

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ FRÈRES MENTOURI, CONSTANTINE
FACULTÉ DES SCIENCES DE LA TECHNOLOGIE
Département d'Électronique



N° d'ordre :

Série :

THÈSE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat 3^{ème} cycle
en Électronique

Option : Micro et nanotechnologie

Par : *Salah* GHANEM

THÈME :

Elaboration et caractérisation des matériaux en
couches minces d'oxydes de zinc pour applications
capteurs

Soutenue le :

Devant le jury :

Président :	Salah SAHLI	Prof. Univ. Frère Mentouri Constantine
Rapporteur :	Azzedine TELIA	Prof. Univ. Frère Mentouri Constantine
Examineurs :	Nadir ATTAF	Prof. Univ. Frère Mentouri Constantine
	Zohir DIBI	Prof. Univ. Hadj Lakhdar Batna
	Salah TOUMI	Prof. Univ. Badji Mokhtar Annaba

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire Microsystèmes et Instrumentation (LMI), Faculté des Sciences de la Technologie, Département d'Electronique, Université Frères Mentouri. Mes remerciements vont en premier lieu à DIEU, le tout puissant pour la patience qu'il m'a donné durant toutes ces années d'études. Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Azzedine TELIA, Professeur à l'université Frères Mentouri de Constantine pour m'avoir accueilli dans son équipe de recherche et d'avoir accepté de diriger et encadrer cette thèse. Je tiens à adresser tous mes remerciements à Mr. Salah SAHLI, Professeur à l'université Frères Mentouri de Constantine et Directeur de Recherche au Laboratoire Microsystèmes et Instrumentation pour avoir bien voulu juger ce travail en me faisant l'honneur de présider le jury de soutenance. Je remercie vivement les membres du jury, Mr. TOUMI Salah, Professeur à l'Université de Annaba et Mr. DIBI Zohir Professeur à l'Université de Batna Mr. ATTAF Nadir, Professeur à l'université Frères Mentouri de Constantine d'avoir bien voulu examiner mes travaux de thèse en acceptant de faire partie du jury de ma soutenance. Mes remerciements vont également à Monsieur Med Salah AIDA, Professeur au Laboratoire Couches Minces et Interfaces du département de physique, Université Frères Mentouri de Constantine pour ses conseils et son soutien moral. Je remercie également les membres de l'équipe de laboratoire: Boukaous Chahra, Mouet Toufik, Semra Lemia, Meziani Abdelhakim, Benatia Khaoula et Aouacheria Fatima pour leurs aides. Mes remerciements vont également à ma famille et mes collègues pour leurs soutiens et leurs conseils et tous ceux que j'ai côtoyé de près ou de loin, et qui m'ont aidé à terminer cette thèse.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Référence de L'introduction	4
Chapitre I : Généralités sur les capteurs	
I. Introduction :	6
II. Généralités sur les capteurs	6
II.1. Définition d'un capteur	6
II.2. Constitution d'un capteur à gaz	7
II.2.1. Le corps d'épreuve	7
II.2.2. Les transducteurs	9
II.2.2.1. Transducteurs thermiques	9
II.2.2.2. Transducteurs optiques	10
II.2.2.3. Transducteurs mécaniques	11
II.2.2.4. Transducteurs électriques	13
II.2.3. Circuit de conditionnement	14
II.3. Grandeurs d'influence	15
II.4. Principaux paramètres d'un capteur de gaz	15
II.5. Capteur d'humidité	17
III. Les capteurs à base d'oxyde métallique	18
III.1. Principe de fonctionnement	18
III.2. Phénomènes surfaciques mis en jeu dans la détection du gaz	19
III. 2. 1. Phénomènes d'adsorption et désorption	19
III. 2. 2. Adsorption de l'oxygène.....	20
III.2.3. Gaz oxydant et réducteur	20
III.3. Les paramètre influençant les propriétés conductrices du capteur:	21
IV. Conclusion	22
Référence chapitre I	23

Chapitre II : Oxyde de zinc- Propriétés et élaborations-

I. Introduction	27
II. Avantages et propriétés principales de l'oxyde de Zinc	27
II.1. Structure cristalline du ZnO.....	27
II.2. Propriétés électriques de ZnO.....	28
II.3. Propriétés Optiques.....	28
II.4. Propriétés piézoélectriques	29
II.5. Photoconductivité.....	29
II.6. Propriétés chimiques	30
III. Techniques d'élaboration de l'oxyde de zinc	30
III.1 Dépôts physiques en phase vapeur	31
III.1.1 La pulvérisation cathodique.....	31
III.1.2 L'évaporation sous vide.....	32
III.1.3. Le dépôt par ablation laser pulsé (PLD)	32
III.2 Dépôts chimique Sol gel	33
III.2.1 Principes physico-chimiques	34
III.2.2. Les paramètre influençant sur le sol gel	36
III.2.2.1. L'alcoxyde et sa concentration	36
III.2.2.2.Le choix du solvant.....	36
III.2.2.3.La température.....	37
III.2.2.4.Choix des substrats	37
IV. Principe de détection de différents gaz par le ZnO	38
IV.1. La réponse de la surface du ZnO à l'O ₂	39
IV.2. La réponse de la surface du ZnO à la vapeur d'eau.....	40
IV.3. La réponse de la surface du ZnO au monoxyde de Carbone	41
IV.4. La réponse de la surface du ZnO (VOC).....	42
I. Conclusion	43

Référence du chapitre II.....	44
-------------------------------	----

Chapitre III : Techniques expérimentales

I. Introduction	47
II. La méthode sol gel spin coating	47
II.1. Rappel théorique	47
II.2 Montage et automatisation d'une centrifugeuse	48
II.2.1 Partie mécanique (opérative)	49
II.2.2 Partie de commande.....	50
III. La méthode du dip coating.....	50
III.1 Rappel théorique.....	50
III.2. Montage et automatisation d'un dipcoater	51
III.2.1 Partie mécanique.....	51
III.2.2 Partie de commande.....	53
III.2.3 Mesure de la vitesse et de la stabilité du système	55
IV. Dépôt de couches minces de ZnO	56
IV.1 Elaboration de couches minces de ZnO pures	57
IV.2 Elaboration de couches minces de ZnO dopées	59
V. Techniques de caractérisation de couches minces de ZnO.....	59
V.1 Structurales.....	59
V.1.1. Diffraction des rayons X (DRX ou XRD pour X-ray diffraction)	59
V.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)	61
V.1.3 AFM (Microscopie à Force Atomique)	64
V.2 Optique : Spectrophotométrie UV-Visible	66
V.3. Électrique : la méthode "Effet Hall"	68

VI. Test du capteur	70
VI.1. l'humidité	70
VI.2. Vapeur de l'éthanol	71
VII. Conclusion	72
Références du chapitre III	73

Chapitre IV : Capteurs d'humidité à base de Couches de ZnO pur

I. Introduction	75
II. Étude comparative entre films de ZnO élaborés par dip et par spincoating	75
II.1 Caractérisations structurales par diffraction des rayons X	75
II.2 Caractérisations par microscopie électronique à balayage (MEB)	77
II.3 Caractérisations par microscopie à force atomique.....	78
II.4 Caractérisation optique (UV-Visible)	79
II.5 Caractérisation électrique (Effet Hall)	80
II.6 Capteur de l'humidité.....	80
II.6.1. Etude comparative entre capteurs de l'humidité à base de couches minces élaborées par dip et spin coating	80
II.6.1.1. Sensibilité et linéarité de la réponse des capteurs	80
II.6.1.2. La réponse dynamique des capteurs	82
II.6.2. Etude de l'effet de la température opérationnelle sur les propriétés du capteur de l'humidité à base de ZnO	83
II.6.2.1. Effet de la température sur le capteur élaboré de ZnO	83
II.6.2.3. Etude de l'effet de l'hystérésis sur les capteurs de l'humidité.....	84
II.6.2.4. Etude du temps de réponse et de récupération des capteurs de l'humidité... 	86
II.6.2.5. Etude de l'effet de vieillissement des capteurs de l'humidité.....	88

I. Conclusion	89
Référence du chapitre IV	90
 Chapitre V : Effet du dopage de ZnO par l'étain (Sn) sur les réponse des capteurs d'humidité et de gaz	
I. Introduction	91
II. Propriétés structurales et des couches minces de ZnO pures et dopées en étain	91
II.1. Diffraction des rayons X	91
II.2. Microscopie à force atomique	93
II.3. Propriétés optiques	96
III. Propriétés électriques	97
IV. Utilisation des couches minces de ZnO pure et dopés par Sn comme capteurs	100
IV.1. Capteur de l'humidité à base de ZnO pure et dopé.....	100
IV.1.1. Etude de la sensibilité.....	100
IV.1.2. Etude du temps de réponse et de recouvrement	102
IV.2. Capteur de gaz de l'éthanol à base de ZnO pure et dopé.....	104
IV.2.1. Etude de la sensibilité	104
IV.2.2. Etude du temps de réponse et de recouvrement	105
IV.2.3. Capteur de gaz de l'acétone à base de ZnO dopé.....	107
V. Conclusion	108
Références du chapitre V	109
Conclusion générale.....	110
Travaux scientifiques.....	112

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La protection de l'environnement est une actuelle préoccupation dans le monde entier. La focalisation sur la qualité d'air pour éviter la pollution atmosphérique est nécessaire, que ce soit dans les zones urbaine ou bien l'industrielle.

La pollution est à l'origine d'un certain pourcentage de mortalité annuelle dans plusieurs pays. La forte tendance à vouloir contrôler la pureté de l'air nécessite un développement de plusieurs outils d'observations et de mesures de gaz polluants. Par conséquent, il est nécessaire de développer des systèmes de détection des gaz dangereux pour la santé et l'environnement. Les capteurs de gaz présentent plusieurs intérêts dont le plus important est de se sécuriser contre les fuites des produits volatiles et gaz dangereux. Parmi les solutions proposées pour la détection de nombreux types de gaz nocifs on trouve les capteurs à base d'oxydes métalliques en films minces.

Les couches minces ont connu un essor industriel important au milieu du 20^{ème} siècle, majoritairement dans les applications optoélectroniques. Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme et ses applications pour les capteurs. A l'ère des nanotechnologies, les objectifs technologiques actuels convergent vers une structuration des couches minces à une échelle nanométrique de plus en plus petite. Le procédé sol gel est apparu un peu avant comme une nouvelle méthode de synthèse. Les voies sol gel sont des méthodes d'élaboration et de mise en forme dites de chimie douce. Un des avantages de cette méthode réside dans les faibles couts des installations nécessaires dans le cas d'un procédé chimique en phase liquide comparativement aux procédés physiques [1]. Le sol-gel permet d'élaborer une large gamme d'oxydes métalliques sous formes de films minces. Le sol gel permet par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux sans passer par l'étape de fusion à haute température. Ce procédé a été élargi à divers matériaux. Il est particulièrement bien adapté à la réalisation de revêtements tels que des couches minces d'oxydes métalliques. Ce procédé présente les avantages d'être peu coûteux, de pouvoir contrôler parfaitement la stœchiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé ainsi qu'une grande homogénéité dans le sol précurseur à une échelle moléculaire, voire atomique. Le procédé est largement utilisé pour la fabrication d'oxydes métalliques tels que ZnO [2], SnO₂ [3] et TiO₂ [4].

Le ZnO a attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de ses possibles applications dans divers domaines grâce à son inertie chimique, sa non-toxicité, son faible coût de production et en raison des avantages liés aux propriétés de sa surface. L'oxyde de zinc (ZnO) est un semiconducteur de large gap et transparent, piézoélectrique et présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans une certaine application comme les varistances, optoélectronique, capteurs. Les études sur le ZnO ont prouvé que ZnO est un matériau excellent pour la détection des gaz toxiques comme NO₂ [5], CH₄ [6] et CO [7]. Plusieurs études se sont concentrées sur les capteurs de température [8] et d'humidité [9]. L'intérêt du ZnO comme capteur de gaz est due à sa propriété chimique spécifique adéquate pour l'adsorption des molécules d'eau [10], pour son grand rapport surface/volume [11] et pour le fait qu'il peut être crû dans plusieurs formes et morphologies (nanotube [12], réseau de rides [13] et nanofils [14]).

L'objectif de ce travail concerne l'étude, l'élaboration et la caractérisation des matériaux en couches minces d'oxydes de zinc pour application capteur utilisant la technique sol gel associée au dip coating et spin coating où initialement le cahier des charges était de réaliser ces manipulations automatisées au laboratoire LMI.

Cette thèse est structurée en cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, on expose les notions générales concernant la détection des gaz et l'humidité. Nous présenterons les différents types de capteurs notamment les capteurs chimiques en vue de l'utiliser comme capteur de composés organiques volatiles et d'humidité. Nous exposerons dans un premier temps, les caractéristiques essentielles d'un capteur ainsi que les mécanismes fondamentaux de détection en abordant les constituants d'un système de détection et les facteurs y influençant. La deuxième partie de ce chapitre abordera les capteurs à base d'oxydes métalliques, l'historique de ce type de capteurs, les principes de détection et les effets de surface lors de l'interaction entre capteurs et gaz en abordant les avantages et les perspectives de ce type de matériau. Dans le chapitre deux, nous allons présenter des rappels sur l'oxyde de zinc dans sa forme solide avec une présentation de ses principales caractéristiques physico-chimiques, électriques et optiques. Les procédures d'élaboration du ZnO seront également présentées et plus particulièrement le sol gel associé au dip et au spin coating. Les propriétés de détection de gaz, d'humidité et de température des couches minces de ZnO seront également abordées avec des illustrations et discussions des phénomènes de surface. Dans le troisième chapitre, les différentes techniques de dépôts seront présentées et les étapes du montage de manipulations assurant

les procédures de dépôt seront exposées. Les étapes de l'élaboration des couches minces à base de ZnO seront également exposées. Ces étapes englobent la préparation des solutions, le tirage des films sur des substrats, le séchage et le traitement thermique. Ensuite, les techniques de caractérisation utilisées et la technique de test de capteurs en vue de connaître leurs réactions à l'humidité et au VOC ont été présentées. Le chapitre IV est pour objet de présenter les résultats de caractérisations des couches minces de ZnO élaborées par les techniques sol-gel dip et spin coating afin de les tester comme capteurs. Cette étude a pour but l'exploration des caractéristiques structurales, morphologiques et électriques des capteurs de l'humidité relative (Rh%) à base de couches minces de ZnO non dopé. En premier lieu, elle est focalisée sur les conditions d'élaboration et la caractérisation des couches minces obtenues par dip et par spin coating où les principales propriétés vont être discutées. En second lieu, l'étude est consacrée à l'exploration des meilleures conditions d'emploi de ces couches en température pour une meilleure détection de l'humidité relative Rh%. Dans le dernier chapitre, le dopage de l'oxyde de zinc a été étudié dans le but d'améliorer les propriétés du matériau selon l'application désirée. Nous présentons les résultats de l'effet du dopage de couches minces de ZnO par l'étain. Des films minces de ZnO ont été dopés de 0.5 à 5% par l'étain dont des caractérisations structurales, électriques et optiques ont été effectuées pour savoir et mieux comprendre l'effet du dopage par Sn sur les propriétés de ZnO dans sa forme de couches minces. Les couches de ZnO dopées en Sn sont utilisées comme des capteurs de l'humidité relative et de la vapeur d'éthanol.

Références :

- [1] Céline VIAZZI, “Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l’application barrière thermique”, thèse de doctorat université de Toulouse III – PAUL SABATIER (2007).
- [2] Chien-Yie Tsay , Hua-Chi Cheng , Yen-Ting Tung, Wei-Hsing Tuan , Chung-Kwei Lin., “Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol–gel method,” *Thin Solid Films* ,vol.517(2008),pp. 1032–1036.
- [3] Masashi Shoyama, Noritsugu Hashimoto., “ Effect of poly ethylene glycol addition on the microstructure and sensor characteristics of SnO₂ thin films prepared by sol–gel method,” *Sensors and Actuators B*.,vol. 93(2003),pp. 585–589.
- [4] Jinming Liu, Xiaoru Zhao, LibingDuan, Mengmeng Cao, Huinan Sun, Jifeng Shao, Shuai Chen, HaiyanXie, Xiao Chang, Changle Chen., “Influence of annealing process on conductive properties of Nb-doped TiO₂ polycrystalline films prepared by sol–gel method,” *Applied Surface Science*.,vol.257 (2011),pp.10156– 10160.
- [5] Erol, A., Okur, S., Comba, B., Mermer, O. and Arıkan, M.C. ‘Humidity sensing properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel process’ , *Sens. Actuators, B*, Vol. 145(2010),pp.174-180.
- [6] Srivastava, R. ‘Investigation on temperature sensing of nanostructured zinc oxide synthesized via oxalate route’ , *J. Sens. Technol.*, Vol. 2(2012), pp.8-12.
- [7] Jin Hyung, J., Junggwon, Y., Kyoungah, C., In-Sung, H., Jong-Heun, L. and Sangsig, K. ‘Necked ZnO nanoparticle-based NO₂ sensors with high and fast response *Sens. Actuators, B*, Vol. 140 (2009), pp.412-417.
- [8] Lupan, O., Chow, L. and Chaid, G. ‘A single ZnO tetrapod-based sensor’ , *Sens. Actuators, B*, Vol. 141 (2009), pp.511-517.
- [9] Ting-Jen, H., Yi-Wen, C., Shoou-Jinn, C., Sea-Fue, W., Cheng-Liang, H., Yan-Ru, L., Tzer-Shen, L. and Cherng, C. ‘ZnO nanowire-based CO sensors prepared on patterned ZnO: Ga/SiO₂/Si templates’ , *Sens. Actuators, B*, Vol. 125(2007), pp.498-503.
- [10] Fu-Shou, T. and Shui-Jinn, W. ‘Enhanced sensing performance of relative humidity sensors using laterally grown ZnO nanosheets’ , *Sens. Actuators, B*, Vol. 193(2014), pp.280-287.
- [11] Qi, Q., Tong, Z., Shujuan, W. and Xuejun, Z. ‘Humidity sensing properties of KCl doped ZnO nanofibers with super-rapid response and recovery’ , *Sens. Actuators, B*, Vol. 137(2009), pp.649-655.
- [12] Polsongkrama, D., Chamninok, P., Pukird, S., Chow, L., Lupan, O., Chai, G., Khallaf, H., Park, S. and Schulte, A. ‘Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method’ , *Physica B*., Vol. 403(2008), pp.3713-3717.

