisseur. Ce résultat MET est en très bon accord avec les résultats de DRX en incidence rasante, où, pour rappel, la taille cohérente des domaines diffractant dans la direction (002) obtenue par l'équation de Scherrer (Tableau C-2) a été estimée à environ 52 nm, soit approximativement l'épaisseur de la couche.

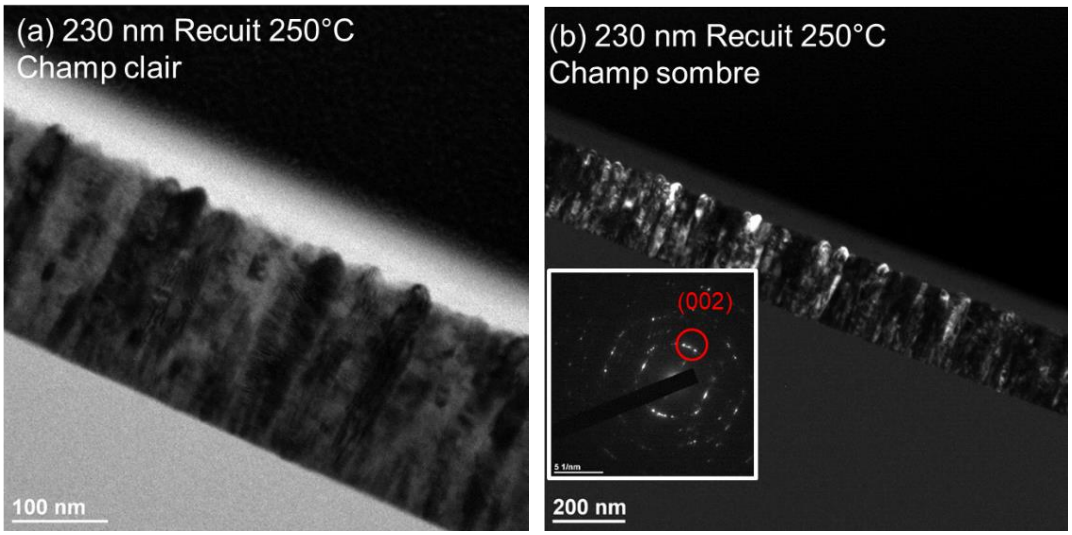

Figure C-14 : Images MET de la couche de ZnO:Ga de 230 nm traitée à 250°C en champ clair (a) et en champ sombre (b) avec en insert le cliché de diffraction.

Dans le cas de la couche de 230 nm d'épaisseur (Figure C-14), les tailles des cristallites observées par MET sont plus difficiles à identifier, plusieurs cristallites différentes sont visibles le long des colonnes. On retrouve de nombreuses entités dont la taille observée est d'environ un quart de l'épaisseur selon la direction [002], ce qui confirme également les informations obtenues par GI-XRD. Il semble que, au-delà d'une certaine épaisseur, certaines colonnes prennent le dessus sur leurs voisines et croissent plus rapidement que ces dernières. Ce type de croissance est déjà connu et appelé « *survival of the fastest* » [110].

4. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

L'analyse X-EDS réalisée en STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) sur la tranche d'une couche de ZnO:Ga (environ 60 nm) montre une très bonne homogénéité des éléments Zn et Ga le long de l'ensemble de la couche (Figure C-15 (b) et (c)). Cela indique que les différents cristaux visibles dans les différentes images TEM sont de composition homogène et similaire.

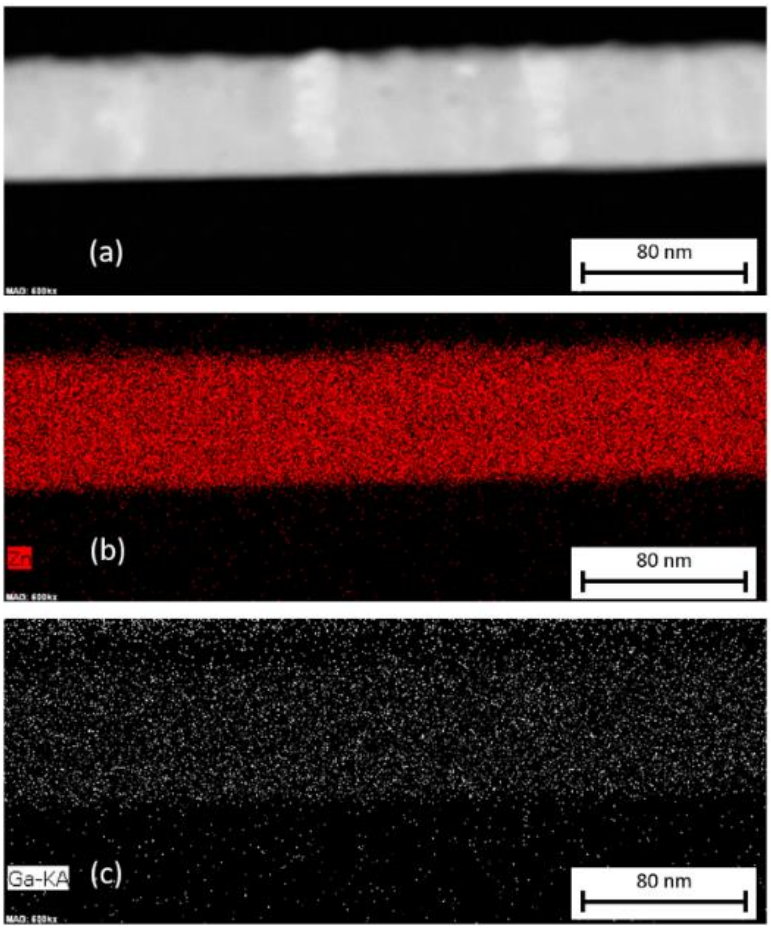

Figure C-15: (a) Images TEM en coupe de la couche de ZnO:Ga de 60 nm traitée à 250 °C et cartographies EDS d'une même zone pour (b) Zn et (c) Ga.

Il est important de souligner que la sonde ionique utilise un faisceau d'ions gallium focalisé pour la coupe en tranche de la couche. Dans la section du film mince étudiée, le gallium amené par la préparation se rajoute à celui initialement présent dans l'oxyde et c'est la raison pour laquelle sur la Figure C-15 l'étude de la répartition du Ga à la surface de la coupe est difficilement réalisable. Néanmoins, aucune zone d'agglomération de Ga ou de Zn n'est observée sur le film mince, montrant ainsi une bonne concordance avec l'analyse GDOES (Figure B-2).

D. Caractérisations électriques

1. Propriétés électriques

La résistivité (ρ) et la densité de porteurs à température ambiante pour les différentes épaisseurs a été mesurée par la méthode de Hall en configuration Van Der Pauw [111]. Les résultats sont présentés à la Figure D-1 (a). La résistivité diminue lorsque l'épaisseur augmente, ce qui est, en général, lié à une diminution de la diffusion des porteurs aux interfaces (couche/substrat et couche/air) mais aussi à la diminution du nombre de joints de grain dans le sens de circulation des lignes de courants (c'est à dire perpendiculairement aux colonnes) qui peuvent agir comme barrière de potentiel. Une autre manière de représenter l'influence de la taille de grain (*d*) consiste à tracer la résistivité en fonction de la densité de joints de grains dans le plan $1/d^2$ (direction de propagation des lignes de courant). La Figure D-1 (b) montre clairement une relation quasi-linéaire dans la gamme observée, entre la valeur de résistivité et la concentration en joints de grains calculée à partir des tailles moyennes de colonnes déterminées par la microscopie en champ proche. D'après cette courbe, la diminution de la résistivité avec l'épaisseur pourrait donc être expliquée par la simple diminution de la densité de défauts inter-colonnaires liée à l'accroissement de la taille des colonnes.

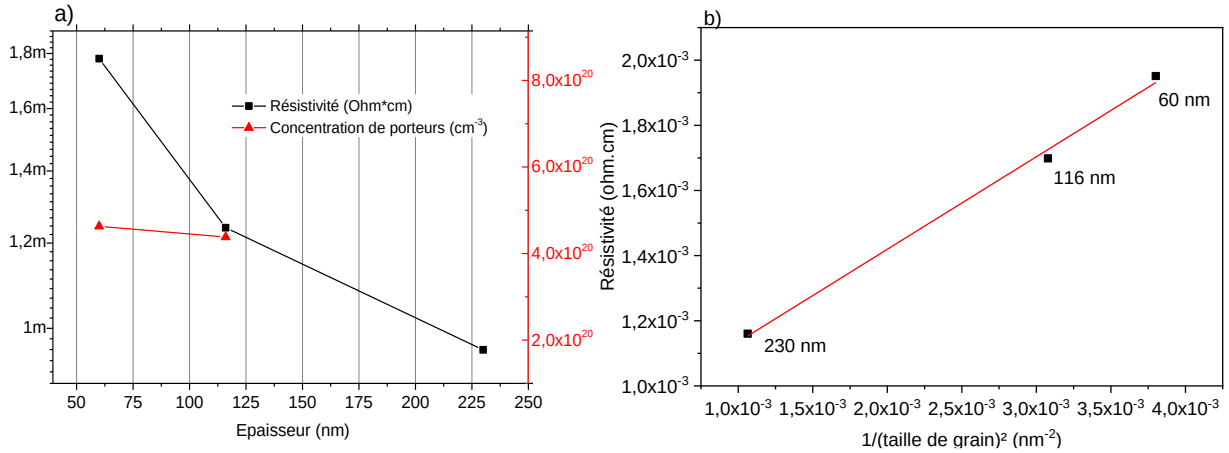

Figure D-1: (a) Résistivités et concentrations de porteurs de charges des couches de ZnO:Ga brut pour les différentes épaisseurs. (b) Résistivité en fonction de la densité des joints de grains pour la couche brut de ZnO:Ga sur les trois épaisseurs.

De plus, en se basant sur la droite de tendance on pourrait extrapoler une résistivité dans le plan supposée d'une couche monocristalline de ZnO:Ga orientée selon l'axe *c*. Ici on trouve environ $9{,}0.10^{-4}$ ohm.cm. Nous n'avons malheureusement pas trouvé de valeurs de résistivité de référence pour de tels monocristaux de ZnO:Ga 4% dans la bibliographie.

Les mesures de mobilité Hall ont été effectuées en utilisant la géométrie de Van der Pauw sur les couches de ZnO:Ga à température ambiante sur les échantillons bruts (Figure D-1). Aucun effet de magnétorésistance n'a été observé. La densité de porteurs de charge (n) a été déterminée à partir des mesures de l'effet Hall et la mobilité de Hall (μ) a été calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\mu = \frac{1}{\rho \cdot e \cdot n} \qquad \text{(D-1)}$$

Dans cette relation, e est la charge électrique élémentaire ($e = 1.602176634 \cdot 10^{-19}\ C$), ρ la résistivité et n la densité d'électrons.

La mesure de l'effet Hall n'a pas pu être réalisée sur l'échantillon le plus épais en raison d'un nombre de porteurs trop grand et d'un trop faible champ magnétique (0,51 T) du dispositif de mesure utilisé. En revanche, les échantillons de 60 et 120 nm d'épaisseur qui présentent des densités de porteurs un peu plus faibles, ont pu être mesurés. Comme le montre la Figure D-1(a), la concentration en porteurs est similaire pour ces deux échantillons (comprise entre 4.10^{20} et 5.10^{20} cm^{-3}). Les valeurs obtenues sont en accord avec les résultats publiés par Jong-Ho Kang et al. qui ont utilisé la même technique et une concentration de dopage similaire [112]. Nous constatons que pour ces 2 échantillons, l'épaisseur du film ne semble pas influer sur la densité de porteurs. Par conséquent, la diminution de la résistivité avec l'accroissement de l'épaisseur est principalement due à une augmentation de la mobilité des porteurs et ceci est en accord avec d'autres travaux de la bibliographie [113]. En effet les films les plus épais présentent une meilleure cristallinité avec un nombre de barrières de potentiel aux joints de grain réduit.

La valeur moyenne du nombre de porteurs déterminée dans les films brut de dépôt est supérieure à celle du ZnO non dopé qui se situe généralement dans la plage de 10^{16} à 10^{17} cm^{-3} [114]. Ceci prouve la présence d'une grande concentration de « défauts » générant la conduction électrique. Le volume moyen d'une maille de ZnO:Ga d'après la diffraction des rayons X (Tableau C-1) est de 47,24 $Å^3$. La structure wurtzite comporte 2 atomes de Zn par maille qui permettent de déterminer une concentration de [Zn] de $4,24.10^{22}$ cm^{-3}. La concentration de Ga dans la couche a été établie par microsonde à $4\%_{at}$ en substitution du Zn. En raison de l'existence de la forte largeur de bande de ZnO (> 3 eV) qui limite fortement la présence de porteurs intrinsèques pour le composé stœchiométrique, la présence de porteurs n'est liée qu'à la présence de défauts (substitution, lacunes ou interstitiel). La densité maximale de porteurs en cas de substitution de Zn^{2+} par la totalité des ions Ga^{3+} ($Ga_{Zn}^{\bullet}$) est donc [Ga] = $1,7.10^{21}$ cm^{-3}. Les mesures d'effet Hall indiquent une densité de porteurs moyenne d'environ $4,5.10^{20}$ cm^{-3} qui est donc inférieure à la concentration en porteurs théorique attendue.

Cette observation d'un nombre de porteurs inférieur peut être expliquée par une incorporation incomplète du Ga dans la structure de ZnO au cours de la croissance de la couche. Cependant les cartographies EDS par STEM, les résultats de GDOES et l'absence totale d'impuretés à base de gallium sur les diffractogrammes de diffraction des rayons X nous incite à favoriser une autre explication. En effet les oxydes, et en particulier le ZnO que nous comptons utiliser comme couche sensible pour réaliser des capteurs de gaz, tendent à chimisorber des espèces à leur surface (hydroxydes, oxygène, carbonates) ce qui est susceptible de mobiliser des porteurs de charge qui ne sont plus disponibles pour la conduction. Ainsi une partie des porteurs de ZnO:Ga seraient mobilisées en surface ce qui expliquerait la différence entre le nombre de porteurs théoriques et le nombre réellement mesuré.

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, sur les capteurs de gaz conductimétriques, les réactions qui se produisent à la surface du matériau dépendent de la température et les couches sensibles doivent généralement être portées à des températures intermédiaires (200 à 400 °C) pour obtenir une bonne réponse (ou sensibilité) [115]. Pour cette raison, la couche mince de ZnO:Ga a également été étudiée après recuit à 250, 350 et 400 °C pendant 1h sous air ambiant. Seules les épaisseurs 60 et 230 nm ont été choisies pour étudier plus en détail l'effet des recuits.

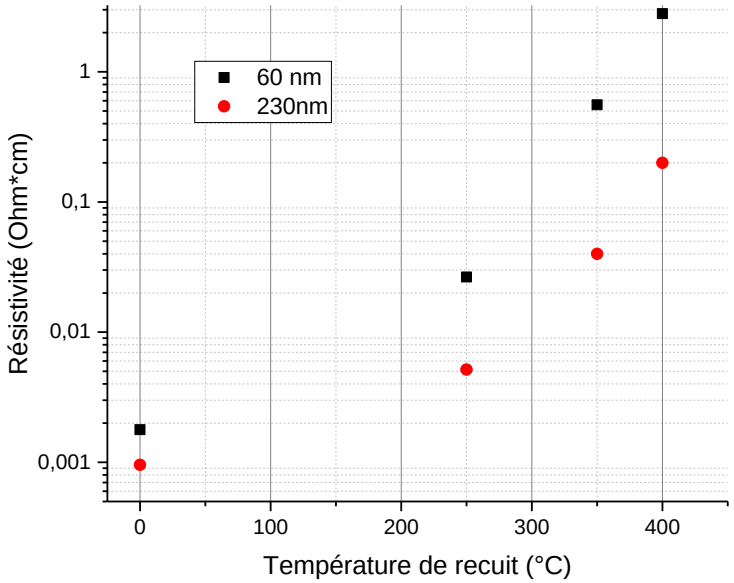

Figure D-2 : Résistivité mesurée en mode 4 pointes à l'ambiante sur des couches de ZnO:Ga de 60 nm et 230 nm d'épaisseur traitées à différentes températures.

La résistivité des films de ZnO:Ga augmente en fonction de la température de recuit, ce qui est en accord avec les publications précédentes [61,63,116]. L'accroissement de la résistivité de la couche

de 230 nm d'épaisseur (x 5) est moins important que celui de la couche la plus fine (x 15). Cet accroissement de résistance peut être attribué à la diminution du nombre de porteurs liée à un possible retour à la stœchiométrie de l'oxyde, au retour des éventuels interstitiels sur leur site d'équilibre réduisant le nombre de porteurs, et peut être également à la relaxation des contraintes observée par DRX.

2. Propriétés thermoélectriques

Des mesures sous air du coefficient Seebeck ont été effectuées sur des couches de 60 et 230 nm brutes et recuites. Comme le montre la Figure D-3, les échantillons bruts de 60 et 230 nm présentent un coefficient Seebeck négatif, ce qui confirme qu'il s'agit bien d'un semi-conducteur de type-n avec, comme nous l'avons vu précédemment, la présence probable de défauts d'oxygène ($V_O^{\bullet\bullet}$), de zinc et gallium interstitiels ($Zn_i^{\bullet\bullet}$ $Ga_i^{\bullet\bullet\bullet}$) et substitution du Zn par Ga ($Ga_{Zn}^{\bullet}$), typiques du composé $ZnO_{1-\delta}$ dopé au Ga.

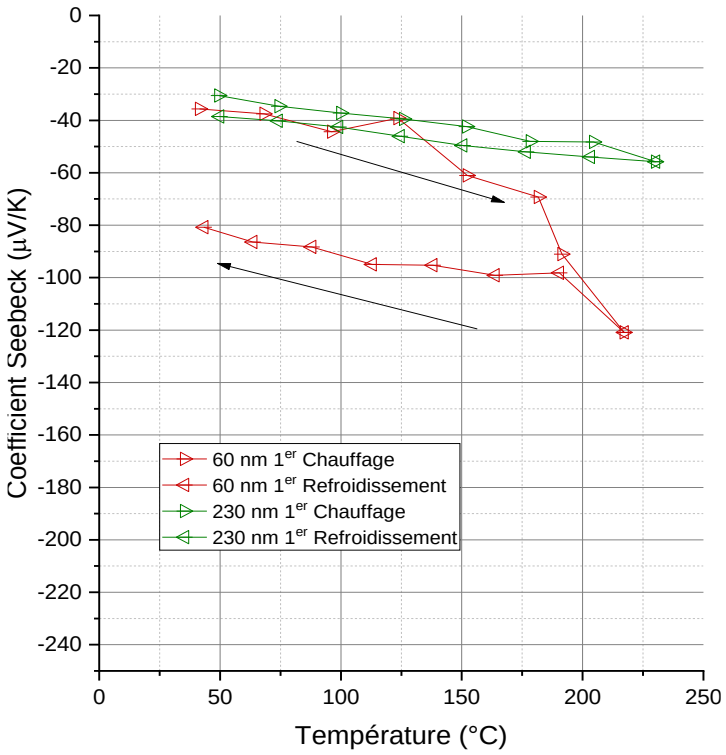

Figure D-3: Coefficients Seebeck des échantillons de 60 nm et 230 nm, mesurés sous air et en température entre 50 et 250 °C sur des couches de ZnO:Ga à l'état brut de dépôt.

Les couches de 230 nm d'épaisseur (courbes en vert) présentent des coefficients Seebeck dont la valeur absolue croit avec la température. Ces valeurs restent relativement faibles (<100µV/K) ce

qui correspond à un comportement d'un semi-conducteur dégénéré (valeur absolue de E_c-E_F < $3k_BT$). Ceci est en accord avec notre difficulté à les mesurer par effet Hall en raison de leurs fortes densités de porteurs. Seule une faible augmentation du coefficient Seebeck est observée entre la montée et la descente (-40 µV/K au lieu de -30 µV/K). Cela indique qu'il y a eu peu de modification des densités des porteurs après recuit jusqu'à 250 °C. Une faible variation de la résistance a été observée lors de la mise en œuvre de mesures électriques in situ dans la même gamme de température (Figure D-4 (b)).

Pour les couches de 60 nm bruts (courbes en rouges), les coefficients Seebeck sont similaires à ceux du 230 nm jusqu'à 150-175°C. Au-delà de cette température, une forte augmentation de la valeur absolue du coefficient Seebeck est clairement visible pour la couche fine. Cette variation exacerbée pour les couches de 60 nm d'épaisseur ne peut pas être attribuée aux relaxations de contraintes mesurées par DRX qui sont de même amplitude pour les échantillons fins et épais. Elle est donc probablement la conséquence d'un plus grand rapport surface/volume qui permet plus facilement la ré-oxydation du ZnO:Ga sous-stœchiométrique et qui s'accompagne d'une diminution du nombre de porteurs. Cet effet n'est pas réversible car la valeur absolue du coefficient Seebeck reste élevée même durant le refroidissement. Les variations de résistances in-situ dans la même gamme de température sont en bon accord avec les mesures du coefficient Seebeck et montrent une forte augmentation de la résistance lors du chauffage à 250 °C attribuée à la diminution de nombre de porteurs (Figure D-4 (a) et (b)).

Le dispositif de mesure thermoélectrique ne permettant pas de dépasser 250 °C, nous avons réalisé un traitement thermique sous air ex-situ dans un four à 350 °C. Les mesures réalisées à l'ambiante confirment les différences importantes observées entre les échantillons fins et épais. En effet, alors que le coefficient Seebeck de la couche de 230 nm d'épaisseur reste à une valeur de -40 µV/K, la valeur de celui de la couche de 60 nm d'épaisseur continue de croitre fortement jusqu'à -220 µV/K, ce qui confirmer l'influence importante du rapport surface/volume.

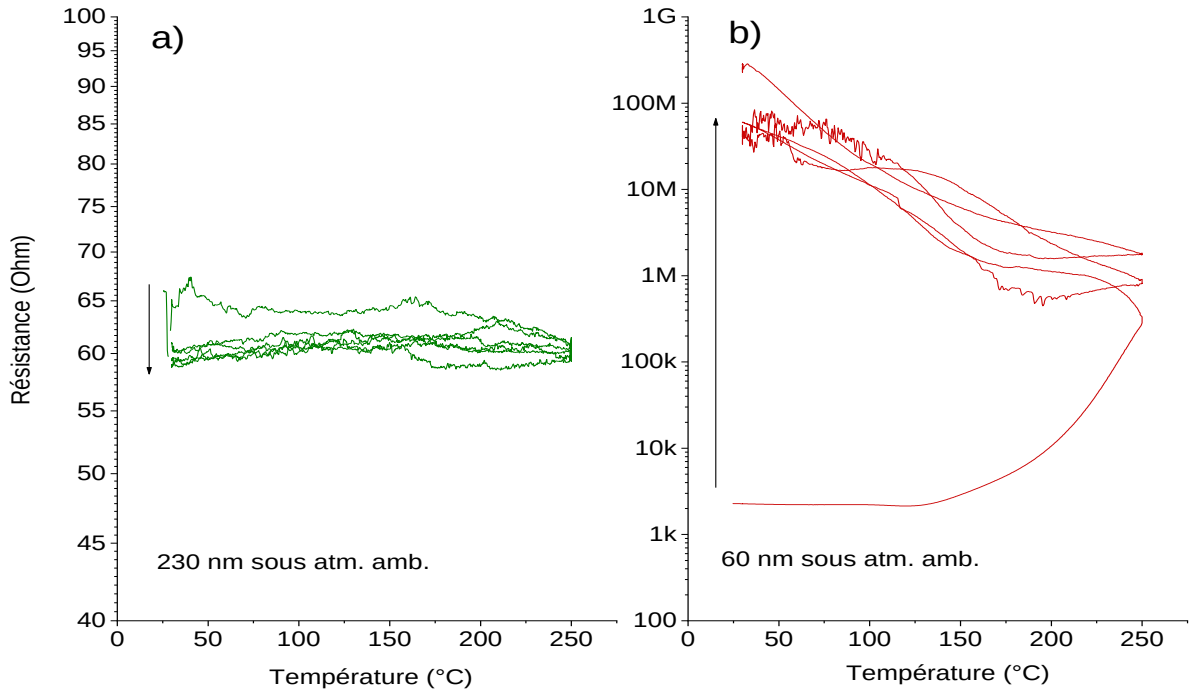

Figure D-4: Variation de la résistance (2 pointes) sous atmosphère ambiante des couches à l'état brut de dépôt (a) de 230 nm (b) de 60 nm.

Pour conclure, nous avons vu dans les paragraphes précédents que les films à l'état brut de dépôt étaient légèrement sous-stœchiométriques en oxygène et fortement contraints. D'un point de vue des propriétés électriques, les traitements thermiques sur les couches de ZnO:Ga n'ont un impact important que sur les couches de faible épaisseur. Ce ne peut donc pas être la conséquence des relaxations de contraintes qui d'après la diffraction des rayons X est similaire sur toutes les couches étudiées, quelle que soit leur épaisseur. La différence de comportement peut donc être attribuée au plus fort rapport surface/volume présent dans les couches fines. Ainsi, les recuits tendent à ramener plus facilement ces dernières vers un état stœchiométrique. Outre le retour à la stœchiométrie, nous ne pouvons pas exclure des effets éventuels de chimisorption d'espèces oxygène, hydroxyde, et carbonate qui pourraient également modifier fortement les propriétés électriques des couches les plus fines. Les couches de faibles épaisseurs sont donc plus prometteuses pour l'application capteur en regard du peu de réactivité des films épais.

3. Mesures des réponses des comportements électriques sous atmosphère contrôlée

Des mesures électriques sous atmosphère contrôlée ont été réalisées pour mesurer l'évolution de la réponse du ZnO:Ga vis-à-vis d'une faible concentration (500 ppb) de NO_2. S'agissant d'une mesure exploratoire, seules les épaisseurs de 60 et 230 nm ont été étudiées. Pour ceci, des couches de ZnO:Ga ont été déposées sur les substrats FS similaires à ceux de l'étude structurale et microstructurale. Toutefois, à l'aide d'un petit appareil de pulvérisation cathodique généralement utilisé pour la métallisation des échantillons de microscopie, des électrodes en platine ont été déposées par-dessus pour améliorer les contacts électriques. Ces échantillons ont ensuite été placés dans les cellules de tests de type Linkam comme décrit dans le Chapitre 2.

Rappelons le mécanisme de réaction du ZnO:Ga avec le NO_2. Pour la détection de ce dernier, l'adsorption de l'oxygène de l'air ambiant joue un rôle important dans les propriétés de transport électrique. Cette adsorption mobilise les électrons de conduction du ZnO et réduit ainsi sa conductivité électrique [72]. Les espèces réactives de l'oxygène telles que O_2^-, O^- et O^{2-} sont d'abord adsorbées sur la surface du ZnO à différentes températures. La réponse de l'oxygène chimisorbé dépend fortement de la température. À basse température, c'est O_2^- qui est généralement adsorbé. À des températures plus élevées, les O^- sont chimisorbés tandis que l'O_2^- disparaît [117]. Enfin lorsque la température continue de croitre, ce sont des O^{2-} qui tendent à s'adsorber. Dans le cas des capteurs à base de du SnO_2, les espèces O^- existent principalement dans la gamme de température située entre 100 °C et 450 °C [73]. Malheureusement, nous n'avons pas trouvé d'études similaires à la surface de ZnO ou de ZnO: Ga. Les réactions de chimisorption peuvent être décrites dans les équations D-1-(1) à D-1-(3) [72] :

$$O_{2(gas)} \leftrightarrow O_{2(ads)} \qquad \text{(D-1)}$$

$$O_{2(ads)} + e^- \leftrightarrow O_2^- \qquad \text{(D-2)}$$

$$O_2^- + e^- \leftrightarrow 2O^- \qquad \text{(D-3)}$$

Lorsque le ZnO: Ga est exposé au gaz NO_2, ce dernier a tendance à s'adsorber en surface et réagir avec les ions O^-. Les réactions sont illustrées ci-dessous [74]:

$$NO_{2(gas)} + e^- \rightarrow NO_{2(ads)}^- \qquad \text{(D-4)}$$

$$NO_{2(ads)}^{-} + O_{(ads)}^{-} + 2e^{-} \rightarrow NO_{(gas)} + 2O_{(ads)}^{2-} \qquad \text{(D-5)}$$

Dans un premier temps, une optimisation de la température de mesure (celle où l'on obtient la meilleure réponse) a été recherchée. Pour ceci, les échantillons, placés dans la cellule fermée, ont été portés à différentes températures par palier sous un flux d'air constant (100 sccm) avec une humidité relative constante (50%). A chaque palier, une injection de 500 ppb de NO_2 a été effectuée tandis que la résistance de la couche était mesurée en continu.

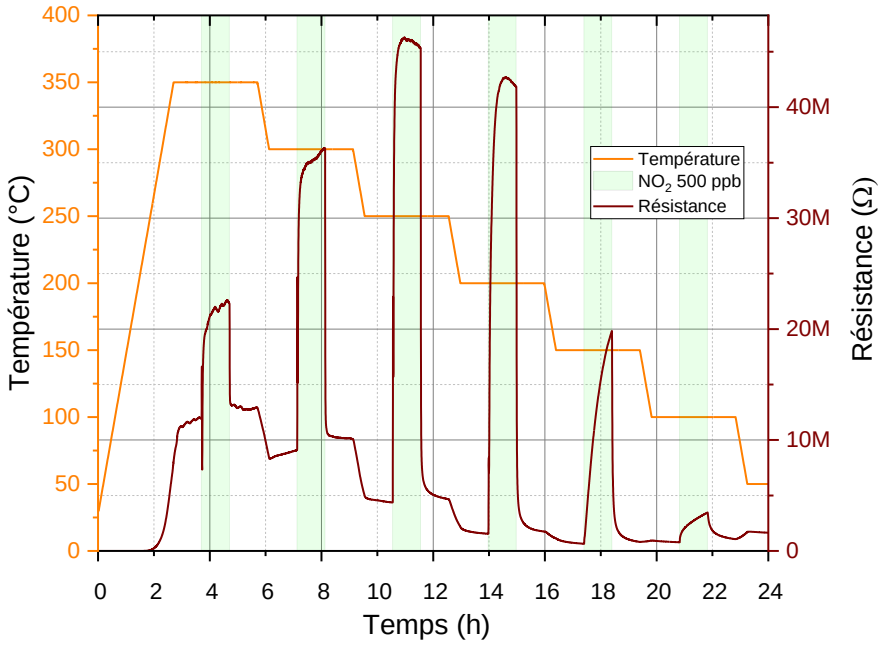

Figure D-5 : Mesure de la résistance d'un film de ZnO:Ga de 60 nm d'épaisseur lors des injections de NO_2 à 500 ppb.

La Figure D-5 représente la résistance au cours du temps d'une couche de 60 nm de ZnO:Ga à différentes températures entre 350 °C et 100 °C lors des injections de NO_2. La résistance a été mesurée ici en imposant un courant de 1 µA. A partir de la courbe de variation de la résistance lors des injections de NO_2 aux différentes températures, la réponse de cet échantillon (R_g/R_a), son temps de réponse (t_{90}) et son temps de recouvrement (t_{10}) ont pu être déterminés à partir de la moyenne de 2 mesures différentes.

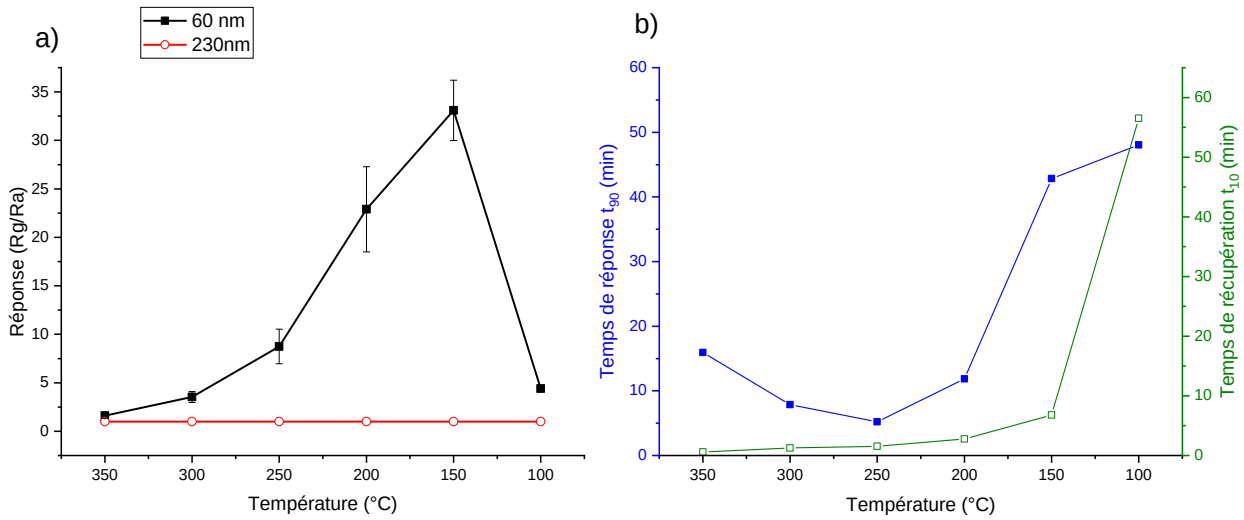

Figure D-6: (a) Réponse des couches de 60 nm et 230 nm pour des injections de 500 ppb de NO_2, sous 50% HR, à différentes températures. (b) Temps de réponse et de recouvrement de la couche de 60 nm d'épaisseur à différentes températures.