- [13] Chien-Yie, T., Kai-Shiung, F., Yu-Wu, W., Chi-Jung, C., Yung-Kuan, T. and Chung-Kwei, L. 'Transparent semiconductor zinc oxide thin films deposited on glass substrates by sol-gel process', *Ceram. Int.*, Vol. 36 (2010), pp.1791-1795.
- [14] Sheng, P., Shouu-Jinn, C., Chien-Yuan, L., Meng-Ju, L., Cheng-Liang, H., Yu-Zung, C., Ting-Jen, H. and I-Cherng, C. 'A ZnO nanowire-based humidity sensor', *Superlattices Microstruct.*, Vol. 47(2010), pp.772-778.

Chapitre I

Généralités sur les capteurs

I. Introduction :

Ce chapitre expose les notions générales concernant la détection de l'humidité et des gaz. Nous présenterons les différents types de capteurs notamment les capteurs chimiques en vue de les utiliser comme capteurs d'humidité et de composés organiques volatiles. Nous présentons dans un premier temps, les caractéristiques essentielles d'un capteur ainsi que les mécanismes fondamentaux de détection en abordant les constituants d'un système de détection et les facteurs influençant. La deuxième partie de ce chapitre abordera les capteurs à base d'oxydes métalliques, l'historique de ce type de capteurs, les principes de détection et les effets de surface lors de l'interaction entre capteur et gaz.

II. Généralités sur les capteurs :

L'amélioration de la vie courante sur le plan de la santé humaine et de l'environnement est une préoccupation prioritaire. La détection environnementale est importante pour contrôler les émissions industrielles et automobiles, la sécurité des ménages et la surveillance. La détection de composés chimiques et / ou biologiques dans l'air suscite un grand matériel. Depuis une dizaine d'années, les capteurs de gaz et humidité ont connu des améliorations de sensibilité qui permettent d'envisager leur emploi pour la mesure de certains polluants atmosphériques. Il est donc intéressant de suivre ces développements, qui pourraient fournir la base des capteurs et d'autres appareils complémentaires utilisés par les réseaux, voire des capteurs portatifs.

II.1. Définition d'un capteur :

Un capteur est un organe de prélèvement d'informations qui élabore à partir d'une grandeur physique (information entrante) une autre grandeur physique de nature différente (la plupart du temps électrique : tension, courant) (Figure 1.1). Cette grandeur, prélevée, est utilisable à des fins de mesure ou de commande. Des substances organiques peuvent être capturées par un capteur chimique. A partir d'une réaction chimique, un capteur chimique peut mesurer les concentrations d'espèces ou molécules organiques ou biologiques en solution ou sous forme gazeuse. Un capteur chimique mesure également le taux d'humidité, de gaz explosifs, de glucose, de pH ou encore d'ions [1-4]. Le système est capable de réagir et de nous avertir de la présence d'un gaz par exemple grâce à la modification d'une ou de plusieurs de ses propriétés aisément mesurables telles que la

conductivité en surface, l'absorption spectroscopique etc. Le capteur fait partie de l'instrument de mesure qui n'est autre qu'un appareil autonome disposant d'un affichage ou probablement d'un système de stockage de données (historique et archivage).

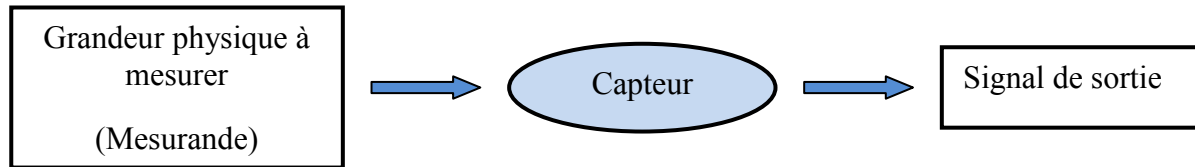


Figure 1.1. Schéma de principe d'un capteur.

II.2. Constitution d'un capteur à gaz :

La majorité des capteurs sont composés de 3 parties chacune ayant un rôle bien défini [5] (Figure 1.2) :

Corps d'épreuve : C'est un élément qui réagit sélectivement aux variations de la grandeur à mesurer. Son rôle est de transformer cette grandeur en une autre grandeur physique dite mesurable.

Élément de transduction : C'est un élément lié au corps d'épreuve traduisant ses réactions en une grandeur (électrique) exploitable.

Système de conditionnement : Son rôle est d'amplifier et de faire un traitement sur le signal électrique.

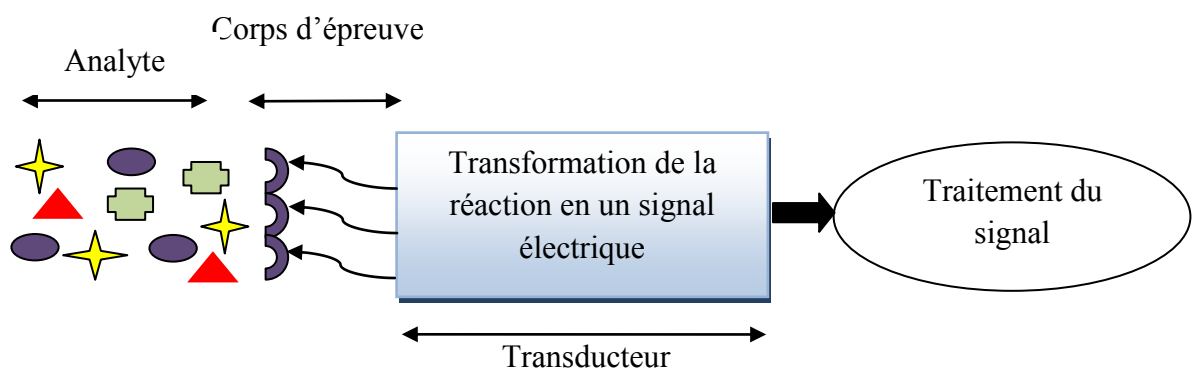


Figure 1.2. Structure d'un capteur à gaz.

II.2.1. Le corps d'épreuve (couche sensible) :

Le corps d'épreuve est appelé aussi élément de reconnaissance moléculaire ou couche sensible. Le développement de nouvelles couches sensibles pour l'élaboration des capteurs chimiques a été un sujet de recherche jusqu'à présent. Le choix de la couche

sensible est la base du fonctionnement de ces capteurs du fait qu'elle est choisie pour entrer en réaction spécifique avec l'analyte; ce qui assure une bonne sensibilité et une bonne sélectivité. Pour cela plusieurs revêtements ont été développés dans lesquels le choix du matériau utilisé comme couche sensible se fait selon le type des molécules à détecter. Parmi les matériaux utilisés, on trouve les polymères et les oxydes métalliques.

Les matériaux polymères : Les polymères sont des macromolécules formées de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs). Ces derniers sont des molécules organiques dont le noyau principal est constitué d'un atome de carbone (ou de silicium dans le cas des polymères siliconés) possédant quatre électrons de valence. Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) représente le degré de polymérisation. D'une façon générale, un polymère n'est pas un corps pur, mais un mélange de macromolécules de différentes tailles et de compositions variées [6,7].

Les polymères sont caractérisés par leurs [8] :

- Compositions chimiques moyennes.
- Masses moléculaires moyennes.
- Degrés de polymérisation.
- Structures (amorphes ou semi-cristallins).
- Indices de polydispersité (dispersion en masse autour de la masse moyenne).

L'utilisation de ces matériaux polymères dans le développement des capteurs à gaz et d'humidité prennent une grande importance pour les chercheurs à cause de leurs propriétés électriques et optiques intéressantes. Les films minces élaborés à base des matériaux polymères sont avantageux parce qu'ils ont une [9-11]

- Faible constante diélectrique ;
- Bonne stabilité thermique ;
- Bonne adhésion au substrat ;
- Faible absorption d'eau ;
- Bonne polarisabilité ;
- Facilité de mise en œuvre.

Les oxydes métalliques : Plusieurs capteurs de gaz, d'humidité ou même de température basées sur les oxydes métalliques à semiconducteurs ont été rapportés. Les principaux

avantages de ces capteurs sont : la facilité d'utilisation, la robustesse, le faible coût de réalisation et la possibilité de contrôler in-situ. Les oxydes métalliques de formule générale MO (**M** pour métal et **O** pour oxygène), tels que WO_3 [12,13], Ga_2O_3 [14,15], In_2O_3 [16,17], TiO_2 [18,19], Fe_2O_3 [20], CdIn_2O_4 [21], SrTiO_3 [22], MgFe_2O_4 [23], NiFe_2O_4 [24], SnO_2 [25,26] et ZnO [27] sont des matériaux semiconducteurs de type **n** utilisés en tant que couches actives. Les oxydes métalliques cités sont souvent déposés en couches minces. Une couche mince d'oxyde sur un substrat va subir une variation de résistivité en présence d'une atmosphère oxydante ou élévation de température. Ce type de capteur repose sur la mesure de la fluctuation de la valeur de la résistivité en fonction de la quantité de gaz ou molécules de l'eau adsorbable présente. Le film d'oxyde métallique peut être déposé en couches épaisses ou en couches minces. Dans le cas des couches minces, différentes méthodes de préparation peuvent être mises en œuvre tels que : la pulvérisation cathodique, spray ultrasonique, évaporation sous vide, dépôt chimique en phase vapeur (CVD classique), sol-gel et dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD) [28 - 31].

II.2.2. Les transducteurs :

Le transducteur représente l'élément physique du capteur. Il sert à exploiter la modification chimique issue d'une interaction entre un analyte et la couche sensible du capteur pour la transformer en signal électrique. Suivant le type de la modification chimique, on choisira le type de transducteur approprié pour exploiter au mieux l'effet créé par la couche sensible en présence du gaz à détecter [32]. Différents systèmes de transduction basés sur plusieurs principes sont généralement utilisés afin de convertir la reconnaissance moléculaire en un signal électrique exploitable. Certains transducteurs peuvent être employés, pour la mesure de l'enthalpie de réaction (thermistance), du changement de la masse (cristal piézoélectrique), l'épaisseur de couche (réflectométrie)...etc.

II.2.2.1. Transducteurs thermiques :

Les capteurs chimiques basés sur les mesures de propriétés thermiques occupent une place importante. Ils sont surtout utilisés pour détecter les gaz inflammables en raison du caractère exothermique de leurs réactions avec l'oxygène. Ces dispositifs sont constitués d'une couche catalytique qui favorise la réaction à basse température, et d'un capteur qui mesure la variation de la température causée par l'énergie libérée lors de la combustion. Leur fabrication nécessite le recours aux technologies de la microélectronique[33].

II.2.2.2. Transducteurs optiques :

Différentes méthodes de transduction optiques ont été utilisées dont le principe de fonctionnement est basé sur la modification de la propagation de la lumière en présence du gaz à détecter. L'utilisation de ces capteurs est devenue très répandue grâce à leur grande capacité à sonder des surfaces et des films de façon non destructive. Ces capteurs permettent la mesure in situ et en temps réel, possédant une bonne sensibilité, un faible temps de réponse, une détection simultanée de différents analytes et une possibilité de miniaturisation [34]. Parmi les transducteurs optiques utilisés on trouve :

Transducteurs à fibre optique : Le principe de la détection par capteur à fibre optique se base sur des changements de la fréquence ou de l'intensité du rayonnement électromagnétique (par exemple le visible, l'infrarouge) pour détecter et identifier la présence de produits chimiques [35]. On distingue deux types de capteurs : les capteurs extrinsèques et les capteurs intrinsèques. Pour le premier type (extrinsèque), l'élément sensible se trouve au bout de la fibre, tandis que la surface de la fibre constitue elle-même l'élément sensible dans le second type (intrinsèque) [36]. Ces types de capteurs ont rapidement pris une place importante dans le rang des capteurs chimiques (figure 1.3).

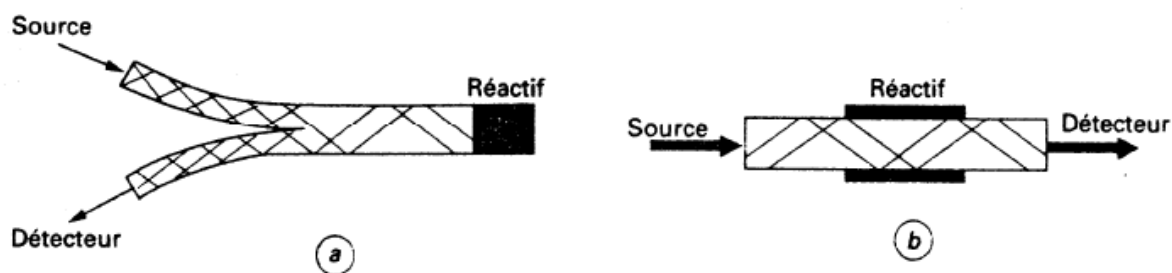


Figure 1.3 Capteurs à fibre optique, (a) : capteur extrinsèque, (b) : capteur intrinsèque

Transducteurs à Résonance à plasmon de surface (SPR) : Ce genre de transducteur utilise le principe physique de la résonance de plasmon de surface dont l'élément sensible est déposé sur une surface métallique recouvrant un support solide en verre. Le signal obtenu est un sensorgramme donnant des informations sur la cinétique des interactions, l'épaisseur et la masse de la couche déposée sur la surface et par conséquent sur le nombre de molécules fixées [37, 38] (figure 1.4).

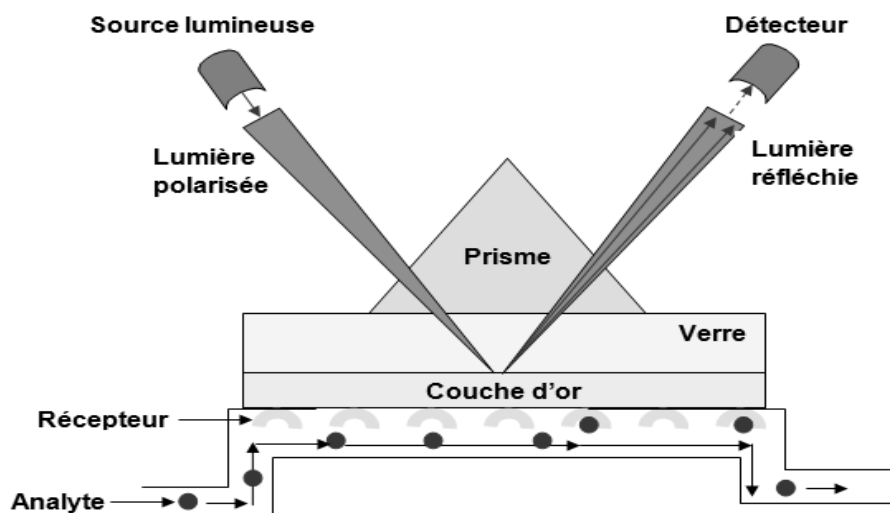


Figure 1.4. Capteurs à résonance plasmonique de surface.

II.2.2.3. Transducteurs mécaniques :

Dans cette classe de capteurs, on trouve les capteurs à ondes acoustiques de surface (SAW) et les capteurs à ondes acoustiques de volume (BAW). Dans ces dispositifs, le matériau destiné à détecter le gaz est déposé sur un cristal piézo-électrique et la variation de la fréquence des oscillations du cristal est liée à la masse adsorbée. Pour avoir une relation entre la masse adsorbée et la substance détectée, il est nécessaire que le matériau utilisé soit très sélectif. Les matériaux organiques sont souvent utilisés en tant que couche sensible.

Transducteurs à ondes de surface SAW [39] : Les dispositifs à ondes de surface utilisent des transducteurs interdigités déposés sur un matériau piézoélectrique (Figure 1.5). L'onde ainsi générée se propage en surface du substrat, son énergie est confinée sur une épaisseur équivalente à environ une longueur d'onde sous la surface. Les dispositifs SAW fonctionnent à des fréquences beaucoup plus élevées que les dispositifs BAW (des centaines de mégahertz). Les variations de fréquence obtenues sont également plus élevées et la sensibilité est beaucoup mieux. Les dispositifs à ondes de surface sont étudiés et appliqués dans différents travaux de recherche comme capteurs à ondes élastiques grâce à la simplicité d'utilisation ainsi que leur bonne stabilité [40-43].

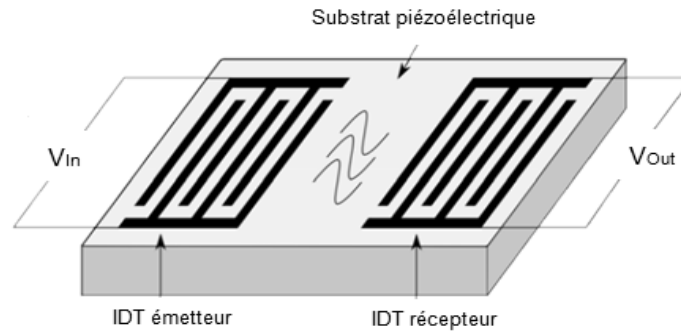


Figure 1.5. Capteur à ondes acoustiques de surface.

Transducteur à onde de volume BAW (microbalance à quartz): Les systèmes les plus classiques qui utilisent la transduction mécanique sont les microbalances à quartz QCM (Quartz Cristal Microbalance) [34]. Le dispositif est constitué d'un solide piézoélectrique dont la résonance est excitée par l'application d'une tension alternative. Cette dernière est transmise par l'intermédiaire des électrodes métalliques en or, déposées en couches minces sur le matériau (figure 1.6). Ces couches peuvent être adaptées avec des sondes des molécules. La fixation des molécules cibles entraîne une variation de la fréquence de résonance en modifiant la masse présente en surface. L'effet de masse consiste en une perturbation des propriétés de l'onde par un ajout de masse en surface du dispositif. L'effet de masse a été quantifié sur la fréquence de résonance selon l'équation suivante:

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2 \Delta m}{A \sqrt{\mu_q \rho_q}} \quad (1.1)$$

- Δf : Changement de fréquence en Hz.
- Δm : Changement de masse par unité de surface en g/cm^2 .
- f_0 : La fréquence fondamentale de résonance du quartz en Hz.
- A : Surface active piézoélectrique.
- ρ_q : La densité du quartz.
- μ_q : Module de cisaillement du quartz.
- $v_q = \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}}$: La vitesse de phase de l'onde de volume transverse du quartz.
- $\Delta m_s = \frac{\Delta m}{A}$: La variation de masse surfacique.

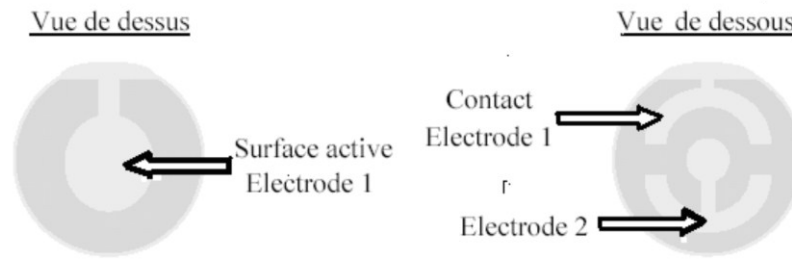


Figure 1.6. Résonateur QCM (Quartz Crystal Microbalance) à ondes de volume (BAW).

II.2.2.4. Transducteurs électriques :

Dans ce genre de transducteurs, on mesure un signal électrique généré entre les bornes de deux électrodes par une réaction d'oxydo-réduction de l'espèce à détecter. Le dispositif le plus simple est constitué par une cellule électrochimique. Elle comprend une membrane semi-perméable jouant un rôle de barrière de diffusion, un électrolyte et deux électrodes entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel. L'électrolyte peut être liquide, gélifié ou solide. L'adsorption du composé à détecter donne lieu à une réaction électrochimique spécifique induisant une force électromotrice liée au transfert de charges entre ce composé et la cellule de mesure. Ces capteurs sont sensibles et possèdent une bonne sélectivité. Les capteurs électrochimiques sont classés en trois catégories selon leur mode de transduction : potentiométrique, conductimétrique ou ampérométrique.

Transducteurs conductimétrique : Dans ce cas, les capteurs sont classés comme des capteurs chimiques, bien qu'ils permettent plutôt de mesurer une grandeur physique ; la conductivité électrique des solutions. Cette dernière est directement liée à la présence des charges électriques mobiles, constituées par l'ensemble des ions dans la solution. La conductance d'un corps est donnée par l'équation :

$$G = g * A/l \quad (1.2)$$

Où

- g (en $S \cdot cm^{-1}$) : La constante caractéristique d'un produit connu. Elle représente la conductance ou conductivité spécifique.
- A/l en (cm) : La constante géométrique de la cellule.

Le capteur est soumis à un signal électrique, généralement alternatif et de fréquence choisie pour minimiser les effets dus aux polarisations des électrodes. La mesure de la conductance d'un électrolyte s'effectue en immergeant dans la solution une cellule de

mesure comprenant deux électrodes dont la surface A et la longueur l sont données. La mesure intègre tous les ions présents dans la solution, d'où la non sélectivité.

Transducteurs potentiométrique: La potentiométrie est une méthode électrochimique basée sur la mesure de la différence de potentiel entre une électrode de mesure constituée de matériaux conducteurs électroniques permettant des échanges d'électrons avec tous les couples rédox contenus dans la solution et une électrode de référence. La détermination des potentiels des électrodes permet de mesurer directement la concentration de l'analyte à doser. Dans ce type de système, un équilibre local est établi à la surface du capteur et conduit à la génération d'un potentiel proportionnel au logarithme de la concentration (activité) de l'échantillon. Parmi les capteurs potentiométriques, on trouve les transistors à effet de champ (ISFET).

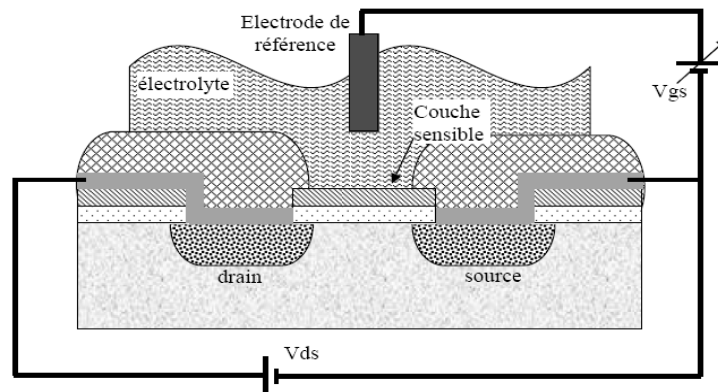


Figure 1.7. Capteur à transistor ISFET.

Transducteurs ampérométriques: Le principe de ces capteurs repose sur la détermination de l'intensité du courant qui traverse une cellule électrochimique à un potentiel imposé. Dans un capteur ampérométrique, on procède à une électrolyse d'une espèce électro active entre une électrode indicatrice et une électrode de référence, en fixant une surtension correspondant au palier limite de diffusion pour cette espèce. En général, ils sont caractérisés par une bonne sensibilité et rapidité. Par contre, les mesures sont sensibles à la température et possèdent une dérive temporelle.

II.2.3. Circuits de conditionnement :

Ils sont à base de circuits électroniques, dont le rôle est d'amplifier et de faire le traitement du signal électrique. Les signaux sont adaptés aux afficheurs commerciaux, aux

systèmes d'acquisition automatisés ou aux cartes électroniques à usage environnemental et industriel.

II.3. Grandeurs d'influence :

Les grandeurs d'influence sont des grandeurs qui, selon leur nature et leur importance, peuvent provoquer des perturbations sur le capteur. C'est donc une cause d'erreurs agissant sur le signal de sortie. Les principales grandeurs d'influence sont :

- La température qui modifie les caractéristiques électriques, et mécaniques des composantes du capteur.
- La pression, l'accélération et les vibrations susceptibles de créer dans certains éléments constitutifs du capteur des déformations et des contraintes qui altèrent la réponse.
- L'humidité à laquelle certaines propriétés électriques comme la constante diélectrique ou la résistivité peuvent être sensibles et qui risque de dégrader l'isolation électrique entre les composants du capteur ou entre le capteur et son environnement.
- Les champs magnétiques variables ou statiques ; les premiers créent des f.é.m. d'induction qui se superposent au signal utile mais les seconds peuvent modifier une propriété électrique.

II.4. Principaux paramètres d'un capteur de gaz :

Les auteurs définissent souvent les performances d'un capteur de gaz par « la règle des 3S » (Sensibilité, Stabilité, Sélectivité), la réversibilité et la reproductibilité, la limite de détection et le temps de réponse/recouvrement. Les caractéristiques présentées ci-dessous sont utilisées pour évaluer les performances des capteurs de gaz.

II.4.1. Sensibilité : La sensibilité est définie comme étant le rapport entre la résistance du capteur R_0 dans l'air pur et la résistance R en présence d'une certaine concentration de gaz dans l'air. Elle dépend généralement de la concentration de gaz ainsi qu'on peut le deviner au vu du principe de fonctionnement du capteur. De plus, la résistance augmente ou diminue selon le milieu du gaz oxydant ou en milieu réducteur. La sensibilité peut être définie de plusieurs façons, dont les plus courantes sont :

- La variation différentielle $R-R_0$
- La variation relative R/R_0
- La variation fractionnelle $(R-R_0)/R_0$
- La variation logarithmique $\ln (R/R_0)$

Quelle que soit la définition utilisée, un capteur est d'autant plus sensible qu'une faible variation de concentration du gaz entraînera une variation importante de la résistance mesurée. Actuellement, les capteurs de gaz sont suffisamment sensibles. Cette sensibilité dépend de la température de fonctionnement et de la structure de l'élément sensible. La sensibilité (ou la réponse relative) est un des points forts des capteurs à base d'oxydes métalliques dont la variation de la résistance peut être mesurée pour des concentrations de l'ordre de la ppm (partie par million).

II.4.2. Stabilité : Ce paramètre est utilisé pour caractériser la dérive du signal du capteur dans le temps. Le vieillissement du capteur limite son utilisation à long terme. Différentes solutions sont proposées pour y remédier, notamment par un traitement préalable de la couche sensible.

II.4.3. Sélectivité : La sélectivité est définie comme étant la capacité d'un capteur à répondre à un certain gaz en présence des gaz interférents. C'est le paramètre le plus important car le capteur est souvent utilisé pour détecter un gaz dans une atmosphère contenant plusieurs gaz. Contrairement à la sensibilité, la sélectivité des capteurs conçus à base d'oxydes métalliques apparaît comme leur point faible. En effet, ceux-ci apparaissent peu sélectifs vis-à-vis d'un gaz à moins de recourir à des traitements de dopage du semiconducteur.

II.4.4. Réversibilité : Elle définit la capacité du capteur à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation gazeuse. Dans ce cas, nous devons, dans toutes nos expériences, vérifier cette réversibilité car dans le cas contraire nous parlons d'empoisonnement du capteur.

II.4.5. Reproductibilité : Ce paramètre est probablement le plus important, tant pour les capteurs physiques que chimiques. C'est l'aptitude d'un capteur à donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines lors de l'application répétée d'un même signal d'entrée.

II.4.6. Limite de détection : C'est la plus petite valeur de la grandeur à mesurer pouvant être détectée, avec une incertitude acceptable, et qui sort significativement du bruit de fond.

II.4.7. Temps de réponse et de recouvrement : Il s'agit de quantifier le temps que met le capteur à réagir avec le gaz à détecter (temps de réponse) et le temps mis pour revenir à l'état initial une fois le gaz disparu (temps de recouvrement) (Figure 1.8)

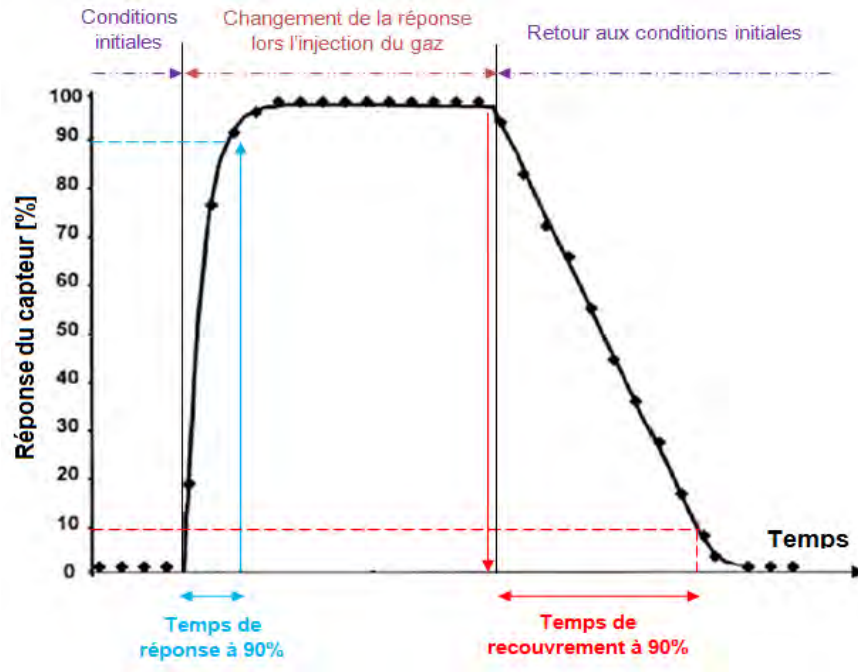


Figure 1.8. Temps de réponse et de recouvrement typique d'un capteur chimique.

Le temps de réponse exprime le temps nécessaire à la stabilisation du capteur lorsque les conditions de mesure varient brutalement d'un état à un autre. Il est pris entre 10% et 90% de la valeur stabilisée. Ce temps est généralement difficile à mesurer car il est souvent le reflet de la méthode de mesure. En effet le temps de réponse dépend du volume de gaz mesuré, de son débit et de la configuration de l'enceinte de mesure. Dans le cas d'un changement du milieu ambiant, le temps de stabilisation du système sera aussi fonction du volume de l'enceinte de mesure et du débit (en cas de mesure en flux dynamique).

II.5. Capteur d'humidité :

L'humidité relative est considérée comme étant un type de gaz. C'est une caractéristique importante de l'environnement qui doit être mesurée et contrôlée dans différents domaines tel que l'industrie gazière, pharmaceutique, agroalimentaire, l'équipement électronique et le domaine médicale. Elle exprime la présence d'un mélange d'air sec et de vapeur d'eau dans l'air ambiant. Pour mesurer la concentration de molécules de l'eau dans l'atmosphère, on distingue les capteurs de l'humidité capacitifs, résistifs, gravimétriques, hygrométriques et optiques.

Capteurs résistifs et capacitifs : Suivant la variation des propriétés électriques des capteurs d'humidité en fonction des molécules d'eau, ils sont classés dans deux catégories : le type résistif et le type capacitif. On peut concevoir un capteur avec deux électrodes recouvertes d'une couche de matériau sensible à l'humidité. Ce type de structure se comporte comme une résistance en parallèle avec une capacité. En règle générale, la capacité augmente quand l'humidité croît tandis que la résistance diminue. En effet, la constante diélectrique de l'eau est très grande devant celle du diélectrique du capteur. Dès qu'une petite quantité d'eau pénètre dans le matériau, la constante diélectrique de la structure s'élève de manière significative. La résistance diminue car la présence de l'eau favorise la conduction des électrons dans le matériau. On choisit un matériau sensible à l'humidité. Ce matériau peut être une céramique, un électrolyte ou un polymère. Cependant, pour un même matériau, la résistance et la capacité ne sont pas toujours toutes les deux fortement dépendantes de l'humidité.

Capteurs hygrométriques : Le principe de transduction repose sur la déformation d'un solide (membrane) après absorption d'humidité qui provoque un effet de gonflement qui se traduit essentiellement par une variation [44]. Le matériau est généralement fiable sur une longue durée [45].

III. Les capteurs à base d'oxyde métallique :

L'idée d'utiliser un oxyde métallique comme élément sensible au gaz vient de M. Brattain et M. Barden en 1952 avec des matériaux tels que le germanium. Suite à ces travaux, de nombreuses recherches ont été menées sur les oxydes métalliques pour que ces résultats soient exploités et appliqués à la détection gazeuse. Dans le domaine de la détection gazeuse, les matériaux à base d'oxydes métalliques semiconducteurs sont les plus utilisés car l'adsorption d'un gaz à la surface de ces oxydes provoque des variations de propriétés électriques. Les capteurs chimiques à base d'oxydes métalliques présentent beaucoup d'avantages. Toutefois, certains points critiques (sélectivité, et stabilité à long terme) restent problématiques et constituent surtout une entrave à leur développement en vue d'une utilisation en atmosphère réelle.

III.1. Principe de fonctionnement :

Le principe de fonctionnement de ce type de capteurs est basé sur la variation de la conductivité électrique de la couche sensible. Les capteurs de gaz (commerciaux) de type résistif sont composés d'une part, d'un système de chauffage pour permettre une

autonomie de fonctionnement à différentes température et d'un matériau sensible dont le principe de détection repose sur la variation de la résistance engendrée par l'adsorption d'espèces gazeuses à sa surface (figure 1.9). Les oxydes métalliques ont de bonnes conductivités électriques directement mesurables et exploitables sans système d'amplification électronique.

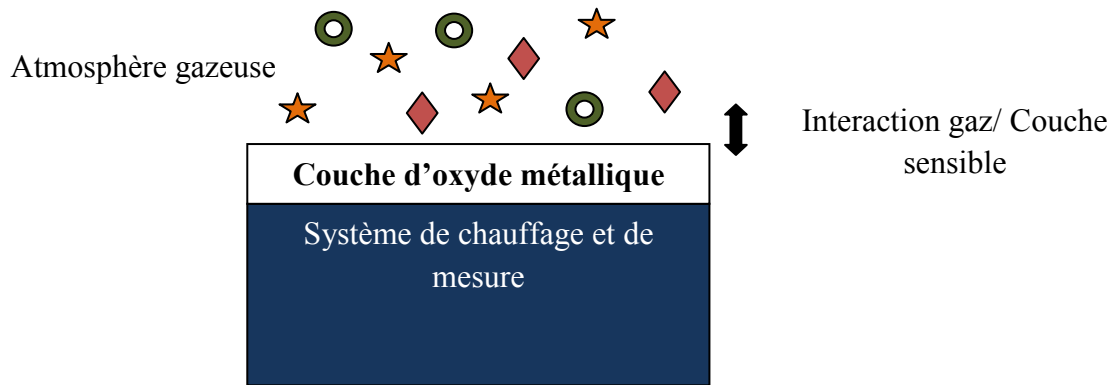


Figure 1.9 Les capteurs de gaz de type résistif.

III.2. Phénomènes surfaciques mis en jeu dans la détection du gaz :

Il est nécessaire de noter que malgré la simplicité du principe de fonctionnement des capteurs de gaz résistifs, le mécanisme de détection du gaz reste assez complexe. Les interactions gaz / surface du semiconducteur sur lesquelles est fondé le mécanisme de détection englobent généralement : les mécanismes d'adsorption des espèces chimiques directement sur la surface du semiconducteur ainsi que les processus d'oxydo/réduction du semiconducteur associés à des transferts de charges avec des états de surface liés à l'oxygène pré-adsorbé. A ces mécanismes physico-chimiques, il faut ajouter ceux de conduction électrique dans une structure semiconductrice.

III. 2. 1. Phénomènes d'adsorption et de désorption :

L'adsorption est la fixation superficielle d'une molécule à la surface d'un solide. (la couche sensible d'oxyde métallique). En présence d'un gaz, la surface va se recouvrir d'espèces adsorbées différentes. Il existe deux processus d'adsorption :

L'adsorption physique ou la physisorption : fait intervenir des forces d'origine électrostatique de type Van der Waals. Elle se produit à des températures assez basses. Lors de la physisorption, la molécule adsorbée et l'adsorbant peuvent être considérés comme deux systèmes indépendants, dans lesquels l'adsorption se produit sans échange de charges.

L'adsorption chimique ou la chimisorption : fait intervenir des interactions plus fortes. On se trouve en présence d'un système unique qui s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électriques entre les espèces adsorbées et l'adsorbant. Elle est souvent irréversible, au moins à la température ambiante.

La désorption est définie comme étant la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules adsorbées se détachent du matériau sensible.

III. 2. 2. Adsorption de l'oxygène :

Dans les capteurs résistifs à base d'oxydes métalliques, la présence d'oxygène constitue une contrainte puisqu'ils sont destinés à fonctionner dans l'air. Ainsi, l'oxygène pré-adsorbé constitue en quelque sorte un offset. Les gaz cibles peuvent réagir, avec les atomes ou molécules d'oxygène chimiosorbés ou directement avec le matériau. Pour l'oxygène, gaz diatomique deux types d'adsorptions sont possibles :

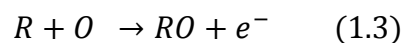
-**Adsorption non dissociative** dans laquelle une molécule O₂ est adsorbée intégralement sur un seul site d'adsorption.