Le film de 60 nm d'épaisseur présente la réponse la plus forte (R_g/R_a=33) à 150 °C. Néanmoins, à cette température, la variation électrique est loin d'être arrivée à saturation comme le montre le temps de réponse (t_{90}) très important qui entraine une sous-estimation de la réponse. De même à 100 °C, les réponses sont très faibles (R_g/R_a≈5), car la résistance est très loin de la saturation à cause des faibles cinétiques. Par conséquent, la température optimale pour une épaisseur de 60 nm est considérée comme étant de 200 °C, où le t_{90} ≈ 12 min (Figure D-6 (b)), le temps de récupération (t_{10}) est inférieur à 3 min et la réponse est de 23. Il est notable de remarquer que sur la Figure D-6 (a), la couche sensible la plus épaisse ne présente aucune réponse à 500 ppb de NO_2 aux températures testées. Cette différence pourrait être expliquée par le fait que les couches que nous avons déposées semblent denses, avec peu de porosité inter-colonnaire, et par conséquent les couches fines ont un rapport surface/volume beaucoup plus élevé profitable aux capteurs.

E. Conclusion

Des couches minces de ZnO:Ga ont été déposées par pulvérisation cathodique sur des substrats de silice fondue et sur silicium à température ambiante et trois épaisseurs différentes (60, 116 et 230 nm) ont été étudiées.

La diffraction des rayons X montre que tous les films de ZnO:Ga à l'état brut de dépôt cristallisent avec la structure hexagonale wurtzite et sont fortement orientés avec l'axe-c majoritairement perpendiculaire au substrat. L'analyse des pics de diffraction a prouvé que lorsque l'épaisseur du film augmente, la taille des cristallites demeure quasi-constante avec l'épaisseur. La température joue un rôle majeur sur les propriétés structurales des films. En effet, une diminution du paramètre de maille ***c*** est observé lorsque la couche est portée à 450 °C. Cette évolution non réversible a été attribuée majoritairement à une relaxation des contraintes extrinsèques (de croissance).

L'analyse combinée des résultats de l'AFM, MEB et MET et DRX permet d'affirmer que le dépôt de ZnO:Ga par pulvérisation cathodique donne des croissances colonnaires orientées perpendiculairement au substrat. Pour les couches les plus fines, les cristallites s'étendent quasiment sur toute l'épaisseur. En revanche pour les couches les plus épaisses, les observations MET et l'analyse DRX montrent plusieurs cristaux empilés les uns sur les autres et une couche dense sans porosité. Il est notable que plus l'épaisseur augmente, plus la taille des colonnes et la rugosité de surface augmentent. Enfin, les analyses par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie et par spectrométrie à décharge luminescente montrent une composition homogène dans l'épaisseur, sans aucune concentration locale des éléments Zn et Ga.

Les mesures d'effets Hall et du coefficient Seebeck montrent un semiconducteur de type-n dégénéré, le matériau présente une densité de porteurs importante et l'effet du recuit a pour conséquence de diminuer la densité de porteurs sans pour autant diminuer la mobilité. Cet effet est également démontré par les mesures de résistances. Nous avons montré que les couches les plus fines avec un plus fort rapport surface/volume présentent un fort accroissement de la résistivité électrique lors des traitements thermiques qui a été attribué à la compensation de la sous-stœchiométrie en oxygène accompagnée d'une diminution marquée du nombre de porteurs.

Enfin, des essais de détection de gaz ont été réalisés avec ces échantillons. Les couches de 60 nm montrent des performances très intéressantes pour la détection de 500 ppb de NO_2 sous atmosphère humide. Cependant, d'autres études plus poussées sont nécessaires pour mieux

comprendre le comportement de ce matériau afin d'aller plus en avant vers une application potentielle d'un capteur de gaz.

Chapitre 4 : Intégration et mesure des performances capteurs

A. Intégration du ZnO:Ga sur plateforme de caractérisation

1. Fabrication des échantillons

Pour mesurer les performances de détection de la couche sensible et déterminer les conditions optimales de fonctionnement, le ZnO:Ga a été déposé sur une plateforme de caractérisation développée à cet effet.

Tel que présenté au Chapitre 2, les véhicules de tests ont été fabriqués sur un substrat de silicium avec une couche de SiO_2 de 500 nm obtenue par oxydation thermique (Figure A-1-(a)). Sur ce SiO_2, des électrodes interdigitées (EID) en Titane et Platine ont été déposées par évaporation et délimitées par « lift-off » (Figure A-1 (c) et (d)).

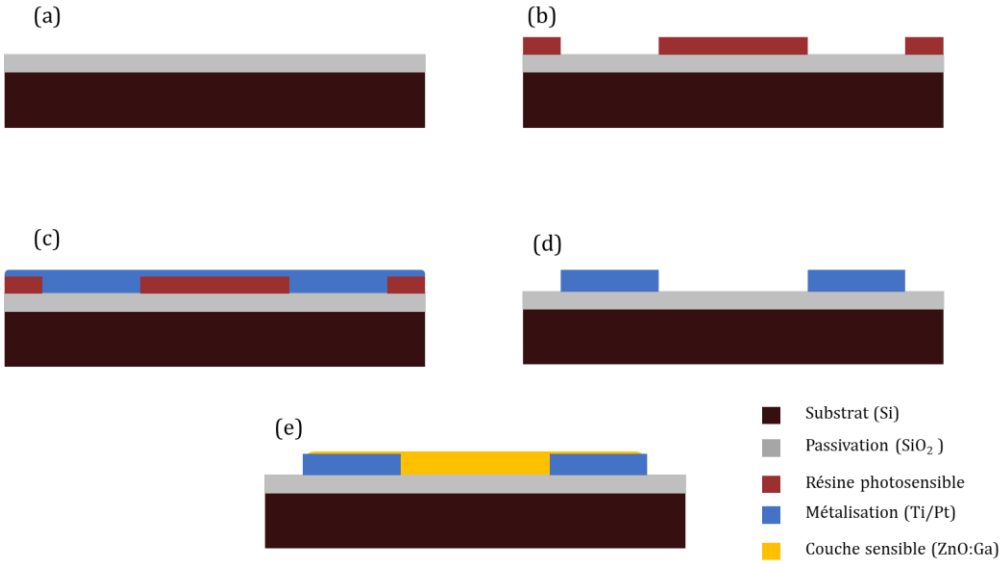

Figure A-1 : Les étapes de fabrication du véhicule de test (le schéma n'est pas à l'échelle).

Trois modèles différents d'EID ont été conçus sur la même puce (dénommées S pour « short », M pour « medium » et L pour « large », correspondant aux différents espacements entre électrodes), comme le montre la Figure A-2. Ce véhicule de test comprend également une résistance en platine (Pt_{200}) pour d'une part observer les caractéristiques électriques du dépôt métallique puis éventuellement mesurer la température réelle à la surface de l'échantillon après étalonnage (le serpentin sur la Figure A-2).

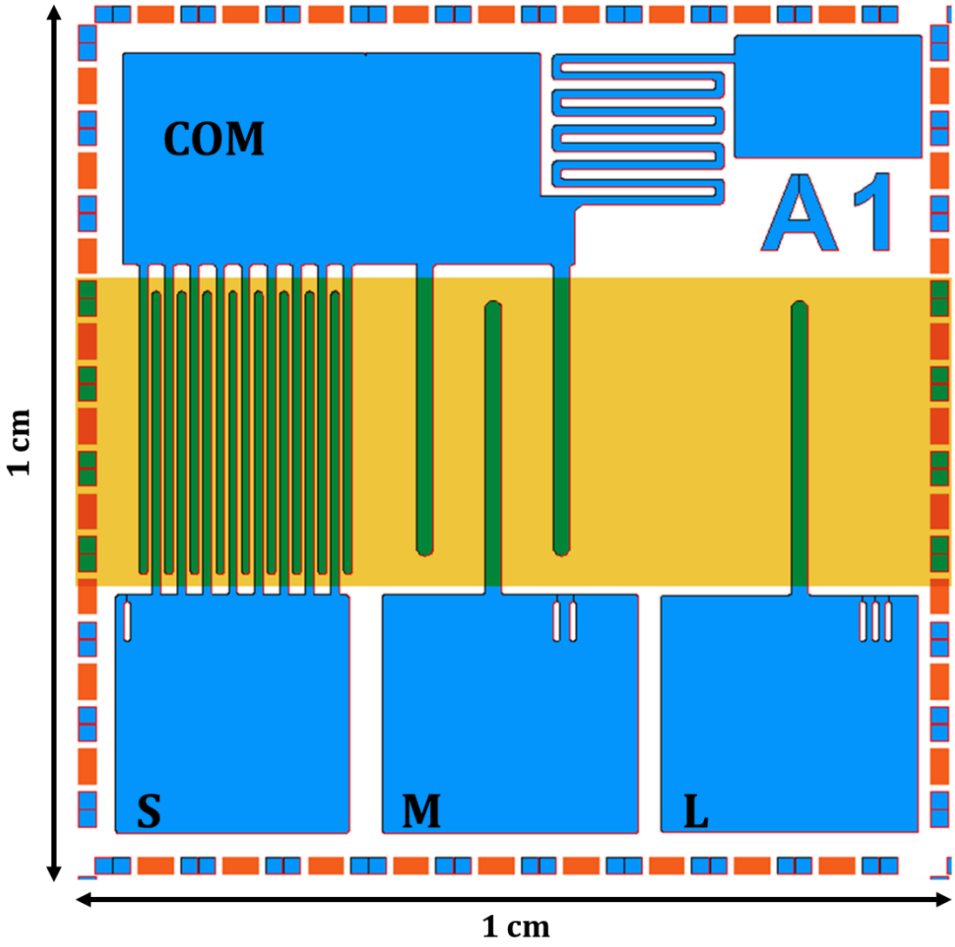

Figure A-2 : Schéma d'une plateforme de test. Les dépôts métalliques sont représentés en bleu, et la zone où sera déposée la couche sensible est indiquée en jaune.

Enfin, par soucis de ne pas exposer la couche sensible aux contaminations liées à la photolithographie (solvant, résidus de résine, contaminations organiques,) ce n'est qu'en toute fin de procédé que la couche mince de ZnO:Ga est déposée par pulvérisation cathodique. La zone de dépôt est délimitée sur la plateforme par une technique de « shadow mask » (pochoir). Dans nos premiers essais, cette localisation du dépôt est assurée en collant des bandes de Kapton compatibles avec le dépôt PVD et supportant des températures jusqu'à 350 °C.

Comme décrit dans les Chapitres 2 et 3, le dépôt de ZnO:Ga a été effectué par pulvérisation RF dans une atmosphère d'Ar pur sous $1{,}8.10^{-2}$ mbar de pression et 30 W de puissance RF. Trente minutes de pré-pulvérisation ont été effectuées dans une atmosphère mixte O_2/Ar pour éviter une dérive de la stœchiométrie en oxygène de la cible.

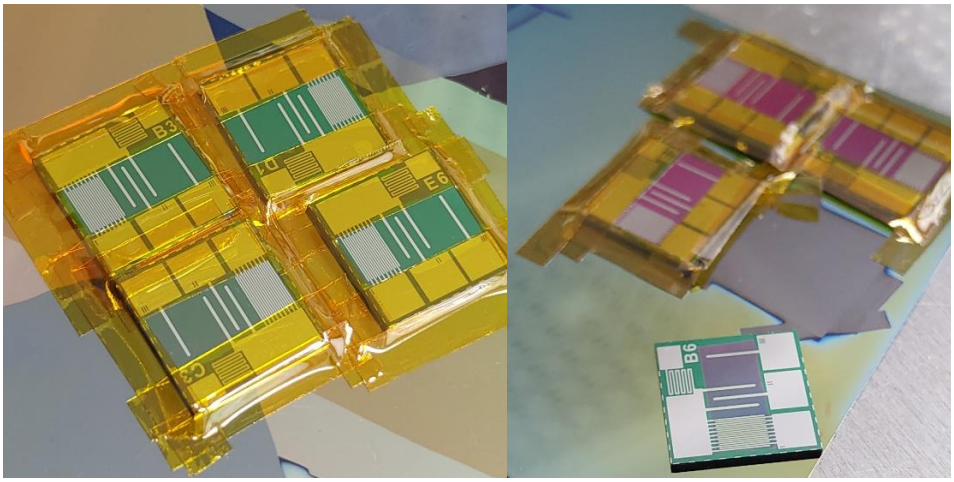

Figure A-3 : Plateformes de test avec masquage par du Kapton® : avant dépôt (à gauche) ; après dépôt (à droite).

Cette plateforme de test « générique » permet de caractériser électriquement les oxydes métalliques mais aussi tout autre type de matériau. Dans notre étude, nous avons pu caractériser des dépôts de ZnO:Ga d'épaisseurs variées, recuits à différentes températures.

2. Caractérisation morphologique des films

Nous avons caractérisé la morphologie des dépôts de 50 nm d'épaisseur déposés sur les véhicules de test, en comparant un échantillon à l'état brut de dépôt et deux autres traités thermiquement sous air à 350 et 400 °C. Les images MEB des échantillons de ZnO:Ga bruts et recuits pendant une heure sous air, montrent toutes une microstructure granulaire en surface (Figure A-4). La taille moyenne des grains reste globalement inchangée avec la température de recuit. Ce résultat confirme les observations MEB et AFM des films déposés sur silice fondue, faites au chapitre 3. Les images MEB des films de ZnO:Ga déposés sur les électrodes montrent essentiellement la microstructure des couches de platine qui sont formées de très gros grains avec une porosité inter-granulaire relativement marquée. Une coupe FIB a été réalisée afin d'observer l'ensemble substrat + électrodes + couche de ZnO:Ga sur la tranche. Il apparait que la couche sensible recouvre parfaitement le platine et le SiO_2 situé entre les deux électrodes. Par ailleurs, nous pouvons observer que la conformité du dépôt (sa capacité à recouvrir des profils de manière uniforme) est extrêmement bonne que ce soit sur les flancs inclinés des électrodes (Figure A-4 (g) et (i)) que ceux plus abrupts (Figure A-4 (h)). La couche sensible épouse bien le profil du métal et ne présente ni de discontinuité, ni de porosités traversantes, la continuité électrique semble être assurée.

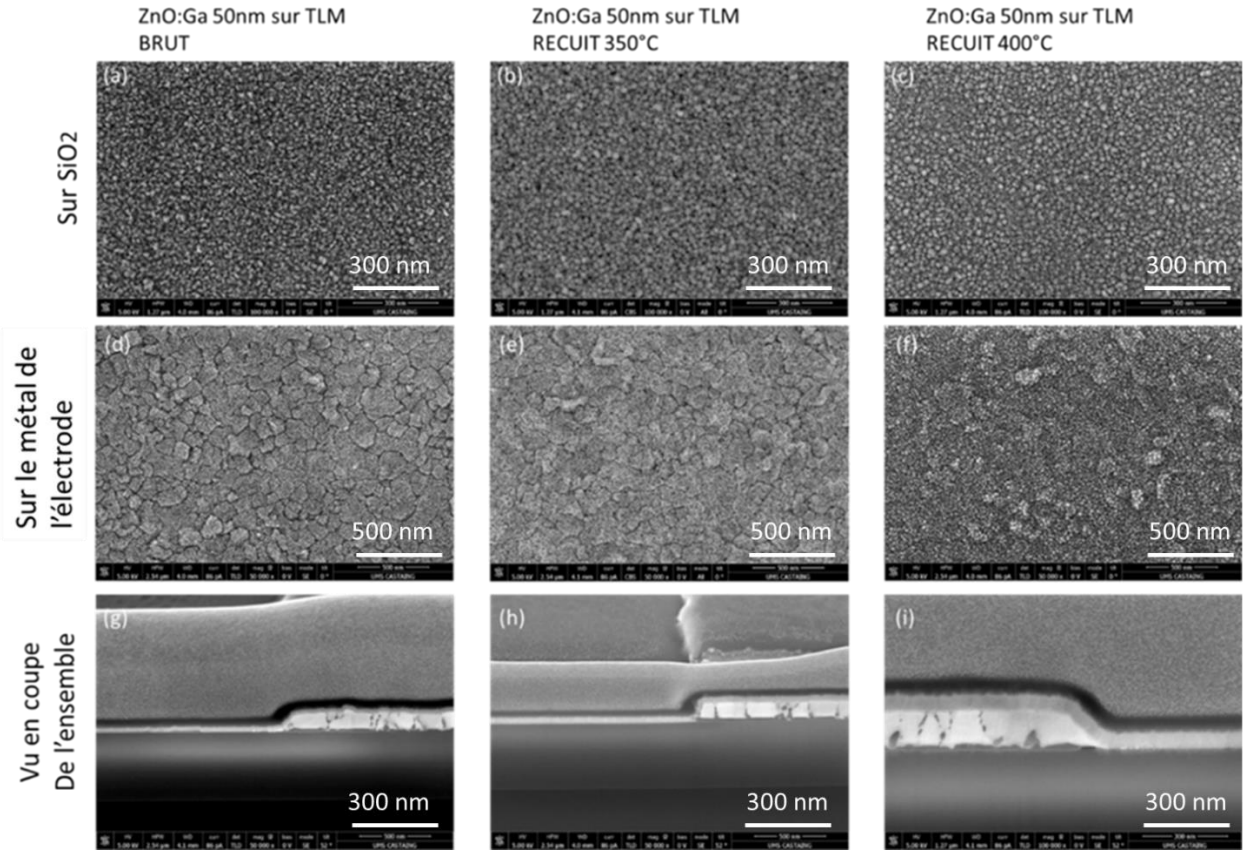

Figure A-4 : Images MEB des couches de ZnO:Ga sur les véhicules de test. En colonne, les échantillons bruts, recuits à 350 °C et 400 °C pendant 1h. En ligne, la vue de surface de la couche sur SiO_2, sur le métal de l'électrode et la vue en coupe de l'ensemble

B. Mesure des performances et optimisation

1. Montage expérimental

Comme précisé dans le chapitre 2, la caractérisation de la réponse électrique des différents échantillons (plateformes de test + couches sensibles de ZnO:Ga) sous différentes atmosphères a été réalisée dans une cellule Linkam (Figure B-1) dotée d'une plaque chauffante contrôlée en température. Dans toutes les expériences, un flux total de 100 sccm a été utilisé. Le mélange de gaz dans la cellule Linkam a été obtenu par les régulateurs de débit massique (Mass Flow Controller (MFC)). L'humidité relative (HR) a été maintenue à 50 % en saturant la moitié du flux dans un flacon bulleur. La conductivité du matériau dans la cellule Linkam est mesurée à l'aide d'un sourcemètre (SMU Keithley 2400), le tout piloté par un programme LabView développé en interne.

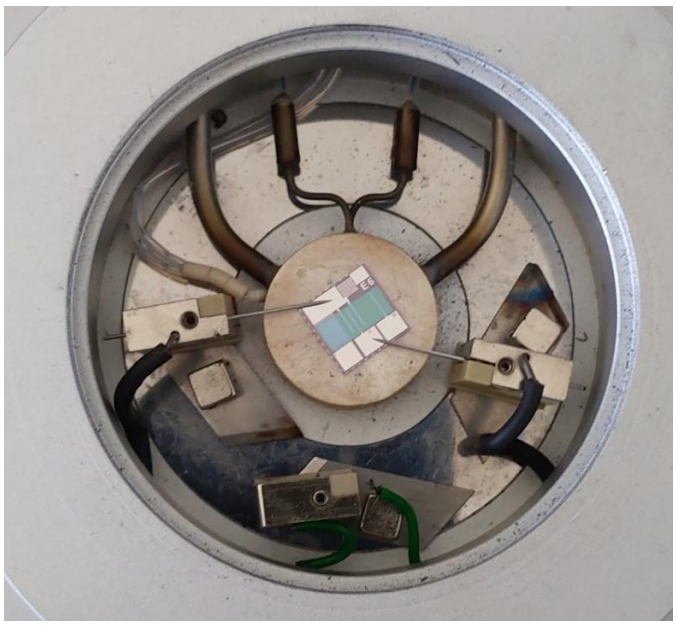

Figure B-1 : Echantillon dans la cellule Linkam avec les électrodes posées sur les électrodes M (cf. Page 44).

Dans notre étude, le gaz cible est du dioxyde d'azote (NO_2), qui provient d'une bouteille certifiée mélangée à de l'air synthétique à une concentration de 1 ppm. Comme le NO_2 est un gaz oxydant, la réponse normalisée d'un échantillon a été définie par Rg/Ra où Rg est la dernière résistance mesurée en présence de NO_2 et Ra la résistance de base sous air zero (air synthétique pur également en bouteille certifiée) qui nous sert de gaz vecteur ou encore de référence**.** Grâce à ce dispositif expérimental, nous pouvons faire varier la température de l'ambiante à 500 °C. La concentration du NO_2 a quant à elle été maintenue à 500 ppb.

2. Détermination des paramètres optimum

2.1 Tests préliminaires

Pour débuter, et compte tenu des résultats obtenus au chapitre précédant sur les substrats de silice fondue, un échantillon de 50 nm de ZnO:Ga a été testé avec un protocole permettant d'évaluer la réponse à différentes températures de fonctionnement selon un « escalier de température » décroissant allant de 350 à 50 °C par palier de 50°C. Sur chaque palier, l'atmosphère est alternée exposant ainsi l'échantillon à de l'air pur pendant 1h, puis à 500 ppb de NO_2 pendant 1h, et à nouveau à de l'air pur pendant 1h. Les résistances avec 50 % RH sous air (Ra) et sous NO_2 (Rg) ont été mesurées avec un courant I_S de 10µA (redéfini pour ces véhicules de test) appliqué sur le même échantillon dans

l'ordre suivant aux bornes des motifs M, L et S (Figure B-2 (a)-(b)-(c)). Les valeurs de Ra, Rg et Rg/Ra sont présentées sur la Figure B-2 (d)-(e)-(f).

Motif L :	Motif M:	Motif S :
L=W=3000µm	L= 600µm, W=3150µm	L=50µm,W=3200µm
$n_{\square}$ = 1□	$n_{\square}$ = 0.1□	$n_{\square}$ = 0.001□

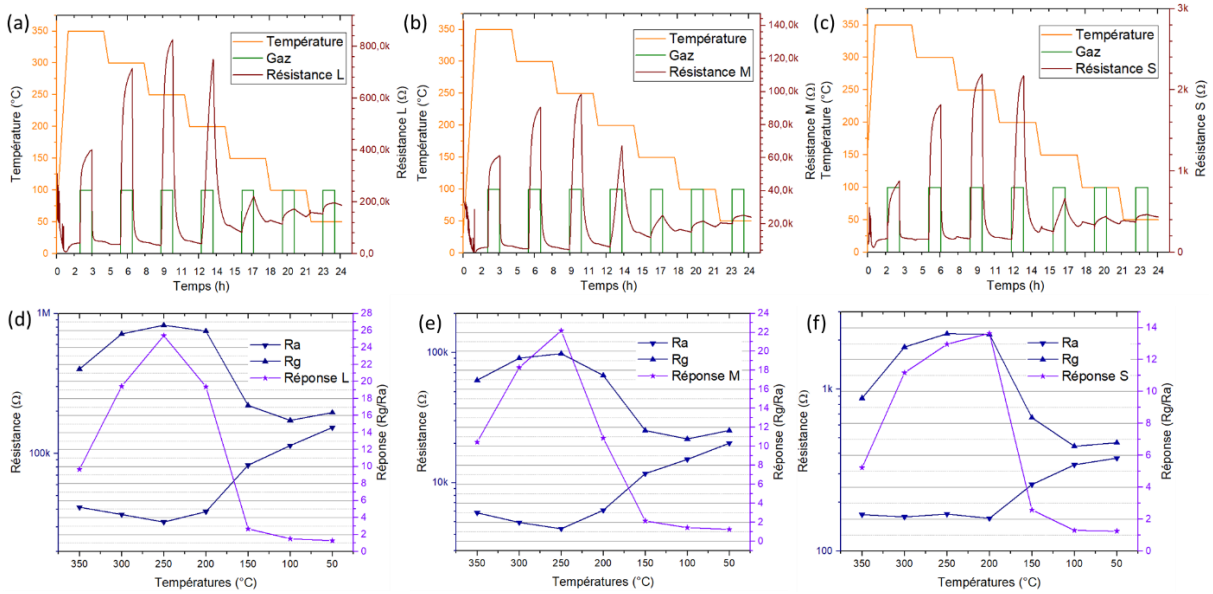

Figure B-2 : Evaluation d'une couche sensible de ZnO:Ga de 50 nm d'épaisseur déposée sur véhicule de test.
(a), (b) et (c) : Evolution de la résistance lors de l'injection de 500 ppb de NO_2 sur les motifs L, M et S.
(d), (e) et (f) : Ra, Rg et réponses calculées sur ces mêmes motifs.

Tout d'abord, nous pouvons constater que la variation de résistance sous NO_2 est très importante ce qui confirme que le ZnO:Ga est particulièrement sensible à ce gaz. Les données brutes d'évolution de la résistance au court du temps révèlent que la réponse est trop lente, y compris aux températures les plus élevées, pour espérer obtenir une saturation totale (avec une valeur de résistance stable) au bout d'une heure d'injection. Cette réponse est d'autant plus lente que la température de fonctionnement est basse avec une valeur de Rg « tronquée » au bout d'une heure. De la même manière, le retour à la ligne de base est lui aussi très lent et donc incomplet au bout d'une heure ce qui se traduit par une dérive de la résistance de base sous air Ra. A basse température, les faibles réponses obtenues sont donc dues à la fois à la non saturation sous NO_2 et à un recouvrement incomplet sous air. Néanmoins, avec ce protocole, les réponses des motifs L, M et S sont en accord avec nos attentes. En effet, réduire le facteur de forme $n_{\square}$ (rapport longueur sur largeur) d'un facteur 10 ou 1000 entraine une nette réduction de la résistance globale (R_{MOX} + $R_{Contacts}$). En revanche, il est

délicat de déduire de l'analyse de ces courbes un design optimal. Même si à priori c'est le motif L qui semble donner la réponse la plus élevée à 250°C avec R=25, contre 22 pour le motif M et seulement 13,5 sur le motif S, il faut rester prudent. En effet, compte tenu du design des électrodes, effectuer ces mesures à un même niveau de courant (10 µA) induit, des courants de mesures très différents sur les motifs M et S. Ne pas tenir compte des non linéarités liées au contact Schottky des interfaces électrodes/MOX et la conduction par effet Tunnel aux joints de grains peut conduire à des résultats incohérents ne considérant que les paramètres géométriques. Par la suite, comme nous souhaitons comparer les caractéristiques tensions / courant (V/I) des différents motifs, il faudra se placer à densité de courant constante. Autrement dit, comme l'épaisseur de la couche sensible est la même pour les trois motifs, le niveau de courant de lecture devra suivre la variation de la largeur W du contact. Ainsi, pour un courant I_L appliqué sur le motif L, il faudra appliquer $I_M=2.I_L$ et $I_S=17.I_L$ respectivement sur les motifs M et S.

Néanmoins, ce premier test valide le protocole de caractérisation du ZnO:Ga sur la plateforme de test que nous avons proposée. Le matériau détecte avec une réponse élevée 500 ppb de NO_2 sous atmosphère humide à 50 %. Ce premier test permet de retrouver globalement le comportement semi-conducteur de type-n du ZnO:Ga en température comme exposé au chapitre 3. Il montre aussi qu'il existe une zone de température optimale de détection située entre 200°C et 300°C, mais il faudra veiller à rester à densité de courant constante et accroitre la durée des paliers de gaz à basse température pour être plus représentatif d'une valeur de Rg saturée.

D'autres caractérisations sont nécessaires pour approfondir la compréhension de la conduction dans le matériau mais aussi à l'interface avec l'électrode de contact dans lors de la détection du gaz.

2.2 Etude du courant de mesure

Nous avons cherché à déterminer l'effet de la densité de courant sur la détection du NO_2. Les plateformes comportant trois motifs d'électrodes, pour comparer les réponses à densité de courant donnée, on veillera à conserver les facteurs suivants : $I_M(0,1\square) = 2*I_L(1\square)$ et $I_S(0,001\square) = 17*I_L(1\square)$. En faisant varier le courant de mesure dans les couches de ZnO:Ga de 50 nm d'épaisseur de 0,15 µA à 500 µA on se place dans une gamme de densité de courant de mesure allant de 0,1 à 20 A/cm^2. Les valeurs de densité de courant dépassant la dizaine de A/cm^2 sont élevées et peuvent induire des phénomènes d'auto échauffement voire une dégradation progressive du matériau.

Un dispositif comportant un film de 50 nm de ZnO:Ga, préalablement recuit à 250 °C pour stabiliser la couche sensible, a été testé à une température de 250 °C (optimum des mesures préliminaires). La

Figure B-3 ci-dessous montre l'évolution temporelle de la réponse pour des densités de courant de 0,1 ; 1 ; 10 et 20 A/cm^2.

Le protocole de test consiste tout d'abord à stabiliser un échantillon à 250 °C sous air avec 50 % d'humidité relative pendant 12 h dans la chambre de test Linkam. Ensuite, nous injectons 500 ppb de NO_2 pendant environ 4 h et nous mesurons toutes les 30 min, les résistances sur les motifs S, M et L consécutivement à différentes densités de courant. Le source-mètre utilisé ici pour descendre à de plus faibles courants (Kethley 2450) n'est pas le source-mètre habituel interfacé avec le banc de test (Kethley 2400), aussi les mesures ont été faites en relevant manuellement les valeurs de résistance toutes les 30 minutes. Le Tableau B-1 résume les valeurs des courants appliqués sur les électrodes pour obtenir les différentes densités de courant. Les évolutions temporelles des réponses des trois motifs, aux quatre densités de courant appliquées, sont présentées sur la Figure B-3.

Densité de courant (A/cm^2)	**Courant appliqué sur l'électrode S (µA)**	**Courant appliqué sur l'électrode M (µA)**	**Courant appliqué sur l'électrode L (µA)**
0,1	2,5	0,3	0,15
1	25,5	3	1,5
10	255	30	15
20	510	60	30

Tableau B-1: Les courants appliqués pour les différentes densités

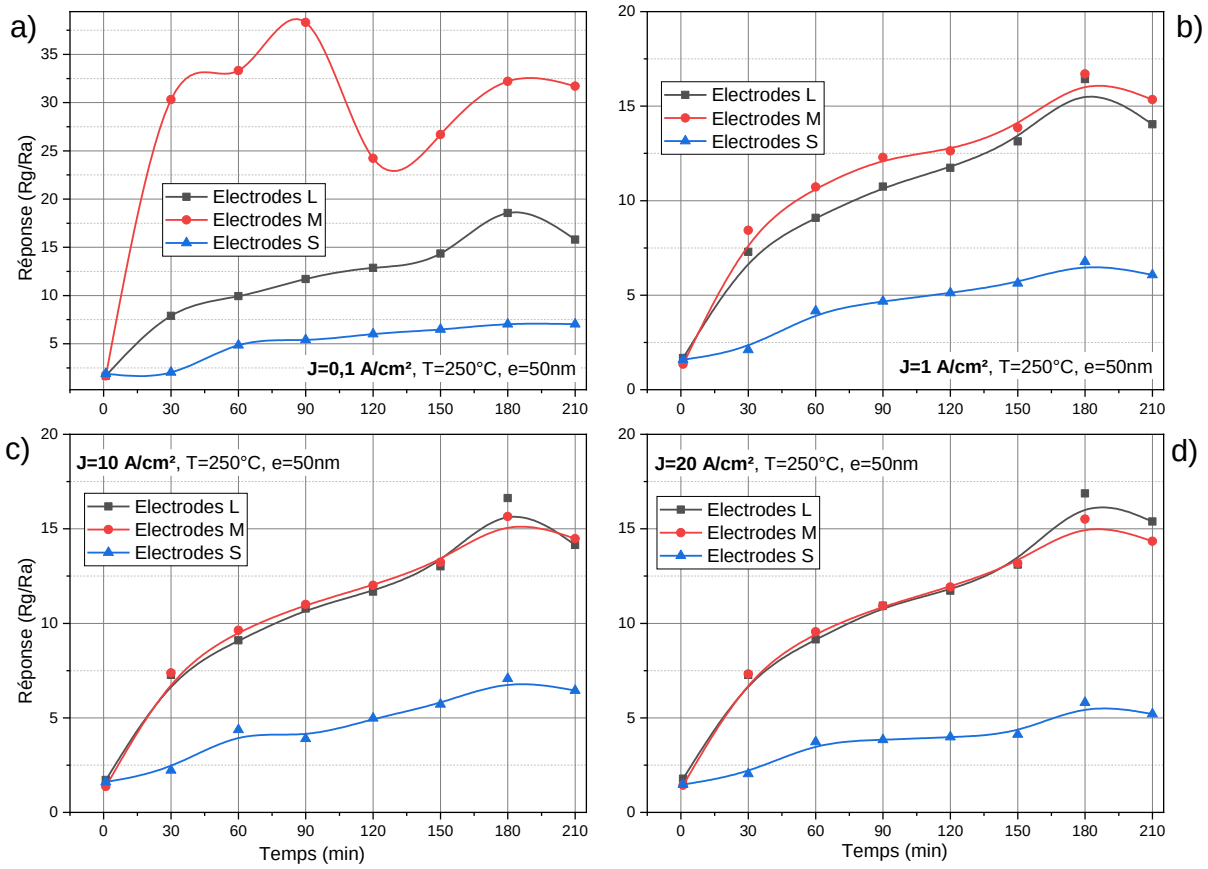

Figure B-3 : Evolution des réponses sous différentes densités de courant d'une couche de ZnO :Ga de 50nm à 250°C vis-à-vis de 500 ppb de NO_2.