-**Adsorption dissociative** dans laquelle une molécule O₂ est adsorbée sous forme de deux atomes, ce qui nécessite deux sites d'adsorption.

III.2.3. Gaz oxydant et réducteur :

Détection de gaz oxydant : Les gaz oxydants peuvent également réagir à la surface des semiconducteurs soit par simple adsorption à la surface soit par réaction avec l'oxygène pré-adsorbée. Dans le premier cas, leur effet s'ajoute à celui de l'oxygène, dans le second cas, le mécanisme est souvent assez complexe selon la nature des gaz.

Détection de gaz réducteur : Un gaz réducteur peut réagir avec les oxygènes de surface pour former une nouvelle espèce qui sera désorbée à son tour, entraînant ainsi une réinjection des électrons dans le volume du matériau et donc une diminution de la résistivité. Après réduction, la désorption du produit de la réaction conduit à une régénération de la couche sensible suivant l'équation suivante écrite dans le cas de l'adsorption dissociative :



Où R représente le gaz réducteur en présence. Si la température est trop basse, il ne pourra pas y avoir de désorption et donc de régénération du matériau, si elle est trop élevée, la désorption des gaz devient trop importante et la détection sera impossible. Ceci est dû au fait que les réactions de désorption sont généralement thermiquement activées.

III.3. Les paramètres influençant les propriétés conductrices du capteur:

Il existe plusieurs paramètres qui ont une influence sur la détection des gaz. Nous pouvons compter parmi ces paramètres, la morphologie de la couche sensible, la température et l'humidité relative présente dans l'environnement gazeux.

III.3.1. La morphologie de la couche sensible :

Techniques de dépôt : La structure de la couche sensible tient compte de l'épaisseur et de la morphologie de la couche sensible. Elle est définie par la technique employée pour synthétiser la couche sensible.

Influence de la surface active : Ici nous avons l'influence de la porosité du matériau sur la réponse du capteur aux gaz qui entre en jeu. Si nous prenons le cas des couches compactes et denses, le gaz aura du mal pour diffuser dans le matériau par rapport à une couche poreuse.

Influence de la taille des grains : La couche sensible est un matériau polycristallin possédant des défauts tels que les joints de grains qui ont une influence sur les propriétés électriques de l'oxyde métallique. Cette influence est plus ou moins importante selon la taille et la forme des grains. En effet il existe trois contributions principales : le « cœur » du grain, le joint de grain matérialisé par la zone de déplétion ou d'accumulation et l'interface métal semiconducteur localisée aux électrodes [46,47].

III.3.2. La température

Comme la température intervient dans les principaux mécanismes physico-chimiques (adsorption et désorption) qui se déroulent à la surface des oxydes, la plupart des capteurs à base d'oxydes métalliques sont optimum à des températures supérieures à 200°C comme le montre le tableau 1.1. En faisant un bon choix de cette dernière, nous pouvons rendre le capteur sélectif. Il faut dire que non seulement la température constitue un paramètre très important dans le processus de détection des gaz mais elle a aussi un impact sur les propriétés physiques de la couche sensible notamment la conductivité électrique et sur les propriétés dynamiques du capteur telles que le temps de réponse. L'utilisation d'une température trop basse entraîne des temps de réponse longs.

III.3.3. L'humidité relative

L'humidité relative présente dans l'atmosphère ambiante est comprise entre 30% et 90%, sa valeur varie selon les conditions climatiques et les conditions de mesure. Il est donc nécessaire de prendre en compte sa perturbation sur l'adsorption des gaz. Il existe plusieurs études qui ont montré l'influence de la vapeur d'eau sur la valeur de conductance de la couche d'oxyde.

IV. Conclusion :

Dans ce chapitre, dans une première partie, nous avons exposé les notions générales concernant les différents types de capteurs. Nous avons présenté les caractéristiques essentielles d'un capteur et les mécanismes fondamentaux de détection ainsi que les constituants d'un système de capture et les facteurs influençant. Ensuite, les capteurs à base d'oxydes métalliques ont été abordés avec les principes de détection et les effets de surface lors de l'interaction entre le capteur et le gaz.

Références :

- [1] G. Asch, Les capteurs en instrumentation industrielle, Edition: 4, Dunod, 1993.
- [2] Kieu An Ngo, Etude d'un système multi capteur pour la détection sélective des gaz, Thèse de doctorat, Université Aix Marseille III, 2006.
- [3] P.Menini, Du Capteur de Gaz à Oxydes Métalliques vers les Nez Electroniques sans Fil, Habilitation à diriger des recherches, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2011.
- [4] C.Tropis, Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO₂, thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2009.
- [5] C.Tahanout, Etude, Simulation électrothermique d'un Micro Capteur de Gaz à base d'oxyde semi-conducteur, Thèse de doctorat, Université de Boumerdes, 2010.
- [6] M.Laure, Développement d'interfaces adaptées aux analyses biochimiques et biologiques -Application aux capteurs chimiques CHEMFETs, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Toulouse, 2004.
- [7] Benoit Torbiero, Développement de micro capteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2006.
- [8] N.Guermat, Élaboration des couches minces sensibles à la présence de vapeur d'eau par polymérisation plasma, Thèse de doctorat, Université de Constantine1, 2011.
- [9] G.Harsanyi, "Polymer films in sensor applications: a review of present uses and future possibilities", Sensor review, Volume 20, 2000, Issue 2, pp. 98-105.
- [10] A.Boucharouat, Elaboration d'un capteur pour la détection des composés organiques volatils à base d'une microbalance à quartz, Thèse de doctorat, Université de Constantine1, 2013.
- [11] M.Boutamine, étude et caractérisation d'un capteur chimique à base de couches minces, Thèse de doctorat de l'université de Constantine1, 2014.
- [12] L. Lozzi, L. Ottaviano, M. Passacantando, S. Santucci, and C. Cantalini, "The influence of air and vacuum thermal treatments on the NO₂ gas sensitivity of WO₃ thin films prepared by thermal evaporation", Thin Solid Films, 391(2) (2001), pp.224–228.
- [13] J. L. Solis, S. Saukko, L. Kish, C. G. Granqvist, and V. Lantto, "Semiconductor gas sensors based on nanostructured tungsten oxide", Thin Solid Films, 391 (2) (2001), pp. 255-260.
- [14] R. Pohle, M. Fleischer, and H. Meixner. "In situ infrared emission spectroscopic study of the adsorption of H₂O and hydrogen-containing gases on Ga₂O₃ gas sensors", Sensors and Actuators B, 68 (2000) 151-156.
- [15] M. Ogita, N. Saika, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, "Ga₂O₃ thin films for high Temperature gas sensors", Applied Surface Science, 142 (1999) 188-192.

- [16] H. Steffes, C. Imawan, F. Solzbacher, and E. Obermeier, "Fabrication parameters and NO₂ sensitivity of reactively RF-sputtered In₂O₃ thin films", *Sensors and Actuators B*, 68 (2000) 249-154.
- [17] M. Ivanovskaya, P. Bogdanov, G. Faglia, and G. Sberveglieri, "The features of thin film and ceramic sensors at the detection of CO and NO₂", *Sensors and Actuators B*, 68, (2000) pp, 344-350.
- [18] I. Hayakawa, Y. Iwamoto, K. Kikuta, and S. Hirano, "Gas sensing properties of platinum dispersed-TiO₂ thin film derived from precursor", *Sensors and Actuators B*, 62 (2000) pp, 55-60.
- [19] Katarzyna Zakrzewska, Marta Radecka, and Mieczyslaw Rekas. "Effect of Nb, Cr, Sn additions on gas sensing properties of TiO₂ thin films", *Thin Solid Films*, 310 (1997) pp, 161-165.
- [20] Kazuhiro Hara and Noriyuki Nishida. "H₂ sensors using Fe₂O₃-based thin film", *Sensors and Actuators B*, 20 (1994) pp, 181-186.
- [21] Y. F. Dong, W. L. Wang, and K. J. Liao. "Ethanol-sensing characteristics of pure and Ptactivated CdIn₂O₄ films prepared by r.f. reactive sputtering", *Sensors and Actuators B*, 67 (2000) pp, 254-258.
- [22] C. Tragut. "The influence of the surface transfer reaction on the response characteristics of resistive oxygen sensors", *Sensors and Actuators B*, 7 (1992) pp, 742-746.
- [23] Y. Liu, Z. Liu, Y. Yang, H. Yang, G. Shen, R. Yu, "Simple synthesis of MgFe₂O₄ nanoparticles as gas sensing materials", *Sensors and Actuators B*, 107 (2005) pp, 600-604.
- [24] E. Rezlescu, N. Iftimie, P. D. Popa and N. Rezlescu, "Porous nickel ferrite for Semiconducting gas sensor", *Journal of Physics: Conference Series*, 15 (2005) pp, 51-54.
- [25] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Pan, and Z.L. Wang, Stable and highly Sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts, *Applied Physics Letters*, 81 (2002) 1869-1871.
- [26] A. Komalkov, Y. Zhang, G. Chen, and M. Moskovits, Detection of CO and O₂ using SnO₂ Nanowires sensors, *Advanced Materials*, 15 (2003) pp, 997-1000.
- [27] T. Gao and T.H. Wang, "Synthesis and properties of multipod-shaped ZnO nanorods for gas-sensors applications", *Applied Physics A*, 80 (2005) 1451-1454.
- [28] S. Abed, Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse, Mémoire de magister de l'université de Constantine.
- [29] B. Kim, J. Kim, *Material, Chemistry Physics*, 138, (2013) 366.
- [30] B. Wang, X. Zhou, Y. Wua, Z. Chen, C. He, X. Zuo, "Preparation, characterization and NH₃ sensing of 1,8,15, 22-tetra-iso-pentyloxyphthalocyanine copper, nickel and lead spincoating films *Sensors and Actuators*, B 161, (2012) pp, 498-503.

- [31] V.M. Tolosa, K.M.Wassum, N.T. Maidment, H.G.Monbouquette, 'Electrochemically deposited iridium oxide reference electrode integrated with an electroenzymatic glutamate sensor on a multi-electrode arraymicroprobe'' *Biosensors and Bioelectronics* 42,(2013)pp, 256-260.
- [32] N. Comtat, A. Bergel, ''Biocapteur: rêve ou réalité industrielle'', *Biofutur*, 171, (1997), pp, 33- 36.
- [33] F.O.Hassani, Couches minces d'oxydes spinelles et de nano composites spinelle-Cuo à propriétés semi-conductrice destinées à la réalisation de capteurs de gaz, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [34] Hafaid Imen, Etude Physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales, Thèse de Doctorat de l'université de Claude Bernard Lyon, 2009.
- [35] R. S. Marks, A. Novoa, T. Konry, R. Kraiss and S. Cosnier, '' Indium tin oxide-coated optical fiber tips for affinity electropolymerization, '' *Materials Science and Engineering*, C 21, (2002)pp,189-194.
- [36] K. Cherif, S. Hleli, A. Abdelghani, N. J. Renault, V. Matejec, ''Chemical detection in liquid media with a refractometric sensor based on a multimode optical fibre'' *Sensors* 2, (2002), 195-204.
- [37] A. Abdelghani, C. Veillas, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, H. Gagnaire, Stabilization of a surface plasmon resonance (SPR) optical fibre sensor with an ultra-thin organic film: Application to the detection of Chloro-fluoro-carbon (CFC), *Synthetic Metals* 90, (1997), 193.
- [38] A. Abdelghani, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, C. Ronot-Trioli, C. Veillas, H. Gagnaire, Surface plasmon resonance fibre optic sensor for gas detection, *Sensors and Actuators B* 38-39 ,(1997), 407.
- [39] M. Guirardel, Conception, réalisation et caractérisation de biocapteurs micromécaniques résonants en silicium avec actionnement piézoélectrique intégré : détection de l'adsorption de nanoparticules d'or'', Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, (2003).
- [40] R. D. S. Yadava, V. K. Verma, A diffusion limited sorption-desorption noise model for polymer coated SAW chemical sensors, *Sensors and Actuators*, B 195, (2014),pp,590-602.
- [41] J. G. Kim, T. J. Lee, N. -C. Park, Y. -P. Park, K. -S. Park, S. -C. Lim, W.-S. Ohm, SAW-based capacitive sensor with hemispherical electrode for nano-precision gap measurement, *Sensors and Actuators A*, 163, (2010)pp, 54-60.
- [42] H. Singh, V. B. Raj, J. Kumar, U. Mittal, M. Mishra and A. T. Nimal, ''Metal oxide SAW E-nose employing PCA and ANN for the identification of binary mixture of DMMP and methanol, *Sensors and Actuators B*, 200, (2014),pp, 147-156.
- [43] J. Reibel, U. Stahl, T. Wessa, M. Rapp, Gas analysis with SAW sensor systems, *Sensors and Actuators B*, 65, (2000) pp, 173-175.

- [44] I.Bord, Etude d'un capteur capacitif différentiel pour la détection de pluie. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, (2006).
- [45] T. Nguyen et al: Study and performance of humidity sensor based on the mechanical optoelectronic principle for the measurement and control of humidity in storehouses. Sensors and actuators B, 66(2000) pp, 200-202.
- [46] Yongki Min, "Properties and Sensor Performance of Zinc Oxide Thin Films" thèse de doctorat. Université de Yonsei, 2003.
- [47] A.Gaddari ,Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain: Applications à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac." Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté,2013.

Chapitre II

Oxyde de zinc- Propriétés et élaborations-

I. Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter des rappels théoriques sur l'oxyde de zinc "ZnO", matériau de base étudié dans cette thèse, dans sa forme solide avec une présentation de ses principales caractéristiques physico-chimiques, électriques et optiques. Les procédures d'élaboration du ZnO seront également présentées et plus particulièrement la technique sol-gel associé au dip et au spin coating. Les propriétés de détection de gaz, d'humidité et de température des couches minces de ZnO seront également abordées avec des illustrations et discussions des phénomènes de surface.

II. Avantages et propriétés principales de l'oxyde de Zinc :

Le ZnO a attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de ses possibles applications dans divers domaines grâce à son inertie chimique, sa non-toxicité, son faible coût de production, son indice de réfraction élevé est en raison des avantages liés aux propriétés de sa surface [1]. L'oxyde de zinc (ZnO) est un semiconducteur de large gap et transparent. Le ZnO, matériau piézoélectrique, présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple les varistances, optoélectronique et en tant que capteurs, [2,3]. Parmi les principaux avantages de ZnO, on cite:

- Un effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$)
- Une conductivité thermique élevée ($0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ comparés à 0.5 pour la GaAs).
- Une grande énergie de liaison d'excitons des semiconducteurs 60 meV.
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350 nm.
- Module de cisaillement très grand $\sim 45.5 \text{ GPa}$ (ce qui indique la stabilité de cristal), par exemple: 18.35 pour Zn Se, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.

II.1. Structure cristalline du ZnO:

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule "ZnO". Il se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche inodore communément appelée "zinc blanc" ou "blanc de zinc" insoluble dans l'eau [4]. ZnO est présent dans la nature sous forme de zincite minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge. Dans les conditions ambiantes, l'oxyde de zinc se cristallise dans de phase B4 (i.e. structure de type wurtzite) dite phase stable [5], ayant pour paramètres de maille $a = 0,32498 \text{ nm}$ et $c = 0,52066 \text{ nm}$. Il peut être synthétisé selon la phase cubique (Blende ou Sphalérite) connue par son instabilité lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie

cubique sous des pressions élevées. L'application d'une grande pression hydrostatique de l'ordre de 10 à 15 GPa au ZnO de structure Würtzite, le transformera en phase métastable connue par B1 (Rocksalt ou Halite) [6]. La figure 2.1 illustre les trois structures du ZnO.

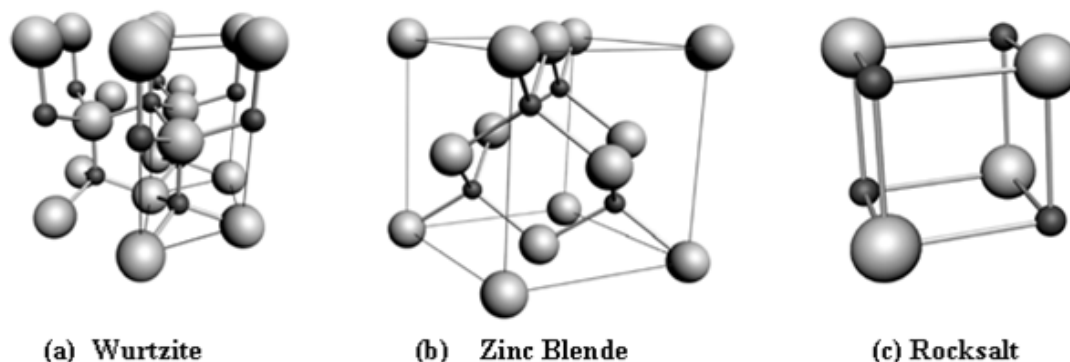


Fig. 2.1 – Représentation des structures de ZnO : (a) hexagonal wurtzite, (b) cubique zinc blende et (c) cubique Rocksalt [7].

II.2. Propriétés électriques de ZnO:

En général le ZnO est un semiconducteur de type n, la grande conductivité des couches d'oxydes pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure) [7]. L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau à gap direct où son énergie de gap selon les auteurs Srikant et all [8] à la température ambiante de ZnO est de 3.3 eV.

II.3. Propriétés Optiques:

Le ZnO présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets. Le ZnO fait partie de la famille des oxydes semiconducteurs transparents dont l'indice de réfraction est égal à 2. Sous forme de couche mince, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. La transparence optique du ZnO dans les régions visibles et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son large gap ($E_g = 3.3$ eV), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet [9].

II.4. Propriétés piézoélectriques :

Le ZnO est apprécié pour ses propriétés piézoélectriques. Cette piézoélectricité du ZnO tire son origine de sa structure cristalline car les barycentres des charges positives (Zinc) et négatives (oxygène) de sa maille élémentaire ne se superposent pas. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition d'un moment dipolaire modulable par l'application d'une contrainte mécanique (i.e. effet piézoélectrique direct). L'effet piézoélectrique inverse apparait lorsqu'un champ électrique extérieur est appliqué au cristal, ce qui produit sa déformation (figure 2.2). Grâce à ses excellentes propriétés piézoélectriques, le ZnO a un grand intérêt pour différentes applications micro-technologiques [10].

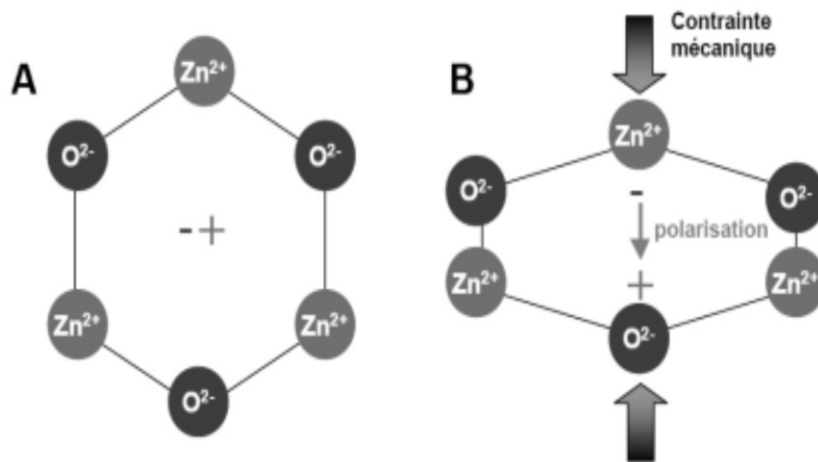


Fig. 2.2 – Illustration bidimensionnelle schématique d'une maille piézoélectrique de ZnO.

(A) : au repos, (B) : sous contraintes

II.5. Photoconductivité:

L'oxyde de zinc (ZnO) est connu pour montrer une photoconductivité persistante. On peut observer le changement de la conductivité sous l'illumination UV; le retour à l'équilibre peut prendre des jours après que l'illumination a été enlevée [11,12]. La photo réponse observée du ZnO se compose généralement de deux éléments. Le premier est une réponse photoconductrice assez typique, rapide, et reproductible, tandis que la seconde est une réponse beaucoup plus lente qui dépend fortement du gaz ambiant et de la pression pendant la mesure de photo réponse, sur des conditions de traitement, et sur l'histoire du film.

II.6. Propriétés chimiques :

Du point de vue chimique, l'oxyde de Zinc est une substance amphotère. Il se trouve sous la forme d'ions zincates quand il réagit avec les bases fortes ou de sel de zinc en cas de réaction avec les acides. Il possède une propriété très intéressante pour les applications technologiques, tel que l'absorption de surface ; en effet la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface, d'où son application en tant que capteur chimique ou d'humidité [13].

III. Techniques d'élaboration de l'oxyde de zinc :

Les progrès rapides dans les dispositifs électroniques à semi-conducteurs et de leur caractéristiques améliorées n'ont pu être possibles que grâce au développement de procédés de dépôt de couches minces. Les techniques de dépôt des films minces sont toujours en évolution rapides, ce qui a conduit à l'obtention de dispositifs électroniques plus complexes et avancés à l'avenir et a permis de maîtriser certaines de leurs caractéristiques de base comme la diminution en taille des particules, morphologie, la surface spécifique auxquelles s'ajoutent d'autres propriétés électronique et optique. Afin de répondre à la demande du milieu de la recherche scientifique et du développement industriel, des nanostructures de ZnO de différentes formes ont été synthétisées on utilisant différent techniques d'élaboration. Le nombre de ces techniques a augmenté de façon spectaculaire au cours des quatre dernières décennies. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour préparer des films minces tels que le dépôt par laser pulsé [14] par la pulvérisation magnétron [15], le dépôt chimique en phase vapeur [16], la pyrolyse par pulvérisation chimique [17], le procédé sol-gel [18,19] etc. ... Les procédés d'élaboration sont classés en procédés physiques et chimiques. Les méthodes physiques permettent de faire des dépôts de bonne qualité mais elles nécessitent un investissement financier important pour la mise en place et pour l'entretien. Cependant d'autres méthodes d'élaboration chimiques moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre se sont développées. Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition) et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition) [20,21]. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure 2.3 [22].

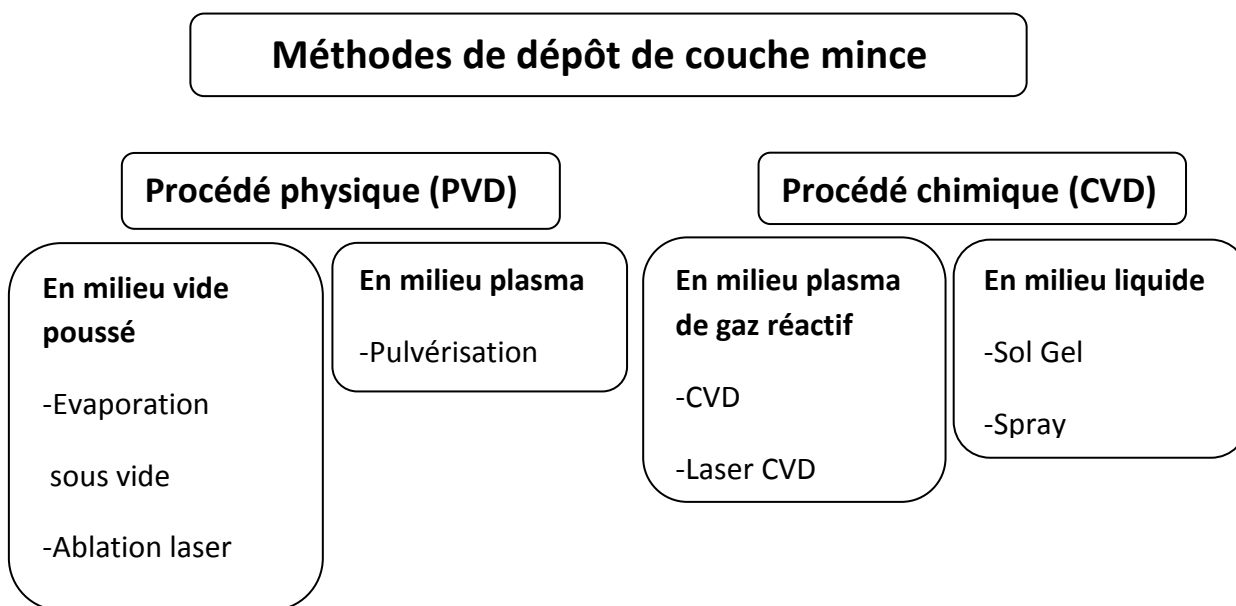


Fig2.3 Classification des méthodes pour fabriquer des couches minces

III.1 Dépôts physiques en phase vapeur :

Les méthodes par PVD regroupent l'évaporation, la pulvérisation sous vide et l'ablation laser. Dans la réalisation d'une couche mince on distingue : la création des espèces à déposer (sous forme d'atomes, de molécules, etc...), le transport de ces espèces de la source vers le substrat et la croissance de la couche. Pour ces méthodes, il y a peu de pollution et les films obtenus sont denses.

III.1.1 La pulvérisation cathodique.

Différents matériaux (diélectriques, céramiques et métaux) ont été déposés par les techniques de pulvérisation. Le principe de la pulvérisation consiste à bombarder la surface du matériau à déposer par les ions du gaz de l'argon dans une enceinte à vide, en utilisant des décharges radio fréquence (RF). Lors du choc avec la surface, l'éjection d'atomes ou de groupement d'atomes d'une cible aura lieu et ces derniers viennent de déposer sur le substrat. Une décharge électrique se produit dans l'enceinte après application d'une tension entre une cathode où est installée la cible du matériau à déposer et une anode qui est généralement reliée à la masse et porte le substrat à recouvrir (Figure 2.4).

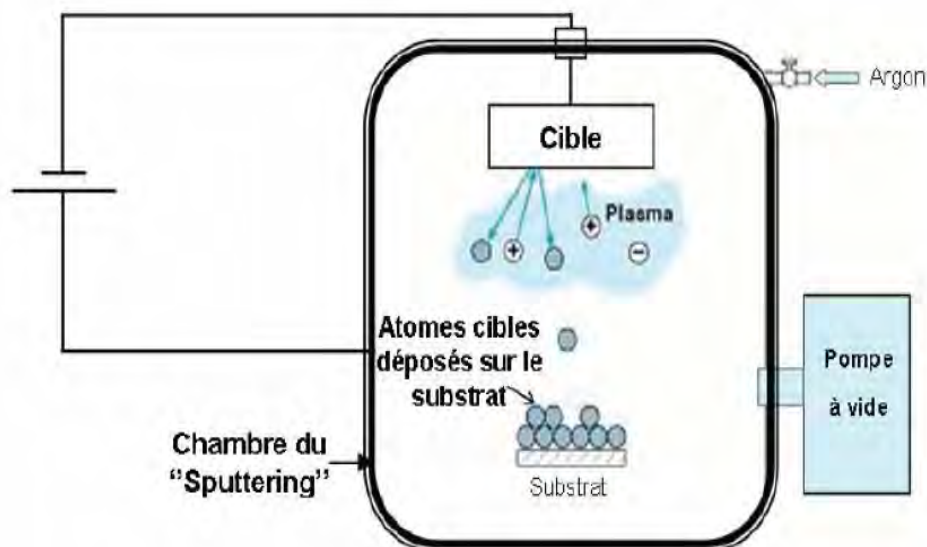


Figure 2.4 Illustration du principe de la pulvérisation cathodique

III.1.2 L'évaporation sous vide.

L'obtention des vapeurs du matériau s'effectue en chauffant celui-ci par : effet Joule, canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique et sous un vide de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa [23]. Il est également nécessaire de soumettre le substrat à un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation pour avoir un dépôt uniforme. Les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer et leur réaction avec ceux qui sont en contact. L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée dans l'élaboration des matériaux très purs [23,24]. Notons que des couches minces de ZnO dopées ou non dopées, ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [25,26].

III.1.3. Le dépôt par ablation laser pulsé (PLD)

La cible et le substrat sur lequel le film mince va être déposé sont placés dans une enceinte sous vide. Avant le dépôt, le substrat est chauffé à haute température ($300 < T < 750^{\circ}\text{C}$). Le faisceau laser de haute énergie est focalisé sur une cible en rotation du matériau massif (voir figure 2.5). Le processus de dépôt du laser pulsé implique l'interaction photonique de la radiation de haute énergie avec la cible solide, et aussi la formation du plasma avec des espèces de haute énergie et le transfert du matériau arraché de la cible au travers du plasma (la plume) vers la surface du substrat. Le processus de dépôt par ablation laser pulsé se fait en une succession d'étapes:

1. Interaction de la radiation avec la cible
2. Dynamique des matériaux ayant subi l'ablation
3. Dépôt des matériaux arrachés de la cible sur le substrat
4. Nucléation et croissance du film mince sur la surface du substrat.

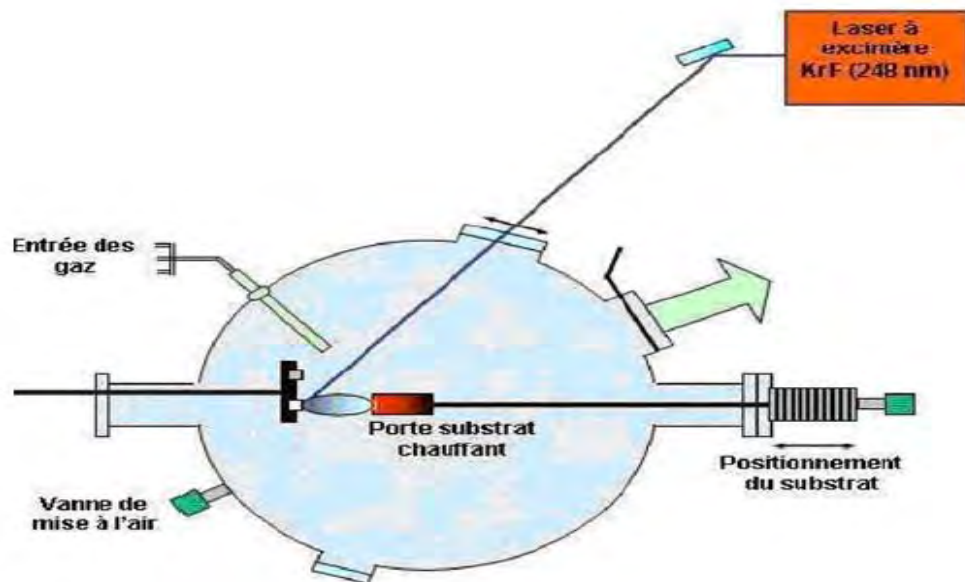


Fig2.5 Schéma en coupe du bâti d'ablation laser pulsé.

III.2 Dépôts chimique Sol gel

Le procédé de dépôt sol-gel (solution – gélification) est utilisé dans plusieurs domaines technologiques comme les biomatériaux et l'optoélectronique. Le premier brevet sol-gel a été déposé pour la réalisation de rétroviseurs d'automobiles en 1939 par Schott Glaswerke en Allemagne [27]. Les voies sol-gel sont des méthodes d'élaboration et de mise en forme dites de chimie douce. Un des avantages de cette méthode réside dans les faibles coûts des installations nécessaires dans le cas d'un procédé chimique en phase liquide comparativement aux procédés physiques [28]. Le procédé sol-gel permet d'élaborer une large gamme d'oxydes sous différentes formes (poudres, monolithes, et films minces [29]. Ce procédé est bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes stœchiométriques et purs [29, 30]. Le principe du sol-gel consiste à la transformation d'une solution à base de précurseurs et solvants en phase liquide en un solide à travers des réactions chimiques (polymérisation) à des températures proches de l'ambiante. Pour densifier le gel conduisant à un matériau solide, un prétraitement thermique de séchage à une certaine température suivi d'un recuit thermique à une température appropriée sont

nécessaires. Avec le sol gel, on peut revêtir des objets de géométries complexes ce qui présente un avantage incontestable vis-à-vis de l'homogénéité dès l'échelle atomique [28]. Plusieurs facteurs influencent ce processus: le taux d'humidité et la température de la salle de préparation, le pH de la solution, la nature du catalyseur, la concentration de la solution de dépôt ... etc. Le ZnO a été élaboré par le technique sol gel d'une manière massive. Des couches minces de ZnO de plusieurs centaines d'Angströms ont été obtenues par le dépôt de la solution sur des supports (verre, silicium...etc.). Le processus sol-gel se fait en quatre étapes :

1. Etape physico-chimique, c'est en fait l'étape de préparation de la solution.
2. Etape de dépôt des couches minces : c'est à cette étape que se forme la couche mince de gel.
3. Etape de séchage, où la température joue un rôle fondamental.
4. Etape de densification ou traitements thermiques, où le matériau cristallin se forme et acquiert ses propriétés finales.

III.2.1 Principes physico-chimiques

Au départ, la solution est constituée principalement par un précurseur, un solvant (généralement un alcool), et parfois un stabilisateur. Le choix des produits et la dose de chaque composé sont très précis, car les propriétés du gel en dépendent. Le précurseur est choisi selon la nature du matériau souhaité. Le choix du solvant dépend également des propriétés du précurseur et autres considérations. On définit le sol comme étant constitué de particules (métaux) solides en suspension dans un solvant. Les particules sont donc dispersées par le solvant. Les particules ne vont pas rester à l'état libre et elles vont former un ensemble volumique plus important. La stabilité du sol sera conditionnée par un certain nombre d'interactions : électrostatiques, chimiques et physiques [28].

III.2.1.1 Les précurseurs

Ils sont de deux types : les alcoxyde métalliques et les sels inorganiques. Les alcoxyde métalliques sont la classe de précurseurs la plus utilisée, car leur réactivité peut être sur un large intervalle par le choix de leur coordinat (groupe organique attaché à l'atome métallique) [29]. Ils ont une formule générale de type $M(OR)_n$ où M désigne le métal, n le nombre de coordinations et R un radical organique de type alkyl C_nH_{2n+1} . Les alcoxyde métalliques doivent être d'une grande pureté. Ils doivent également présenter une

solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Pour la préparation d'oxydes les principales caractéristiques des alcoxyde sont :

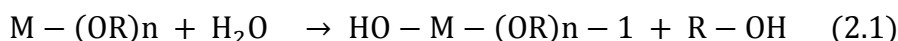
- Pureté élevée et stabilité thermodynamique.
- Hydrolyses aisées.
- Grande variété de solvants, grand domaine de dilution et solubilité élevée.
- Groupement OR labile: modulation de la sphère de coordination.

III.2.1.2 Mécanismes réactionnels

La voie alcoxyde met en œuvre un mécanisme d'hydrocondensation des précurseurs. On comprend le rôle de chaque constituant des solutions élaborées, l'exposé des différentes étapes de formation de l'oxyde par le procédé sol-gel repose sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation [31,27].

L'hydrolyse :

L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand –OH à un ligand–OR. Il s'agit d'une attaque nucléophile d'une molécule d'eau sur l'atome métallique. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. L'hydrolyse des groupements –OR doit débiter le processus réactionnel pour que les alcoxyde puissent se condenser à température ambiante. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles –OH :



L'hydroxyalcoxyde formé est instable et l'étape de condensation pourra avoir lieu.

La condensation :

La seconde étape est la condensation. Deux étapes de réactions peuvent succéder à l'hydrolyse pendant lesquelles des liaisons se forment et le réseau commence à croître : Réaction de d'alcoolisation et réaction de déshydrations [29]. Le gel est constitué d'un réseau plus ou moins dense de liaisons M-O-M et contient les solvants à l'intérieur d'un système de pores ouverts ou fermés. Les réactions d'hydrolyse et de condensation tendent à se produire simultanément et de nombreux facteurs (pH, température, nature du solvant, type de l'alcoxyde précurseur, rapport [eau / M-(OR) n], ...) influencent les cinétiques d'hydrolyse et de condensation. Lorsque le réseau dans les trois dimensions commence à se former, la viscosité augmente brutalement et nous atteignons la transition sol gel. Les

systèmes sont considérablement plus complexes que les équations que nous venons de citer plusieurs ouvrages ont détaillé ce processus.

III.2.1.3 Rôle des solvants :

Le solvant doit être capable de dissoudre les additifs organiques utilisés et il ne doit pas réagir avec la poudre. Pour les suspensions aqueuses, une stabilisation électrostatique des particules est possible grâce à l'importante constante diélectrique de l'eau ($\epsilon=78,5$) qui est la plus supérieure. L'utilisation des mélanges de solvants peut rendre la constante diélectrique plus adaptée ce qui permet aussi de mieux ajuster la vitesse du séchage des dépôts qui pourra être très rapide dans le cas d'alcools.