Dans leur majorité les évolutions des réponses aux bornes des différents motifs sont similaires pour les différentes densités de courant. Néanmoins le motif S présente systématiquement les réponses les plus faibles (entre 5 et 6 au maximum) comparées à celles des motifs M et L qui présentent des réponses maximales autour de 15. D'autre part, à faible densité de courant (J=0,1 A/cm^2), la réponse obtenue sur le motif M est bien plus élevée (supérieure à 30 sous un courant de 0,3 µA).

Pour proposer une explication à ce comportement singulier, et compte tenu de la complexité des mécanismes mis en œuvre, commençons par expliciter les différentes contributions dans la valeur de la résistance totale mesurée.

Cette résistance totale mesurée est donnée par l'équation suivante :

$$R_{Totale} = R_{Mox} + R_{Contact} + R_{Accès} \qquad \text{(B-1)}$$

Où $R_{Contact}$ correspond à la résistance induite par les jonctions électrode/ZnO:Ga, $R_{Accès}$ découle du circuit mis en œuvre pour la mesure (pointes de touche, fils, etc…) et R_{Mox} est la résistance du matériau sensible, elle-même donnée par l'équation B-2 :

$$R_{Mox} = R_G + R_{GB} \qquad \text{(B-2)}$$

Où R_G correspond à la résistance de conduction dans les grains et R_{GB} à celle liée à la conduction aux joints de grains (« *grain boundaries* »).

Autant il est légitime de considérer que R_G n'est pas sensible au niveau de courant et pas ou peu sensible aux gaz, en revanche sa valeur croit avec la température (lié à la dégradation de la mobilité avec la température en accord avec les semiconducteurs dégénérés comme c'est le cas de ZnO:Ga). Son poids croissant avec la température pourrait dégrader la réponse aux fortes températures.

Concernant la résistance aux joints de grain (R_{GB}), c'est une conduction tunnel fortement dépendante de la température, du courant de mesure et du gaz. Il n'est pas aisé de quantifier l'impact de ces paramètres (variables couplées et non indépendantes) sur la conduction et leurs impacts respectifs sur la résistance totale mesurée.

De façon semblable, notre MOX est un matériau grand gap de type n et l'utilisation du platine comme électrode de contact induit un contact Schottky à l'interface. Ce contact Schottky présente une conduction dépendante du niveau de courant, de la température et vraisemblablement du gaz (car il modifie la densité de porteurs). Là encore, on ne peut prédire l'impact de cette résistance sur la valeur de la résistance totale mesurée.

Enfin, il est nécessaire de prendre en compte la résistance parasite d'accès série, liée aux interconnexions, à la pointe de touche et à la résistance série dans la piste peu épaisse en Pt pour atteindre l'électrode inter-digitée. Néanmoins, $R_{Accès}$ n'est pas sensible au niveau de courant, peu sensible à la température et pas ou peu sensible aux gaz et sa valeur reste réduite (quelques Ohms à dizaine d'Ohms maximum).

Dès lors, on peut réécrire l'Équation (B-1) sous une forme mettant en évidence toutes ces dépendances :

$$R_{Totale} = R_{GB(Mox)}(I, T, Gaz) + R_{Contact}(I, T, Gaz) + R_G(I, T) + R_{Accès} \qquad \text{(B-3)}$$

Il devient clair que le poids des contributions de R_G et $R_{Accès}$ (insensible au gaz) devient significatif quand on réduit le facteur de forme (motif S) ou si on augmente la température. Enfin, les cinétiques de l'évolution de la résistance d'interface $R_{Contact}$ et de celle au niveau des joints de grains R_{GB} peuvent être distinctes et il conviendrait d'ajouter le temps comme paramètre.

Par ailleurs, la mesure à faible densité de courant (0,1 A/cm^2) présente la plus forte réponse à 500 ppb de NO_2 à 250°C et semble confirmer l'effet bénéfique de réduire le courant de lecture. On ne peut pas vraiment conclure si cette « sensibilité » est liée à la conduction tunnel ou au contact Schottky car en étant à 250°C cette dernière contribution doit être amoindrie. Nous n'avons pas eu le temps de reproduire cette mesure à d'autres températures, mais cette même mesure à 150°C, ou même 100°C, nous permettrait probablement de conclure sur le rôle de l'interface métal/MOX dans la réponse globale. De même, cette mesure 2 pointes à plus basse et plus haute température pourra permettre de déduire le design (L, M ou S) optimal pour profiter des deux sensibilités (celle de R_C et de R_{GB}). Pour aller plus loin et dissocier ces différentes contributions, il conviendra également dans des travaux ultérieurs de procéder à des mesures avec 4 pointes (en dissociant les électrodes d'injection du courant de celles utilisées pour la mesure de tension) et ainsi obtenir la seule contribution de la conduction dans le MOX (R_G + R_{GB}). On pourra aussi mieux distinguer la cinétique au niveau des joints de grain.

Pour conclure sur ces observations, compte tenu des valeurs de plusieurs kiloOhms mesurées, on peut considérer que la résistance invariante avec le gaz des motifs M et L est réduite voire négligeable. Dès lors, l'évolution de la réponse obtenue sur le motif M et L pour les densités de courant J = 10 et 20 A/cm^2, sont très semblables (quasi confondues). Par contre à bas niveau, 1 A/cm^2, les courbes pour M et L commencent à se dissocier et sont complètement disjointes à 0,1 A/cm^2. On pourrait imputer cela au fait que pour ce matériau, à cette température et ce niveau de courant les motif M majorent dans la réponse totale la contribution du contact Schottky par rapport à celle du tunnel. En effet pour ce motif M, la contribution du contact n'est divisée que d'un facteur deux par rapport au motif L, alors que celle liée à la conduction dans le MOX l'est d'un facteur 10. D'où une amplification d'un facteur 5 de l'impact du contact comparé à celui lié au MOX. De plus, on constate que la réponse sur le motif M est bien plus rapide au départ et semble confirmer notre hypothèse de cinétique distinctes entre sensibilité du contact Schottky et celle du Tunnel au joint de grain du MOX. Cela pourra s'avérer pertinent dès lors que le paramètre de temps primera sur la sensibilité.

Nos mesures n'ont pu aborder de plus faibles densités de courant, car notre équipement SMU (Kethley 2450) ne permet pas d'appliquer un courant inférieur à 0,1µA et à cela s'ajoute des

contaminations des signaux en tensions venant dégrader les mesures de résistance. Il sera nécessaire de tester le motif S à 0,1 µA (J=40 mA/cm^2) à basse température (<200 °C) et ainsi espérer voir l'impact des contacts Schottky et de la conduction Tunnel sur ce motif qui privilégie la résistance du contact.

Enfin, notre étude ne considère qu'une mesure résistive, mais il devient évident qu'une spectroscopie d'impédance permettrait une expérimentation plus riche car cela permettrait la mesure de R et C [118].

De ce fait, sans plus d'études dans ce domaine de très faible courant et en raison de l'utilisation d'un dispositif interfacé avec un source-mètre n'accédant pas aux gammes de courants faibles et d'autre part pour éviter le vieillissement du matériau à cause de l'auto-échauffement dû aux forts courants, nous fixerons notre courant de mesure à 10µA pour la suite de ces travaux.

2.3 Etude de l'influence de la température dans la détection

D'après les précédents essais, le ZnO:Ga a une zone de fonctionnement optimale ou les phénomènes d'adsorption et de désorption sont bien réversibles mais avec une limite de température critique au-delà de laquelle des changements irréversibles interviennent et rendent le matériau de moins en moins sensible au NO_2.

Pour étudier ce phénomène, un protocole de test de reproductibilité en température a été réalisé avec un échantillon de 50 nm sur l'électrode M avec un courant de 10 µA. L'échantillon est tout d'abord chauffé à 350 °C très brièvement (1 minute) pour initier le protocole par une étape de désorption des éventuelles espèces contaminantes adsorbées à la surface de la couche sensible pendant les périodes de stockage des échantillons (pseudo-nettoyage). Ensuite cet échantillon est porté à différentes températures depuis 200 °C jusqu'à un maximum de 400 °C par palier de 50 °C. Un dernier palier à 250 °C a été rajouté à l'issue du cycle afin de séparer l'influence du vieillissement (irréversible) de l'adsorption/désorption thermiquement activées (réversible). A chaque température, huit injections de 500 ppb de NO_2 dans l'air humide à 50 % HR pendant 1 h sont réalisées, chacune séparée par 2h de retour à l'air humide à 50% HR (Figure B-4 (a)).

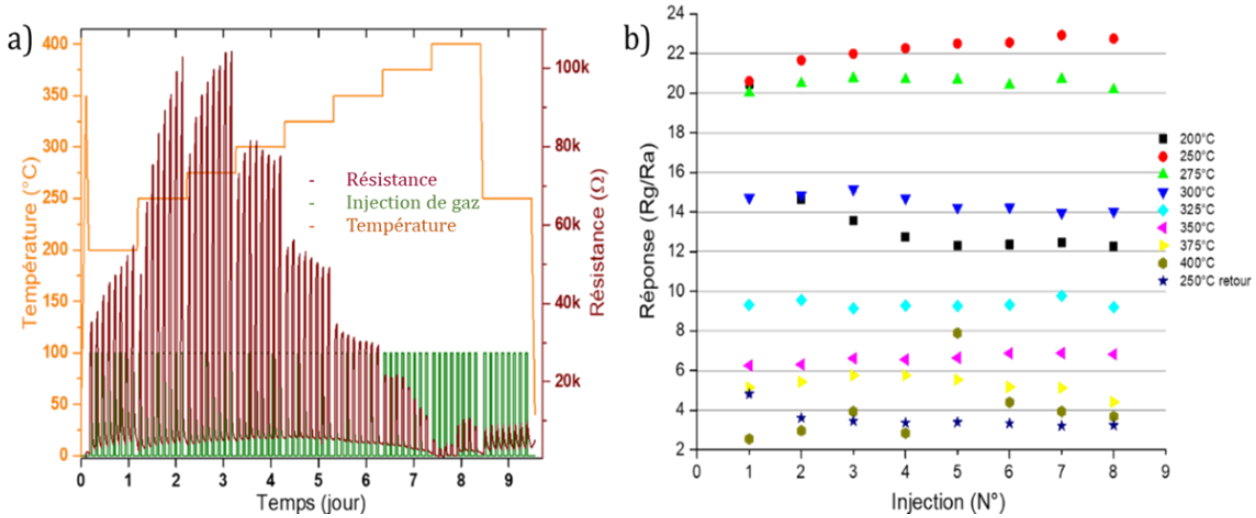

Figure B-4 : (a) Evolution de la résistance à chaque injection de 500 ppb de NO_2 à différentes températures sur le motif M. (b) Evolution des réponses à différentes températures.

La Figure B-4 (a) présente l'évolution de la résistance au cours du temps tout au long du test (courbe en marron). Au cours des injections successives sur une même température, la ligne de base sous air et la résistance mesurée sous gaz (Rg) présentent une dérive haussière dans les paliers de 200 °C à 275 °C, puis une tendance baissière à partir de 300 °C.

La Figure B-4 (b) montre l'évolution des réponses à différentes températures et pendant 24 h. Ces réponses augmentent de 12 à 200 °C jusqu'à plus de 22 à 250 °C avant de diminuer fortement. Ce résultat confirme que 250 °C est la température optimale de mesure. Au-delà de cette température la réponse au NO_2 décroit fortement. A 400 °C les réponses ne sont plus que de 4. Le retour à 250 °C après le cycle de mesure montre des réponses qui restent autour de 3, ce qui indique que la couche a subi un effet non réversible. Nous pouvons donc conclure qu'au-delà d'une certaine température située entre 250 et 400 °C se produisent des changements irréversibles qui nuisent fortement à la détection.

Pour rechercher à partir de quelle température se produisent des phénomènes irréversibles sur la couche sensible de ZnO:Ga, nous avons évalué la reproductibilité de la réponse sous 500 ppb de NO_2 à 250 °C en alternant des paliers de température plus élevés comme le montre la Figure B-5.

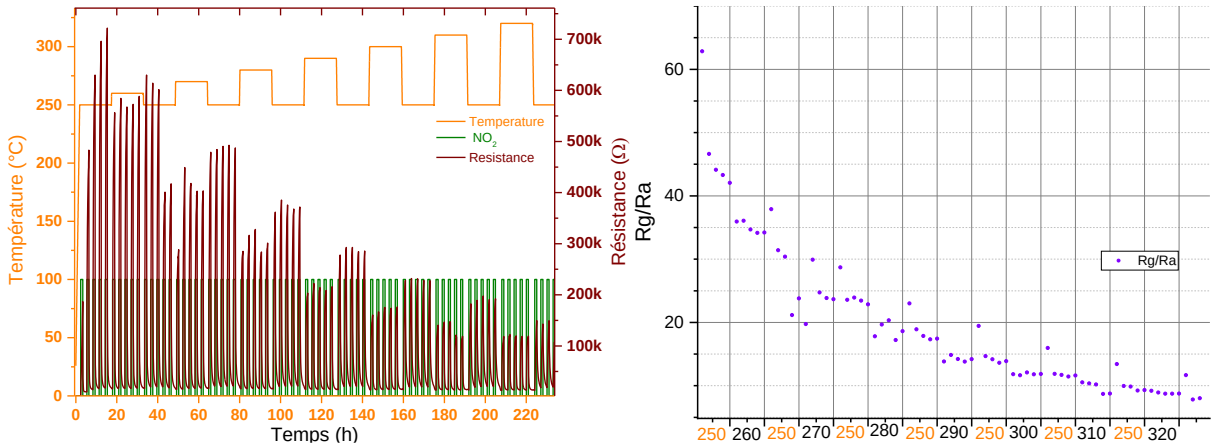

Figure B-5 : (a) Evolution de la résistance à différentes températures entre 250 et 320 °C. (b) Evolution des réponses à différentes températures alternées entre 250 et 320 °C.

La Figure B-5 (a) est le résultat de ce test de détermination de la température critique. Dans celui-ci, le palier de 250 °C est défini comme température de base et 5 pulses de NO_2 avec 50 % RH (de même durée que précédemment) sont réalisés pour observer l'évolution des réponses à cette température « optimale ». Le palier est ensuite augmenté de 10 °C avant de revenir à 250 °C et ainsi de suite jusqu'à 320 °C. Le but ici est de vérifier la reproductibilité de la réponse à 250 °C et de déterminer à partir de quelle température critique interviennent les phénomènes irréversibles.

La variation de la résistance montre une ligne de base (Ra) stable à chaque température, cependant un décalage de celle-ci est visible entre 250 °C et les autres températures (Ra diminue avec l'augmentation de la température). Par ailleurs nous observons une forte diminution de la réponse (Figure B-5 (b)). Même à température constante (dans un même palier) la réponse continue de diminuer. La réponse passe de 43 (5ième injection du premier palier à 250 °C) à 8 (au dernier palier à 250 °C) soit une perte de plus de 80 % de la réponse sous 500 ppb de NO_2.

Cet essai n'a pas permis de déterminer une température critique de détérioration des performances de détection mais il démontre un phénomène de vieillissement présent tout au long du fonctionnement. En effet, la couche sensible semble évoluer constamment dès lors qu'elle est chauffée. Cette évolution pourrait être due à la ré-oxydation de la couche de ZnO:Ga pour laquelle une sous-stœchiométrie a été mise en évidence lors des analyses par microsonde-électronique au chapitre précédent.

2.4 Etude de l'influence de l'épaisseur du film

Les observations à l'AFM et au MEB du Chapitre 3 montrent une surface granulaire avec des tailles de grains croissantes avec l'épaisseur. Il a alors été conclu que le rapport surface sur volume de la couche mince diminuait fortement avec son épaisseur, menant sur les couches les plus épaisses (230 nm) à une totale insensibilité au NO_2. De plus pour les couches les plus épaisses les tailles de grain en surface sont plus importantes ce qui peut également contribuer à une moindre réactivité de la couche sensible.

Pour étudier l'influence de l'épaisseur et son effet combiné avec la température nous avons reproduit le test de base sur quatre échantillons possédant une couche de ZnO:Ga d'épaisseur différente : des injections de NO_2 ont été effectuées à différentes températures, de 350 à 50 °C par pas de 50 °C. A chaque palier, 1 h d'air, 1 h sous 500 ppb de NO_2, puis 1 h d'air sont injectés dans cet ordre (le tout avec 50 % HR).

La Figure B-6 (a)(c)(e)(g) montre les variations de résistance lors des mesures réalisées sur des échantillons de 25, 50, 100 et 200 nm. Pour les épaisseurs de 25 nm à 100 nm, de fortes variations de résistance sont observés entre 350 °C et 200 °C. En dessous les variations sont très atténuées en raison des cinétiques de détection qui sont beaucoup trop lentes. Comme au chapitre précédent, les variations de résistance sur les couches de 200 nm, sont très faibles voire inexistantes sur les différents paliers de température.

En observant les résistances Ra et Rg de la Figure B-6 (b)(d)(f)(h), une nette diminution des gammes de résistance est visible en fonction de l'augmentation des épaisseurs ce qui est en accord avec les observations du chapitre précédent. De plus, pour les épaisseurs de 25 à 100nm, l'évolution de la réponse en fonction de la température présente la même tendance pour les trois échantillons et a déjà été observée au chapitre précédent : Rg/Ra passe par un maximum à 250°C avant de diminuer à basse température. A haute température les cinétiques de réaction entre le gaz cible et le matériau sensible sont rapides mais cette haute température ne favorise pas l'adsorption des molécules de gaz. A basse température, c'est l'effet inverse, les températures sont favorables à l'adsorption mais les cinétiques de réactions sont lentes. A température intermédiaire (250 °C) un compromis entre ces deux effets donne les meilleures réponses.

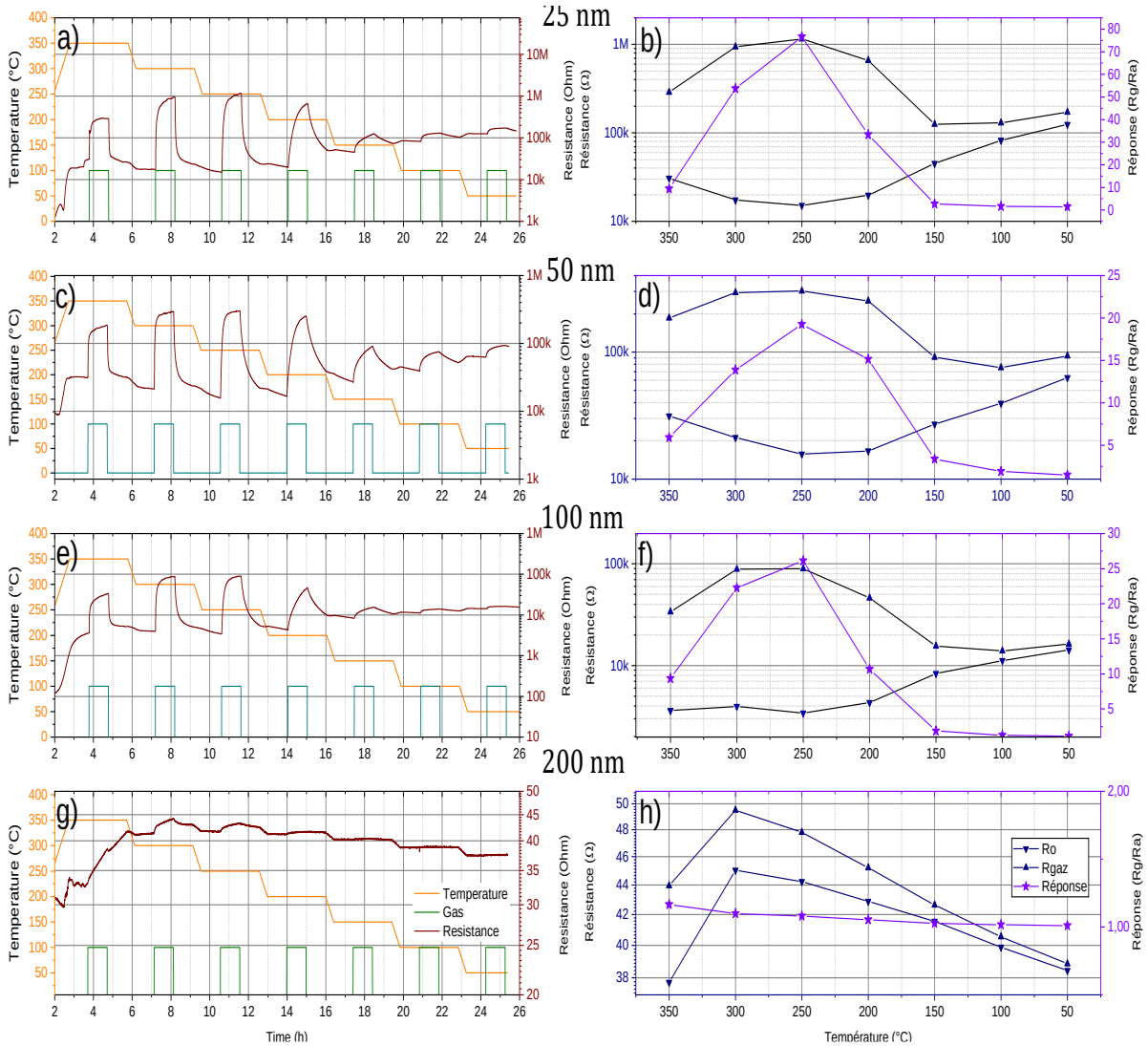

Figure B-6: (a), (c), (e) et (g) Essais de détection avec différentes épaisseurs à différentes températures. (b), (d), (f) et (h) Rg, Ra et réponse Rg/Ra des films sensibles de différentes épaisseurs en fonction de la température de mesure.

La couche de 200 nm se comporte différemment des 3 autres épaisseurs. En effet, les variations des résistances ne sont que faiblement visibles et plus globalement, la gamme de résistance est très faible (quelques dizaines d'Ohm) comparé aux autres épaisseurs.

Compte tenu des observations MET du chapitre 3 qui ont montré une grande densité des colonnes dans les films de ZnO:Ga et une faible accessibilité du gaz à l'intérieur du film, nous pouvons avancer l'hypothèse que les couches minces se comportent comme des bicouches avec une couche de surface affectée par les effets des réactions de chimisorption et une couche de cœur insensible aux effets de surface. Cette disparité entraine l'apparition de deux résistivités différentes le long de

l'épaisseur. La couche de surface réagit au gaz et sa résistance (notée R_s) est relativement élevée alors que la couche de cœur qui ne voit pas le gaz (ou très peu) a une résistance faible (notée R_c). Pour les épaisseurs de 25 nm, une grande partie de la couche subit la mobilisation des porteurs induite par les phénomènes de chimisorption en surface et le courant appliqué qui traverse en grande partie la zone de surface est fortement affecté par la diminution du nombre de porteurs ; les réponses au NO_2 sont importantes. Pour les épaisseurs de 200 nm, la zone de surface affectée ne représente qu'une faible part de l'épaisseur totale de la couche. Dans ce cas le courant appliqué passe majoritairement par la couche de cœur non affectée, et la réponse demeure très faible.

2.5 Stabilité des performances de détection dans le temps

Les couches de ZnO:Ga de différentes épaisseurs (25, 50 et 100 nm) ont été déposées sur les véhicules de test. Le protocole de test consiste ici à porter ces échantillons bruts de dépôt à 250 °C (la température considérée comme optimale pour la majorité des épaisseurs), de faire des injections d'une heure de 500 ppb de NO_2 avec 50 % d'humidité relative espacées de 2 h d'injection d'air pur (toujours avec 50% HR) et de mesurer la résistance des couches en appliquant un courant de 10 µA sur les électrodes M. Pour cette étude, nous avons réalisé sur ces différentes couches environ une vingtaine d'injections identiques sur 60 à 72h. En raison du phénomène de vieillissement observé précédemment, au cours de cet essai les couches n'ont jamais été portées à une température supérieure à 250 °C. Les résultats sont représentés sur la Figure B-7 qui décrit d'une part (colonne de gauche) les valeurs brutes du test (température de travail en jaune, injections de NO_2 en vert, et évolution de la résistance au cours du temps en rouge), et d'autre part (colonne de droite), l'exploitation des données avec les valeurs de la résistance sous air (Ra,▼), celle sous gaz (Rg,▲) à la fin de chaque injection et enfin le calcul de la réponse (Rg/Ra,★) pour 500 ppb de NO_2.

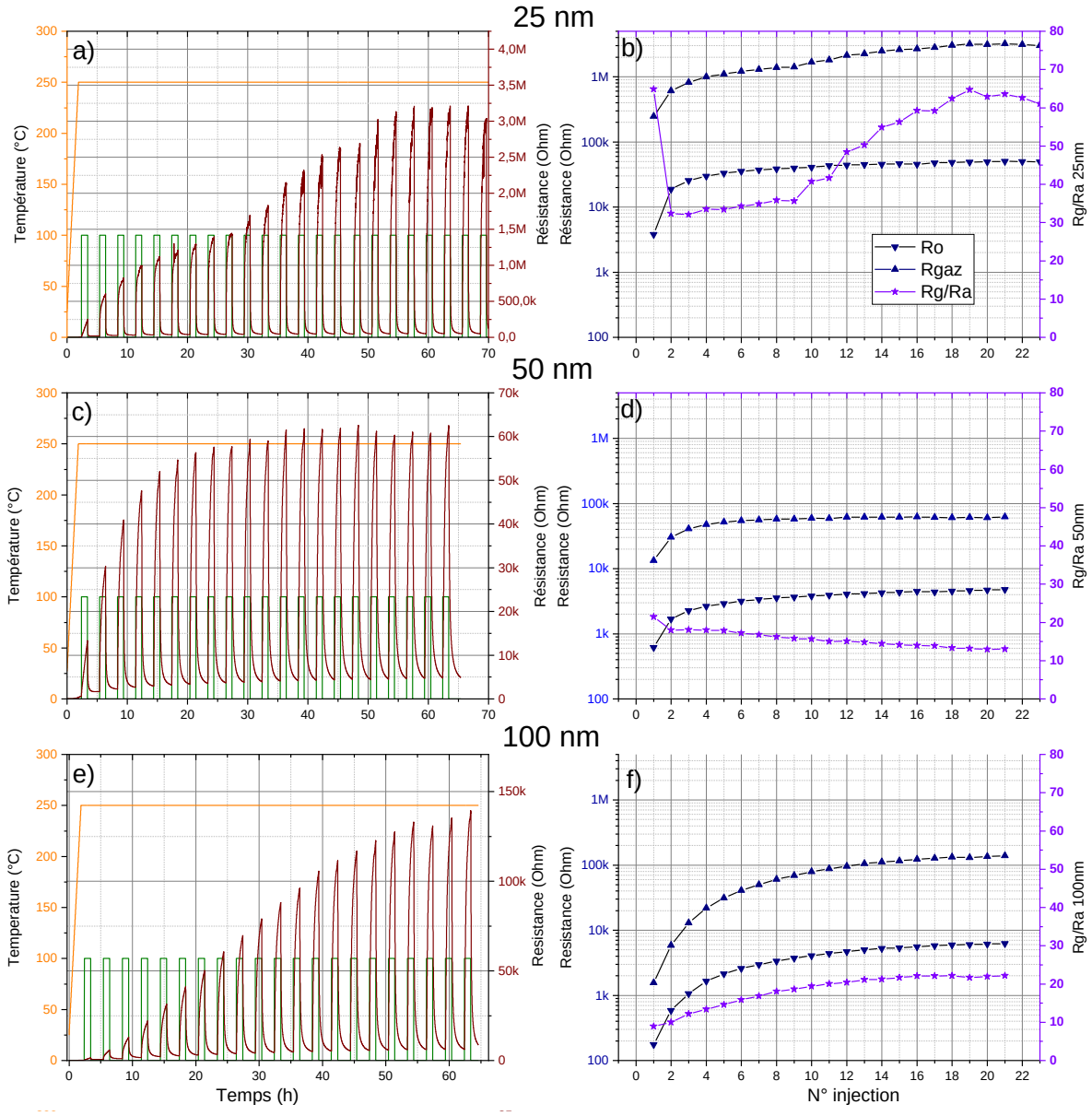

Figure B-7: Variation des résistances brutes (colonne de gauche) et réponses (colonne de droite) des couches de 25 nm (a et b), 50 nm (c et d) et 100 nm (e et f).

D'après la Figure B-7 plusieurs points sont à noter :

- Les résistances sous air (Ra) et sous NO_2 (Rg) ne sont pas stables sur les 60 heures de tests, mais sont croissantes et semblent tendre vers une valeur asymptotique pour les trois épaisseurs mesurées. Nous avons déjà observé au Chapitre 3 une augmentation de la résistance sous air d'une couche de ZnO:Ga de 50 nm d'épaisseur chauffée à 250 °C. Nous avons attribué cet accroissement à la compensation de la sous-stœchiométrie mise en

évidence par microsonde électronique. Les résistances sous air aussi bien que celles sous NO_2 sont affectées de la même manière par cette ré-oxydation.

- La résistance de départ sous air (valeur de Ra pour injection 1) diminue avec l'accroissement de l'épaisseur de la couche sensible. Cela est dû d'une part à l'augmentation de la section de conduction, et d'autre part à la diminution de la résistivité du film comme démontré au chapitre 3. Par contre, l'accroissement relatif de la résistance de base sous air (Ra) après 21 injections est bien plus importante pour l'échantillon de 100 nm d'épaisseur (~ x30) que pour les échantillons d'épaisseur 25 nm (~ x12,5) et 50 nm (~ x8). Ainsi la résistance de base de l'échantillon d'épaisseur 100 nm devient supérieure à celle de l'échantillon de 50 nm après 21 injections. Nous n'avons pas trouvé d'interprétation logique à cette observation. Nous pouvons toutefois confirmer que le comportement de la couche sensible d'épaisseur 50 nm a été reproduit sur plusieurs autres échantillons.
- En négligeant la première injection, les réponses augmentent avec le temps pour l'échantillon le plus fin et celui de 100 nm d'épaisseur alors qu'elles diminuent avec le temps pour l'échantillon intermédiaire de 50 nm. Par ailleurs les mesures sont en accord avec les mesures précédentes qui ont montré que l'échantillon d'épaisseur 25 nm a une réponse extrêmement élevée liée au faible rapport surface/volume. En revanche nous ne savons pas expliquer pourquoi l'échantillon d'épaisseur 100 nm a une réponse meilleure que celui de 50 nm. Cette inversion de réponse a également été trouvée dans les mesures avec palier de température.
- Aucun des trois échantillons ne semble atteindre la saturation lors de l'injection du NO_2, même celui possédant la couche sensible la plus fine. L'échantillon fin montre par contre un recouvrement très rapide ce qui n'est pas le cas pour les deux autres échantillons plus épais. Les évolutions de réponse avec le temps sont donc une combinaison de plusieurs effets liés aussi bien aux phénomènes de diffusion (d'autant plus rapide à une température donnée que la couche est mince), d'adsorption/désorption incomplètes qui finissent par atteindre un équilibre au bout d'un certain nombre d'injections ainsi que d'une ré-oxydation probable des échantillons sur le long terme.

2.6 Etude des variations de résistance lors de cycles thermiques dynamiques

Dans la pratique le mode de fonctionnement des capteurs est basé sur différentes façons de chauffer et/ou refroidir le matériau, pour que les différentes caractéristiques (température d'adsorption et de désorption, temps de réponse, temps de retour) du matériau soient mises au profit de la détection du gaz. Dans ce chapitre, seul le mode isotherme a été étudié jusqu'à présent, en effet,

l'étude des réponses sous gaz lors de paliers de température est le mode de mesure le plus répandu et demeure relativement simple à mettre en œuvre.

Toutefois, il existe d'autres modes de fonctionnement en utilisant des rampes de température ou des cyclages thermiques spécifiques [119,120]. En particulier, le matériau peut subir un cycle périodique entre une température haute et une température basse avec une période constante mais beaucoup plus courte que la période d'injection. La résistance du matériau est mesurée de la même manière au cours du temps mais il est alors possible de comparer les valeurs obtenues sous air et sous gaz aussi bien à haute température qu'à basse température. De plus les variations de résistance obtenues lors des transitoires thermiques sont susceptibles de fournir des informations complémentaires quant aux gaz et réactions en jeu.

C'est pourquoi nous avons cherché à mieux connaitre le comportement électrique de ZnO:Ga lors de cyclages thermiques. Pour cela, nous avons comparé l'évolution de la résistance d'une couche d'épaisseur 50 nm déposée sur un véhicule de test, tout d'abord en mode isotherme classique puis en procédant à des cyclages entre 350 et 40 °C. Les autres conditions restent similaires aux essais précédents (la résistance est mesurée sur le motif M en appliquant 10 µA et en injectant 500 ppb de NO_2 sous 50 % d'humidité).

Pour la mesure en isotherme, des paliers de température ont été réalisés de 350 à 150 °C par pas de 50 °C. A chaque palier une injection de NO_2 de 3 heures entourée de balayages d'air de 1 heure a été mis en œuvre. A la suite de cela, 3 cyclages en température ont été effectués entre 40 et 350 °C à une vitesse de 2 °C/min sous air, puis 3 autres cyclages sous gaz. D'autres cyclages sont ensuite réalisés entre 40 et 300 °C puis entre 40 et 250 °C avec la même vitesse (dictée par le système de régulation de la cellule de mesure Linkam). La Figure B-8 illustre les conditions de l'essai réalisé (injections de NO_2 et cycles thermiques) avec l'évolution de la résistance en rouge.