III.2.1.4 La transition sol gel

La structure tridimensionnelle renfermant du solvant est définie comme étant le gel. Macroscopiquement, le gel semble monophasé. Les agrégats forment un emprisonnement du solvant dans un réseau en trois dimensions, le liquide déposé sur le substrat subit une évolution rapide et spontanée [28]. Les précurseurs sont rapidement concentrés à la surface du support par le drainage et l'évaporation des solvants. Ils se rapprochent les uns des autres à cause de l'évaporation du solvant, augmentant ainsi les cinétiques de polymérisation. Les espèces évoluent jusqu'à constituer un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques comprenant des pores de dimensions différentes remplis du liquide: solvant, eau,...etc., c'est la transition sol- gel. Le contrôle de la porosité des dépôts peut être contrôlé par ajustement des cinétiques d'évaporation (volatilité du solvant, température de séchage) durant l'évaporation et la gélification [29].

III.2.2. Les paramètre influençant sur le sol gel :

III.2.2.1. L'alcoxyde et sa concentration :

Ce choix est en fonction du type de l'échantillon que l'on veut élaborer. La concentration dans le sol est importante lors de la condensation ; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres [27].

III.2.2.2.Le choix du solvant:

Les alcoxydes ne sont pas directement solubles dans l'eau, il est donc nécessaire d'élaborer un solvant commun à base d'un mélange eau et catalyseur. Il est préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les composants susceptibles de modifier les cinétiques des réactions. [29,2]

III.2.2.3.La température:

La température entre en jeu en trois phases durant le procédé du sol-gel : pendant l'agitation des précurseurs, le séchage et le post recuit:

- Agitation : La température pendant l'agitation est le premier paramètre qui intervient dans la réaction chimique, elle influence les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis durant le vieillissement ou le stockage. L'élévation de la température rend les réactions plus rapides.
- Séchage : L'étape suivante est un traitement thermique à basse température (20 à 200°C). Le séchage est l'un des points critiques de l'élaboration. Il a pour but de faire évaporer les solvants piégés dans le gel (alcool, eau). La contraction engendrée par le séchage produit une pression capillaire qui se développe dans les pores fermés. Les solvants vont casser ce réseau pour pouvoir s'échapper lors de la densification ce qui fait apparaître des fissures qui fragilisent la structure du gel.
- Recuit : Le recuit des couches minces est une étape primordiale dans la formation du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. L'étape de recuit a pour but de faire diminuer la taille des pores dans le solide et éliminer les dernières traces organiques présentes dans la solution de départ et de densifier le matériau. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 et 1200 °C selon le substrat de dépôt. Le recuit est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé accompagné d'une réduction du volume et épaisseur.

III.2.2.4.Choix des substrats :

Le choix des substrats dépend des propriétés physico-chimiques du couple « substrat/sol » à condition que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne. Il faut aussi que la composition chimique du substrat n'entraîne pas la contamination des films minces déposés [29]. Différents substrats ont été utilisés:

- Les lames de verre : vu leur faible coût, ces substrats sont couramment utilisés pour les essais préliminaires. Cependant leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 500°C.
- Les lames de pyrex : étant un verre transparent, sa température de ramollissement se situe vers 650°C. Son indice optique est plus faible que celui des lames de verre.

- Silice pure : utilisées pour des recuits supérieurs à 650°C puisque leurs températures de fusion est de 1200°C. L'indice optique de ce type de substrat est légèrement plus faible que le pyrex, il est de 1,457.
- Le silicium monocristallin (100) : Substrat opaque dans le domaine visible, il permet d'effectuer des recuits à des températures élevées. Ce substrat présente un excellent état de surface que la silice pure. Parfois la caractérisation optique de la couche mince déposée est compliquée.

IV. Principe de détection de différents gaz par ZnO :

Le principe de détection des gaz est basé sur des mécanismes physico-chimiques au niveau de la couche d'oxyde métallique lorsqu'elle est en présence de gaz. Chaque oxyde métallique dispose d'une température à laquelle il peut détecter de façon optimale. C'est à cette température que les mécanismes sont activés au niveau du matériau. Ils sont de deux types à savoir les mécanismes de surface qui apparaissent jusque à 600°C et les mécanismes de volume au-delà de 600°C qui s'accompagne d'une diffusion de gaz dans le matériau. Dans le cas de ZnO, le principe de détection est basé sur des mécanismes de surface tandis que celui du CeO₂ est régi par des mécanismes de volume. Le processus de détection de gaz avec un semiconducteur d'oxyde métallique comprend deux fonctions principales:

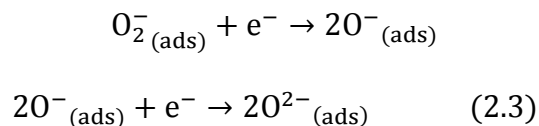
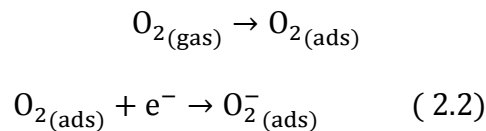
- L'une est la reconnaissance d'un gaz cible à travers une réaction gaz-solide, ce qui induit une variation électronique de la surface d'oxyde, communément appelée une fonction de récepteur.
- L'autre est la transduction du phénomène de surface en un changement de résistance électrique du matériau.

Dans ce qui suit, la discussion se concentre sur le mécanisme de détection d'oxyde de zinc. Ce mécanisme peut également être appliqué à un grand nombre de matériaux de type "métal-oxyde" de même nature que ZnO. Pour les mécanismes de surface, la détection consiste en une adsorption de gaz (physisorption et chimisorption) c'est-à-dire une fixation des molécules de gaz sur la surface du solide. Un autre phénomène important dans le principe de détection de la couche sensible est la désorption. Elle est la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules adsorbées se détachent de la surface de la couche. Ce phénomène se déroulera mieux à haute température. Pour la physisorption, dès que la température augmente, une rapide désorption à lieu et la

physisorption disparaît. Quant à la chimisorption, elle disparaît lorsque la température est suffisamment élevée pour activer la désorption des molécules adsorbées. La température de fonctionnement optimum de l'oxyde métallique correspondant au maximum d'adsorption. Il est donc clair que la température de fonctionnement du capteur devra être choisie en conséquence. Ce maximum local correspond à un maximum de réponse à un gaz à la température donnée. Dans les dernières années, de nombreuses études ont été menées à la détection des gaz dangereux comme le CO. La mauvaise sélectivité de gaz spécifique est un problème commun pour les capteurs d'oxydes de métalliques. Les capteurs à base de l'oxyde métallique ZnO montrent des réponses pour les trois gaz (eau, CO, éthanol). Les détecteurs de CO peuvent montrer de fausses réponses dues à une humidité élevée et/ou de présence de la vapeur de l'éthanol. Plusieurs gaz dans l'atmosphère peuvent conduire à des changements dans la résistance des matériaux d'oxyde métallique ZnO.

IV.1. La réponse de la surface du ZnO à l'O₂:

Considérons une surface de ZnO exposée aux conditions atmosphériques normales. L'oxygène est l'un des composants les plus actifs dans l'air et la quantité est d'environ 20,9% en volume. Les postes vacants d'oxygène sur la surface du ZnO sont électriquement et chimiquement actifs. Naturellement, l'oxygène est toujours adsorbé à la surface d'oxyde métallique lorsque la surface est exposée à l'air. Les molécules d'oxygène peuvent se lier à des sites vacants sur la surface d'oxyde métallique et de piéger des électrons de la surface de l'oxyde métallique et ils restent fermement liés. Les électrons piégés ne seront plus disponibles pour contribuer à la conductivité dans le solide, ce qui augmente la résistance de la surface d'oxyde. Ces procédés peuvent être représentés par les réactions suivantes : [33,34]



Dans ces réactions de surface, (gaz) et (ads) présentent le gaz libre et des espèces adsorbées à la surface respectivement, e⁻ signifient électrons apportés par ZnO. O_{2(ads)},

$O^-_{(ads)}$ et $O^{2-}_{(ads)}$ représentent les différentes espèces d'oxygène physisorbées et chimisorbées sur la surface. Les réactions (2.2) et (2.3) sont connues pour être déclenchées à des températures croissantes : $O^-_{(ads)}$ est la principale espèce d'oxygène en dessous de $150\text{ }^\circ\text{C}$ et $O^{2-}_{(ads)}$ devient dominante lorsque la température est supérieure à $450\text{ }^\circ\text{C}$; tandis que lorsque la température est entre $150\text{ }^\circ\text{C}$ et $450\text{ }^\circ\text{C}$, $O^-_{(ads)}$ joue le grand rôle [33, 35]. Les capteurs à oxydes métalliques sont couramment utilisés à des températures élevées (supérieur à 250°C) afin d'effectuer une réaction chimique plus améliorée entre le capteur et les gaz d'analyte. Lorsque le capteur est exposé à l'air à des températures élevées, la surface est recouverte par des anions d'oxygène et une couche de charge d'espace est formée sur la surface de l'oxyde de métal, comme le montre la figure 2.6. La zone de charges d'espace est une région qui est déficiente en électrons qui sont piégés par l'oxygène adsorbé. L'épaisseur de la zone de charge d'espace est de 30 nm pour ZnO non dopé [36]. Lorsque les capteurs de gaz à semiconducteurs type n sont exposés à l'air, la résistance des capteurs augmente.

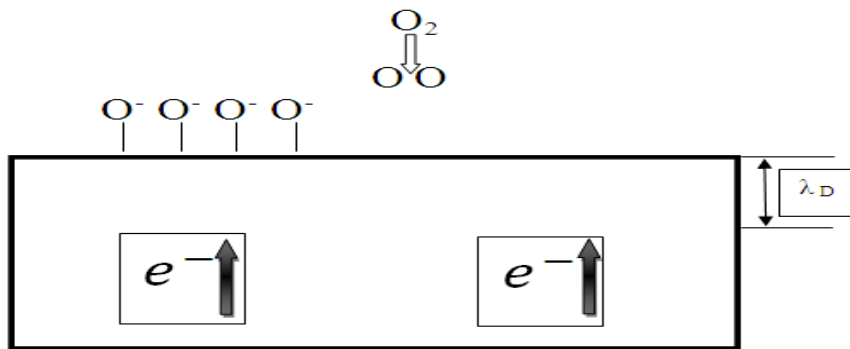


Fig 2.6. Chimisorption de l' O_2 sur la surface du capteur à base de ZnO

IV.2. La réponse de la surface du ZnO à la vapeur d'eau:

Le monitoring de la teneur en eau dans l'air ambiant, en termes d'humidité est un facteur important pour le bien-être des humains et des animaux. Il est également un facteur important pour le fonctionnement de certains équipements tels que les composants électrostatiques sensibles. Les capteurs d'humidité ont des applications importantes dans l'industrie, l'environnement et autres applications [37]. La vapeur d'eau peut être adsorbée sur des surfaces du ZnO dans les deux formes : moléculaires et hydroxyle, et ainsi rivalise avec l' O_2 pour occuper les sites de lacunes d'oxygènes sur la surface d'oxyde, comme le montre la figure 2.7.

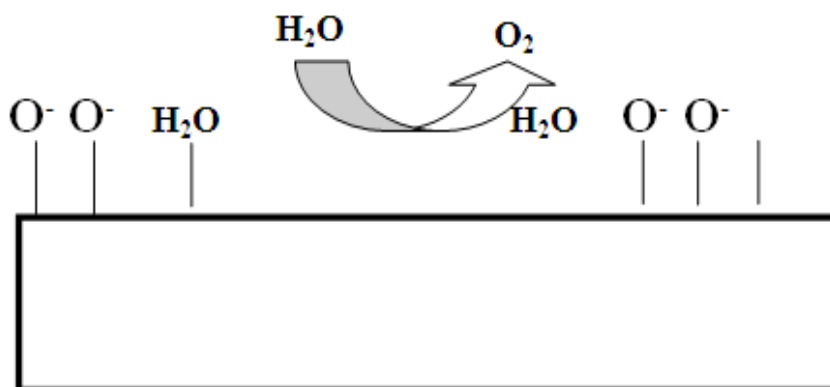
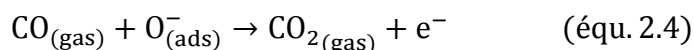


Fig. 2.7. Mécanisme de capture de la vapeur de l'eau sur la surface du ZnO.

Cette compétition pour les sites d'oxygène va également conduire à des changements de la conductivité du capteur [37]. Lorsque les capteurs à base de ZnO fonctionnent dans des conditions humides, les molécules de H₂O occupent certains des postes vacants de l'oxygène conduisant à une chimisorption minimale par l'O₂ sur la surface de l'oxyde et par conséquent, moins d'électrons sont piégés par des anions d'oxygène. Cela conduit à une augmentation de la conductivité du ZnO résultant d'une diminution des barrières d'énergie entre les grains de ZnO [38].

IV.3. La réponse de la surface du ZnO au monoxyde de Carbone :

Le monoxyde de carbone est produit principalement par la combustion incomplète dans l'émission de gaz d'échappement des automobiles ou dans le domestique. Il est hautement toxique et extrêmement dangereux car il est incolore et inodore. La sensibilité du ZnO à des gaz réducteurs tels que CO est attribuée à l'oxygène chimisorbé sur la surface du capteur. Quand un capteur de ZnO est placé dans une atmosphère de gaz de monoxyde de carbone, des molécules CO réagissent avec les espèces d'oxygène pré-adsorbé selon la réaction suivante [39].



En conséquence, la concentration en oxygène en surface est réduite, et les électrons qui ont été piégés par l'O₂ sont libérés de nouveau dans le ZnO solide, conduisant à une augmentation de la conductivité du capteur, comme le montre la figure 2.8. Le mécanisme de la réponse du capteur en oxyde métallique de l'oxyde de carbone est également applicable à d'autres gaz réducteur tel que l'hydrogène. Les capteurs de ZnO peuvent également être utilisés pour détecter les gaz oxydants, tels que l'ozone, qui piège les

électrons à la surface pour produire des anions d'oxygène, conduisant à une diminution de la conductivité du matériau. Il est plus facile de mesurer avec précision les changements de conductivité que pour détecter la diminution de la concentration des gaz.

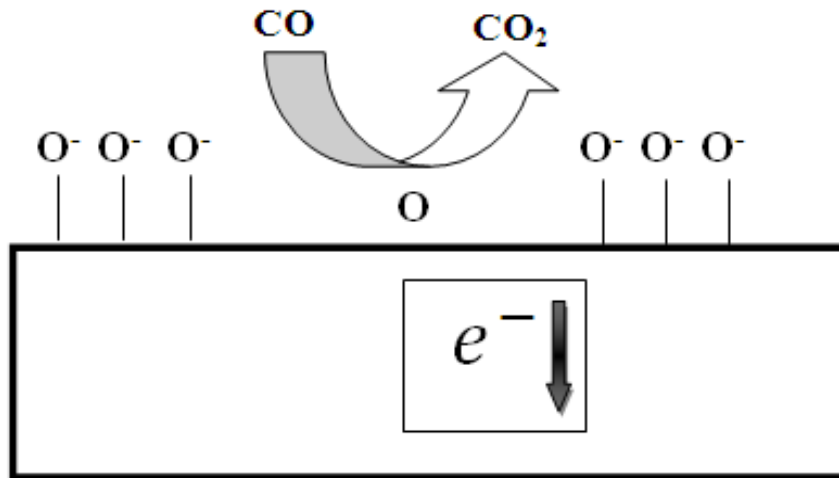
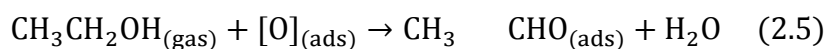


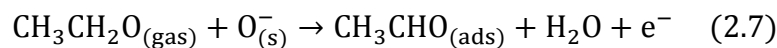
Fig 2.8. Mécanisme de capture de monoxyde de composées de carbone sur la surface du ZnO.

IV.4. La réponse de la surface du ZnO au Composent Organique Volatile (VOC):

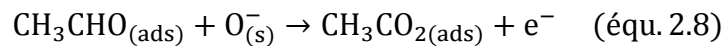
La détection précise de la vapeur d'alcool a une grande importance commerciale. L'application la plus commune des détecteurs d'alcool est d'alcootest, qui est corrélée à la concentration d'alcool dans le sang. Les capteurs de gaz basés sur ZnO sont révélés être très utiles pour la détection de la vapeur d'éthanol [40]. Le mécanisme de détection de l'éthanol (C₂H₆O) par les capteurs de gaz à base de ZnO peut être expliqué par deux différentes voies d'oxydation : la première implique l'oxydation de l'éthanol par déshydrogénation pour former un intermédiaire CH₃CHO, et la deuxième implique la déshydratation de l'éthanol pour C₂H₄. La sélectivité de ces deux réactions est déterminée par les propriétés acido-basiques de la surface du ZnO. Le procédé de déshydrogénation est plus probable sur des surfaces basiques, alors que la déshydratation est favorisée pour des surfaces acides. En outre, les procédés de déshydrogénation ont lieu à des températures plus élevées que les procédés de déshydratation. Les réactions concernées sont les suivantes: [41,42]



Rao et al [41] ont étudié le mécanisme de l'oxydation de l'éthanol sur la surface du ZnO à environ 300°C. L'éthanol se déshydrogène pour former l'acétaldéhyde intermédiaire (CH_3CHO) et produit un atome d'hydrogène adsorbé. Les atomes d'hydrogène adsorbés sont oxydés sur la surface de ZnO. Les protons générés s'associent avec les ions d'oxygène adsorbés sur la surface formant un OH (ads). Deux groupes OH adsorbés se condensent et éliminent une molécule d' H_2O , ce qui laisse un anion d'oxygène adsorbé. Pendant le processus de déshydrogénation ci-dessus, un électron net est libéré dans la bande de conduction de ZnO, réduisant ainsi sa résistance (voir(2.7)).



L'acétaldéhyde adsorbé (CH_3CHO) intermédiaire peut également subir une oxydation supplémentaire comme suit : [41]



Le CH_3CO_2 intermédiaire acétate (ads) peut alors se décomposer en CO_2 et en vapeur d'eau. Cependant, comme les anions d'oxygène sur la surface sont impliqués dans la réaction initiale, les électrons piégés sont libérés, suivis par une diminution de la résistance du capteur. La figure 2.9 donne une vue d'ensemble de la réponse du capteur de ZnO à la vapeur d'éthanol.