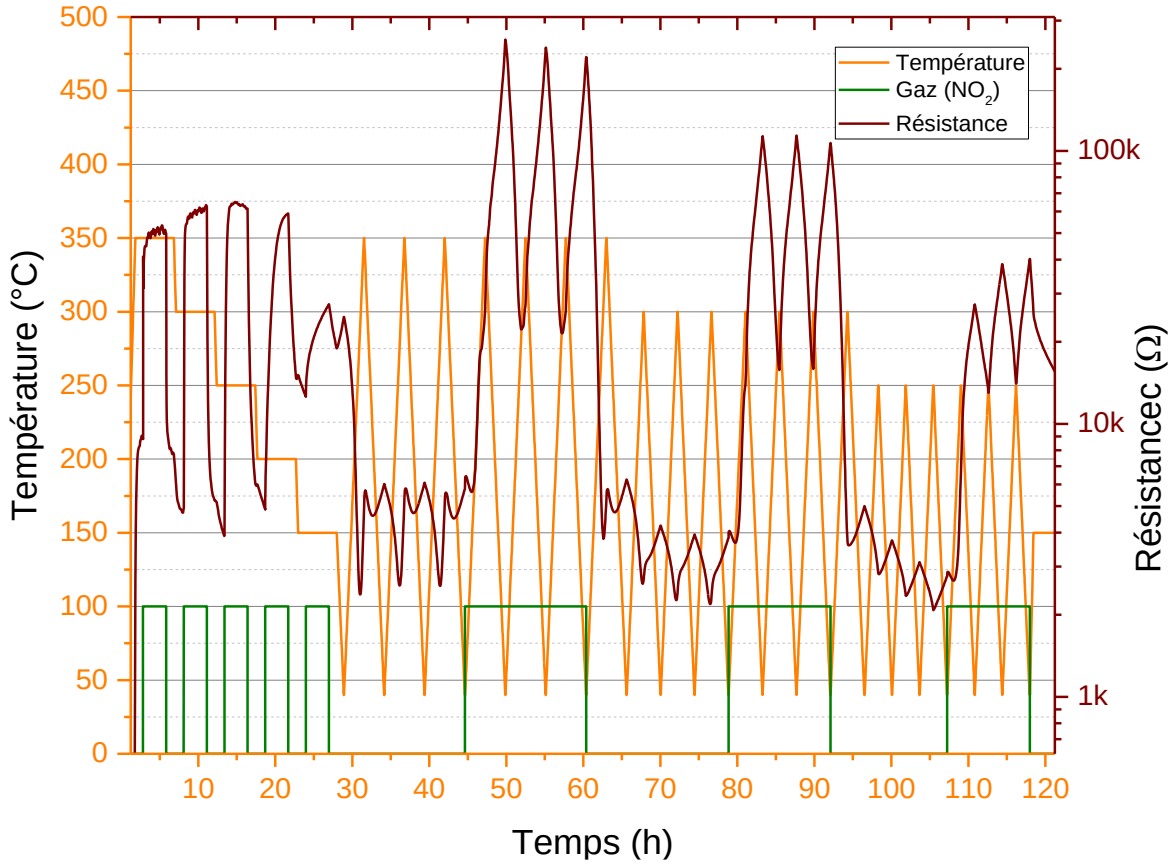

Figure B-8: Variation de la résistance en fonctionnement isotherme puis en mode température variable

En fonctionnement isotherme, les variations de la résistance sont identiques à celles observées dans les études précédentes (augmentation de la résistance en présence du gaz). L'accroissement du temps d'injection sous NO_2 a toutefois permis de montrer la saturation du signal. Il est par contre difficile de tirer des conclusions à partir de l'observation des résultats bruts de la seconde partie du test, aussi nous avons choisi d'extraire et de comparer les variations électriques lors des troisièmes cycles thermiques, sous air et sous NO_2 et pour chaque amplitude de température.

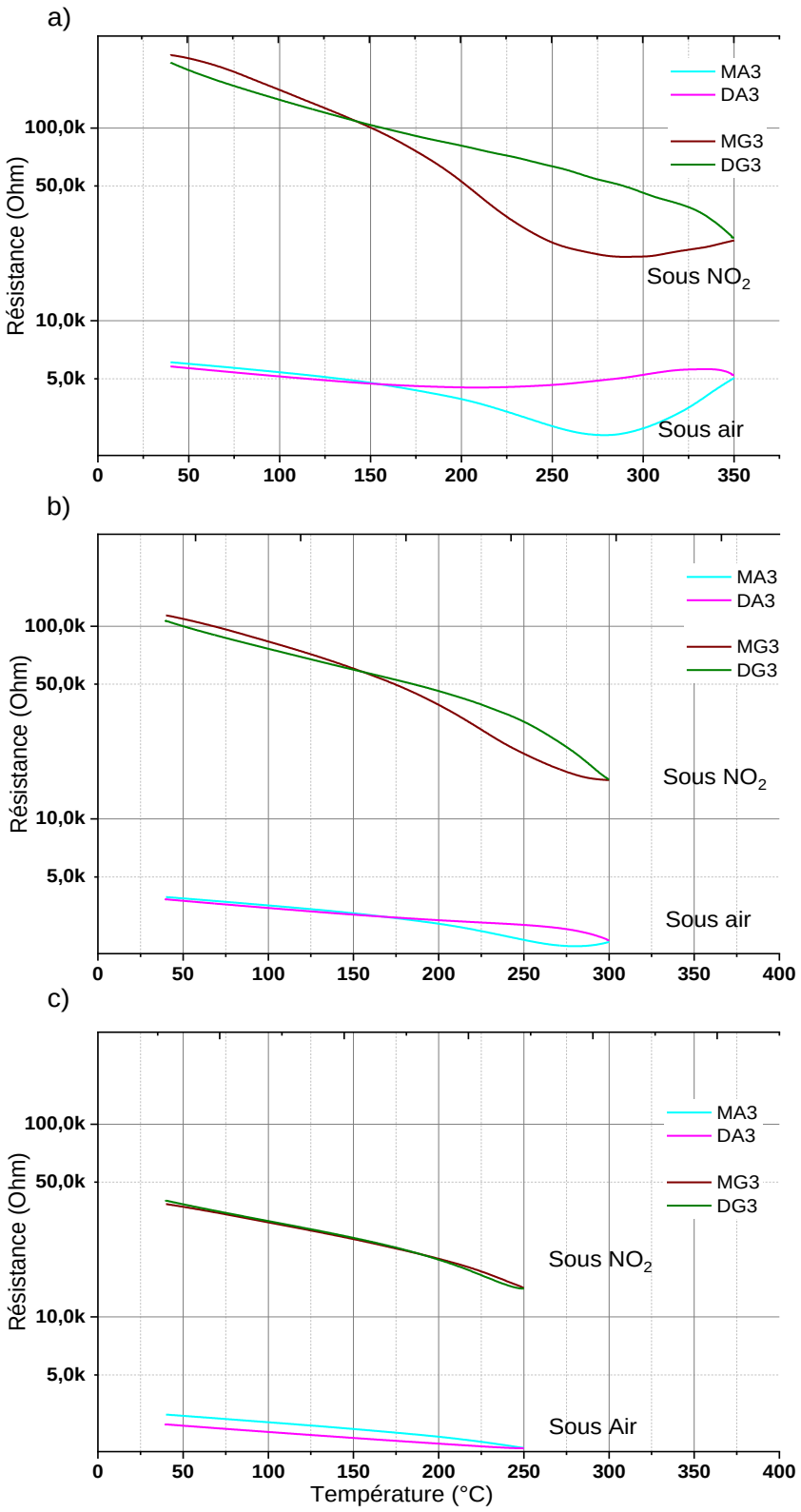

Figure B-9: Evolution de la résistance en fonction de la température sous air et sous NO_2 pour un cycle allant de 40°C à 350°C (a) de 40°C à 300°C (b) et de 40°C à 250 °C (c).

La Figure B-9 est la représentation de la variation de la résistance en fonction de la température en ne retenant que les troisièmes cycles thermiques sous air et sous NO pour chaque amplitude thermique (de 40 à 350 °C , 40 à 300 °C et de 40 à 250 °C).

Sous air ou sous gaz, il est possible d'observer une variation de R avec la température qui forme un hystérésis d'autant plus marqué que l'écart entre la température basse (40 °C) et la température haute (250, 300 et 350°C) est plus important. Nous n'avons pas trouvé dans la bibliographie de référence mentionnant ce phénomène d'hystérésis, qui dans nos expériences, a lieu sous atmosphère humide aussi bien sous air que sous 500 ppm de NO_2. Cet effet pourrait tout aussi bien être attribué à la modification des équilibres d'adsorption et de désorption en surface, qu'à l'éventuelle création d'interstitiels, ou voire même à des changements de la stœchiométrie globale de l'oxyde. Quelle qu'en soit la cause, ce phénomène est parfaitement réversible car la variation de résistance décrit des boucles parfaitement superposables (c'est moins le cas pour les amplitudes faibles entre 40 °C et 250 °C pour lesquelles la stabilisation lorsque l'on passe de l'air au NO_2 et inversement est bien plus longue à atteindre).

En comparant les mesures, nous pouvons observer que les évolutions de la résistance sous air ont une pente plus grande que celles enregistrées sous NO_2 et montrent des écarts plus marqués à basses températures qu'à haute températures.

La Figure B-10 représente les rapports Rg/Ra pour les cyclages entre 40 et 250 °C (en bleu), entre 40 et 300 °C (en vert) et entre 40 et 350 °C (en rouge) calculés à partir de la Figure B-9. En comparaison avec ceux-ci la réponse en mode isotherme est également présentée (courbe en pointillés rose). La représentation des résultats sous cette forme permet de mieux appréhender les potentialités du matériau vis-à-vis de la détection du NO_2. En particulier nous voyons que lorsque le matériau est cyclé entre une température basse près de l'ambiante et une température plus haute, la réponse présente une pente négative, ce qui signifie que la réponse est meilleure dans la zone de température basse. Il est important de comparer ce résultat aux mesures réalisées en mode isotherme qui arrivent à une conclusion totalement inverse. En effet, en mode isotherme nous voyons bien une augmentation de la réponse lorsque la température de palier diminue de 350 à 250 °C, par contre Rg/Ra s'effondre rapidement en dessous de 250 °C lorsque la température continue de baisser. L'observation des courbes d'évolution de la résistance lors des injections de gaz (réponse depuis air vers NO_2 et recouvrement de NO_2 vers air) ont montré que la baisse de la réponse est probablement liée à un très fort allongement des cinétiques des réactions de surface. La Figure B-8 montre clairement qu'après 3 heures sous NO_2 les réponses ne sont pas arrivées à saturation à 200 et 150 °C.

Inversement, lorsque l'on cycle thermiquement la couche sensible, les cinétiques peuvent être accélérées lors du passage dans la zone de haute température. De plus, à partir de 250 °C l'accroissement des cinétiques de désorption pourrait participer à un phénomène de « nettoyage » de la surface de l'oxyde présentant ainsi de meilleures conditions d'adsorption lors du retour à basse température. Enfin, il est également possible que les réactions qui se déroulent à hautes températures ne fassent pas réagir les mêmes espèces qu'en dessous de 250 °C (possibilité de formation d'hydroxydes ou oxy-hydroxydes de surface stables à basse température).

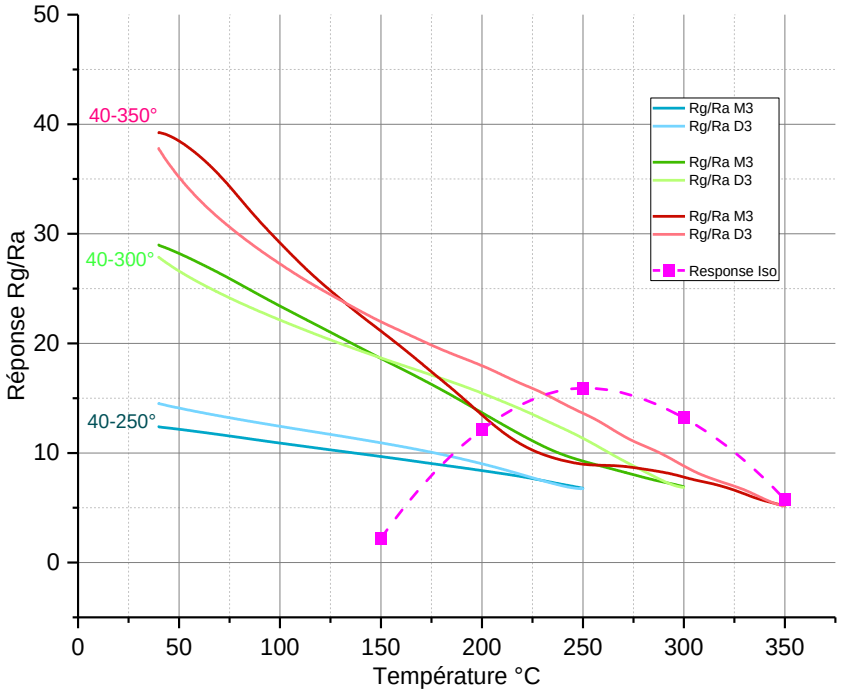

Figure B-10: Réponses du matériau en mode isotherme (en rose) et en cyclant la température (en bleu, vert et rouge) et en prenant le 3ième cycle à chaque fois.

En ce qui concerne les réponses atteintes à haute température pour les 3 essais cyclés, les résultats ne sont pas en accord avec les réponses obtenues aux températures équivalentes en mode isotherme (350, 300 et 250 °C). Comme cela a été montré auparavant, les couches subissent un phénomène de vieillissement irréversible lorsqu'elles sont portées au-dessus de 250 °C, et les réponses constantes (Rg/Ra ~ 6-7) obtenues en haut des cycles thermiques à 300 et 250 °C pourraient indiquer que le matériau a vieilli au cours des premiers cyclages à 350 °C. La pente de la réponse en mode cyclé restant négative même pour les cyclages entre 40 et 250 °C, ce mode pourrait demeurer avantageux (en termes de coût énergétique via les éléments chauffants notamment) par rapport au mode isotherme même sans chauffer au-delà de 250 °C (zone dans laquelle le

vieillissement accélère fortement). Nous n'avons malheureusement pas eu le temps de reproduire l'essai en cyclant uniquement entre 40 et 250 °C sans jamais dépasser au préalable cette gamme de température.

Il serait également intéressant d'observer les variations de résistance de ZnO:Ga en mode température cyclée avec d'autres gaz afin de voir si il est possible de différencier les gaz grâce à ce mode de fonctionnement comme le montrent les travaux de N. Morati et al. [121].

C. Intégration du matériau sensible sur micro-plateforme chauffante (capteur)

Après avoir réalisé les différentes caractérisations du matériau sur plateforme de test exposé précédemment, il est à présent certain que le ZnO:Ga est un matériau particulièrement sensible au NO_2 y compris dans une atmosphère humide à 50 %. Ces derniers essais étaient réalisés jusque-là dans le but de caractériser le matériau sur une plateforme développée à cet effet. Il est nécessaire à présent d'intégrer le matériau sur les micro-plateformes chauffantes sur silicium et de procéder à des caractérisations de l'ensemble appelé composant capteur.

Cette partie expose la méthode et ses améliorations pour intégrer le matériau sensible sur les micro-plateformes. Pour rappel, les micro-plateformes chauffantes sont composées de 4 micro-cellules indépendantes comme présenté sur la Figure C-1 (l'élément chauffant ainsi que les électrodes de mesures sont déposés sur une membrane d'oxyde et de nitrure de silicium,). Cette technologie a été réalisée et optimisée au LAAS au cours de précédentes thèses [89,120,122,123]. Sur ce type de plateforme chauffante qui inclut des EID en Ti/Pt de 20µm de large espacées de 20µm, permet de sonder différents types de matériaux sensibles pour en faire un capteur de gaz. Cette technologie peut aussi bien recevoir des couches sensibles épaisses déposées par jet d'encre [120] ou sérigraphie [124], que des couches minces déposées par spray ou encore par PVD.

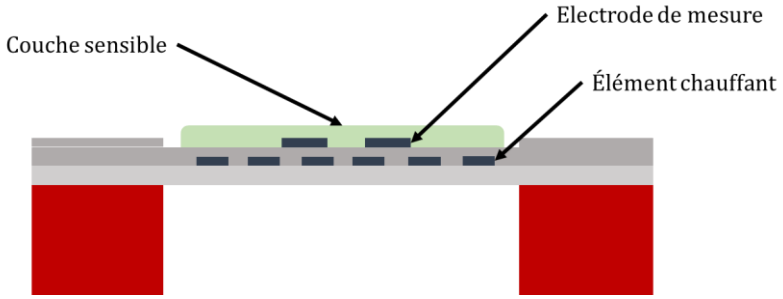

Figure C-1: Schéma d'un micro-capteur avec son matériau sensible.

Notre défi consiste à déposer le matériau sensible sur la membrane, plus précisément, sur les électrodes de mesures afin que l'ensemble soit thermiquement isolé. La meilleure solution, d'un point de vue fabrication, serait la méthode par photolithographie car il est possible de réaliser des dépôts bien localisés avec des dimensions bien maitrisées au micron près. Mais cette technique emprunte la voie humide, qui implique le contact du matériau sensible avec les différents agents chimiques intervenant dans le procédé de photolithographie (acétone, éthanol, résine photosensible, développeur, …) qui peuvent altérer les propriétés physico-chimiques et donc les capacités de détection du matériau. De plus, la fabrication de la micro-plateforme chauffante comprend déjà 4 étapes de photolithographie (dépôt de l'élément chauffant, dépôt des électrodes et deux ouvertures de contacts) et un de plus augmenterait le coût de fabrication de ces micro-capteurs dits « low-cost ».

Pour éviter cette photolithographie, nous nous sommes orientés vers la technique dite par « shadow-mask ». C'est un procédé qui consiste à utiliser un masque solide pour cacher l'intégralité de la puce et de ne laisser paraitre uniquement que les zones actives à savoir les zones où se trouvent les EID sur lesquelles nous souhaitons déposer notre matériau sensible. De ce fait, l'ensemble micro-plateforme + masque peut être introduit dans le bâti pour le dépôt par PVD et éviter ainsi la voie humide.

Au cours de cette thèse, deux types de masque ont été testés : l'un en polymère (polyéthylène téréphtalate ou « P.E.T ») et l'autre métallique en nickel.

1. Masque polymère

Au début de cette étude un masque en PET a été utilisé pour s'affranchir de l'étape de photolithographie et emprunter la voie sèche. Le masque se compose d'un film en P.E.T de 96 µm d'épaisseur recouvert sur sa face inférieure par un adhésif en polymère et d'un autre adhésif polymère thermosensible sur sa face supérieure (voir Figure C-2).

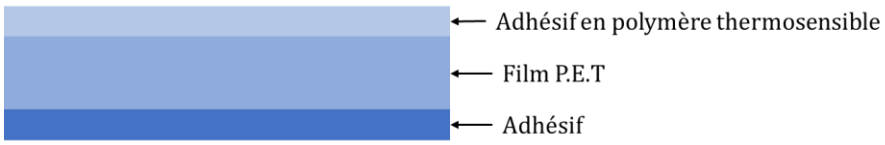

Figure C-2 : Schéma du masque P.E.T.

Le principe est de créer des ouvertures sur ces films aux mêmes dimensions que les membranes des micro-capteurs. Ensuite, il faut les aligner puis coller le film du côté de l'adhésif

thermosensible sur le wafer contenant les micro-puces. L'ensemble peut être alors introduit dans le bâti de dépôt PVD. Après dépôt, le film étant appliqué du côté de l'adhésif thermosensible, il suffit de porter l'ensemble à 120°C pour pouvoir le retirer proprement (Voir Figure C-3).

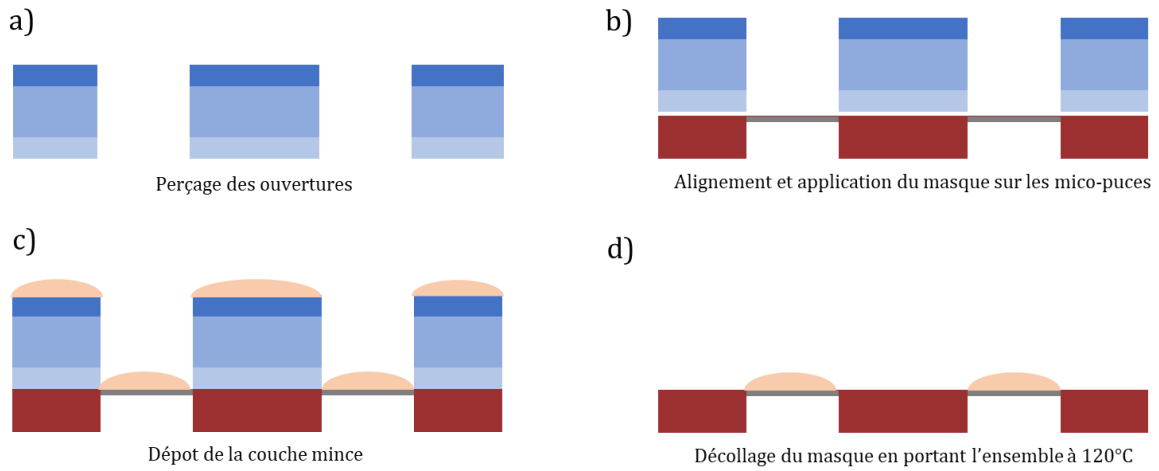

Figure C-3: Les différentes étapes de l'intégration du matériau grâce au masque P.E.T (sur deux plateformes suspendues.

La découpe du film PET se fait par laser : ce choix est justifié par la simplicité et la précision de la machine de découpe (*Trotec ® Speedy 400®)* présente au LAAS. Il a fallu d'abord optimiser ce processus, c'est-à-dire déterminer les paramètres de découpe optimaux (à savoir, puissance du laser, vitesse de découpe et nombre de passage du laser) pour le film utilisé. La figure ci-dessous montre les différentes étapes réalisées.

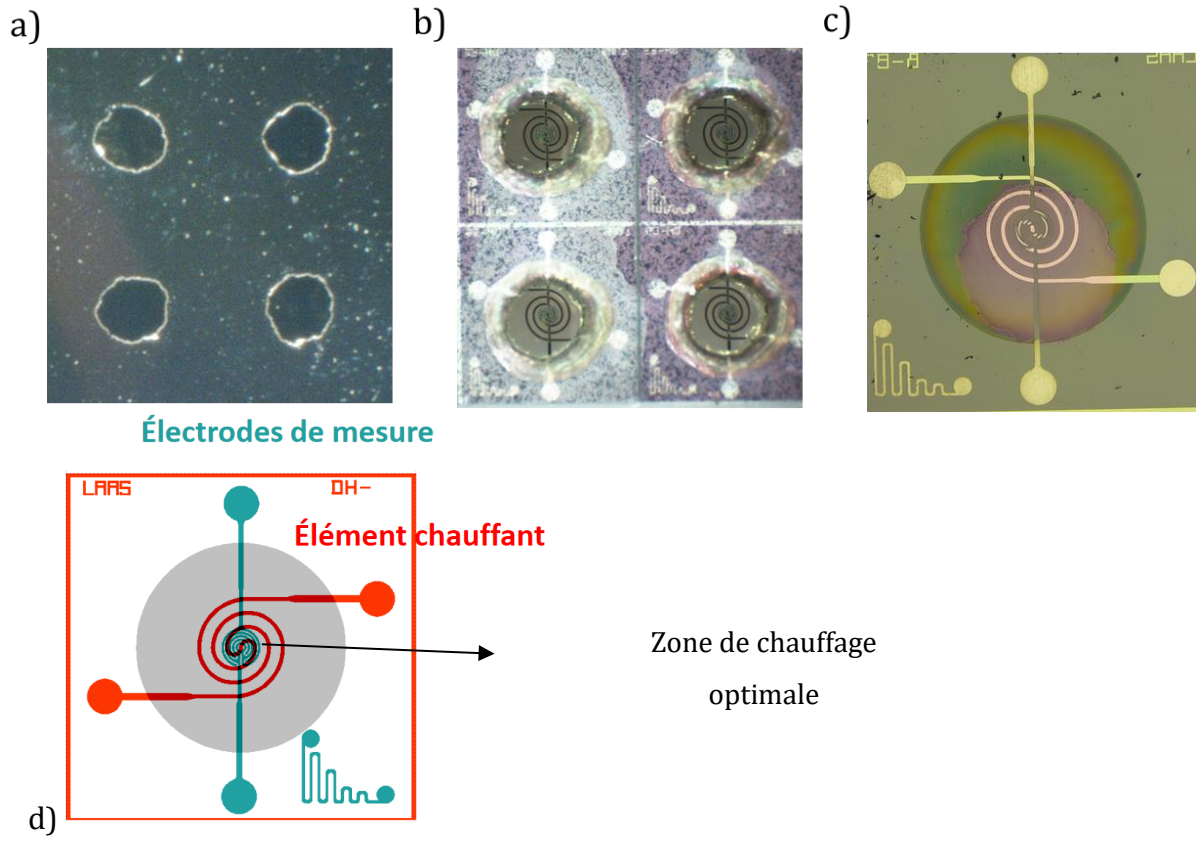

Figure C-4: (a) Ouverture dans le film réalisé au découpage laser. (b) Film aligné et collé sur une puce de 4 micro-capteurs. (c) Micro-capteur après décollage du masque avec dépôt visible sur la membrane. (d) Schéma du micro-capteur.

Le film a d'abord été collé sur une surface métallique puis passé au découpage laser. La Figure C-4 (a) montre le profil de découpe obtenue (trous de 800 µm de diamètre) en utilisant les paramètres optimaux de découpe. Il est clair que les découpes ne sont pas parfaitement circulaires mais restent convenables car la zone active contenant les électrodes, située au centre, ne fait que 400 µm de diamètre et sera quand même visible pour le dépôt même si l'ouverture n'est pas parfaite et même si nous faisons une erreur d'alignement de 100 µm.

Le film est ensuite reporté sur les micro-puces en réalisant un alignement des ouvertures avec les membranes sous microscope. Il faut noter que le passage du laser sur le film entraine la fusion de l'ensemble film en P.E.T et les adhésifs situés des deux côtés et entraine la formation de bourrelets autour des ouvertures (bien visible sur Figure C-4 (b)). Il est alors très important de bien aligner le film avant de le coller car si les bourrelets viennent toucher la membrane celle-ci se casse.

Après dépôt, l'ensemble film et micro-puce est porté à 120 °C sur une plaque chauffante. Cela entraine alors la polymérisation de l'adhésif thermosensible et donc le décollage du masque. La Figure C-4-(c) montre la puce sans le masque et avec le dépôt localisé sur la membrane (couleur violet). Le dépôt n'est pas bien centré sur la membrane mais il recouvre parfaitement les électrodes de mesures (EID) ce qui est une condition suffisante pour notre capteur.

La puce est ensuite collée sur un boitier TO-8 à l'aide d'une colle en époxy bi-composant (H70-E) qui ne dégaze pas et les plots de contacts (« heater » + EID) sont soudés aux pattes du boitier par microsoudure de fils d'or ou d'argent par la technique du « wedge bonding ». Enfin pour protéger l'ensemble, un capot métallique ouvert est serti sur le boitier (Figure C-5).

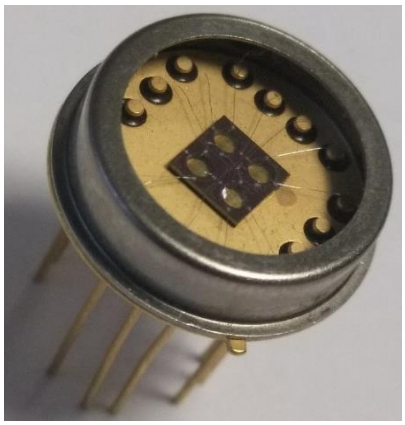

Figure C-5: Multi-capteurs 4 cellules après collage de la puce sur un boitier TO-8 et soudure de microfils.

Ces capteurs sont testés essentiellement sous deux protocoles. Le premier, le plus simple, en fonctionnement isotherme comme présenté sur les études précédentes et le deuxième, en cyclage thermique. En effet, en travaillant sur les micro-plateformes chauffantes sur membrane, il est possible d'obtenir des vitesses de chauffage et de refroidissement très élevées (de la température ambiante à 350 °C en moins de 50 ms). Par conséquent, il est possible d'étudier non seulement l'influence de la température sur les paramètres de détection dans un temps raisonnable, mais aussi d'utiliser des transitoires thermiques rapides pour faire apparaitre les cinétiques de réactions chimiques sous gaz [119].

Le protocole de test en isotherme, comme présenté dans Figure C-6 (a), consiste à chauffer le matériau sous air avec 50 % d'humidité, à 250 °C (température optimale déterminée précédemment) et d'effectuer 10 injections de 500 ppb de NO_2. La réponse (Rg/Ra) est obtenue en faisant le rapport

de résistance de l'avant dernier point sous gaz (Rg) avec l'avant dernier point sous air (Ra). Les injections sous NO_2 durent 1 heure espacée par 1 heure sous air pour le recouvrement du matériau. L'objectif est de comparer la réponse des 4 capteurs à priori identiques sur la puce puis d'évaluer la répétabilité de cette réponse sur 10 injections.

L'autre protocole, en température cyclée (Figure C-6 (b)), consiste à se placer d'abord sous air avec 50 % d'humidité (séquence 1) puis d'effectuer des montées et descentes de température entre 50 et 350 °C par palier de 50 °C (chaque palier dure 5 minutes, car des essais ont été réalisés avec 1, 5 et 10 minutes et l'essai avec des paliers de 5 minutes est celui qui a présenté des temps de réponse et de recouvrement raisonnables). Après deux cyclages, l'atmosphère est changée en NO_2 avec 50% d'humidité (séquence 2) et deux autres cyclages en température sont effectués. Cette alternance d'atmosphère a été réalisée 3 fois et la réponse Rg/Ra est calculée à partir des données du dernier cycle thermique de chaque séquence (Figure C-6 (b)).

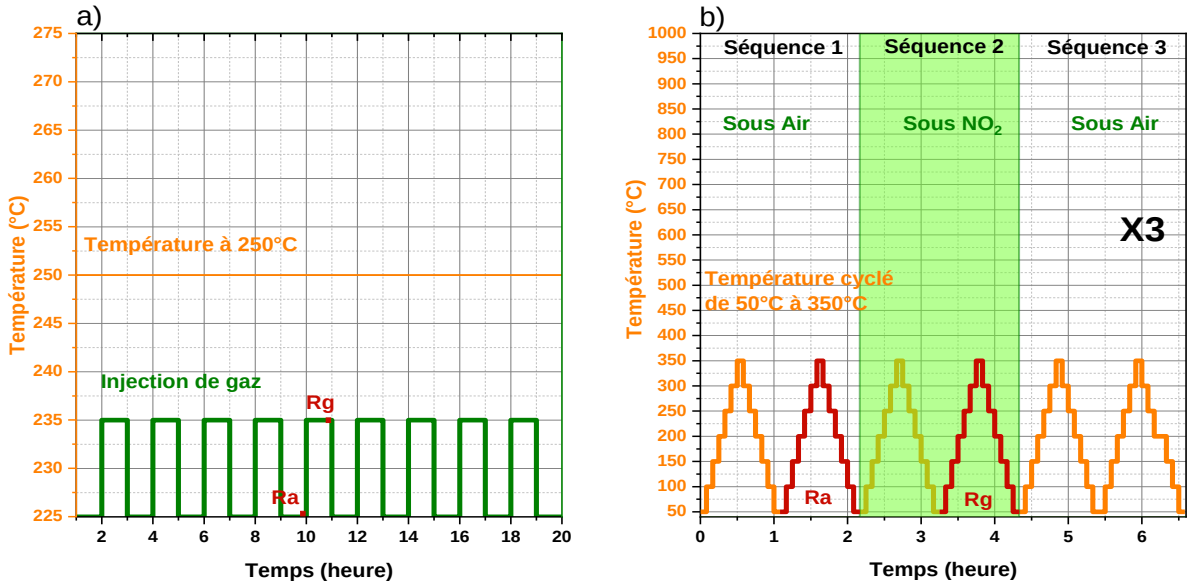

Figure C-6: Protocoles de test en isotherme (a), en température cyclée (b).

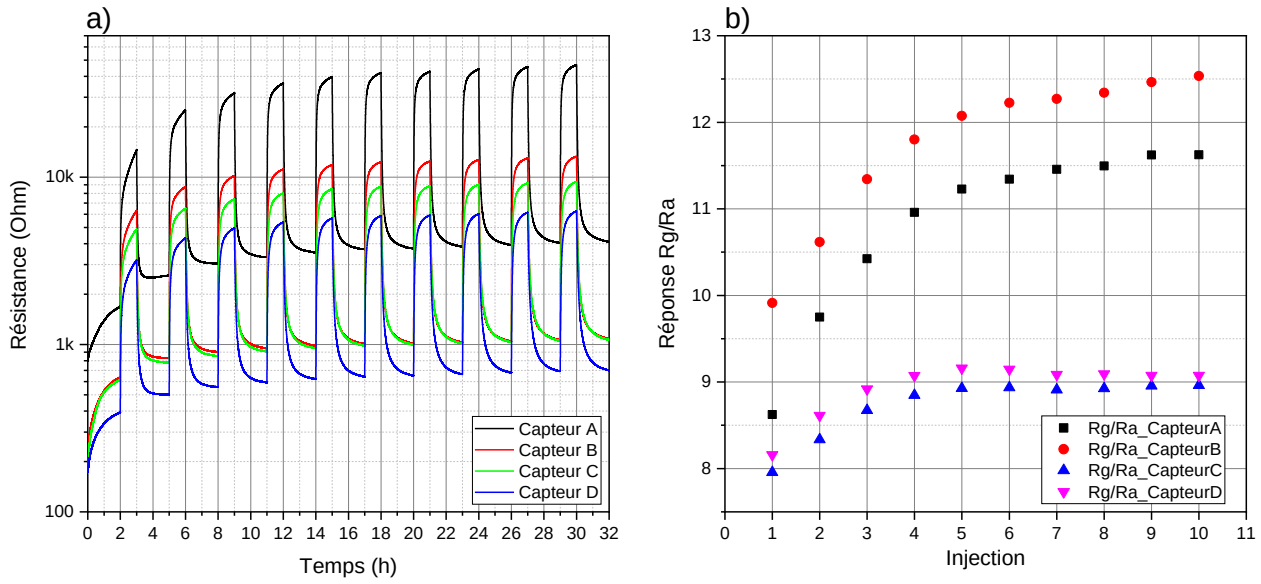

Figure C-7: Etude en isotherme (250°C) de la couche de 50 nm de ZnO : Ga sous 500 ppb de NO_2 avec 50% d'humidité : Variation des résistances à chaque injection (a). Réponse Rg/Ra pour chaque injection (b).

Une première étude a été menée sur un multi-capteur fabriqué avec un dépôt de 50 nm de ZnO:Ga dans le but de retrouver les résultats obtenus lors des essais sur les véhicules de test (VT) avec EID (précédemment exposés). La Figure C-7 (a) présente la variation des résistances des différents capteurs (A, B, C et D). L'application de la température (chauffage quasiment instantané) a pour effet d'augmenter la résistance de base (sous air) du matériau. Ensuite, lors des injections, la résistance augmente au contact du NO_2 ce qui prouve que le matériau réagit de la même façon que sur les véhicules de test (VT). Au bout de 14h de test, c'est-à-dire 14h à 250 °C, le matériau semble s'être stabilisé avec des réponses reproductibles (sous air et sous gaz). Cependant, les 4 capteurs ne semblent pas identiques, nous pouvons constater un décalage de quelques centaines d'Ohm entre chaque capteur. Ce décalage est très clair sur les courbes de réponses sur la Figure C-7 (b), les 4 capteurs présentent 3 évolutions différentes mais les réponses semblent concorder avec ceux obtenus sur les VT (Rg/Ra entre 9 et 13) à la même épaisseur. Nous pouvons aussi constater que les capteurs C et D atteignent une bonne stabilité au bout de la quatrième injection.

Un autre test a été réalisé sur un autre capteur du même lot avec le même protocole, mais avec des injections de NO_2 aux concentrations différentes de 500, 400, 300, 200 et 100 ppb et ce lot d'injection a été répété deux fois pour observer la répétabilité. Les résultats sont présentés sur la Figure C-8. Le capteur réagit comme espéré, les réponses au gaz sont autour de 12 pour 500 ppb et

vont jusqu'à 4 pour 100 ppb avec une décroissance quasi linéaire avec la concentration du gaz. Une amélioration est même visible entre la première série d'injection et la deuxième.

Cependant le même problème persiste : les 4 capteurs n'ont pas les mêmes valeurs de résistance d'une part et ne répondent pas tous de la même manière d'autre part. Ce phénomène est présent sur les différentes épaisseurs étudiées sur micro-plateforme, à savoir, 25, 50, 100 et 200 nm (non présenté ici) ce qui montre l'intérêt d'améliorer le procédé pour améliorer la reproductibilité de capteur à capteur. Néanmoins, nous pouvons considérer que les capteurs A, B et C sont très comparables.

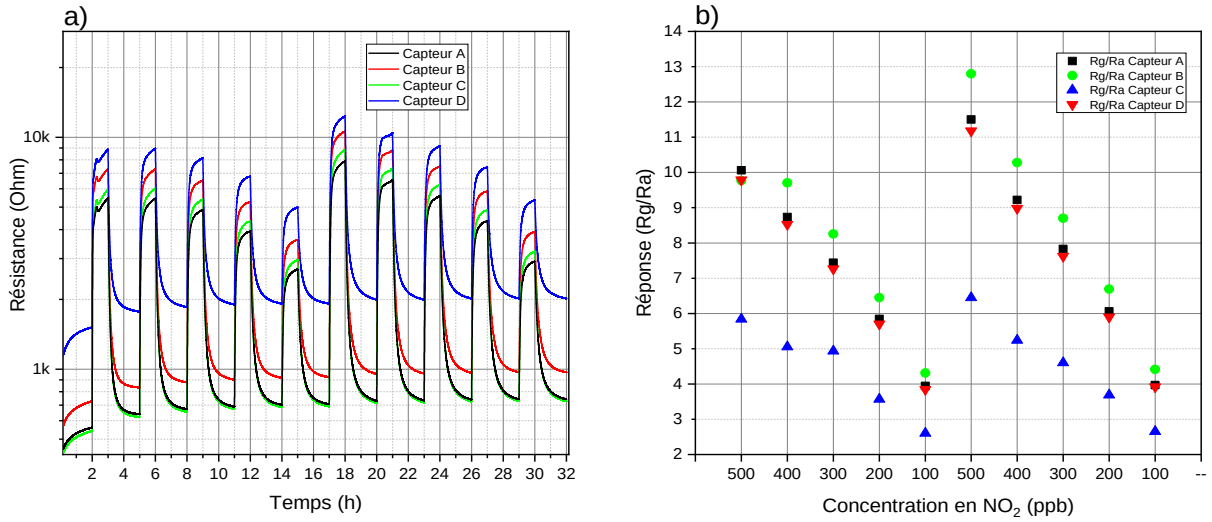

Figure C-8: Etude en isotherme (250°C) de la couche de 50 nm de ZnO:Ga sous concentration de NO_2 variable entre 500 et 100 ppb avec 50% d'humidité : a) Variation des résistances à chaque injection et b) Réponse (Rg/Ra) pour chaque concentration.

Une étude a été menée sur un autre capteur de 50 nm d'épaisseur, en suivant le protocole en température cyclé. Les résultats obtenus sont exposés sur la Figure C-9. Il faut noter que seuls les résultats de 3 capteurs sont présentés car l'un des 4 a été détérioré lors de l'application du masque (ce qui arrive assez souvent à cause de ce problème de bourrelet au découpage laser).

Les essais en isotherme sur les micro-capteurs ont montré jusqu'à maintenant des réponses inférieures (ou similaires) à celles obtenues sur des VT. En mode pulsé, les réponses ne peuvent être que meilleures comme observé sur les VT (Figure B-10).

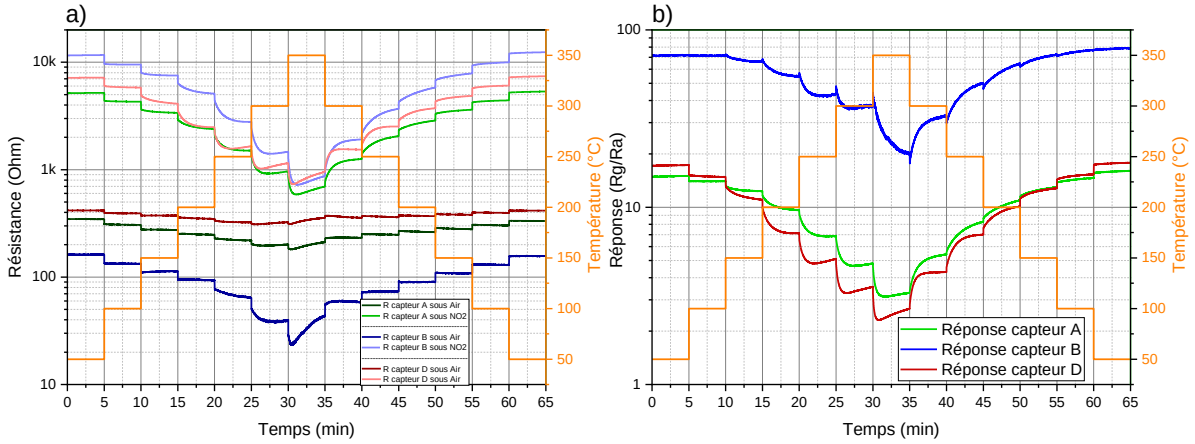

Figure C-9: Etude en température cyclée de la couche de 50 nm de ZnO:Ga sous 500 ppb de NO_2 avec 50% d'humidité : (a) Variation des résistances de chaque capteur sous air et sous NO_2 (avec Capteur C défectueux). (b) Réponse Rg/Ra pour chaque température.

La Figure C-9 (a) montre la variation des résistances des 3 capteurs. Les variations vis-à-vis des changements de températures sont normales (diminution de la résistance lors du chauffage et augmentation lors du refroidissement). Mais ces trois capteurs montrent 2 tendances différentes sous air (les 3 courbes du bas) où le capteur B semble plus conducteur comparé aux capteurs A et D. Mais sous NO_2 les trois courbes semblent se regrouper avec le capteur B qui devient plus résistif que les autres. Il s'agit là d'un phénomène incompréhensible, car nous nous attendons à un décalage de la résistance similaire entre les différents capteurs sous air ou sous NO_2. Même si une distance de 1 mm sépare les différents capteurs ce qui pourrait entrainer, lors du dépôt PVD, une petite différence de l'épaisseur de la couche et des résistances, le décalage observé ne se fait pas sur la même puce d'un capteur à l'autre, ce qui signifie que ces différences de résistances ne sont pas issues des différences d'épaisseurs.

Ces décalages des résistances se répercutent sur la réponse des capteurs (Figure C-9 (b)). Le capteur B présente une réponse entre 20 (à 350 °C) et 70 (à 50 °C) tandis que les capteurs A et D restent entre 2,5 et 18 environ. Il est à noter que nous ne pouvons pas comparer les réponses obtenues dans ce mode cyclé avec le mode isotherme vu précédemment puisque le fonctionnement est totalement différent.

L'autre hypothèse est que la couche sensible aurait pu être polluée par le masque en polymère élastique. En effet, la Figure C-4 (c) montre des points noirs sur toute la surface du capteur photographié qui sont en fait des résidus de l'adhésif thermosensible qui au moment du décollage, se sont déposés un peu partout. Ces particules d'adhésif peuvent bien s'incorporer à la couche mince

lors du chauffage de celle-ci à 350 °C. Il est nécessaire d'effectuer plus d'études pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

Cette technique de dépôt à travers un masque se montre simple, peu couteuse et relativement facile d'exécution et au-delà de tout, elle permet de s'affranchir des techniques qui empruntent des voies humides comme la photolithographie, qui peuvent à coup sûr, détériorer la couche sensible. Cependant, elle semble avoir un gros désavantage à cause du matériau utilisé. Premièrement, le fait de coller un film sur la puce entraîne fréquemment la destruction d'un ou plusieurs capteurs. De plus, l'empilement adhésif + PET ne semble pas être la solution car des résidus de l'adhésif contenus dans ce film a pour effet de polluer la couche sensible et donc d'atténuer les performances de détection. Il peut être intéressant alors d'étudier d'autres façons d'obtenir le masquage des puces pour le dépôt PVD comme par exemple avec des masques métalliques fins.

2. Masque métallique

Une nouvelle approche a été envisagée pour la fabrication du masque. Cette fois il s'agit d'un masque métallique en nickel car ce dernier bénéficie d'une faible dilatation thermique.

Le masque est fabriqué par dépôt électrochimique, une technique maitrisée au LAAS. Cette technique consiste à faire croitre du métal depuis une solution électrolytique et contrôler le design grâce au masquage par photolithographie. Deux designs de masque de photolithographie ont été étudiés et mis au point pour ce procédé. En effet, le masque fabriqué ici se compose de deux éléments, l'un est le masque qui contient les ouvertures et l'autre est le cadre qui permet de maintenir le masque sur les puces. La Figure C-10 montre les différentes étapes de fabrication du masque métallique.

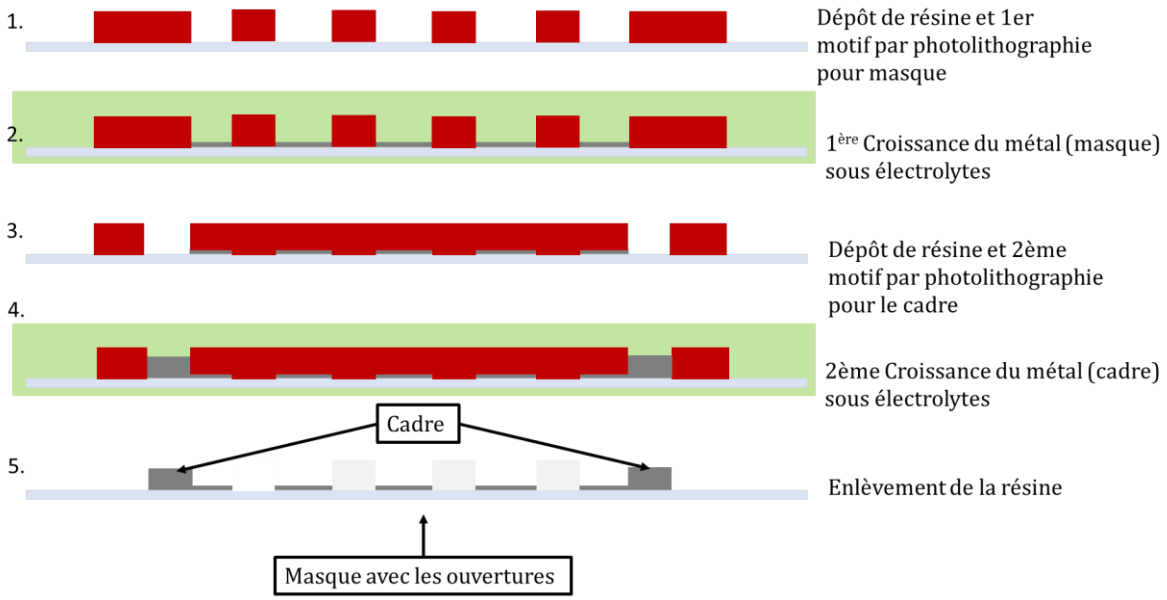

Figure C-10: Les grandes étapes de fabrication du masque métallique.

Le masque fait environ 4x4 mm et permet le masquage de 4 puces multicapteurs à la fois (Figure C-11). Il ne comporte pas d'adhésifs donc il est très facile de l'aligner et de corriger l'alignement si nécessaire.

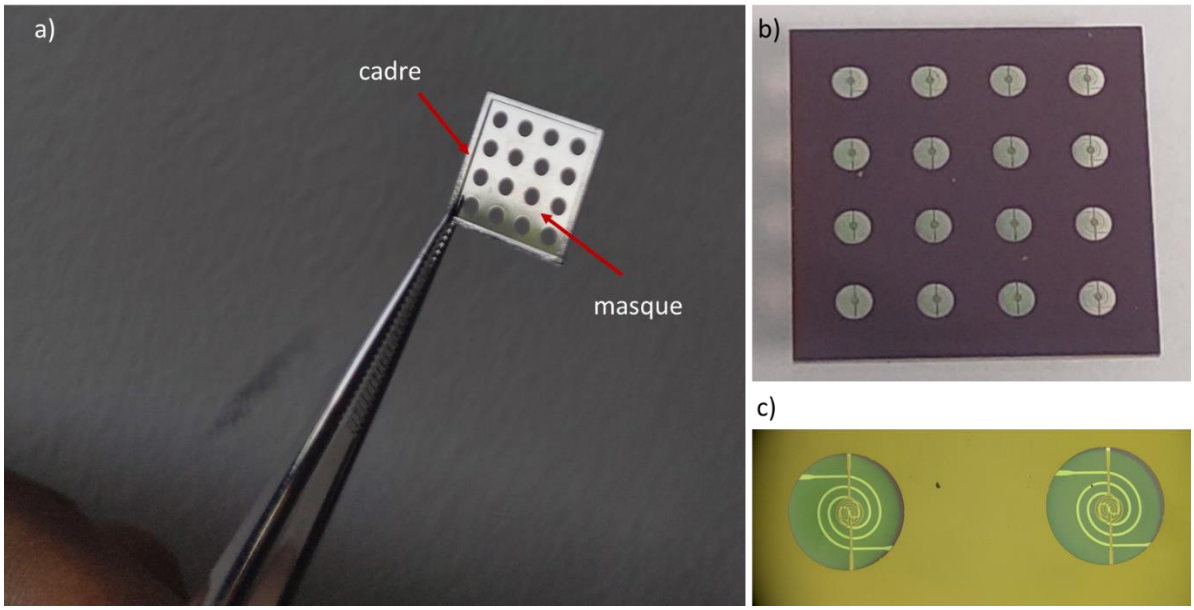

Figure C-11: Photographie du masque métallique(a). Masque recouvrant 4 puces (partie supérieure, le cadre de maintien est en dessous) (b). Zoom grossissement optique sur les membranes visibles à travers le masque (c).

Le dépôt fait à l'aide du masque métallique montre une nette amélioration de l'état de surface comparé à celle obtenue avec le masque en PET. Il y a peu, (voire pas du tout) de résidus ou particules, et la forme du dépôt est beaucoup plus régulière. On note un léger décentrage du dépôt de quelques dizaines de microns ce qui est largement acceptable (Figure C-12).

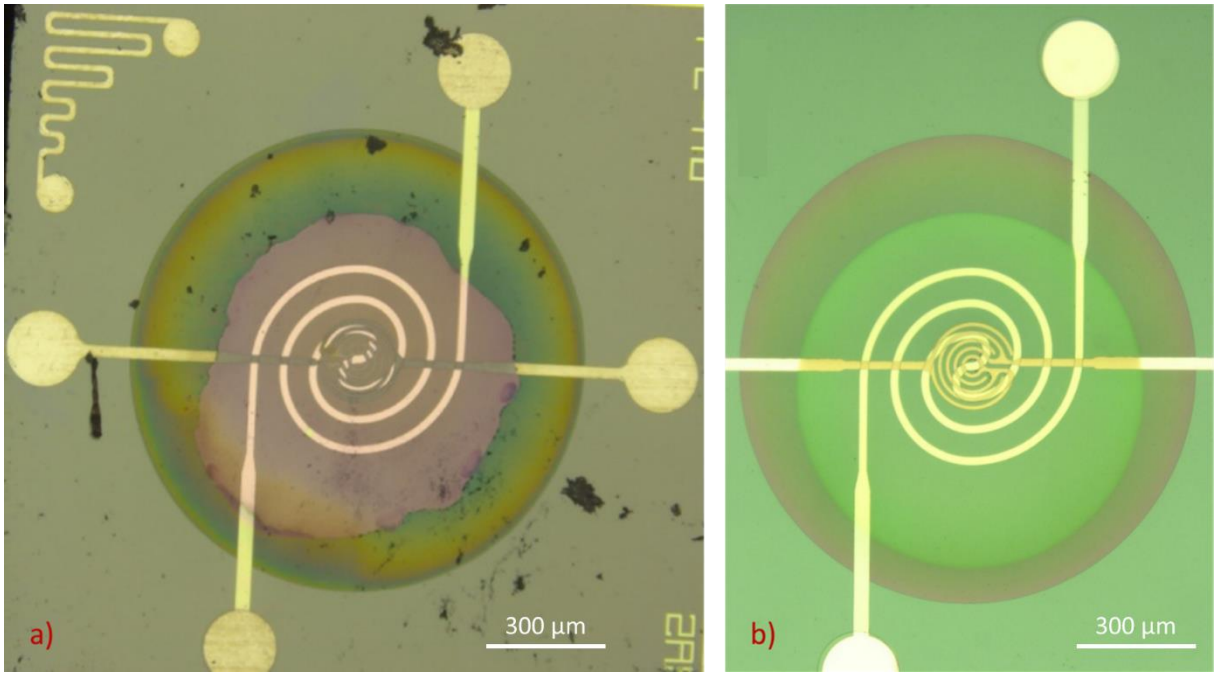

Figure C-12: Observation d'un capteur après le dépôt de la couche sensible. (a) En utilisant le masque en PET. (b) En utilisant le masque métallique.

Ces nouveaux micro-capteurs « propres » non pollués sont ensuite montés sur les boitiers TO8 avec leurs microsoudures avant d'être caractérisés.

Les mêmes protocoles sont utilisés pour caractériser ces nouveaux micro-capteurs à savoir, le protocole en isotherme et en température cyclée vus précédemment.

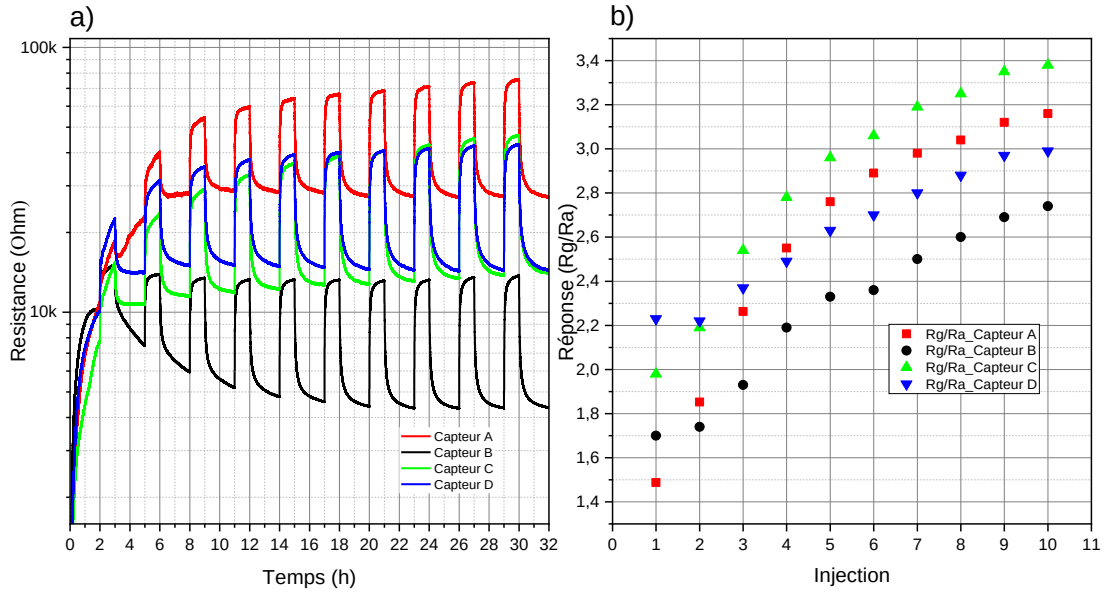

Figure C-13: Etude en isotherme (250°C) de la couche de 50 nm de ZnO:Ga sous 500 ppb de NO_2 avec 50% d'humidité : (a) Variation des résistances à chaque injection et (b) Réponse Rg/Ra pour chaque injection.

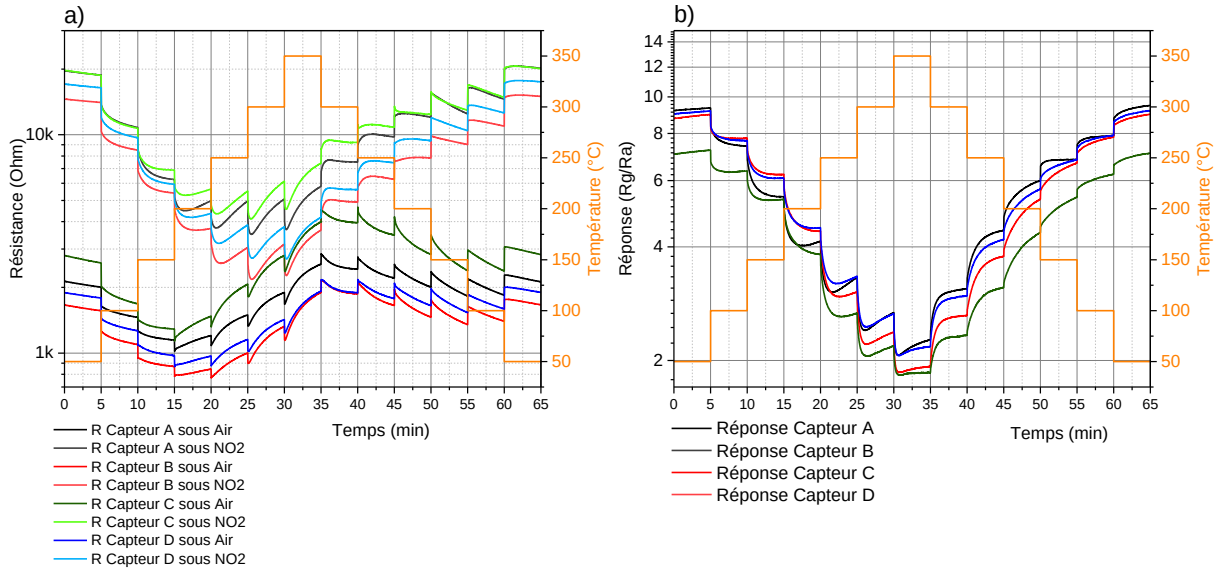

Figure C-14: Etude en température cyclée de la couche de 50 nm de ZnO : Ga sous 500 ppb de NO_2 avec 50% d'humidité : Variation des résistances de chaque capteur sous air et sous NO_2 (A). Réponse Rg/Ra pour chaque température (B).

Tout d'abord, nous pouvons constater que les résistances des quatre capteurs sont moins dispersées qu'avec le masque en PET et permettent d'obtenir des réponses plus uniformes (il y a là 4 capteurs qui présentent les mêmes tendances de réponse).

Les résultats obtenus en utilisant les masques métalliques sont en revanche très différents de ceux obtenus avec le masque en PET. En fonctionnement isotherme (Figure C-13 (a)) et en température cyclée (Figure C-14 (a)), une différence non négligeable est observée sur les résistances de base (Ra). En effet avec les masques en PET, les résistances sont dans l'ordre du KOhm en fonctionnement isotherme alors que là c'est au tour de dizaines de KOhm. Idem pour le fonctionnement en pulsé, la résistance sous air oscille entre 30 et 500 Ohm avec le masque en PET alors qu'avec le masque métallique elle est entre 1000 et 3000 Ohm. La résistance sous gaz (Rg) semble inchangée.

Cette augmentation de résistance de base entraine l'effondrement de la réponse (Rg/Ra) de la détection (Figure C-13 (b) et Figure C-14 (b)).

Cette augmentation de la résistance sous air reste inexpliquée. L'hypothèse la plus évidente est qu'en introduisant un masque métallique dans le plasma lors du dépôt par PVD, le métal (nickel) est pulvérisé aussi aux côtés du ZnO de la cible, entrainant ainsi l'incorporation du Ni avec le ZnO:Ga. Cela pourrait entrainer la formation d'oxyde de nickel (NiO) un semiconducteur de type p utilisé par certains capteurs de gaz et qui atténuerait la détection du NO_2.

D'autres études sont nécessaires pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

Le masque métallique n'améliore pas la réponse du matériau au gaz. Cependant, il permet d'obtenir des micro-capteurs propres, avec moins de pertes (détérioration de la membrane) lors du masquage et des résultats reproductibles sur les 4 capteurs caractérisés.

D. Conclusion

Après les caractérisations structurales du ZnO:Ga au chapitre précédent, ce matériau a été déposé sur des véhicules de test pour des premières caractérisations électriques en environnement contrôlé. Les véhicules de test sont conçus et construits avec des électrodes inter digitées (EID) dans le but d'avoir une plateforme de caractérisation électrique normalisée. Après dépôt de la couche sensible sur ces plateformes, des observations de la surface et de la section ont été effectuées au MEB. Les clichés MEB ont montré une surface granulaire et sur la section une croissance colonnaire des grains.

Des tests de détection de NO_2 avec 50% d'humidité ont été réalisés avec les couches minces de différentes épaisseurs sur ces véhicules de test. Grace à ces tests, les paramètres les plus influents ont été déterminés :

- L'utilisation de courant très faibles semble accroitre les réponses sur le motif d'électrodes de type M en particulier ce qui pourrait être dû à l'accroissement de la fraction de signal issue des contacts Schottky entre les électrodes et la couche sensible.
- La température de détection optimale a été déterminée autour de 250 °C pour toutes les épaisseurs. A cette température, les taux d'adsorption et de désorption sont raisonnables pour avoir des réponses relativement rapides et stabilisées.
- Au-dessus de 250 °C la couche sensible semble subir un vieillissement irréversible que nous avons attribué principalement à la modification de stœchiométrie en oxygène dans l'oxyde de zinc.
- L'épaisseur de 25 nm donne les réponses les plus importantes sous 500 ppb de NO_2, mais présente des résistances très (trop) élevées pour notre système de mesure. Les épaisseurs de 50 et 100 nm se situent dans les gammes de résistance facilement mesurables mais présentent des réponses plus modérées. Elles restent néanmoins très satisfaisantes comparées à la littérature ($Rg/Ra > 10$). Les couches de 200 nm sont quant à elles très peu sensibles.
- En termes de stabilité dans le temps, à température constante optimale de 250 °C, les réponses évoluent pendant les premières heures de fonctionnement mais semblent se stabiliser au bout d'une vingtaine d'heures. Les couches d'épaisseur 25 nm et 100 nm se stabilisent vers des réponses plus hautes alors que celle d'épaisseur 50 nm tend à voir sa réponse se stabiliser vers des valeurs plus faibles.

- En comparant les deux modes de fonctionnement, mode isotherme et mode de température variable, nous avons pu observer que le mode dynamique présente les meilleures sensibilités (environ 40). En effet, la température variable favorise la désorption des espèces chimiques à haute température (350 °C) et modifie probablement les réactions qui ont lieu à la surface ainsi que leur cinétique.

Suites aux caractérisations électriques sous gaz des couches minces de ZnO:Ga sur véhicule test, ces couches ont été déposées sur des micro-plateformes chauffantes sur membrane grâce à une technique de masquage (shadow-mask). Puis, les plateformes ont été montés sur des boitiers TO8 pour des caractérisations de type capteur de gaz.

Sur les deux types de masques étudiés, celui en PET présente tout d'abord une grande facilité de mise en œuvre et a permis de réaliser des dépôts souvent peu reproductibles (valeurs de résistances et tendances sous gaz différentes) mais avec pour certains dispositifs, de très bonnes sensibilités sous NO_2. Ces dispersions sont très certainement liées à la pollution des couches sensibles par les résidus de colle de l'adhésif du masque. De plus, l'utilisation de ce masque s'avère très contraignante et entraine des pertes significatives de capteur (casse fréquente de la membrane).

Le second type de masque étudié est en nickel. Cette fois les micro-capteurs sont très propres, son utilisation est très facile, les capteurs sont reproductibles mais les réponses sous gaz sont fortement diminuées. Ce masque métallique pourrait « polluer » la couche mince par des effets de re-pulvérisation sous l'effet du plasma lors du dépôt par PVD.

Plus généralement, le ZnO:Ga apparait comme étant très sensible aux teneurs sub-ppm de NO_2 sous atmosphère humide toutefois le matériau semble évoluer dans le temps en fonction des paramètres d'utilisation. Il reste cependant possible d'améliorer la zone de fonctionnent optimale pour une meilleure stabilité dans le temps et faire à base de ce matériau un excellent capteur pour détecter des traces de NO_2, mais des études de sélectivité sont nécessaires avant l'application de ces capteur dans le domaine de la pollution de l'air extérieur.

Chapitre 5 : Evaluation exploratoire des cobaltites $Co_xFe_{3-x}O_4$ pour la détection de l'éthanol

A. Introduction

Dans les applications de capteurs de gaz à semi-conducteur les matériaux qui présentent une conduction de type-n (et en particulier SnO_2 et ZnO) demeurent les plus intensément étudiés. Les travaux de Hübner et al. [37] montrent que la réponse résistive (en continue) des semi-conducteurs de type p est égale à la racine carrée de la réponse d'un semi-conducteur de type n pour une même morphologie et un même gaz. Ces dernières années de plus en plus d'attention a été portée sur les couches sensibles à base d'oxydes de type-p dont la mise au point reste majoritairement au stade de développement, mais de par leurs différences des niveaux d'énergie des niveaux de Fermi, elles peuvent être intéressantes dans la détection de certains composés moins aisément détectables par des matériaux de type n. Outre l'optimisation de leur microstructure afin d'améliorer leurs réponses pour détecter de faibles concentrations, les matériaux de type p sont également étudiés en raison de leur propriété catalytique potentielle leur permettant d'améliorer l'oxydation de certains gaz, comme par exemple les composés organiques volatils (COVs) [125].

Les spinelles fer-cobalt semblent intéressants car ils sont abondants, facile à synthétiser et moins cher que les composés présentant des métaux nobles [126]. Parmi ceux-ci, l'oxyde de cobalt à structure de spinelle (Co_3O_4) est un matériau qui semble prometteur en raison de son faible coût, tout en possédant des propriétés électriques et chimiques qui le rendent utilisable comme capteur de gaz résistif [127].

Dans ce chapitre, nous avons utilisé des poudres synthétisées lors de travaux de thèse effectués précédemment au Cirimat [128,129], dans le but d'évaluer l'influence de la teneur en cobalt sur la réponse sous COV de couches sensibles à base d'oxydes mixtes $Co_xFe_{3-x}O_4$, avec $1<x<3$. Parmi les COVs, nous avons choisi de façon arbitraire de travailler avec des vapeurs d'éthanol, qui est un polluant simple, économique et peu dangereux, pour la réalisation et la mise en œuvre des bouteilles de gaz de l'étude et faisant partie de la grande famille des COVs. Nous avons particulièrement cherché à implémenter une méthode simple afin de pouvoir évaluer facilement tous les échantillons de manière comparative, sans avoir à élaborer des cibles de dépôt qui nécessitent près d'une centaine de grammes pour chaque composition. Après une première partie dédiée aux caractérisations structurales et microstructurales, des mesures de détection de l'éthanol ont été effectuées pour comparer la réponse des poudres de différentes compositions.