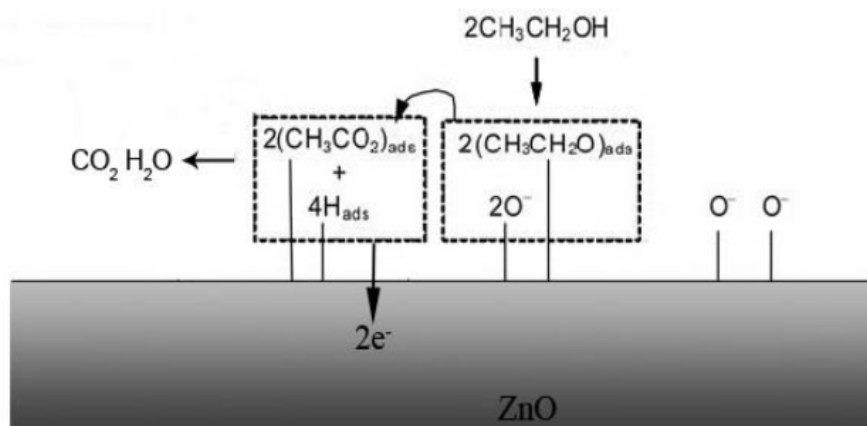


Fig 2.9 Schéma descriptif du mécanisme de capteur de l'éthanol sur la surface du ZnO

V. Conclusion :

Dans ce chapitre les propriétés électriques, optiques et physico-chimiques de l'oxyde de zinc ont été présentées. La procédure d'élaboration du ZnO par voie sol-gel a été exposée en rappelant les principaux paramètres influençant sur cette méthode chimique.

Les propriétés de détection de différents gaz par ZnO ont été également abordées avec des illustrations et discussions des phénomènes de surface.

Références:

- [1] S.Ghanem, A.Telia, C.Boukaous and M.S. Aida, "Humidity sensor characteristics based on ZnO nanostructure grown by sol-gel method", *International Journal Of Nanotechnology*,12 (8/9), (2015) pp.659-667
- [2] C.Boukaous, "Étude et caractérisation des nanomatériaux à base d'oxyde métallique ZnO pour l'analyse d'humidité", Thèse de doctorat, Université Constantine 1, (2014).
- [3] J.Grabowska, "Growth and Characterization of ZnO and Related Nanostructures", Thèse de Doctorat (PhD), Université de Dublin, (2007).
- [4] R.Singh, "Preparation of modified ZnO nanoparticles by sol-gel process and their characterization", Thèse de master, Panwar Thapar university, Patiala (Punjab), (2009).
- [5] L.Arab, "Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes", Thèse de doctorat en science, Université Mentouri Constantine, (2012).
- [6] T.Brouiri, "Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO", Thèse de doctorat, Université Paris-Est, (2011).
- [7] A.Mosbah, "Elaboration et caractérisation de couche mince de ZnO", Thèse de doctorat en science, Université Mentouri Constantine, (2009).
- [8] F.T.Ghomrani, "Elaboration et caractérisation de couche mince de ZnO : Al et ZnO : Al et TiO₂", Thèse de doctorat, université Mohamed bouggara Boumerdes, (2012).
- [9] H.Benelmadjat, "Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés", Thèse de doctorat en science, Université Mentouri Constantine, (2011).
- [11] Y. Chen, C.L. Zhu, and G. Xiao., "Reduced-Temperature ethanol sensing characteristics of flower-like ZnO nanorods synthesized by sonochemical method", *Nanotechnology*,17 (2006) pp.4537-4541.
- [12] Y. Lv, L. Guo, H. Xu, and X. Chu, "Gas-sensing properties of well-crystalline ZnO nanorods grown by a simple route", *Physica E.*, 36 (2007) pp.102-105.
- [13] H. Singh, V. B. Raj, J. Kumar, U. Mittal, M. Mishra, A. T. Nimal, M. U. Sharma, V. Gupta, "Metal oxide SAW E-nose employing PCA and ANN for the identification of binary mixture of DMMP and methanol", *Sensors and Actuators B.*, 200, (2014) pp.147-156.
- [14] T.Ohshima, R.K.Thareja, Y.yamagat, et all., "Laser ablated plasma for deposition of ZnO thin films on various substrates,"*Science and Technology of Advenced Materiels.*, 2,(2001)pp. 517–523.
- [15] L.Jae Bin, J.K.Hyeong, S.J. Kimc, H.Cheol Seong, Seong-Hyeon Hongb, Young Hwa Shinc, Neung Hun Leec., " Deposition of ZnO thin films by magnetron sputtering for a film bulk acoustic resonator," *Thin Solid Films.*, 435(2003),pp. 179–185.

- [16] Doyoung Kim, Ilgu Yun, Hyungjun Kim., “Fabrication of rough Al doped ZnO films deposited by low pressure chemical vapor deposition for high efficiency thin film solar cells,” *Current Applied Physics.*, 10(2010),pp.459–462.
- [17] R. Ayouchia, F. Martinb, D. Leinena, J.R. Ramos-Barradoa., “Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon” *Journal of Crystal Growth.*, 247(2003),pp. 497–504.
- [18] Saliha Ilıcan , Mujdat Caglar, Yasemin Caglar ., “Sn doping effects on the electro-optical properties of sol gel derived transparent ZnO films,”*Applied Surface Science .*,256(2010),pp. 7204–7210.
- [19] Chien-Yie Tsay , Hua-Chi Cheng , Yen-Ting Tung, Wei-Hsing Tuan , Chung-Kwei Lin ., “Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol–gel method,” *Thin Solid Films .*,517(2008).,pp. 1032–1036.
- [20] Ph. Lami et Y. Pauleau, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology* 135 (1988) 980.
- [21] B. Grolleau, “ Le vide, les couches minces”, *Société française du vide, France,* (1980) p.204.
- [22] T. Matsushima, thèse (Univ. d'Osaka, Japon, 1991) p. 49.
- [23] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, *Thin Solid Films*, “Transparent conducting ZnO thin films deposited by vacuum arc plasma evaporation”, *Proceedings of the 3rd International Symposium on Transparent Oxide Thin films for Electronics and Optics*, 445 (2003), PP.268-273.
- [24] N. Nakamura, H. Nakagawa, K. Koshida, M. Niiya, *Proceeding of the 5th International Display workshops*, (1998) 511.
- [25] H. Koinuma, N. Kanda, J. Nishino, A. Ohtomo, H. Kuboto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto. *App. Surf. Sci*, 514 (1997) 109-110.
- [26] A.A. Dakhel, “Structure, refractive index dispersion and optical absorption properties of evaporated Zn–Eu oxide films”, *Mat. Chem. Phys*, 81 (2003), pp.56–62.
- [27] Attalah Mourad, “ Elaboration et caractérisation des couches minces d’oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel”, *Thèse de magistère, université mentouri Constantine* (2010).
- [28] Céline Viazzi, “Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l’application barrière thermique”, *thèse de doctorat université de Toulouse III – PAUL SABATIER* (2007).
- [29] T.Kacel, “Couches minces de SnO₂ nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations”, *Thèse de magistère, Université Ferhat Abbas Sétif* (2007).
- [31] Wael Hamd, “ Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂”, *Thèse de doctorat, université de Limoges*, (2009).
- [32] Cyril Tropis, “ Analyse et Optimisation des performances d’un capteur de gaz à base de SnO₂ nano particulaire : Application à la détection de CO et CO₂”, *Thèse de doctorat, université de Toulouse*, (2009).

- [33] Kolmakov, A. Zhang, Y. Cheng, G.; Moskovits, M., "Detection of CO and O₂ Using Tin Oxide Nanowire", *Sensors Adv. Mater.*, 15(12), (2003), pp.997-1000.
- [34] Williams, D. E., "Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors", *Sens. Actuators B*, 57 (1999), pp.1-16.
- [35] Kohl, D., "Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices", *Sens. Actuators*, 18(1), (1989), pp.71-113.
- [36] Kolmakov, A.; Moskovits, M., "Chemical sensing and catalysis by one-dimensional metal-oxide nanostructures", *Annu. Rev. Mater. Res.* 34(2004), pp.151-180.
- [37] Chen, Z.; Lu, C., "Humidity Sensors: A Review of Materials and Mechanisms", *Sen. Lett.* 3 (2005), pp.274-295.
- [38] Zhang Y, Yu K, Jiang D, Zhu Z, Geng H, Luo L., "Zinc oxide nanorod and nanowire for humidity sensor", *Appl Surf Sci.*, 242 (2005), pp.212–217.
- [39] H. Gong, J.Q. Hu, J.H.Wang, C.H. Ong, F.R. Zhu, "Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO", *Sens. Actuators B: Chem.* 115 (2006), pp.247–251.
- [40] Razatos, G. Luthi, R.Kerrigan, S., "Evaluation of a portable evidential breath alcohol analyzer", *Forensic Sci. Int.*, 153 (2005), pp.17-21.
- [41] Rao, B. B. Mater., "Zinc oxide ceramic semi-conductor gas sensor for ethanol vapour", *Chem. Phys.*, 64 (2000) pp.62-65.
- [42] Cheong, H. W.; Lee, M. J., "Sensing characteristics and surface reaction mechanism of alcohol sensors based on doped SnO₂", *J. Ceram. Process. Res.*, 7 (2006) pp.183-191.

Chapitre III

Techniques expérimentales

I. Introduction :

L'impact économique de techniques de dépôt de couches minces a toujours été l'intérêt des fabricants de dispositifs électroniques et optoélectroniques. Il sera rentable d'avoir des films minces de bonne qualité avec le plus bas coût possible. La méthode de dépôt sol-gel (solution-gélification) se rapporte à un procédé simple en utilisant des précurseurs chimiques qui peuvent produire des couches minces avec une grande pureté et une bonne homogénéité à température ambiante et pression atmosphérique. Le procédé est largement utilisé pour la fabrication d'oxydes métalliques tels que ZnO [1], SnO₂ [2] et TiO₂ [3]. L'avantage de cette méthode est qu'elle répond à la demande d'un faible coût, en plus d'être une des techniques les plus souples pour la préparation de films minces [4]. Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt de la solution sol-gel en couches minces sur un substrat donné. Les deux méthodes les plus connues pour la préparation des films minces, à température ambiante et à pression atmosphérique, avec le contrôle de l'épaisseur déposée sont : la méthode de trempage - retrait et la méthode de revêtement par centrifugation. Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Par dépôt de la matière à partir d'une solution sur un support, on obtient un film mince dont l'épaisseur peut être de plusieurs centaines d'Angströms. Dans ce chapitre, les différentes techniques de dépôts réalisées seront présentées et les étapes du montage de manipulations assurant les procédures de dépôt seront exposées. Les étapes de l'élaboration des couches minces à base de ZnO seront également présentées. Ces étapes englobent la préparation des sols et le tirage des films sur des substrats ; le séchage et le traitement thermique (recuit) seront également exposés. Les différentes techniques caractérisations ainsi que les caractéristiques des appareils utilisées, les bancs des essais utilisés pour le test du capteur d'humidité et de VOC seront présentés.

II. La méthode sol gel spin coating :

II.1. Rappel théorique :

Dans la technique du revêtement par centrifugation (spin coating) le dépôt d'une couche mince sur un substrat s'effectue en deux étapes :

- La première consiste à déposer la solution sur le substrat (un excès de liquide est distribué sur la surface).

- Dans la deuxième étape, le fluide est étalé sur la surface du substrat par centrifugation à petite vitesse durant un temps T_1 où l'excès du liquide s'écoule vers l'extérieur. Ensuite la vitesse de rotation est augmentée et maintenue pendant un certain temps T_2 permettant l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé jusqu'à atteindre une épaisseur désirée de la couche (Figure3.1). En contrôlant les paramètres de rotation et pour une solution dont la viscosité est connue l'épaisseur des films peut être estimée. Il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé selon la relation suivante [6]:

$$h = c \cdot \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.1)$$

h : L'épaisseur.

c : Une constante.

e : La vitesse d'évaporation.

η : La viscosité de la solution.

ω : La vitesse de rotation.

ρ : La densité de la solution.

Cette méthode est moins connue mais permet de réaliser des dépôts sur des substrats de taille industrielle. Elle est utilisée, par exemple, pour le revêtement d'objets tels que : les écrans plats.

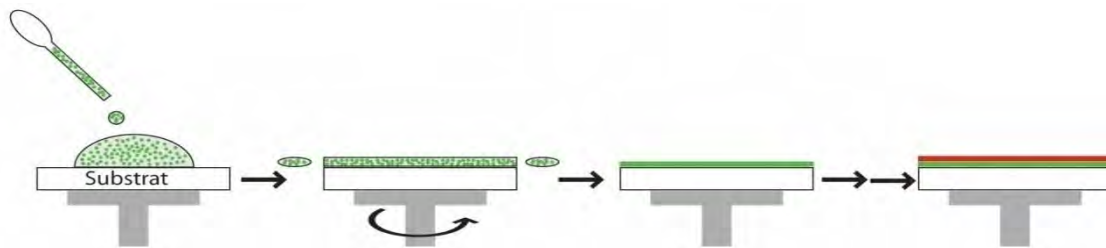
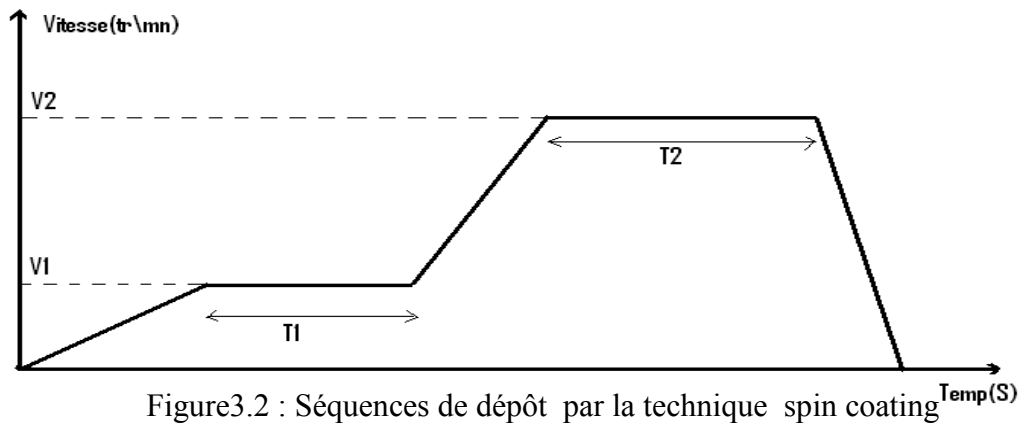


Figure3.1 : Etapes de dépôt de la solution sur le substrat par spincoating

II.2 Montage et automatisation d'une centrifugeuse :

Le cahier des charges était de réaliser une manipulation qui permet au moteur de démarrer avec un temps d'accélération et de tourner avec une vitesse bien déterminée pendant une durée limitée par l'utilisateur. À la fin de cette durée, le moteur accélère de nouveau pour atteindre une autre vitesse de rotation supérieure et tourner pendant une autre période choisie. A la fin, le moteur décélère jusqu'à l'arrêt. Le diagramme illustré sur la figure3.2 montre l'évolution de la vitesse du moteur.



II.2.1 Partie mécanique (opérative) :

La partie opérative de notre projet est constituée d'un moteur asynchrone triphasé et un variateur de vitesse de marque siemens **MM420**. Le moteur asynchrone est une machine électrique à courant alternatif constitué d'un stator et un rotor qui fait tourner un arbre. Le moteur utilisé est fixé verticalement sur un support à l'extrême de l'arbre du moteur un cylindre en polyamide et fixé. Les substrats du dépôt seront fixés sur ce cylindre. (**Figure 3.3**). Le variateur de vitesse est un équipement électronique alimentant un moteur électrique de façon à pouvoir faire varier sa vitesse de manière continue de l'arrêt jusqu'à sa vitesse nominale. La vitesse peut être proportionnelle à une valeur analogique fournie par un potentiomètre ou par une commande externe : un signal de commande analogique ou numérique issue d'une unité de contrôle. Un variateur de vitesse est constitué d'un redresseur combiné à un onduleur. Le redresseur va permettre d'obtenir un courant quasi continu. À partir de ce courant continu, l'onduleur (bien souvent à modulation de largeur d'impulsion ou MLI) va permettre de créer un système triphasé de tensions alternatives dont on pourra faire varier la valeur efficace et la fréquence.



Figure 3.3 : Photographie de la partie mécanique du spincoater.

II.2.2 Partie de commande:

Elle comprend un automate siemens **LOGO**, un bouton de démarrage, un autre pour l'arrêt et un voyant de signalisation de présence de tension, ainsi que deux relais d'interface. L'automate a été programmé d'une façon où l'utilisateur pourra choisir la première et la deuxième vitesse, il peut également choisir la durée de rotation à chaque vitesse et les pentes d'accélération/décélération. Donc, après la fixation du substrat sur le cylindre, l'utilisateur ne touchera qu'au bouton marche et l'automate gèra tout le reste des séquences.



Figure 3.4 : Photographie de la partie commande du spin coater.

III. La méthode du dip coating:

III.1 Rappel théorique:

La technique du trempage-retrait (dip coating) s'effectue comme suit : les substrats sont trempés verticalement dans le sol, maintenus quelques instants au repos pour favoriser un mouillage complet et régulier, puis le remonter. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux. La vitesse de retrait est un paramètre important qui affecte la porosité, l'épaisseur des films et la morphologie des grains. Des épaisseurs 140, 160 et 190 nm de films ont été obtenues avec des vitesses de retrait 10, 15 et 20 cm/mn, respectivement [7]. D'après Scriven et al [8], l'épaisseur du film déposé est liée à la position du plan séparant les nappes d'écoulement intérieure et extérieure. Plusieurs paramètres influencent sur l'épaisseur du film dont on cite : la viscosité du sol, la pression,

la force de tirage, la force de gravitation, la résultante des forces de tension superficielles et le gradient de tension de surface. Le principe du dépôt du film par “dip coating” est schématisé sur la figure 3.4.