B. Synthèse des dispositifs de test

1. Synthèse des matériaux

Les poudres de cobaltite ont été synthétisées par un procédé de co-précipitation suivi d'un recuit, au cours des travaux de thèse de H. Le Trong [130]. La co-précipitation a été effectuée en dissolvant de l'acide oxalique $H_2C_2O_4.H_2O$ dans de l'éthanol à 95%. En parallèle, dans un mélange eau-éthylène glycol (60/40), du chlorure de fer $FeCl_2.4H_2O$ et du chlorure de cobalt $CoCl_2.6H_2O$ ont été ajoutés dans les proportions stœchiométriques souhaitées. Une petite proportion de HCl a été ajoutée pour éviter une oxydation rapide du fer. La solution saline a ensuite été ajoutée à la solution oxalique à une vitesse de 20 ml par minute afin d'obtenir des précipitations d'un oxalate mixte Fe-Co. Les précipités obtenus ont été lavés dans de l'eau désionisée pour éliminer les ions chlore et centrifugés pour séparer les précipités de la liqueur mère et finalement séchés à 80 °C.

La décomposition d'oxalate mixte fer-cobalt en oxyde mixte se fait selon la réaction globale suivante (Equation B-1):

$$3(\mathrm{Co}_x\mathrm{Fe}_{3-x})_{1/3}C_2O_4.2H_2\mathrm{O} + 2O_2 \rightarrow \mathrm{Co}_3\mathrm{Fe}_{3-x}O_4 + 6CO_2 + 6H_2O \qquad \text{(B-1)}$$

L'oxalate a été décomposé à l'air à 350 °C à une vitesse de chauffage de 50 °C/h puis a été recuit à 900 °C pendant 1 h

J. Robin et J. Bénard ont établi le diagramme de phase Fe_3O_4-Co_3O_4 en fonction de la température [131]. En dessous de 900°C deux domaines de composition sont bien visibles (Figure B-1):

- Un premier domaine de 0 à 33,3 % at. de cobalt dans lequel existe un mélange formé des phases α-Fe_2O_3 et spinelle $CoFe_2O_4$ (ferrite de cobalt).

- Un second domaine, objet de notre étude, de 33,3 à 100 % at. de cobalt dans lequel une ou deux phases spinelles coexistent.

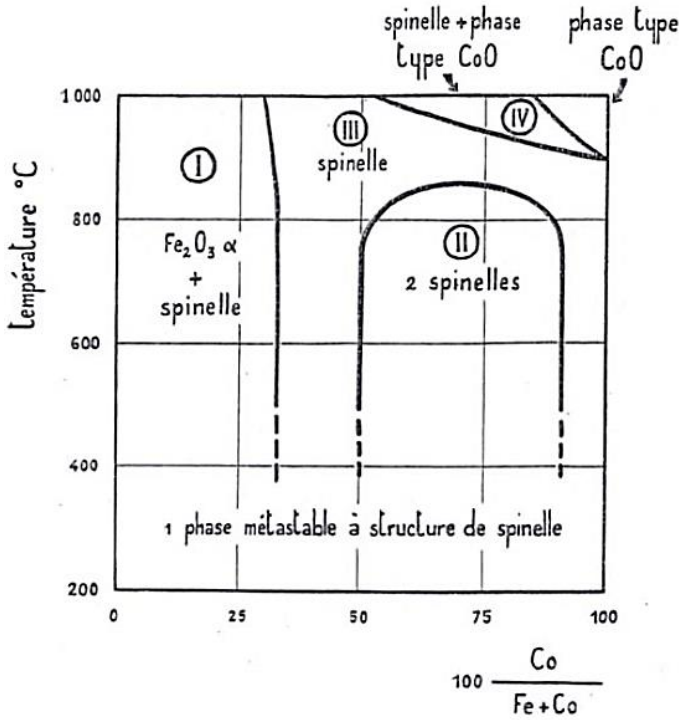

Figure B-1: Diagramme de phase du system Fe_3O_4-Co_3O_4 sous air [131].

A l'issue du recuit à 900°C, les poudres ont été trempées pour obtenir une phase spinelle pure. En effet, lors d'un refroidissement trop lent le diagramme d'équilibre Fe_3O_4-Co_3O_4 (Figure B-1) montre qu'une décomposition spinodale [128] se produit et mène à 2 phases spinelle séparées, l'une riche en fer, l'autre riche en cobalt. La pureté des phases a été confirmée par DRX après trempe sur toutes les compositions [130].

Dans ce chapitre, les échantillons seront nommés par le symbole Co suivi de la teneur en cobalt dans l'oxyde spinelle. Le Tableau B-1 montre la liste de toutes les compositions testées et leur nom respectif.

Composition	$Co_{1,16}Fe_{1,84}O_4$	$Co_{1,5}Fe_{1,5}O_4$	$Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$	Co_2FeO_4	$Co_{2,7}Fe_{0,3}O_4$	Co_3O_4
Nom	Co1,16	Co1,5	Co1,7	Co2	Co2,7	Co3

Tableau B-1 : Liste des échantillons préparés

2. Fabrication des échantillons pour la réalisation des tests sous gaz

Les dispositifs de test pour évaluer les réponses sous gaz ont été fabriqués sur un substrat d'alumine de 15 x 15 mm à partir d'un procédé optimisé précédemment [128]. Des électrodes d'argent ont été ajoutées sur ce substrat afin d'améliorer le contact électrique [132] selon une procédure mise au point au CIRIMAT pour le brasage à basses températures [133]. Pour cela de l'oxalate d'argent mélangé dans de l'éthylène glycol a été déposé au pinceau sur le substrat. L'oxalate d'argent a ensuite été décomposé en argent métallique lors d'un recuit sous air à 800°C. De la même manière, les oxydes spinelles Fe-Co ont été broyés avec un mortier et mélangé avec de l'éthylène glycol. La pâte obtenue a été déposée au pinceau sur le substrat entre les deux électrodes en les recouvrant légèrement. L'ensemble a été porté à 900 °C pendant 1 h puis trempé pour conserver l'arrangement cationique de la phase spinelle pure. La Figure B-2 donne une représentation schématique du dispositif.

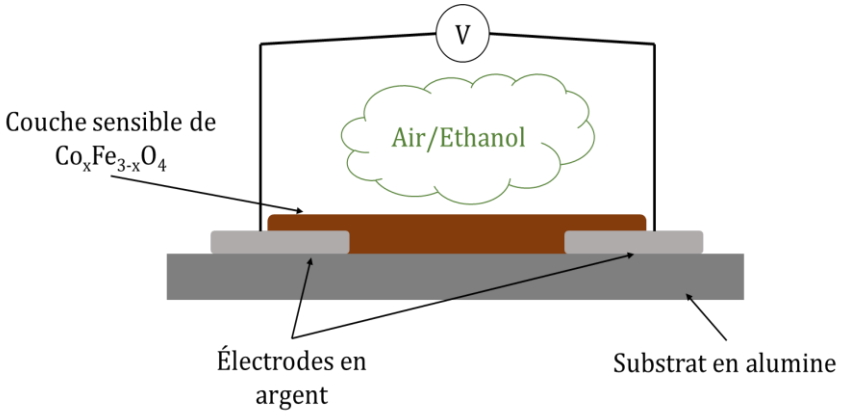

Figure B-2 : Schéma représentant le dispositif avec l'échantillon.

La Figure B-3 montre une vue générale de la surface de l'échantillon avec au centre la couche déposée au pinceau et les électrodes des deux côtés de la couche. En insert est présenté un zoom de l'interface électrode/couche on peut noter la microstructure grossière des électrodes vis-à-vis de la poudre qui présente une morphologie plus poreuse.

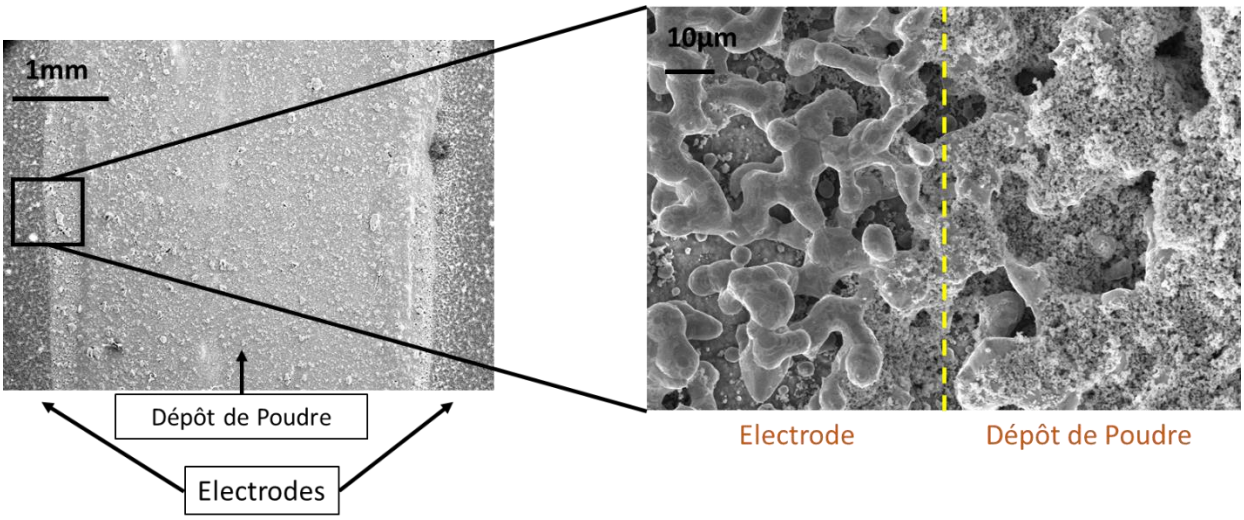

Figure B-3: Images MEB d'un dépôt sur substrat. A droite : Vue de l'ensemble électrode + dépôt + électrodes. A gauche : Vue à l'interface électrodes/poudre.

Ces dispositifs simples sont très intéressants, notamment dans le cadre d'un travail exploratoire car ils permettent de préparer et tester dans un premier temps une multitude de compositions de poudres avant d'entreprendre leur élaboration sous forme de films minces (qui nécessite la fabrication de cibles de dépôt pour la pulvérisation cathodique). Cependant, pour avoir une conductivité mesurable, cette méthode implique un frittage en température qui empêche de conserver de faibles tailles de grains et donc de fortes surfaces spécifiques permettant de bonnes interactions gaz-solide. De plus, le dépôt au pinceau sur les substrats en alumine dépendant de l'opérateur, il ne permet pas de contrôler parfaitement l'épaisseur du dépôt, et l'on ne peut au final qu'effectuer une étude comparative entre les différentes compositions.

C. Caractérisations structurales et microstructurales

1. Caractérisation microstructurale

Les poudres déposées sur les dispositifs ont été observées en mode électrons secondaires au microscope électronique à balayage après recuit, afin de comparer leurs tailles de grains respectives et de vérifier que ces microsctructures présentent une bonne accessibilité pour les mesures capteurs ultérieures.

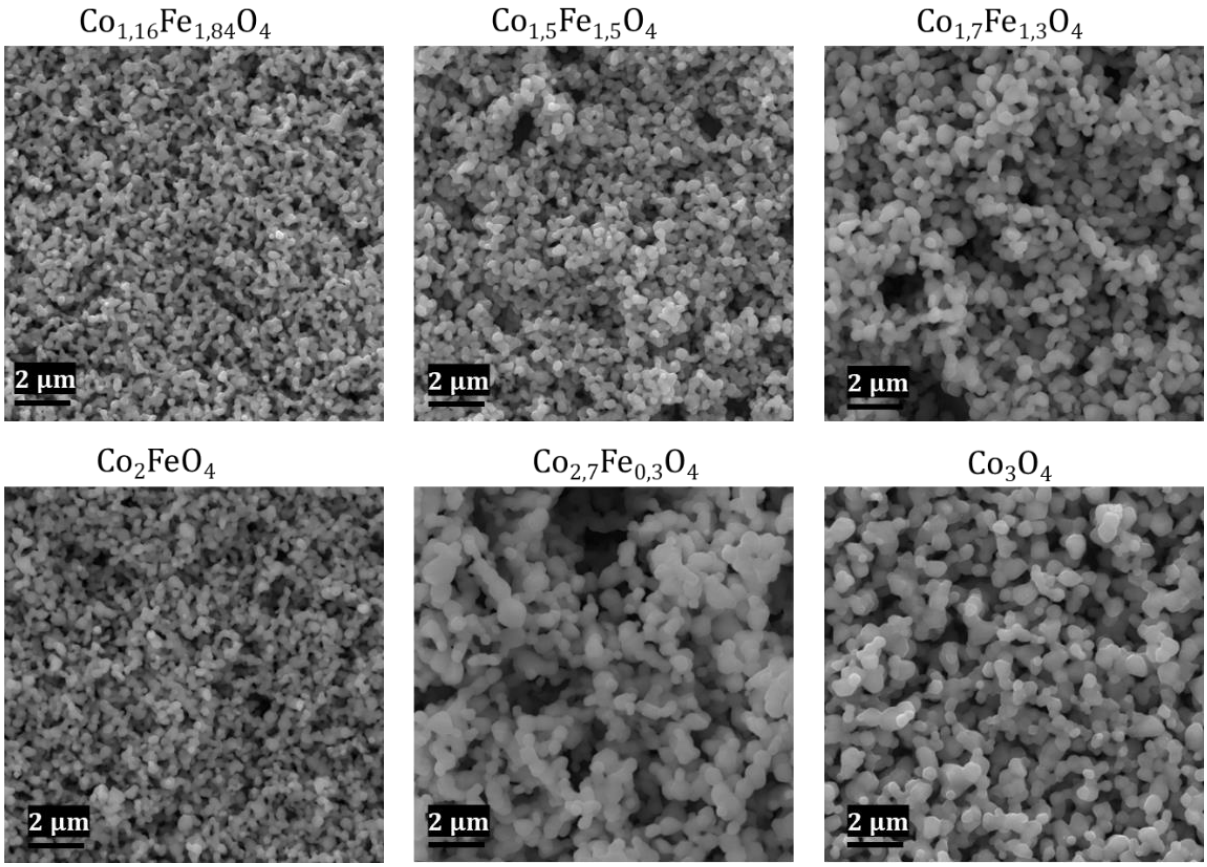

Figure C-1 micrographie MEB des poudres synthétisées par voie oxalique

La Figure C-1 montre les images des différents échantillons. Les poudres présentent des morphologies granulaires partiellement agglomérées, en raison du recuit à 900 °C durant 1 h lors de la synthèse des dispositifs. Les échantillons Co2,7 et Co3 ont des tailles de grains estimées entre 0,5 et 1 µm, visiblement plus grandes que les autres échantillons (~ 0,3 µm) qui pourraient mener à des réponses sous gaz plus faibles. En revanche, quels que soient les échantillons, les poudres déposées

présentent une porosité importante offrant une bonne accessibilité favorable aux réactions entre le matériau et le gaz [134].

2. Caractérisations chimiques et structurales

L'analyse élémentaire a été réalisée en utilisant la fluorescence X (XRF) sur tous les dispositifs fabriqués. A partir des données obtenues, la composition réelle de la poudre déposée sur le substrat en alumine a été calculée et présentée dans le Tableau C-1.

Nom de l'échantillon	Composition théorique	Composition calculée
Co1,16	$Co_{1,16}Fe_{1,84}O_4$	$Co_{1,17}Fe_{1,83}O_4$
Co1,5	$Co_{1,5}Fe_{1,5}O_4$	$Co_{1,48}Fe_{1,52}O_4$
Co1,7	$Co_{1,7}Fe_{1,3}O_4$	$Co_{1,74}Fe_{1,26}O_4$
Co2	Co_2FeO_4	Co_2FeO_4
Co2,7	$Co_{2,7}Fe_{0,3}O_4$	$Co_{2,66}Fe_{0,34}O_4$
Co3	Co_3O_4	Co_3O_4

Tableau C-1 Compositions théoriques et calculées à partir du spectre XRF

Comme attendu, les spectres obtenus par XRF sont en bon accord avec la composition théorique visée.

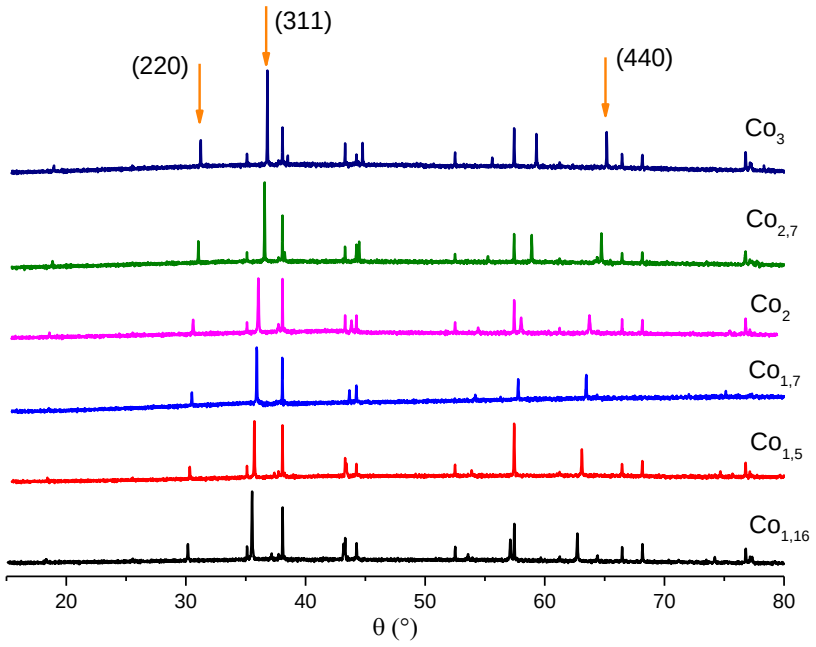

Figure C-2: Diffractogrammes des échantillons fabriqués. Les pics étudiés sont indiqués par une flèche

Afin de vérifier que les poudres n'ont pas subi la séparation des phases lors du refroidissement (transformation spinodale) au cours du recuit des dispositifs, ces derniers ont été caractérisés par diffraction des rayons X. La Figure C-2 représente les diffractogrammes des poudres de différentes compositions, dans lesquels sont également inclus les pics de diffraction provenant des électrodes d'argent ainsi que du substrat en alumine. Nous nous sommes focalisés sur trois pics intenses caractéristiques des phases spinelles cubiques, et peu impactés par les pics de l'argent et de l'alumine, dans les plages 30-32° (pics (220)), 35-37° (pics (311)) et 62-66° (pics (440)), afin de suivre leur évolution en fonction de la composition.

La Figure C-3 montre un zoom des pics étudiés. On n'observe pas de dédoublement des pics ce qui indique qu'il n'y a pas eu séparation des phases cobaltite en deux phases, l'une riche en cobalt et l'autre riche en fer. Sur les trois clichés on observe un décalage des pics vers les angles élevés en fonction de l'augmentation de la quantité de cobalt signifiant une diminution de la distance $d_{(hkl)}$ et du paramètre de maille *a*. Ceci peut être expliqué en observant les rayons cationique 3+ en configuration octaédrique du Fe^{3+} et Co^{3+} où le rayon ionique d'un Fe^{3+} est supérieure au rayon ionique du Co^{3+} (de 79pm contre 75pm respectivement) ce qui peut expliquer que les $d_{(hkl)}$ diminuent avec la fraction de Co.

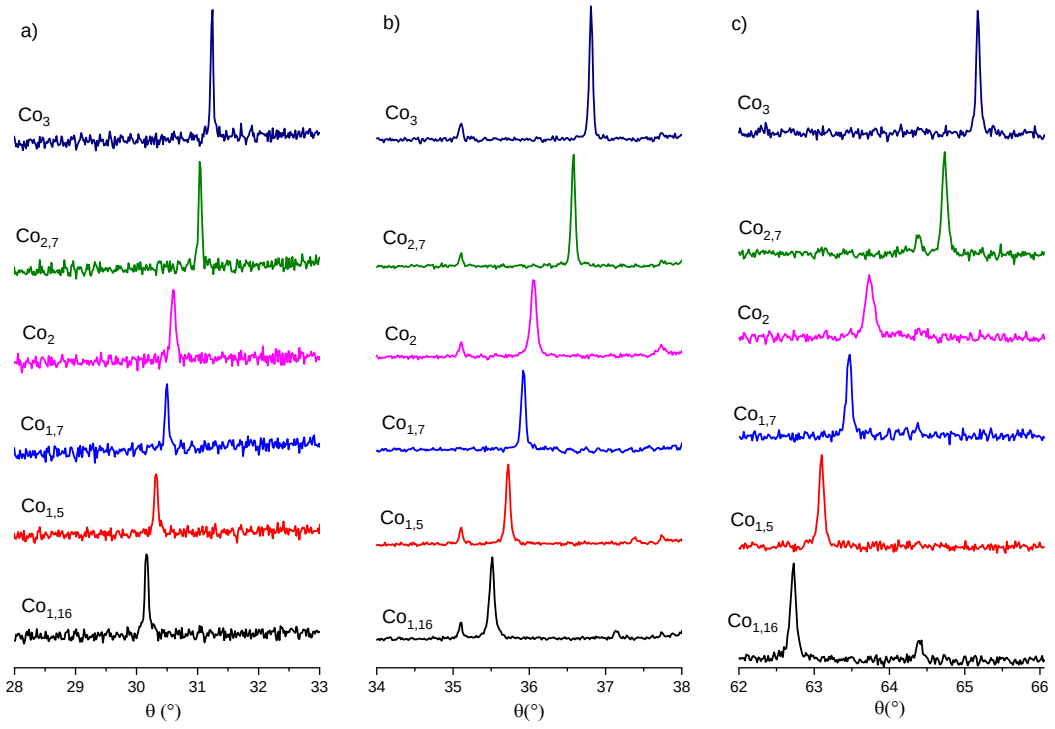

Figure C-3: Zoom sur les pics (a) (220), (b) (311) et (c) (440).

L'estimation des paramètres de maille calculés à partir des diffractogrammes et reportés en fonction de la composition (Figure C-4) est en bon accord avec les travaux antérieurs du Cirimat [130] et suit bien la loi de Vegard [135]. Elle confirme les analyses de composition effectuées.

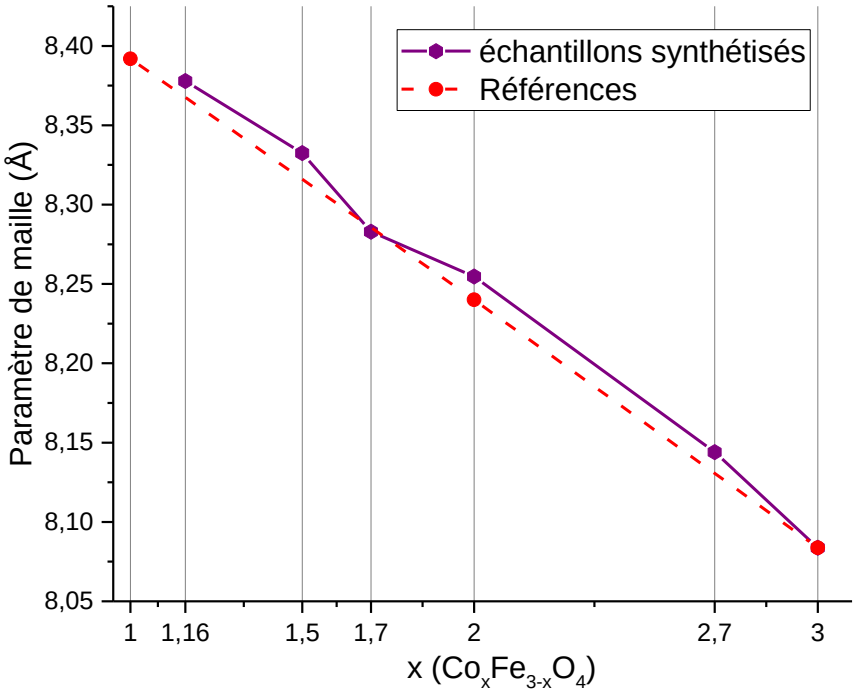

Figure C-4: Paramètre de maille calculé en fonction de la fraction de Co et comparaison avec la littérature [136] [137] [138].

En complément de la diffraction des rayons X, nous avons utilisé la spectroscopie Raman (plus sensible pour mettre en évidence de faibles quantités de phases secondaires [129]) pour vérifier que les oxydes spinelles présents dans les couches sensibles n'ont pas démixé au cours du refroidissement. La Figure C-5 montre les spectres vibrationnels des échantillons. Il existe peu de références bibliographiques pour les compositions particulières que nous avons mises en œuvre et la longueur d'onde du laser utilisée (λ=530nm), cependant les travaux réalisés sur le Co_3O_4 [139] confirment les modes vibrationnels que nous avons obtenus, et les spectres que nous avons mesurés sur Co_2FeO_4, $Co_{2,7}Fe_{0,3}O_4$, $Co_{1,7}Fe_{0,3}O_4$, et $Co_{1,1}Fe_{0,3}O_4$ sont en accord avec la bibliographie [140] [141]. Au final, l'ensemble des spectres obtenus démontrent que les poudres sont restées pures après le traitement de frittage de la couche sensible sur le dispositif, car le pic A_{1g} qui est fortement caractéristique des phases riches en cobalt [141] n'est présent dans aucun des échantillons de teneur en cobalt inférieure à 2,7.

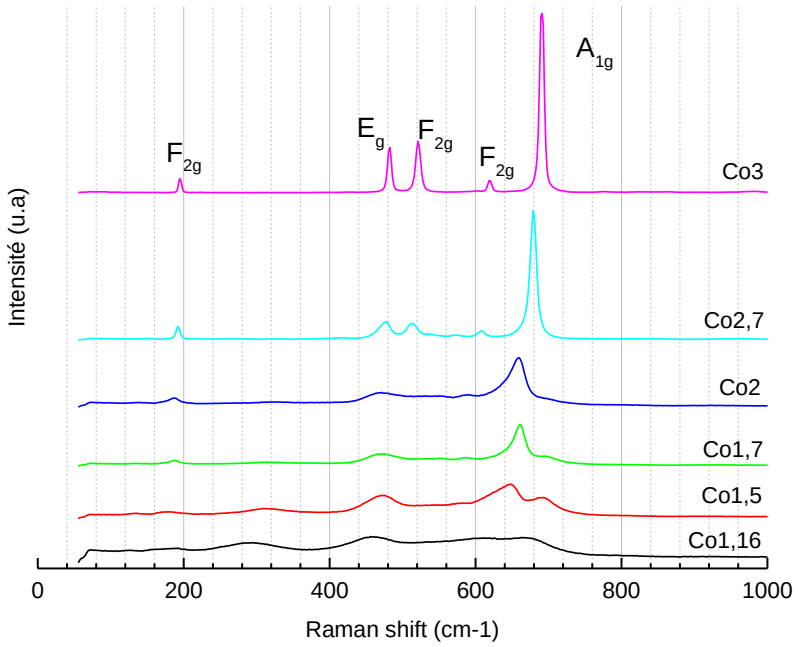

Figure C-5 Spectres Raman des échantillons synthétisés

D. Mesures sous gaz

1. Essais de détection et protocole

Les propriétés de détection de l'éthanol ont été étudiées dans avec le même banc de mesure que celui utilisé dans les chapitres précédents. L'échantillon est placé sur la résistance chauffante de la cellule Linkam, deux pointes de mesure sont placées sur les électrodes (Figure D-1) et reliées à un sourcemètre et l'on mesure la résistance électrique pour un courant imposé.

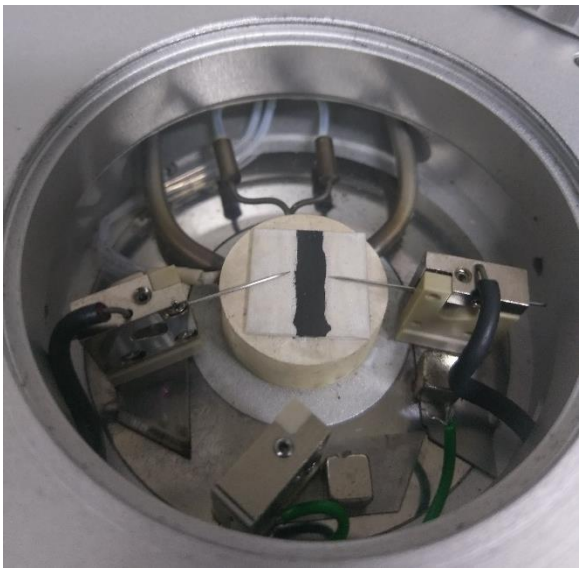

Figure D-1 Echantillon placé dans la cellule de mesure

Au cours des tests la résistance des échantillons est mesurée lors des alternances entre de l'air synthétique (atmosphère de référence) et de l'air contenant 50 ppm d'éthanol (atmosphère de mesure). Le débit total est de 100 sccm dont la moitié provient d'une bouteille d'air sec saturé dans un bulleur de sorte que le taux d'humidité relative obtenu est estimé à près de 50% avec une concentration d'éthanol de 25 ppm au maximum.

Un protocole de mesure a été établi pour tous les échantillons dans le but d'obtenir des résultats de détection comparables. Il est bien connu qu'une température élevée conduit à la désorption de la plupart des espèces à la surface des matériaux de détection [142], de ce fait, les dispositifs ont été initialement chauffés à 450 °C à une vitesse de 2 °C.min^{-1} afin de procéder à un « nettoyage » de la surface des grains de la couche sensible avant la série de tests. Les échantillons ayant au préalable été traités à 900 °C lors de l'élaboration, il est peu probable qu'ils soient sujets à un vieillissement à cette température bien plus basse. Les échantillons ont ensuite été refroidis par pas de 25 °C jusqu'à 200 °C. A chaque palier de température, 3 injections d'éthanol de 30 min séparées par 30 min de récupération sous air ont été effectuées pour vérifier la répétabilité. Toute l'expérience a été réalisée à 50% HR. La résistance électrique de la couche sensible a été mesurée toutes les 10 secondes. Le protocole détaillé est illustré sur la Figure D-2. Ce cycle de chauffage et de refroidissement a été choisi pour rechercher la température optimale de fonctionnement pour chaque composition.

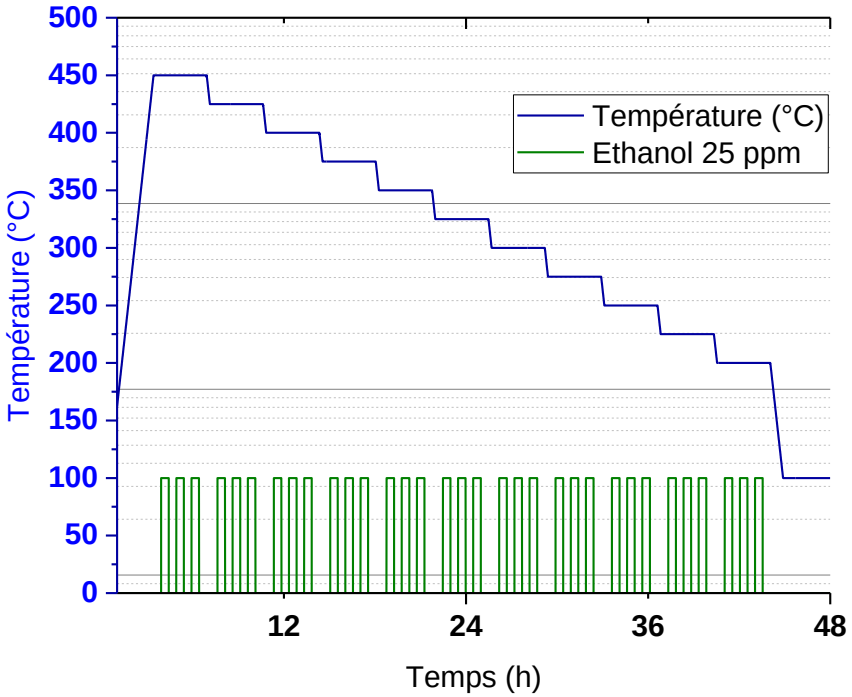

Figure D-2 Protocole de test de détection

Nous utilisons ici la réponse électrique normalisée différentielle sous gaz S (%) ; elle est définie par (R_{gaz}-R_{air}) / R_{air} où R_{gaz} est la dernière mesure de résistance lors de la dernière injection d'air en présence d'éthanol et R_{air} est la dernière mesure de résistance dans l'air. La valeur moyenne a été calculée à partir des trois injections de gaz, à chaque température.

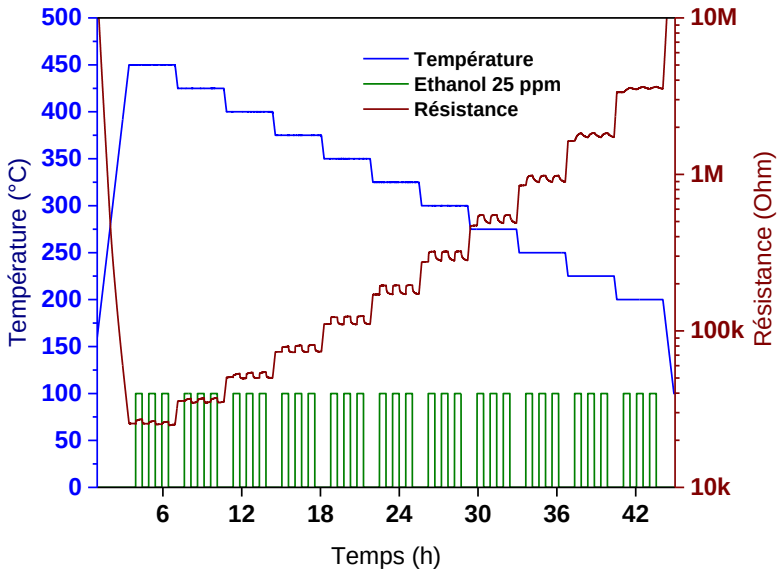

Figure D-3: Réponse de l'échantillon Co1,16

La Figure D-3 présente la réponse typique du dispositif (ici l'échantillon de Co1,6 à titre d'exemple) lorsque 25 ppm d'éthanol sont injectés. La première constatation est l'augmentation de la résistance lorsque la température diminue, ce qui confirme le comportement du semi-conducteur à oxyde métallique avec conduction par sauts de porteurs qui est caractéristique des ferrites et cobaltites spinelles (concernant un échange électronique entre les cations de mêmes natures mais de valences différentes dans des sites octaédriques voisins dans la structure spinelle). D'autre part, à chaque injection d'éthanol, la résistance de la couche sensible s'accroît et revient à sa valeur initiale lors du retour sous air. L'éthanol est un gaz qui va s'oxyder lorsqu'il s'adsorbe en surface de l'oxyde en se combinant aux atomes d'oxygène chimisorbés sous forme de O^-. La réaction d'oxydation complète est donnée ci-dessous dans l'équation (D-1) [143]. Compte tenu de notre gamme de mesure (200-450 °C), nous n'envisageons pas ici la réaction avec les espèces $O_2^-{}_{ads}$ qui se forment plutôt à basse température (<100-150 °C) ni les espèces $O^{--}{}_{ads}$ qui au contraire se forment à hautes températures (>400-450 °C) [144]:

$$CH_3CH_2OH_{ads} + 6\ O^-_{ads} \rightarrow 2\ CO_2 + 3\ H_2O + 6\ e^- \qquad \text{(D-1)}$$

Nous pouvons constater que l'oxydation d'une molécule d'éthanol libère 6 électrons qui étaient initialement mobilisés par l'oxygène adsorbé. L'évolution de la résistance vers les plus fortes valeurs lors de l'introduction de l'éthanol dans la chambre est caractéristique d'un comportement de type p puisqu'on a compensation des porteurs de type « trou » par les électrons libérés réduisant la conductivité électrique. Dans la suite de ce chapitre l'évaluation de tous les échantillons sera réalisée à partir du même cycle protocole de mesure.

Avant de s'intéresser aux réponses des différentes couches sensibles, nous avons en premier lieu tracé la variation de la conductance à 400 °C (température où la conduction est la plus élevée) pour tous les échantillons (Figure D-4). En effet la comparaison de ces valeurs pourrait donner des informations sur l'évolution des répartitions cationiques dans la structure spinelle avec la teneur en cobalt. Il est connu dans les cobaltites spinelles dans lesquels la conduction a lieu par sauts de porteurs « hopping » que la conductivité dépend des concentrations relatives en cations Co^{2+} et Co^{3+} en site octaédrique (équation D-2) [130]:

$$\sigma \propto .C.(1-C) \propto ([Co^{2+}].[Co^{3+}]/[Co^{2+}]+[Co^{3+}]) \qquad \text{(D-2)}$$

Avec C la fraction des sites porteurs de charge, $[Co^{2+}]$ et $[Co^{3+}]$ la concentration respective en cations Co^{2+} et Co^{3+} en sites octaédriques.

A partir des données bibliographiques [145] nous avons déterminé pour chaque composition la valeur du rapport C(1-C) (Tableau D-1) afin de le comparer aux évolutions de la conductance des couches sensibles.

Echantillon	**Co1,16**	**Co1,5**	**Co1,7**	**Co2**	**Co2,7**	**Co3**
[Co^{2+}] en sites Oh	0,67	0,45	0,39	0,2	0	0
[Co3+] en sites Oh	0,16	0,5	0,70	1	1,7	2
C(1-C)	0,13	0,24	0,25	0,17	0	0

Tableau D-1: Concentration des ions Co^{2+} et Co^{3+} dans les sites tétraédrique et octaédrique et facteur C(1-C) calculé à partir de ceux-ci.

Ce calcul n'est qu'approximatif car même si la distance entre électrodes a pu être conservée identique entre les échantillons grâce à l'utilisation d'un masque, en revanche les valeurs des épaisseurs déposées à la main sont probablement plus dispersées (bien que les suspensions aient été réalisées de la même façon et avec des solutions préparées de manière similaire).

Sur la Figure D-4 nous constatons une légère augmentation de la conductance des échantillons lorsque la teneur en cobalt croît de 1,16 à 1,7 puis une décroissance bien plus marquée lorsque la teneur en cobalt continue de croître jusque 2,7. Ainsi la variation de la conductance des échantillons avec la composition pourrait donc être expliquée par les proportions des cations Co^{2+} et Co^{3+} en sites octaédriques pour chaque composition. On remarque en effet que les compositions mixtes, la plus conductrice est obtenue pour Co1,7 qui est bien celle qui présente le rapport C(1-C) le plus grand donc aussi qui a la plus forte concentration de porteurs. En revanche, dans l'échantillon Co3, dans lequel on s'attend à ne plus avoir aucun cation Co^{2+} en site octaédrique, une très faible conductivité est attendue alors que l'on constate au contraire la meilleure conductance parmi tous les échantillons de la série. Ce résultat ne pourrait être expliqué qu'en considérant que le spinelle est partiellement inverse ce qui n'est pas en accord avec la littérature, à moins que la répartition cationique soit modifiée par des changements de la nature de Co^{3+} de low spin vers high spin. Une autre hypothèse peut être que dans Co_3O_4 le mode de conduction ne se fait plus par « hopping ».

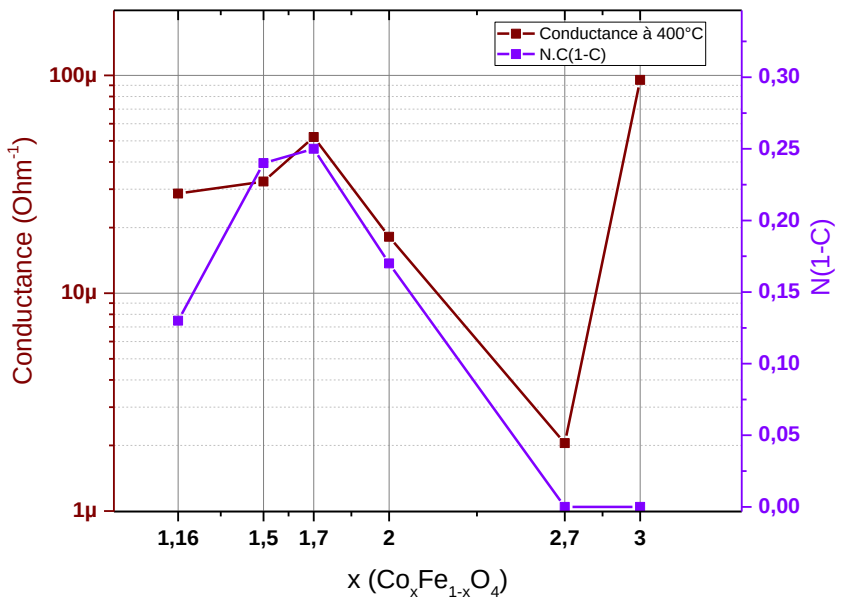

Figure D-4: Ligne de base des échantillons à 400°C et le facteur N.(1-C) pour chaque composition

En ce qui concerne les tests sous gaz, les valeurs de réponse se situent entre 4 et 15% pour la majorité des échantillons (Figure D-5) avec une température optimale de mesure située entre 300 et 375 °C. Cependant, l'échantillon Co3 sort clairement de cette tendance avec une réponse de 73 % à 250 °C. Ce résultat est particulièrement surprenant lorsque l'on compare les compositions Co2,7 et Co3 qui sont très proches. Il démontre que la présence de Fe^{3+} dans la structure spinelle réduit fortement la sensibilité à l'éthanol même pour une très petite quantité de fer.

En outre, il est intéressant de noter que les échantillons Co1,7 et Co2 présentent une réponse faible et surtout négative en dessous de 250 °C. Ce phénomène pourrait être expliqué par une transition de comportement électrique d'un type-p à type-n bien que la bibliographie reporte des matériaux de type-p pour ces compositions [146]. L'expérimentation ayant été reproduite plusieurs fois sur le même échantillon, nous pouvons confirmer que cette transition est de plus réversible. Une seconde explication pourrait être donnée par la possibilité que se déroule un mécanisme réactionnel différent de celui donné dans l'Equation D-2, dans cette zone de composition spécifique et qui, mobiliserait des électrons plutôt que d'en libérer. En effet, dans certaines conditions de réaction l'éthanol peut se décomposer en éthylène, acétaldéhyde ou en acide acétique [147]. De plus, l'humidité (car nous travaillons avec 50% RH) peut générer aussi des espèces tels que H^+ et OH^- en fonction de la température, rendant la surface du matériau propice à d'autres réactions [148].

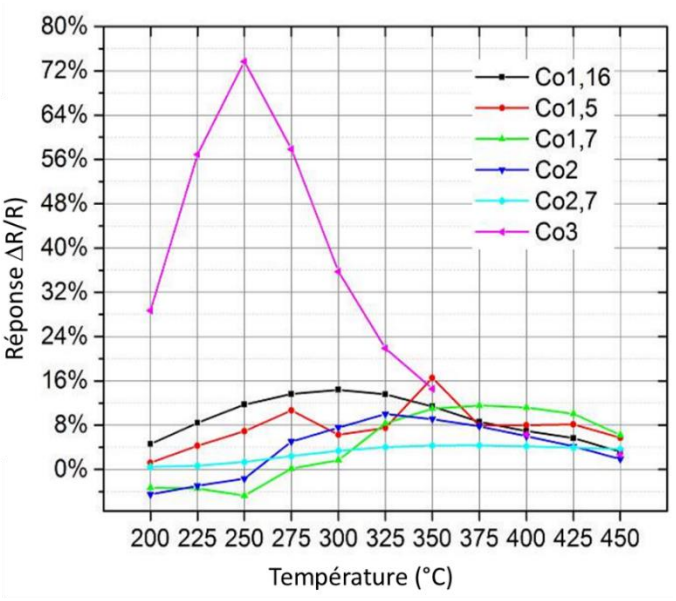

Figure D-5 Réponses des échantillons à 25 ppm d'éthanol sous 50% de RH à différentes températures

Il est difficile de trouver des références dans la littérature sur la détection de l'éthanol pour les compositions spécifiques étudiées dans ce chapitre. Cependant, le Co_3O_4 est un matériau largement étudié dans le domaine de la détection de gaz. Le Tableau D-2 montre les résultats de quelques travaux proches du travail présenté dans cette thèse, et pour faciliter la comparaison, la réponse normalisée précédemment présentée comme $(R_{gaz}-R_{air})/R_{air}$ est présentée dans ce tableau comme (R_{gaz}/R_{air}).

Matériau et morphologie	**Voie de synthèse**	**Concentration (ppm)**	**Température (°C)**	**Réponse (Rg/Ra)**	**Références**
Co_3O_4 Nanostructures	Solvo-thermale	100	175	2	[149]
Co_3O_4 Microsphères	Solvo-thermale	50	200	20	[150]
Co_3O_4 Nano-cubes	Solvo-thermale assisté par micro-ondes	20	200	2,25	[151]
Co_3O_4 Nanofils	Désintégration de nanofils	100	250	20	[152]
Co_3O_4 Nano-feuilles	Hydrothermale	20	160	2,5	[153]
Cette étude					
Co_3O_4 Poudre	Co-précipitation	25	250	1,73	Cette étude

Tableau D-2 : Quelques travaux sur la détection de l'éthanol par le Co_3O_4 pour différentes mophologies.

La réponse de l'échantillon de Co_3O_4 dans la présente étude est de l'ordre de grandeur de celles trouvées dans la littérature [12, 14, 16] pour des oxydes avec des tailles de grain similaires. La valeur plus faible de la réponse dans nos échantillons peut être expliquée par une taille moyenne de grains assez grossière dans l'échantillon de Co_3O_4 que nous avons élaboré. La forte disparité avec les autres publications [13, 15] peut facilement être expliquée par leur différence de morphologie (avec des grains de quelques dizaines de nanomètre de diamètre) combinée avec une plus forte teneur en éthanol lors de la mesure. L'objectif de ce chapitre n'était pas de fabriquer un capteur mais de trouver un moyen de réaliser une étude comparative sur plusieurs matériaux intégrés dans un dispositif très simple, ne nécessitant pas de moyens technologiques complexes, et permettant de faire un « screening » rapide afin d'évaluer leur réponse sous un gaz donné. Le résultat est donc à la hauteur de nos attentes puisque nous avons pu démontrer l'intérêt d'utiliser du Co_3O_4 en tant que matériau sensible parmi une série d'échantillon répartis sur une large gamme de composition. Ici l'utilisation de grains grossiers ne permet pas d'obtenir de fortes performances de détection. Afin d'aller vers un capteur de gaz avec des réponses élevées, une étape ultérieure consisterait à déposer cet oxyde de cobalt sous forme de film minces nanostructurés comme nous avons pu le faire précédemment pour le ZnO:Ga.

E. Conclusion

Des poudres de cobaltites de composition $Co_xFe_{3-x}O_4$ (1,16<x<3) synthétisées par un procédé de co-précipitation ont été utilisées dans le but de déterminer une composition optimale pour la détection de l'éthanol. Les poudres ont été intégrées sur un substrat en alumine avec deux électrodes en argent pour servir comme dispositif de caractérisation.

L'observation au MEB des poudres déposées révèle une morphologie granulaire agglomérée avec une porosité importante qui offre une grande surface accessible. L'analyse élémentaire utilisant la fluorescence X sur les échantillons est en bon accord avec les compositions visées. La diffraction des rayons X réalisée sur les dispositifs montre que les oxydes spinelles n'ont subi aucune décomposition de phase lors de leur préparation, chaque échantillon est donc formé à base d'une phase cobaltite $Co_xFe_{3-x}O_4$ (1,16<x<3) pure. Pour aller plus loin dans la recherche des phases secondaires, les dispositifs ont également été caractérisés par spectroscopie Raman. Bien qu'il n'existe que peu de références bibliographiques pour les compositions particulières étudiées dans ce chapitre, les spectres obtenus sont en accord avec la littérature et prouvent que les poudres sont restées pures après l'élaboration des dispositifs de mesure.

Ces derniers ont été placés dans une cellule de test pour évaluer le comportement électrique sous 25 ppm d'éthanol avec 50 % d'humidité relative. Le protocole utilisé a permis de sonder les échantillons entre 450 et 200 °C et a fait apparaitre des résultats reproductibles. Dans la majorité de la plage de température, les dispositifs présentent une réaction d'oxydation de l'éthanol (augmentation de la résistance sur un matériau de type p) qui est en accord avec la littérature. Le calcul des taux d'occupation des sites interstitiels permet d'expliquer les différences de conductance entre les différentes compositions. Le Co_3O_4 à 250°C présente une très bonne réponse normalisée différentielle ($\Delta R/R$) de 73% tandis que les performances n'excèdent pas 16% pour les autres compositions. Il semble donc que l'absence totale du fer dans ce composé permet une meilleure sensibilité.

Au final, cette étude, bien que préliminaire, a fait apparaitre le potentiel du composé Co_3O_4 pour détecter de faibles quantités d'éthanol dans un air humide tout en montrant le rôle néfaste de la substitution du cobalt par le fer. Le dépôt par pulvérisation cathodique de cet oxyde sous forme de film mince nanostructuré devrait permettre dans le futur la mise au point de couches sensibles possédant de fortes sensibilités à l'éthanol à faible concentration.

Conclusion générale

Dans la mise au point d'un capteur de gaz performant, deux points clés sont à respecter. Le premier concerne le matériau sensible qui doit principalement posséder une bonne sensibilité vis-à-vis du gaz à détecter, mais aussi présenter d'autres caractéristiques intéressantes comme des temps de réaction courts et une durée de vie convenable. Le second point concerne l'ensemble des éléments (aussi bien physiques que méthodologiques) permettant d'exploiter au mieux les performances potentielles de détection du matériau. Outre leurs propriétés intéressantes pour la détection des gaz, les couches minces à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs sont de parfaites candidates pour être intégrées de manière reproductible sur des plateformes réalisées par micro-fabrication. C'est pourquoi notre travail s'est d'abord orienté sur la caractérisation des matériaux sensibles, avant de traiter de leurs intégrations sur des plateformes spécifiques pour la mesure des performances de détection.

La première partie de notre travail a consisté à élaborer et caractériser des couches minces de ZnO:Ga. Des films d'épaisseur 60, 116 et 230 nm ont été déposés sur des substrats de silice fondue afin d'effectuer des caractérisations structurales, microstructurales et électriques. L'analyse chimique a indiqué que le taux de dopage est conservé par rapport à la composition de la cible, en revanche les films sont sous-stœchiométriques en oxygène. La diffraction des rayons X a montré que les couches à l'état brut de dépôt cristallisaient avec une structure wurtzite hexagonale orientée dont l'axe-c est perpendiculaire au substrat. L'accroissement de la température des films au cours de recuits post-dépôt joue un rôle majeur en entrainant une diminution du paramètre de maille c lorsque la couche est portée à 450 °C. Cette évolution non réversible a été attribuée majoritairement à une relaxation des contraintes de croissance (contraintes intrinsèques).

Les analyses morphologiques (AFM, MEB et MET) combinées avec la diffraction des rayons X ont montré que les dépôts de ZnO:Ga que nous avons effectués présentent une croissance colonnaire. Les couches apparaissent denses en microscopie électronique en transmission et sont composées de colonnes possédant dans leur hauteur entre un et quelques cristallites en fonction de l'épaisseur du film. Les analyses par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie et par spectrométrie à décharge luminescente montrent une composition homogène dans l'épaisseur.

Nous avons prouvé par les mesures d'effets Hall et du coefficient Seebeck que le semiconducteur était de type n dégénéré avec une densité de porteurs importante. Le recuit a pour effet de diminuer la densité des porteurs et ce phénomène se reflète directement sur la variation de la résistance dans les couches les plus fines. En effet, les couches avec un fort rapport surface/volume présentent un accroissement important de la résistivité électrique lors des traitements thermiques attribué à la compensation de la sous-stœchiométrie en oxygène.

Enfin nous avons fini notre première partie expérimentale par la mise en évidence de la sensibilité vis-à-vis du NO_2 des couches de ZnO:Ga les plus fines, sous atmosphère humide.

Dans la seconde partie de notre travail expérimental nous avons poursuivi plus en avant les essais de détection du NO_2. Le matériau a été déposé sur des véhicules de test comportant des électrodes interdigitées pour effectuer les mesures électriques sous gaz. Des tests de détection de NO_2 avec 50 % d'humidité ont été réalisés avec des couches de différentes épaisseurs et les paramètres les plus influents ont été déterminés.

La température de fonctionnement optimale est située autour de 250 °C où les phénomènes d'adsorption et de désorption sont favorables à l'obtention d'un bon compromis entre des réponses élevées et des temps de réponse raisonnables. Au-delà de cette température, le matériau subit un vieillissement irréversible attribué à la modification de la stœchiométrie en oxygène. Parmi les épaisseurs caractérisées, la couche de 25 nm donne les meilleures réponses sous 500 ppb de NO_2 mais présente des variations dans une gamme de résistance à la limite de notre système de mesure. Les couches de 50 et 100 nm sont moins résistives mais présentent également des réponses plus modérées. Enfin les couches d'épaisseur 200 nm sont quasiment insensibles au NO_2. En terme de stabilité dans le temps, à température optimale constante de 250 °C, les couches tendent à se stabiliser après plusieurs cycles.

Après les caractérisations sur les véhicules de test, nous avons déposé les couches minces de ZnO:Ga sur des micro-plateformes chauffantes montées sur membrane grâce à une technique de masquage puis monté les puces sur des boitiers TO8 pour caractériser leur réponse sous gaz. Malgré la grande facilité de fabrication des masques PET à l'aide d'outils

de découpe laser, leur utilisation s'est avérée en revanche très contraignante avec des problèmes de reproductibilité, de résidus polluants voire de cassures des membranes par l'irrégularité des zones de découpe. L'utilisation de masques métalliques, réalisés par dépôt électrolytique de nickel, a permis l'obtention de micro-capteurs très propres et reproductibles mais avec des sensibilités diminuées. Ce résultat inattendu pourrait être dû à une modification de la couche sensible par des effets de re-pulvérisation du nickel sous l'effet de plasma lors du dépôt par PVD.

En dernier lieu, nous nous sommes intéressés à l'évaluation d'une série de cobaltites de fer dans le but de déterminer une composition optimale pour la détection de l'éthanol. Pour cela, nous avons intégré des poudres de composition $Co_xFe_{3-x}O_4$ (1,16<=x<=3) sur des substrats en alumine avec des électrodes en argent pour servir comme dispositif simplifié de caractérisation. Les observations par MEB ont révélé une morphologie granulaire agglomérée et très poreuse qui offre une grande surface accessible. L'analyse microstructurale a montré qu'il n'y avait pas de décomposition de phase, chaque échantillon est donc formé d'une seule phase cobaltite pure.

Les dispositifs ont été testés dans une cellule sous 25 ppm d'éthanol et 50 % d'humidité relative. La variation de la résistance électrique a été attribuée à l'oxydation de la molécule d'éthanol. La meilleure réponse a été obtenue sur une couche sensible de Co_3O_4 avec $\Delta R/R$ = 73 % à 250 °C tandis que cette réponse n'excédait pas 16% pour les autres compositions. La présence de fer dans ces composés semble donc préjudiciable aux réactions de surface nécessaires à la détection de l'éthanol.

A l'issue de ce travail, plusieurs perspectives s'offrent à nous. Les couches minces de ZnO:Ga très fines ont démontré une très forte sensibilité pour les teneurs sub-ppm de NO_2 sous atmosphère humide. Il reste encore toutefois à mieux caractériser les sources possibles de vieillissement et optimiser les conditions de fonctionnement afin d'accroitre la stabilité dans le temps. Il serait également intéressant de réaliser des mesures électriques sous gaz complémentaires avec de faibles courants et à plus basse température pour vérifier l'influence l'interface métal/oxyde dans la réponse globale. Pour aller plus loin dans cette voie, la meilleure solution reste encore de procéder à des mesures avec 4 pointes en

dissociant les électrodes d'injection du courant de celles utilisées pour la mesure de tension. Au niveau technologique, nous avons vu que l'utilisation de masques métalliques pouvaient être extrêmement avantageux pour la simplification du procédé d'intégration du matériau avec précision et reproductibilité cependant, les résultats obtenus sur les capteurs finaux restent bien en dessous des réponses potentielles mesurées sur les véhicules de test. La compréhension de l'origine de la dégradation des performances au cours de l'intégration dans les capteurs demeure encore nécessaire.

Nos résultats ont montré le potentiel du composé Co_3O_4 pour la détection de l'éthanol parmi une large gamme de composition de cobaltites spinelles. La poursuite logique de ces travaux serait le dépôt par pulvérisation cathodique de cet oxyde sous forme de couches minces nanostructurées afin d'exalter la sensibilité du matériau pour la détection des COVs dans de faibles concentrations.

Références

[1] LEWIS A., EDWARDS P. « Validate personal air-pollution sensors ». *Nature* [En ligne]. 6 juillet 2016. Vol. 535, n°7610, p. 29-31. Disponible sur : < https://doi.org/10.1038/535029a >

[2] KUMAR P., MORAWSKA L., MARTANI C., BISKOS G., NEOPHYTOU M., DI SABATINO S., BELL M., NORFORD L., BRITTER R. « The rise of low-cost sensing for managing air pollution in cities ». *Environ. Int.* [En ligne]. 2015. Vol. 75, p. 199-205. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.11.019 >

[3] BRATTAIN W. H., BARDEEN J. « Surface Properties of Germanium ». *Bell Syst. Tech. J.* [En ligne]. janvier 1953. Vol. 32, n°1, p. 1-41. Disponible sur : < https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1953.tb01420.x >

[4] SEIYAMA T., KATO A., FUJIISHI K., NAGATANI M. « A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films ». *Anal. Chem.* [En ligne]. 1962. Vol. 34, n°11, p. 1502-1503. Disponible sur : < https://doi.org/10.1021/ac60191a001 >

[5] TAGUCHI N., MYER A. E., GEOFFREY A. E. « Gas Detective Device ». 1971. n°54, p. 1-5.

[6] RAE SYSTEMS INC. *The PID Handbook*. [s.l.] : [s.n.], 2013. 94 p.ISBN : 0976816210.

[7] HULANICKI A., GLAB S., INGMAN F. « Chemical sensors definitions and classification ». *Pure Appl. Chem.* [En ligne]. janvier 1991. Vol. 63, n°9, p. 1247-1250. Disponible sur : < https://doi.org/10.1351/pac199163091247 >

[8] LUFT K. F., SCHAEFER W., WIEGLEB G. « 50 years NDIR gas analysis ». *Tech. Mess.* [En ligne]. janvier 1993. Vol. 60, n°10, p. 363-371. Disponible sur : < https://doi.org/10.1524/teme.1993.60.10.363 >

[9] BOGUE R. « Detecting gases with light: A review of optical gas sensor technologies ». *Sens. Rev.* [En ligne]. 16 mars 2015. Vol. 35, n°2, p. 133-140. Disponible sur : < https://doi.org/10.1108/SR-09-2014-696 >

[10] MENINI P. *Du capteur de gaz à oxydes métalliques vers les nez électroniques sans fil* [En ligne]. [s.l.] : [s.n.], 2011. Disponible sur : < http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00697471%5Cnhttp://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/69/74/71/PDF/HDR-vf.pdf >

[11] WILLIAMS D. E., PRATT K. F. E. « Classification of reactive sites on the surface of polycrystalline tin dioxide ». *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.* [En ligne]. 1998. Vol. 94, n°23, p. 3493-3500. Disponible sur : < https://doi.org/10.1039/a807644h >

[12] WANG C., YIN L., ZHANG L., XIANG D., GAO R. « Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors ». *Sensors* [En ligne]. 2010. Vol. 10, n°3, p. 2088-2106. Disponible sur : < https://doi.org/10.3390/s100302088 >

[13] TROPIS C. *Analyse et optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO2 nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO2*. [s.l.] : Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2009.

[14] WILLIAMS D. E. « Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. septembre 1999. Vol. 57, n°1-3, p. 1-16. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00133-1 >

[15] WANG L., LOU Z., WANG R., FEI T., ZHANG T. « Ring-like PdO-decorated NiO with lamellar structures and their application in gas sensor ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. août 2012. Vol. 171-172, p. 1180-1185. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.06.063 >

[16] LALAUZE R., LE THIESSE J. C., PIJOLAT C., SOUSTELLE M. « SnO2 gas sensor. Effect of SO2 treatment on the electrical properties of SnO2 ». *Solid State Ionics* [En ligne]. mars 1984. Vol. 12, n°C, p. 453-457. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/0167-2738(84)90177-2 >

[17] KOSHIZAKI N., OYAMA T. « Sensing characteristics of ZnO-based NOx sensor ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. 2000. Vol. 66, n°1, p. 119-121. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00323-3 >

[18] KRAINER J., DELUCA M., LACKNER E., WIMMER-TEUBENBACHER R., SOSADA F., GSPAN C., ROHRACHER K., WACHMANN E., KOECK A. « CMOS Integrated Tungsten Oxide Nanowire Networks for ppb-level H2S Sensing ». *Procedia Eng.* [En ligne]. 2016. Vol. 168, p. 272-275. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.189 >

[19] DIRKSEN J. A., DUVAL K., RING T. A. « NiO thin-film formaldehyde gas sensor ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. novembre 2001. Vol. 80, n°2, p. 106-115. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00898-X >

[20] LEE Y. T., LEE J. M., KIM Y. J., JOE J. H., LEE W. « Hydrogen gas sensing properties of PdO thin films with nano-sized cracks ». *Nanotechnology* [En ligne]. avril 2010. Vol. 21, n°16, p. 165503. Disponible sur : < https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/16/165503 >

[21] PARK J., SHEN X., WANG G. « Solvothermal synthesis and gas-sensing performance of Co3O4hollow nanospheres ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. 2009. Vol. 136, n°2, p. 494-498. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.11.041 >

[22] BAI S., LIU H., LUO R., CHEN A., LI D. « SnO2@Co3O4 p-n heterostructures fabricated by electrospinning and mechanism analysis enhanced acetone sensing ». *RSC Adv.* [En ligne]. 2014. Vol. 4, n°108, p. 62862-62868. Disponible sur : < https://doi.org/10.1039/c4ra09766a >

[23] BADADHE S. S., MULLA I. S. « H2S gas sensitive indium-doped ZnO thin films: Preparation and characterization ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. 2009. Vol. 143, n°1, p. 164-170. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.08.056 >

[24] LLOBET E., IVANOV P., VILANOVA X., BREZMES J., HUBALEK J., MALYSZ K., GRÀCIA I., CANÉ C., CORREIG X. « Screen-printed nanoparticle tin oxide films for high-yield sensor microsystems ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. novembre 2003. Vol. 96, n°1-2, p. 94-104. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00491-X >

[25] ZAPPA D., COMINI E., SBERVEGLIERI G. « Gas-sensing properties of thermally-oxidized metal oxide Nanowires ». *Procedia Eng.* [En ligne]. 2012. Vol. 47, p. 430-433. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.09.176 >

[26] AKIYAMA M., TAMAKI J., MIURA N., YAMAZOE N. « Tungsten Oxide-Based Semiconductor Sensor Highly Sensitive to NO and NO 2 ». *Chem. Lett.* [En ligne]. septembre 1991. Vol. 20, n°9, p. 1611-1614. Disponible sur : < https://doi.org/10.1246/cl.1991.1611 >

[27] CHEN H., LIU Y., XIE C., WU J., ZENG D., LIAO Y. « A comparative study on UV light activated porous TiO2 and ZnO film sensors for gas sensing at room temperature ». *Ceram. Int.* [En ligne]. 2012. Vol. 38, n°1, p. 503-509. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.07.035 >

[28] PRESMANES L., THIMONT Y., EL YOUNSI I., CHAPELLE A., BLANC F., TALHI C., BONNINGUE C., BARNABÉ A., MENINI P., TAILHADES P. « Integration of P-Cuo thin sputtered layers onto

microsensor platforms for gas sensing ». *Sensors (Switzerland)* [En ligne]. 2017. Vol. 17, n°6,. Disponible sur : < https://doi.org/10.3390/s17061409 >

[29] SAH C. T., NOYCE R. N., SHOCKLEY W. « Carrier Generation and Recombination in P-N Junctions and P-N Junction Characteristics ». *Proc. IRE* [En ligne]. septembre 1957. Vol. 45, n°9, p. 1228-1243. Disponible sur : < https://doi.org/10.1109/JRPROC.1957.278528 >

[30] NAKAMURA Y., YOSHIOKA H., MIYAYAMA M., YANAGIDA H., TSURUTANI T., NAKAMURA Y. « Selective CO Gas Sensing Mechanism with CuO / ZnO Heterocontact ». *J. Electrochem. Soc.* [En ligne]. 1990. Vol. 137, n°3, p. 940-943. Disponible sur : < https://doi.org/10.1149/1.2086583 >

[31] NAKAMURA Y., YOSHIDA Y., HONAGA Y., FUJITSU S. « Design of a gas sensitive transparent heterojunction - The system SrCu2O2-ZnO ». *J. Eur. Ceram. Soc.* [En ligne]. janvier 2005. Vol. 25, n°12 SPEC. ISS., p. 2167-2170. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.024 >

[32] SUN C., MADURAIVEERAN G., DUTTA P. « Nitric oxide sensors using combination of p- and n-type semiconducting oxides and its application for detecting NO in human breath ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. septembre 2013. Vol. 186, p. 117-125. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.05.090 >

[33] LIU Y., LI G., MI R., DENG C., GAO P. « An environment-benign method for the synthesis of p-NiO/n-ZnO heterostructure with excellent performance for gas sensing and photocatalysis ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. février 2014. Vol. 191, p. 537-544. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.10.068 >

[34] QU Z., FU Y., YU B., DENG P., XING L., XUE X. « High and fast H2S response of NiO/ZnO nanowire nanogenerator as a self-powered gas sensor ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. janvier 2016. Vol. 222, p. 78-86. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.08.058 >

[35] ZHAO Y., FENG Z. C., LIANG Y. « Pulsed laser deposition of WO3-base film for NO2 gas sensor application ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. juillet 2000. Vol. 66, n°1, p. 171-173. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00326-9 >

[36] RUIZ A., DEZANNEAU G., ARBIOL J., CORNET A., MORANTE J. R. « Study of the influence of Nb content and sintering temperature on TiO2 sensing films ». *Thin Solid Films* [En ligne]. juillet

2003. Vol. 436, n°1, p. 90-94. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00515-7 >

[37] HÜBNER M., SIMION C. E., TOMESCU-STĂNOIU A., POKHREL S., BÂRSAN N., WEIMAR U. « Influence of humidity on CO sensing with p-type CuO thick film gas sensors ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. 2011. Vol. 153, n°2, p. 347-353. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.10.046 >

[38] POKHREL S., SIMION C. E., QUEMENER V., BÂRSAN N., WEIMAR U. « Investigations of conduction mechanism in Cr2O3 gas sensing thick films by ac impedance spectroscopy and work function changes measurements ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. 2008. Vol. 133, n°1, p. 78-83. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.01.054 >

[39] WATSON J., IHOKURA K., COLES G. S. V. « The tin dioxide gas sensor ». *Meas. Sci. Technol.* [En ligne]. juillet 1993. Vol. 4, n°7, p. 711-719. Disponible sur : < https://doi.org/10.1088/0957-0233/4/7/001 >

[40] WILLIAMS G., COLES G. S. V. « NOx response of tin dioxide based gas sensors ». *Sensors Actuators B. Chem.* [En ligne]. octobre 1993. Vol. 16, n°1-3, p. 349-353. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/0925-4005(93)85208-R >

[41] BEJAOUI A., GUERIN J., AGUIR K. « Modeling of a p-type resistive gas sensor in the presence of a reducing gas ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. mai 2013. Vol. 181, p. 340-347. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.01.018 >

[42] XU C., TAMAKI J., MIURA N., YAMAZOE N. « Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO2-based elements ». *Sensors Actuators B. Chem.* [En ligne]. 1991. Vol. 3, n°2, p. 147-155. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/0925-4005(91)80207-Z >

[43] LU F., LIU Y., DONG M., WANG X. « Nanosized tin oxide as the novel material with simultaneous detection towards CO, H2 and CH4 ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. juillet 2000. Vol. 66, n°1, p. 225-227. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00371-3 >

[44] LEE J.-H. « Technological realization of semiconducting metal oxide–based gas sensors ». In : *Gas Sensors Based Conduct. Met. Oxides* [En ligne]. [s.l.] : Elsevier, 2019. p. 167-216. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811224-3.00004-4 >

[45] MITZNER K. D., STERNHAGEN J., GALIPEAU D. W. « Development of a micromachined

hazardous gas sensor array ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. août 2003. Vol. 93, n°1-3, p. 92-99. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00244-2 >

[46] TOMMASI A., COCUZZA M., PERRONE D., PIRRI C. F., MOSCA R., VILLANI M., DELMONTE N., ZAPPETTINI A., CALESTANI D., MARASSO S. L. « Modeling, fabrication and testing of a customizable micromachined hotplate for sensor applications ». *Sensors (Switzerland)* [En ligne]. décembre 2017. Vol. 17, n°1, p. 62. Disponible sur : < https://doi.org/10.3390/s17010062 >

[47] BELMONTE J. C., PUIGCORBÉ J., ARBIOL J., VILÀ A., MORANTE J. R., SABATÉ N., GRÀCIA I., CANÉ C. « High-temperature low-power performing micromachined suspended micro-hotplate for gas sensing applications ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. avril 2006. Vol. 114, n°2, p. 826-835. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.07.057 >

[48] ELMI I., ZAMPOLLI S., CARDINALI G. C. « Optimization of a wafer-level process for the fabrication of highly reproducible thin-film MOX sensors ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. mai 2008. Vol. 131, n°2, p. 548-555. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.12.033 >

[49] SIMON I., BÂRSAN N., BAUER M., WEIMAR U. « Micromachined metal oxide gas sensors: Opportunities to improve sensor performance ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. février 2001. Vol. 73, n°1, p. 1-26. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00639-0 >

[50] VILELA D., ROMEO A., SÁNCHEZ S. « Flexible sensors for biomedical technology ». *Lab Chip* [En ligne]. 2016. Vol. 16, n°3, p. 402-408. Disponible sur : < https://doi.org/10.1039/C5LC90136G >

[51] BRIAND D., OPREA A., COURBAT J., BÂRSAN N. « Making environmental sensors on plastic foil ». *Mater. Today* [En ligne]. septembre 2011. Vol. 14, n°9, p. 416-423. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70186-9 >

[52] BRIAND D., COLIN S., COURBAT J., RAIBLE S., KAPPLER J., DE ROOIJ N. F. « Integration of MOX gas sensors on polyimide hotplates ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. mars 2008. Vol. 130, n°1, p. 430-435. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.09.013 >

[53] COURBAT J., BRIAND D., YUE L., RAIBLE S., DE ROOIJ N. F. « Drop-coated metal-oxide gas

sensor on polyimide foil with reduced power consumption for wireless applications ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. janvier 2012. Vol. 161, n°1, p. 862-868. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.11.050 >

[54] ASLAM M., GREGORY C., HATFIELD J. V. « Polyimide membrane for micro-heated gas sensor array ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. septembre 2004. Vol. 103, n°1-2, p. 153-157. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.04.102 >

[55] KASSEM O., SAADAOUI M., RIEU M., VIRICELLE J.-P. « A novel approach to a fully inkjet printed SnO 2 -based gas sensor on a flexible foil ». *J. Mater. Chem. C* [En ligne]. 2019. Vol. 7, n°39, p. 12343-12353. Disponible sur : < https://doi.org/10.1039/C9TC04170B >

[56] KASSEM O., SAADAOUI M., RIEU M., SAO-JOAO S., VIRICELLE J. P. « Synthesis and inkjet printing of sol–gel derived tin oxide ink for flexible gas sensing application ». *J. Mater. Sci.* [En ligne]. septembre 2018. Vol. 53, n°18, p. 12750-12761. Disponible sur : < https://doi.org/10.1007/s10853-018-2577-9 >

[57] MARTÍNEZ M. A., HERRERO J., GUTIÉRREZ M. T. « Deposition of transparent and conductive Al-doped ZnO thin films for photovoltaic solar cells ». *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* [En ligne]. janvier 1997. Vol. 45, n°1, p. 75-86. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/S0927-0248(96)00066-9 >

[58] CHEN J. ., GAO Y., ZENG F., LI D. ., PAN F. « Effect of sputtering oxygen partial pressures on structure and physical properties of high resistivity ZnO films ». *Appl. Surf. Sci.* [En ligne]. février 2004. Vol. 223, n°4, p. 318-329. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.09.015 >

[59] WANG Y., ZHANG J., XU H., BAI X. « Reduction of Pd/ZnO Catalyst and Its Catalytic Activity for Steam Reforming of Methanol ». *Chinese J. Catal.* [En ligne]. mars 2007. Vol. 28, n°3, p. 234-238. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/S1872-2067(07)60021-7 >

[60] SUN Y., CHEN L., BAO Y., ZHANG Y., WANG J., FU M., WU J., YE D. « The Applications of Morphology Controlled ZnO in Catalysis ». *Catalysts* [En ligne]. novembre 2016. Vol. 6, n°12, p. 188. Disponible sur : < https://doi.org/10.3390/catal6120188 >

[61] TESFAMICHAEL T., CETIN C., PILOTO C., ARITA M., BELL J. « The effect of pressure and W-doping on the properties of ZnO thin films for NO 2 gas sensing ». *Appl. Surf. Sci.* [En ligne].

2015. Vol. 357, p. 728-734. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.248 >

[62] DHAHRI R., HJIRI M., MIR L. EL, BONAVITA A., IANNAZZO D., LEONARDI S. G., NERI G. « CO sensing properties under UV radiation of Ga-doped ZnO nanopowders ». *Appl. Surf. Sci.* [En ligne]. 2015. Vol. 355, p. 1321-1326. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.198 >

[63] BAI S., GUO T., ZHAO Y., SUN J., LI D., CHEN A., LIU C. C. « Sensing performance and mechanism of Fe-doped ZnO microflowers ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. 2014. Vol. 195, n°3, p. 657-666. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.01.083 >

[64] MANI G. K., RAYAPPAN J. B. B. « A highly selective room temperature ammonia sensor using spray deposited zinc oxide thin film ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. juillet 2013. Vol. 183, p. 459-466. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.03.132 >

[65] ZHU L., ZENG W. « Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review ». *Sensors Actuators A Phys.* [En ligne]. novembre 2017. Vol. 267, p. 242-261. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.10.021 >

[66] KUMAR R., AL-DOSSARY O., KUMAR G., UMAR A. « Zinc oxide nanostructures for NO2 gas–sensor applications: A review ». *Nano-Micro Lett.* [En ligne]. 2015. Vol. 7, n°2, p. 97-120. Disponible sur : < https://doi.org/10.1007/s40820-014-0023-3 >

[67] JANOTTI A., VAN DE WALLE C. G. « Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor ». *Reports Prog. Phys.* [En ligne]. décembre 2009. Vol. 72, n°12, p. 126501. Disponible sur : < https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501 >

[68] ADEGOKE K. A., IQBAL M., LOUIS H., JAN S. U., MATEEN A., BELLO O. S. « Photocatalytic conversion of co2 using zno semiconductor by hydrothermal method ». *Pakistan J. Anal. Environ. Chem.* [En ligne]. 2018. Vol. 19, n°1, p. 1-27. Disponible sur : < https://doi.org/10.21743/pjaec/2018.06.01 >

[69] SHISHIYANU S. T., SHISHIYANU T. S., LUPAN O. I. « Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO2 gas sensor ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. 2005. Vol. 107, n°1 SPEC. ISS., p. 379-386. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.10.030 >

[70] KIM K., SONG Y. W., CHANG S., KIM I. H., KIM S., LEE S. Y. « Fabrication and characterization of Ga-doped ZnO nanowire gas sensor for the detection of CO ». *Thin Solid Films* [En ligne].

décembre 2009. Vol. 518, n°4, p. 1190-1193. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.229 >

[71] DE SOUZA GONÇALVES A., ANTONIO MARQUES DE LIMA S., ROSALY DAVOLOS M., GUTIERREZ ANTÔNIO S., DE OLIVEIRA PAIVA-SANTOS C. « The effects of ZnGa2O4 formation on structural and optical properties of ZnO:Ga powders ». *J. Solid State Chem.* [En ligne]. 2006. Vol. 179, n°5, p. 1330-1334. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.01.046 >

[72] MITRA P., CHATTERJEE A. P., MAITI H. S. « ZnO thin film sensor ». *Mater. Lett.* [En ligne]. avril 1998. Vol. 35, n°1-2, p. 33-38. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/S0167-577X(97)00215-2 >

[73] KOHL D. « The role of noble metals in the chemistry of solid-state gas sensors ». *Sensors Actuators B. Chem.* [En ligne]. janvier 1990. Vol. 1, n°1-6, p. 158-165. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/0925-4005(90)80193-4 >

[74] FERRO R., RODRÍGUEZ J. A., BERTRAND P. « Peculiarities of nitrogen dioxide detection with sprayed undoped and indium-doped zinc oxide thin films ». *Thin Solid Films* [En ligne]. février 2008. Vol. 516, n°8, p. 2225-2230. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.07.189 >

[75] SICKAFUS K. E., WILLS J. M., GRIMES N. W. « Structure of Spinel ». *J. Am. Ceram. Soc.* [En ligne]. 2004. Vol. 82, n°12, p. 3279-3292. Disponible sur : < https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x >

[76] FINGER L. W., HAZEN R. M., HOFMEISTER A. M. « High-Pressure crystal chemistry of spinel (MgAl2O4) and magnetite (Fe3O4): Comparisons with silicate spinels ». *Phys. Chem. Miner.* [En ligne]. juillet 1986. Vol. 13, n°4, p. 215-220. Disponible sur : < https://doi.org/10.1007/BF00308271 >

[77] JAMAL A., RAHMAN M. M., KHAN S. B., FAISAL M., AKHTAR K., RUB M. A., ASIRI A. M., AL-YOUBI A. O. « Cobalt doped antimony oxide nano-particles based chemical sensor and photo-catalyst for environmental pollutants ». *Appl. Surf. Sci.* [En ligne]. novembre 2012. Vol. 261, p. 52-58. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.066 >

[78] CUONG N. D., HOA T. T., KHIEU D. Q., LAM T. D., HOA N. D., VAN HIEU N. « Synthesis, characterization, and comparative gas-sensing properties of Fe 2O 3 prepared from Fe 3O 4

and Fe 3O 4-chitosan ». *J. Alloys Compd.* [En ligne]. mai 2012. Vol. 523, p. 120-126. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.01.117 >

[79] XIANGFENG C., DONGLI J., YU G., CHENMOU Z. « Ethanol gas sensor based on CoFe2O4 nano-crystallines prepared by hydrothermal method ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. décembre 2006. Vol. 120, n°1, p. 177-181. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.02.008 >

[80] YOON J.-W. W., KIM H.-J. J., JEONG H.-M. M., LEE J.-H. H. « Gas sensing characteristics of p-type Cr2O3 and Co3O4 nanofibers depending on inter-particle connectivity ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. octobre 2014. Vol. 202, p. 263-271. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.05.081 >

[81] AKAMATSU T., ITOH T., IZU N., SHIN W. « NO and NO2 Sensing Properties of WO3 and Co3O4 Based Gas Sensors ». *Sensors* [En ligne]. 2013. Vol. 13, n°9, p. 12467-12481. Disponible sur : < https://doi.org/10.3390/s130912467 >

[82] ZHANG Z., WEN Z., YE Z., ZHU L. « Gas sensors based on ultrathin porous Co3O4 nanosheets to detect acetone at low temperature ». *RSC Adv.* [En ligne]. 2015. Vol. 5, n°74, p. 59976-59982. Disponible sur : < https://doi.org/10.1039/c5ra08536e >

[83] YU X., LIU X., WU M., SUN Z., LI G., CHEN X. « Hierarchical Radial Co 3 O 4 Microcrystal and Application in Gas Sensor ». 2014. Vol. 27, n°1, p. 99-102. Disponible sur : < https://doi.org/10.1063/1674-0068/27/01/99-102 >

[84] MIRZAEI A., PARK S., SUN G. J., KHEEL H., LEE C., LEE S. « Fe2O3/Co3O4 composite nanoparticle ethanol sensor ». *J. Korean Phys. Soc.* [En ligne]. 2016. Vol. 69, n°3, p. 373-380. Disponible sur : < https://doi.org/10.3938/jkps.69.373 >

[85] XU K., YANG L., YANG Y., YUAN C. « Improved ethanol gas sensing performances of a ZnO/Co3O4composite induced by its flytrap-like structure ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* [En ligne]. 2017. Vol. 19, n°43, p. 29601-29607. Disponible sur : < https://doi.org/10.1039/c7cp05228f >

[86] ZHANG X., GUO P., PAN Q., SHI K., ZHANG G. « Novel p-n heterojunction Co3O4/AlOOH composites materials for gas sensing at room temperature ». *J. Alloys Compd.* [En ligne]. 2017. Vol. 727, p. 514-521. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.147 >

[87] RICHARD A., DURAND A. M. *Les intéractions ions énergétiques-solides*. In Fine.[s.l.] : [s.n.], 1997.

[88] BEN AMOR S., ROGIER B., BAUD G., JACQUET M., NARDIN M. « Characterization of zirconia films deposited by r.f. magnetron sputtering ». *Mater. Sci. Eng. B* [En ligne]. 1998. Vol. 57, n°1, p. 28-39. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/s0921-5107(98)00205-0 >

[89] N'GORAN PAMELA Y. *Etude technologique pour l'amélioration des performances d'un capteur de gaz à oxyde métallique: développement d'une plateforme chauffante haute température et intégration de couche sensible nanostructurée* [En ligne]. [s.l.] : Universoté Paul Sabatier Toulouse III, 2010. Disponible sur : < https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00509149 >

[90] SAADAOUI M. *Optimisation des circuits passifs micro-ondes suspendus sur membrane diélectrique* [En ligne]. [s.l.] : Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2005. 172 p. Disponible sur : < http://hal.archives-ouvertes.fr/tel-00011358/ >

[91] BELHARET D., DUBREUIL P., COLIN D., MAZENQ L., GRANIER H. « Temporary adhesives for wafer bonding: Deep reactive ion etching application ». In : *2009 Eur. Microelectron. Packag. Conf. EMPC 2009*. [s.l.] : [s.n.], 2009. ISBN : 9781424447220.

[92] « La Microsonde Electronique (EPMA) ».

[93] LALANNE M., SOON J. M., BARNABÉ A., PRESMANES L., PASQUET I., TAILHADES P. « Preparation and characterization of the defect–conductivity relationship of Ga-doped ZnO thin films deposited by nonreactive radio-frequency–magnetron sputtering ». *J. Mater. Res.* [En ligne]. 31 décembre 2010. Vol. 25, n°12, p. 2407-2414. Disponible sur : < https://doi.org/10.1557/jmr.2010.0300 >

[94] LALANNE M. *Etude de phases delafossite $CuFe_{1-x}Cr_xO_2$: vers de nouveaux TCO de type p*. [s.l.] : Université Paul Sabatier Toulouse III, 2010.

[95] DEWI-DARMA M. S. *Master thesis: Influence of the deposition pressure on the microstructures, electrical and optcal properties of the transparent conductive Ga doped ZnO thin film deposited by non reactive radio frequency megnatron sputtering*. [s.l.] : Université Paul Sabatier Toulouse III, 2010.

[96] LIN S.-S., HUANG J.-L. « Effect of thickness on the structural and optical properties of ZnO films by r.f. magnetron sputtering ». *Surf. Coatings Technol.* [En ligne]. juillet 2004. Vol. 185, n°2-3, p. 222-227. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.11.014 >

[97] STUDENT. « The Probable Error of a Mean ». *Biometrika* [En ligne]. mars 1908. Vol. 6, n°1, p. 1. Disponible sur : < https://doi.org/10.2307/2331554 >

[98] CORREIA F. C., RIBEIRO J. M., SALVADOR P. B., WELLE A., BRUNS M., MENDES A., TAVARES C. J. « Combined in-depth X-ray Photoelectron Spectroscopy and Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy study of the effect of deposition pressure and substrate bias on the electrical properties and composition of Ga-doped ZnO thin films grown by magnetron ». *Thin Solid Films* [En ligne]. novembre 2018. Vol. 665, p. 184-192. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.09.004 >

[99] MAHDHI H., ALAYA S., GAUFFIER J. L., DJESSAS K., BEN AYADI Z. « Influence of thickness on the structural, optical and electrical properties of Ga-doped ZnO thin films deposited by sputtering magnetron ». *J. Alloys Compd.* [En ligne]. février 2017. Vol. 695, p. 697-703. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.117 >

[100] YU X., MA J., JI F., WANG Y., CHENG C., MA H. « Thickness dependence of properties of ZnO:Ga films deposited by rf magnetron sputtering ». *Appl. Surf. Sci.* [En ligne]. mai 2005. Vol. 245, n°1-4, p. 310-315. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.10.022 >

[101] YU X., MA J., JI F., WANG Y., ZHANG X., CHENG C., MA H. « Preparation and properties of ZnO:Ga films prepared by r.f. magnetron sputtering at low temperature ». *Appl. Surf. Sci.* [En ligne]. janvier 2005. Vol. 239, n°2, p. 222-226. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.05.266 >

[102] YAMAMOTO N., YAMADA T., MIYAKE A., MAKINO H., KISHIMOTO S., YAMAMOTO T. « Relationship Between Residual Stress and Crystallographic Structure in Ga-Doped ZnO Film ». *J. Electrochem. Soc.* [En ligne]. 2008. Vol. 155, n°9, p. J221. Disponible sur : < https://doi.org/10.1149/1.2945912 >

[103] SASABAYASHI T., SONG P. K., SHIGESATO Y., UTSUMI K., KAIJO A., MITSUI A. « Internal Stress of ITO, IZO and GZO Films Deposited by RF and DC Magnetron Sputtering ». *MRS Proc.* [En ligne]. mars 2001. Vol. 666, p. F2.4. Disponible sur : < https://doi.org/10.1557/PROC-666-F2.4 >

[104] THORNTON J. A., HOFFMAN D. W. « Stress-related effects in thin films ». *Thin Solid Films* [En ligne]. 1989. Vol. 171, n°1, p. 5-31. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90030-8 >

[105] ILYAS U., LEE P., TAN T. L., CHEN R., ANWAR A. W., ZHANG S., SUN H. D., RAWAT R. S. « Temperature-dependent stoichiometric alteration in ZnO:Mn nanostructured thin films for enhanced ferromagnetic response ». *Appl. Surf. Sci.* [En ligne]. 2016. Vol. 387, p. 461-468. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.138 >

[106] EXARHOS G. J., WINDISCH C. F., FERRIS K. F., OWINGS R. R. « Cation defects and conductivity in transparent oxides ». *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* [En ligne]. 2007. Vol. 89, n°1, p. 9-18. Disponible sur : < https://doi.org/10.1007/s00339-007-4040-7 >

[107] SHANG C., BARNABÉ A. « Structural study and phase transition investigation in a simple synthesis of porous architected-ZnO nanopowder ». *Mater. Charact.* [En ligne]. décembre 2013. Vol. 86, p. 206-211. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.10.004 >

[108] KE C., ZHU W., PAN J. S., YANG Z. « Annealing temperature dependent oxygen vacancy behavior in SnO2 thin films fabricated by pulsed laser deposition ». *Curr. Appl. Phys.* [En ligne]. mai 2011. Vol. 11, n°3, p. S306-S309. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.11.067 >

[109] NEČAS D., KLAPETEK P. « Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis ». *Open Phys.* [En ligne]. janvier 2012. Vol. 10, n°1,. Disponible sur : < https://doi.org/10.2478/s11534-011-0096-2 >

[110] VAN DER DRIFT A. « Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers ». *Philips Res. Rep*. 1967. Vol. 22, n°3, p. 267.

[111] PAUW L. J. VAN DER. « A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape ».

[112] LEE M.-H., KANG J.-H., KIM D. W., LIM Y. S., SEO W.-S., CHOI H.-J., BANG J.-S., JANG H.-W., LEE D. Y. « Damp Heat Stability of ZnO:Ga Thin Films on Glass Substrate ». *J. Korean Phys. Soc.* [En ligne]. octobre 2010. Vol. 57, n°4(1), p. 1081-1085. Disponible sur : < https://doi.org/10.3938/jkps.57.1081 >

[113] ABDUEV A., AKMEDOV A., ASVAROV A., CHIOLERIO A. « A Revised Growth Model for Transparent Conducting Ga Doped ZnO Films: Improving Crystallinity by Means of Buffer Layers ». *Plasma Process. Polym.* [En ligne]. août 2015. Vol. 12, n°8, p. 725-733. Disponible sur : < https://doi.org/10.1002/ppap.201400230 >

[114] ÖZGÜR Ü., ALIVOV Y. I., LIU C., TEKE A., RESHCHIKOV M. A., DOĞAN S., AVRUTIN V., CHO S. J.,

MORKO H. « A comprehensive review of ZnO materials and devices ». *J. Appl. Phys.* [En ligne]. 2005. Vol. 98, n°4, p. 1-103. Disponible sur : < https://doi.org/10.1063/1.1992666 >

[115] BARSAN N., KOZIEJ D., WEIMAR U. « Metal oxide-based gas sensor research: How to? ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. 2007. Vol. 121, n°1, p. 18-35. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.09.047 >

[116] PATIL V. L., VANALAKAR S. A., TARWAL N. L., PATIL A. P., DONGALE T. D., KIM J. H., PATIL P. S. « Construction of Cu doped ZnO nanorods by chemical method for Low temperature detection of NO2 gas ». *Sensors Actuators A Phys.* [En ligne]. novembre 2019. Vol. 299, p. 111611. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.111611 >

[117] MORRISON S. R. « Mechanism of semiconductor gas sensor operation ». *Sensors and Actuators* [En ligne]. avril 1987. Vol. 11, n°3, p. 283-287. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/0250-6874(87)80007-0 >

[118] LABIDI A., JACOLIN C., BENDAHAN M., ABDELGHANI A., GUÉRIN J., AGUIR K., MAAREF M. « Impedance spectroscopy on WO3 gas sensor ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. 13 mai 2005. Vol. 106, n°2, p. 713-718. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.09.022 >

[119] PARRET F. *Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire* [En ligne]. [s.l.] : Toulouse INP, 2006. Disponible sur : < https://theses.fr/2006INPT003H >

[120] DUFOUR N. *Conception et réalisation d'un multicapteur de gaz intégré à base de plateformes chauffantes sur silicium et de couches sensibles à oxyde métallique pour le contrôle de la qualité de l'air habitacle* [En ligne]. [s.l.] : Université Toulouse III Paul Sabatier, 2014. 179 p. Disponible sur : < https://www.theses.fr/2013TOU30260 >

[121] NICOLAS MORATI, T. CONTARET, JEAN-LUC SEGUIN, MARC BENDAHAN, OUSSAMA DJEDIDI M. D. « Data Analysis-Based Gas Identification with a Single Metal Oxide Sensor Operating in Dynamic Temperature ». In : *Fifth Int. Conf. Adv. Sensors, Actuators, Metering Sens.* [s.l.] : [s.n.], 2019. p. 20-23.

[122] CHALABI H. *Conception et réalisation d'une plate-forme multi-capteur de gaz conductimétriques...Vers le nez électronique intégré* [En ligne]. [s.l.] : Université Aix-Marseille,

2007. Disponible sur : < http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00265932%5Cnhttp://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/26/59/32/PDF/These_CHALABI_finale_RV.pdf%5Cnhttp://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00265932/en/ >

[123] AYEME S. *Nez Electronique communicants pour la qualité de l'air intérieur* [En ligne]. [s.l.] : [s.n.], 2021. Disponible sur : < https://www.laas.fr/public/fr/publications/?intra=0&idhal=noidhal&haspulman=1&clegenman=1000026091&fullname=Aymen SENDI&npub=6 >

[124] CHAPELLE A., CHARLOT S., CONÉDÉRA V., JONCA J., KAHN M. L., FAJERWERG K., FAU P., COMBETTES C., BLEY V., MENINI P. « Selective GAS sensor based on screen-printed ZNO nanorods ». In : *Sensors, Energy Harvest. Wirel. Netw. &Smart Objects Conf. 2015* [En ligne]. [s.l.] : [s.n.], 2015. Disponible sur : < https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02048003 >

[125] MOSELEY P. T. « Materials selection for semiconductor gas sensors ». *Sensors Actuators B. Chem.* [En ligne]. janvier 1992. Vol. 6, n°1-3, p. 149-156. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/0925-4005(92)80047-2 >

[126] GADKARI A. B., SHINDE T. J., VASAMBEKAR P. N. « Ferrite gas sensors ». *IEEE Sens. J.* [En ligne]. avril 2011. Vol. 11, n°4, p. 849-861. Disponible sur : < https://doi.org/10.1109/JSEN.2010.2068285 >

[127] HARUTA M., TSUBOTA S., KOBAYASHI T., KAGEYAMA H., GENET M. J., DELMON B. « Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO2, α-Fe2O3, and Co3O4 ». *J. Catal.* [En ligne]. novembre 1993. Vol. 144, n°1, p. 175-192. Disponible sur : < https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1322 >

[128] LE TRONG H., BARNABÉ A., PRESMANES L., TAILHADES P. « Phase decomposition study in CoxFe3-xO4 iron cobaltites: Synthesis and structural characterization of the spinodal transformation ». *Solid State Sci.* [En ligne]. 2008. Vol. 10, n°5, p. 550-556. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.10.004 >

[129] DINH T. M. C. *Influence des conditions d'élaboration sur les transformations de phases dans les couches minces de cobaltites de fer à structure spinelle*. [s.l.] : [s.n.], 2019.

[130] TRONG H. LE. « Poudres Fines Et Couches Minces De Cobaltites De Fer De Type Spinelle :

Elaboration, Caracterisation Et Etude De La Decomposition Spinodale Jury ». 2009. p. 1-271.

[131] ROBIN M. M. J., BENARD J. « Recherches sur la Structure et la Stabilité des Phases dans le Système Fe2O3-Co3O4 ». *Comptes Rend.* 1952. Vol. 234, n°234, p. 734-735.

[132] LEE S. P. « Electrode materials and electrode-oxide interfaces in semiconductor gas sensors ». In : *Semicond. Gas Sensors* [En ligne]. [s.l.] : Elsevier, 2013. p. 64-113. Disponible sur : < https://doi.org/10.1533/9780857098665.1.64 >

[133] SUMANGALA T. P., THIMONT Y., BACO-CARLES V., PRESMANES L., BONNINGUE C., PASQUET I., TAILHADES P., BARNABÉ A. « Study on the effect of cuprite content on the electrical and CO2sensing properties of cuprite-copper ferrite nanopowder composites ». *J. Alloys Compd.* [En ligne]. 2017. Vol. 695, p. 937-943. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.197 >

[134] LÜ Y., ZHAN W., HE Y., WANG Y., KONG X., KUANG Q., XIE Z., ZHENG L. « MOF-templated synthesis of porous Co3O4 concave nanocubes with high specific surface area and their gas sensing properties ». *ACS Appl. Mater. Interfaces* [En ligne]. 2014. Vol. 6, n°6, p. 4186-4195. Disponible sur : < https://doi.org/10.1021/am405858v >

[135] DENTON A. R., ASHCROFT N. W. « Vegard's law ». *Phys. Rev. A* [En ligne]. mars 1991. Vol. 43, n°6, p. 3161-3164. Disponible sur : < https://doi.org/10.1103/PhysRevA.43.3161 >

[136] ROBIN J., BÉNARD J. « Recherches sur la sructure et la stabilité des phases dans le système Fe2O3 - Co3O4 ». *Comptes Rendus Académie Des Sci.* 1952. n°234, p. 734-735.

[137] MUTHUSELVAM I. P., BHOWMIK R. N. « Structural phase stability and magnetism in Co2FeO4 spinel oxide ». *Solid State Sci.* [En ligne]. mars 2009. Vol. 11, n°3, p. 719-725. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.10.012 >

[138] HIRANO S., YOGO T., KIKUTA K., ASAI E., SUGIYAMA K., YAMAMOTO H. « Preparation and Phase Separation Behavior of (Co,Fe)3O4 Films ». *J. Am. Ceram. Soc.* [En ligne]. juillet 1993. Vol. 76, n°7, p. 1788-1792. Disponible sur : < https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb06648.x >

[139] HADJIEV V. G., ILIEV M. N., VERGILOV I. V. « The Raman spectra of Co 3 O 4 ». *J. Phys. C Solid State Phys.* [En ligne]. 10 mars 1988. Vol. 21, n°7, p. L199-L201. Disponible sur : < https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/7/007 >

[140] BAHLAWANE N., NGAMOU P. H. T., VANNIER V., KOTTKE T., HEBERLE J., KOHSE-HÖINGHAUS K. « Tailoring the properties and the reactivity of the spinel cobalt oxide ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* [En ligne]. 2009. Vol. 11, n°40, p. 9224. Disponible sur : < https://doi.org/10.1039/b910707j >

[141] DINH T. M. C., BARNABÉ A., BUI M. A., JOSSE C., HUNGRIA T., BONNINGUE C., PRESMANES L., TAILHADES P. « FIB plan view lift-out sample preparation for TEM characterization of periodic nanostructures obtained by spinodal decomposition in Co1.7Fe1.3O4 thin films ». *CrystEngComm* [En ligne]. 2018. Vol. 20, n°40, p. 6146-6155. Disponible sur : < https://doi.org/10.1039/c8ce01186a >

[142] BÂRSAN N., HUEBNER M., WEIMAR U. « Conduction mechanism in semiconducting metal oxide sensing films: impact on transduction ». In : *Semicond. Gas Sensors* [En ligne]. [s.l.] : Elsevier, 2013. p. 35-63. Disponible sur : < https://doi.org/10.1533/9780857098665.1.35 >ISBN : 9780857092366.

[143] CHOI K. IL, KIM H. R., KIM K. M., LIU D., CAO G., LEE J. H. « C2H5OH sensing characteristics of various Co3O4 nanostructures prepared by solvothermal reaction ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. 8 avril 2010. Vol. 146, n°1, p. 183-189. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.02.050 >

[144] HAN D., JI Y., GU F., WANG Z. « Cobalt oxide nanorods with special pore structure for enhanced ethanol sensing performance ». *J. Colloid Interface Sci.* [En ligne]. décembre 2018. Vol. 531, p. 320-330. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.064 >

[145] LE TRONG H. « Poudres fines et couches minces de cobaltites de fer de type spinelle : élaboration, caractérisation et étude de la décomposition spinodale ». 2009.

[146] BHOWMIK R. N., PANNEER MUTHUSELVAM I. « Dielectric properties and signature of multi-ferroelectricity in Co 2FeO4: A structurally single phased and bi-phased spinel oxide ». *J. Alloys Compd.* [En ligne]. mars 2014. Vol. 589, p. 247-257. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.219 >

[147] SHANKAR P., RAYAPPAN J. « Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases-A review ». *ScienceJet*. 2015. Vol. 4, n°126, p. 1-18.

[148] BAI Z., XIE C., HU M., ZHANG S., ZENG D. « Effect of humidity on the gas sensing property of the tetrapod-shaped ZnO nanopowder sensor ». *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* [En ligne]. mars 2008. Vol. 149, n°1, p. 12-17. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.11.020 >

[149] ZHANG N., QIN Q., MA X., ZHOU J., SUN L., CHEN C., WEN S., CHEN Y., RUAN S. « One-step synthesis and gas sensing properties of hierarchical Fe doped Co3O4 nanostructures ». *J. Alloys Compd.* [En ligne]. 2017. Vol. 723, p. 779-786. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.301 >

[150] CHE H., LIU A., HOU J., MU J., BAI Y., ZHAO S., ZHANG X., HE H. « Solvothermal synthesis of hierarchical Co3O4flower-like microspheres for superior ethanol gas sensing properties ». *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* [En ligne]. 2014. Vol. 25, n°7, p. 3209-3218. Disponible sur : < https://doi.org/10.1007/s10854-014-2005-0 >

[151] SUN C., SU X., XIAO F., NIU C., WANG J. « Synthesis of nearly monodisperse Co3O4 nanocubes via a microwave-assisted solvothermal process and their gas sensing properties ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. 2011. Vol. 157, n°2, p. 681-685. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.05.039 >

[152] YOON J. W., KIM H. J., JEONG H. M., LEE J. H. « Gas sensing characteristics of p-type Cr2O3 and Co3O4 nanofibers depending on inter-particle connectivity ». *Sensors Actuators, B Chem.* [En ligne]. 2014. Vol. 202, p. 263-271. Disponible sur : < https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.05.081 >

[153] WANG X., YAO S., WU X., SHI Z., SUN H., QUE R. « High gas-sensor and supercapacitor performance of porous Co3O4 ultrathin nanosheets ». *RSC Adv.* [En ligne]. 2015. Vol. 5, n°23, p. 17938-17944. Disponible sur : < https://doi.org/10.1039/c4ra14450c >