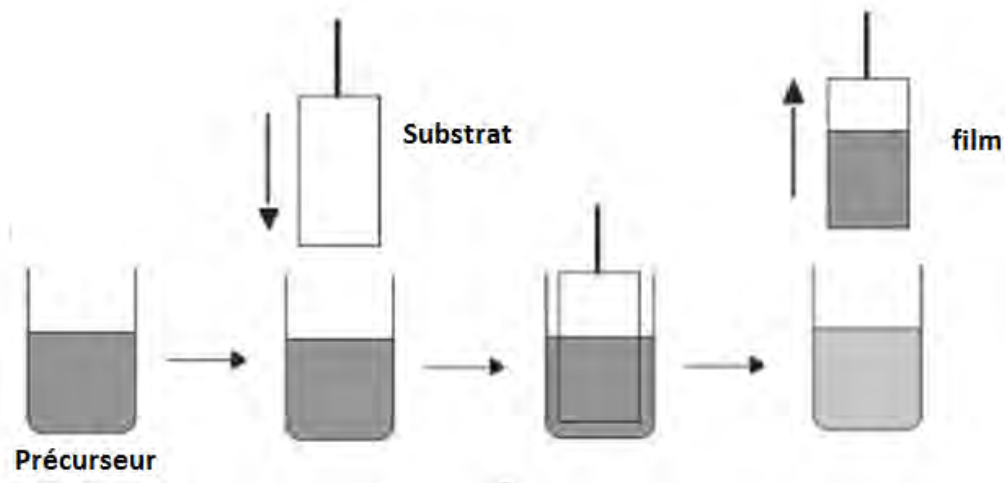


Figure 3.4. Le principe du dépôt par dip coating.

Il est possible d’ajuster certains paramètres pour obtenir l’épaisseur du film désirée lorsque la viscosité du liquide η est connue. L’épaisseur du film déposé, notée h est donnée par la relation suivante [9]:

$$h = c \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}} \quad (3.2)$$

h : l’épaisseur de la couche,

c : une constante qui est égale à 0,8,

η : viscosité du liquide,

v_0 : vitesse du tirage,

ρ : la densité du liquide,

g : la constante de gravité.

III.2. Montage et automatisation d’un dipcoater :

III.2.1 Partie mécanique:

Cette section du système se compose de trois éléments: un moteur électrique, un système de conversion de rotation en translation et un porte-échantillon. Le moteur électrique est de type asynchrone triphasé avec réducteur mécanique associé. La puissance du moteur est de 180 watt faisant ; convertir l’énergie électrique en mécanique (rotation)

pour entraîner le système. Le réducteur associé au moteur a un rapport de réduction élevé. La vitesse à sa sortie est $n_s = 0.783 \text{ tr/mn}$ à 50 Hz qui est toujours considérée élevée. Le réducteur mécanique a également pour rôle d'arrêter le moteur afin d'empêcher un entraînement par inertie. Le système de conversion rotation-translation est assuré par un système bielle-manivelle, une poulie de 14 cm de diamètre fixée à l'arbre du réducteur. Le mouvement de rotation de la poulie est transmis à une tige métallique au moyen d'une bielle. Le système de fixation entre la bielle et la tige métallique de la poulie est réalisé par des paliers où deux guides contrôlent le mouvement de la tige métallique faisant le mouvement rectiligne (Figure3.5). L'amplitude du mouvement de translation de la tige métallique est liée proportionnellement à la distance **D** entre le centre du disque de poulie et le point de la bielle de fixation. Le mouvement de la tige métallique est fixé d'une manière contrôlée sans vibration. Les substrats sont épinglés sur un support d'échantillon fixé à la partie inférieure de la tige métallique. Le porte-échantillon peut contenir quatre substrats à la fois. Le moteur électrique est fixé à une cage métallique dont la face supérieure est renforcée. Deux tiges parallèles sont utilisées pour guider la tige principale.

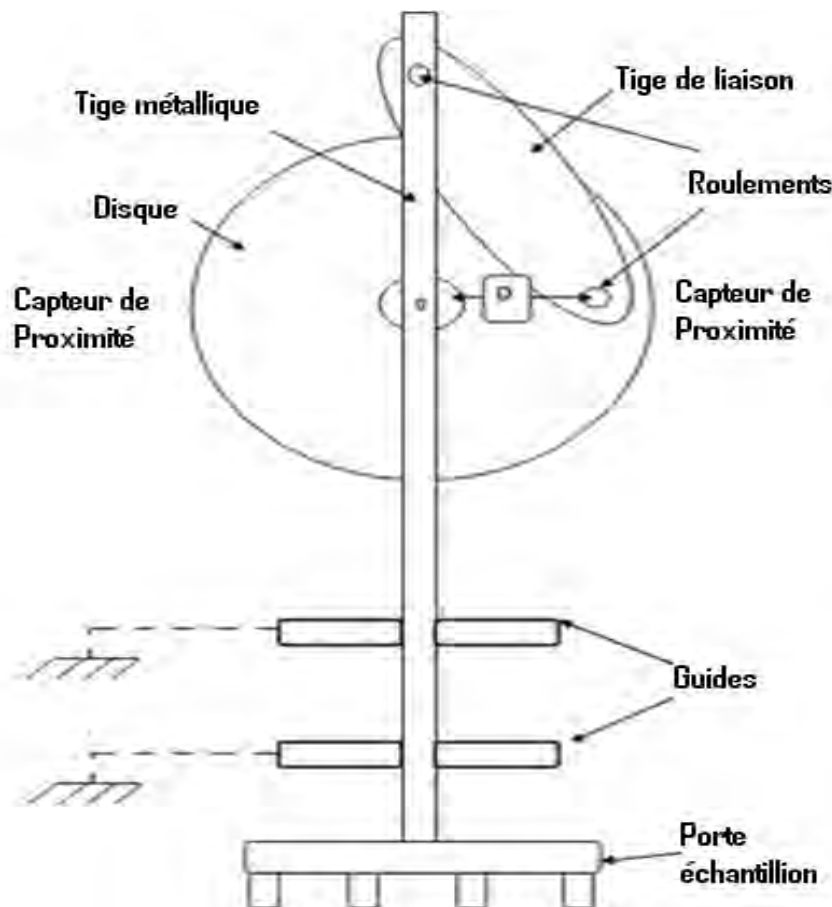


Figure3.5.a Illustration du système mécanique.



Figure3.5.b Photographie du système mécanique

III.2.2 Partie de commande:

La partie de commande se compose d'une armoire électrique comprenant un convertisseur de fréquence, des dispositifs de protection (pour le moteur et l'utilisateur), des boutons poussoirs de commande et un automate de contrôle. La vitesse à la sortie du réducteur mécanique est $n_s = 0.783$ tr/mn à 50 Hz qui est élevée par rapport à la vitesse désirée. Pour cette raison, nous avons adopté un convertisseur de fréquence (variateur) qui utilise une seule phase (230V, 50Hz) et la transformer sur trois phases (200 V, avec fréquence variable de 0.5 à 200 Hz). Ce dispositif permet le réglage de la vitesse du moteur, le sens de sa rotation et sa protection thermomagnétique. Le convertisseur permet de faire varier la vitesse d'immersion et de retrait du substrat par variation de la vitesse du moteur selon la relation:

$$n_s = 60 f / p \text{ (tr/mn)} \quad (3.3)$$

Où :

p : le nombre de paires de pôles du moteur ;

n_s : la vitesse de rotation ;

f : la fréquence de la tension d'alimentation.

D'après la relation précédente, on peut changer la vitesse du moteur en faisant varier la fréquence du convertisseur à l'aide d'un potentiomètre ou par la saisie de données directement sur le convertisseur ou l'automate. Pour le circuit de commande, nous avons utilisé un automate de contrôle où on peut changer le temps d'immersion. Deux détecteurs de proximité inductifs sont utilisés pour déterminer la position du porte-échantillon (position supérieure et position inférieure). Grâce à ces deux capteurs, nous pouvons éviter le mouvement de la périodicité du système bielle-manivelle. Les étapes successives du système sont présentées sur la figure 3.6.

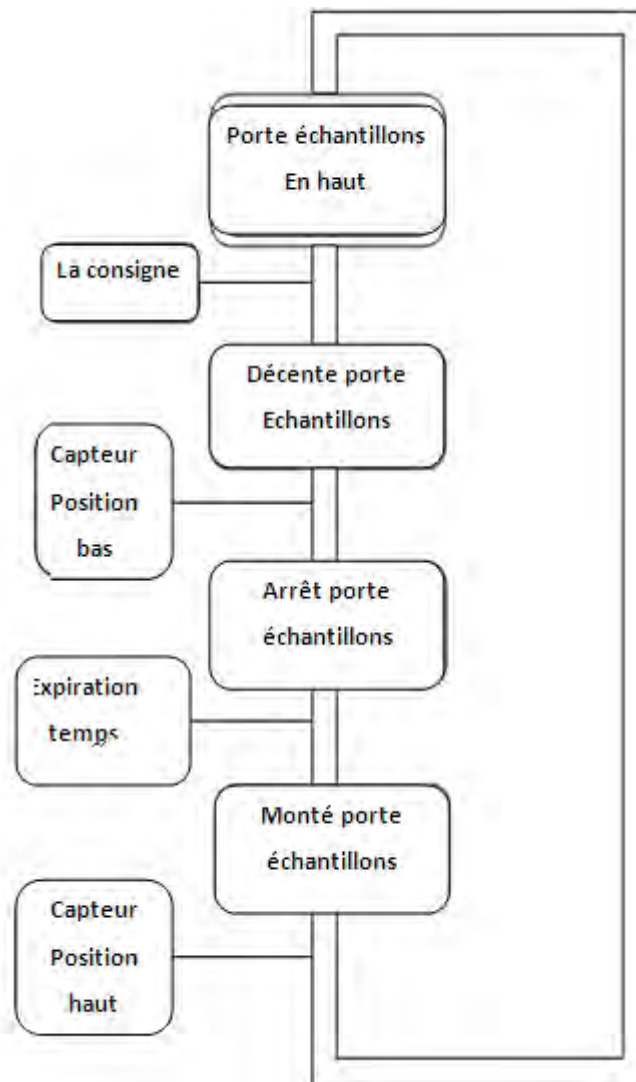


Figure3.6 Les étapes séquentielle du système.

III.2.3 Mesure de la vitesse et de la stabilité du système :

Une fois le système est mis au point, nous avons effectué des mesures de la vitesse de trempage-tirage en analysant sa stabilité. Pour mesurer la vitesse de translation de la tige métallique (mouvement d'immersion et de retrait), nous avons utilisé un chronomètre avec deux capteurs dont la distance entre eux est de 5 cm (figure 3.7). À chaque fois, nous changeons la fréquence de variateur et nous mesurons le temps pendant lequel la tige métallique parcourt une distance de 5 cm, d'où la vitesse de translation est déduite.

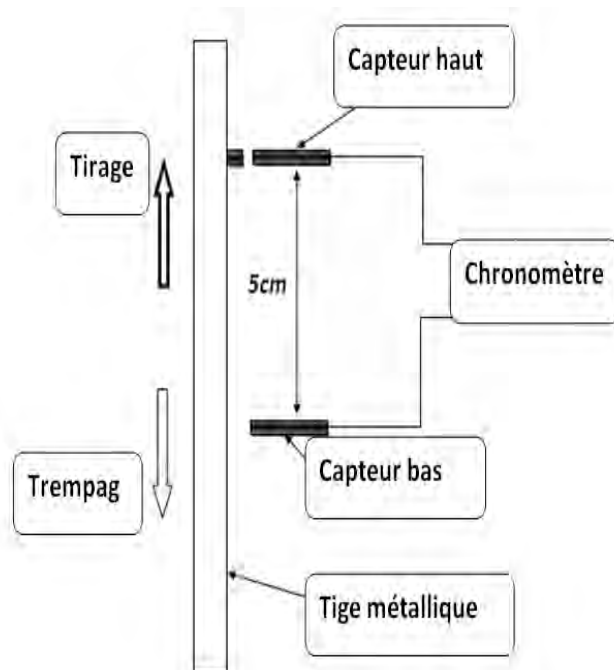


Figure 3.7 Système pour mesurer la vitesse.

On définit S_d et S_w les vitesses de trempage et de retrait respectivement (figure 3.8) où S_d a été déduite lorsque la tige se déplace du capteur haut vers le capteur bas et S_w lorsque la tige se déplace du capteur bas vers le haut. Les mesures ont été effectuées plusieurs fois pour vérifier la reproductibilité et la stabilité de la manipulation (figure 3.9). Nous constatons que la vitesse de translation est proportionnelle à la fréquence appliquée au moteur dans la plage [4-25 Hz] et varie de 0.78 à 18 cm/min selon la fréquence. Cette gamme de vitesses est généralement utilisée pour le dépôt des films minces par procédé dip coating. Nous remarquons aussi que la vitesse de trempage est légèrement plus élevée que la vitesse de retrait à la gamme [4 à 17.5 Hz], cette différence peut être justifiée par la gravité qui facilite la descente de la tige métallique vers le bas et le couple de charge du système à tremper plus faible que dans le retrait. Nous remarquons que le système n'est plus stable à des fréquences inférieures à 3.9 Hz et que la tige pourrait s'arrêter avant de

terminer la course. Le variateur utilisé a un rapport U/f constant (U de tension aux bornes du moteur et f la fréquence). Pour ce type d'entraînement, il existe une fréquence limite inférieure correspondant à une tension minimale.

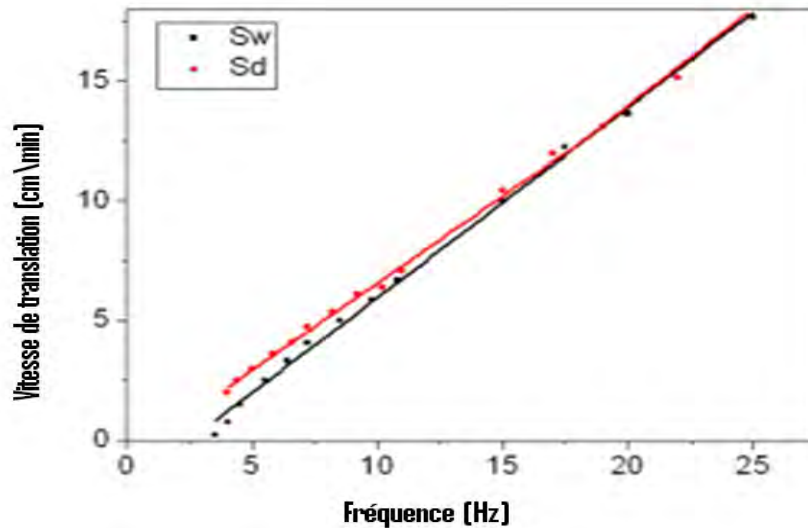


Figure 3.8 Vitesse du trempage (S_d) et retrait (S_w) en fonction de la fréquence.

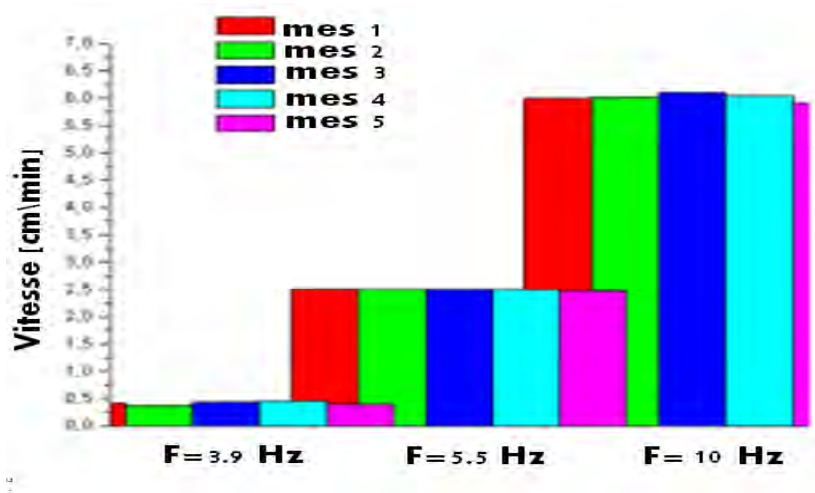


Figure 3.9 Stabilité du système à trois fréquences.

IV. Dépôt de couches minces de ZnO :

L'obtention des capteurs à base de ZnO ayant une bonne qualité et reproductibles nécessite l'étude de l'influence des différents paramètres agissant sur le dépôt de films de ZnO. La méthode de dépôt par sol gel est un processus modulaire qui dépend de divers paramètres et des conditions variables. Des paramètres peuvent être variés en phase d'élaboration du sol. Plusieurs auteurs s'intéressaient à l'étude de l'influence de ces paramètres sur les propriétés des couches minces. Boukaous et al [10] ont étudié l'effet de

la nature du solvant qui est essentiel dans la réaction chimique, a une grande influence sur les propriétés du matériau déposé. L'effet de la molarité (la concentration de la solution) a été également étudié [11] où il est constaté qu'il a une influence sur les propriétés optiques des couches. Zhanchang Pan et al [12] ont constaté que la concentration du Co-dopage avec l'étain du ZnO dopé avec l'aluminium a une grande influence sur la structure et la morphologie de la surface des films. Ces paramètres concernent les sols, mais il y en a d'autres concernant les techniques associées à la méthode sol-gel et la température de recuit. Musat et al [7] ont étudié l'effet de la variation de la vitesse du trempage-tirage en utilisant la méthode de dip coating. Ils ont constaté que la porosité, l'épaisseur des films et la morphologie des grains sont influencées. Pour la méthode de spin coating, la vitesse de rotation peut jouer un rôle dans la porosité et l'homogénéité des couches. Plusieurs études bibliographiques [12-14] ont révélé que le dopage présente un grand intérêt pour améliorer la qualité et les propriétés des couches minces de ZnO. Dans ce travail, l'opération de dopage du ZnO a été explorée en utilisant l'étain à différentes concentrations dans la solution afin d'obtenir des couches ZnO dopé Sn suffisamment conductrices et applicables dans la détection de l'humidité et les VOC. Cette exploration est menée en utilisant la méthode sol-gel associée au dip et au spin coating où une étude comparative a été réalisée.

IV.1 Elaboration de couches minces ZnO pures :

Des Sols de ZnO ont été préparées en utilisant de l'acétate de zinc, le 2-méthoxyéthanol et de la monoéthanolamine (MEA) en tant que produit source, solvant et stabilisateur, respectivement. Le rapport molaire du MEA à l'acétate de zinc a été maintenu à 1.0 et la concentration de Zn était de 0.5 mol/l. La solution résultante a été agitée par un agitateur magnétique à 70°C pendant une heure. Après 24 h, des couches minces de ZnO ont été élaborées sur un substrat de verre par les dip et spin coaters réalisés dans ce travail. La vitesse de revêtement par immersion était de 3 cm/mn et le temps d'émersion était de 10 secondes. Pour la méthode de spin coating, les vitesses ont été de 2000 et 3000 tr/mn pour les temps t_1 et t_2 respectivement. Après chaque revêtement, l'échantillon a été séché à 280°C pendant 8 minutes. Ce processus a été répété huit fois et à la fin de séquence, la couche réalisée a été recuite à 500°C en atmosphère ambiante pendant 2 heures.

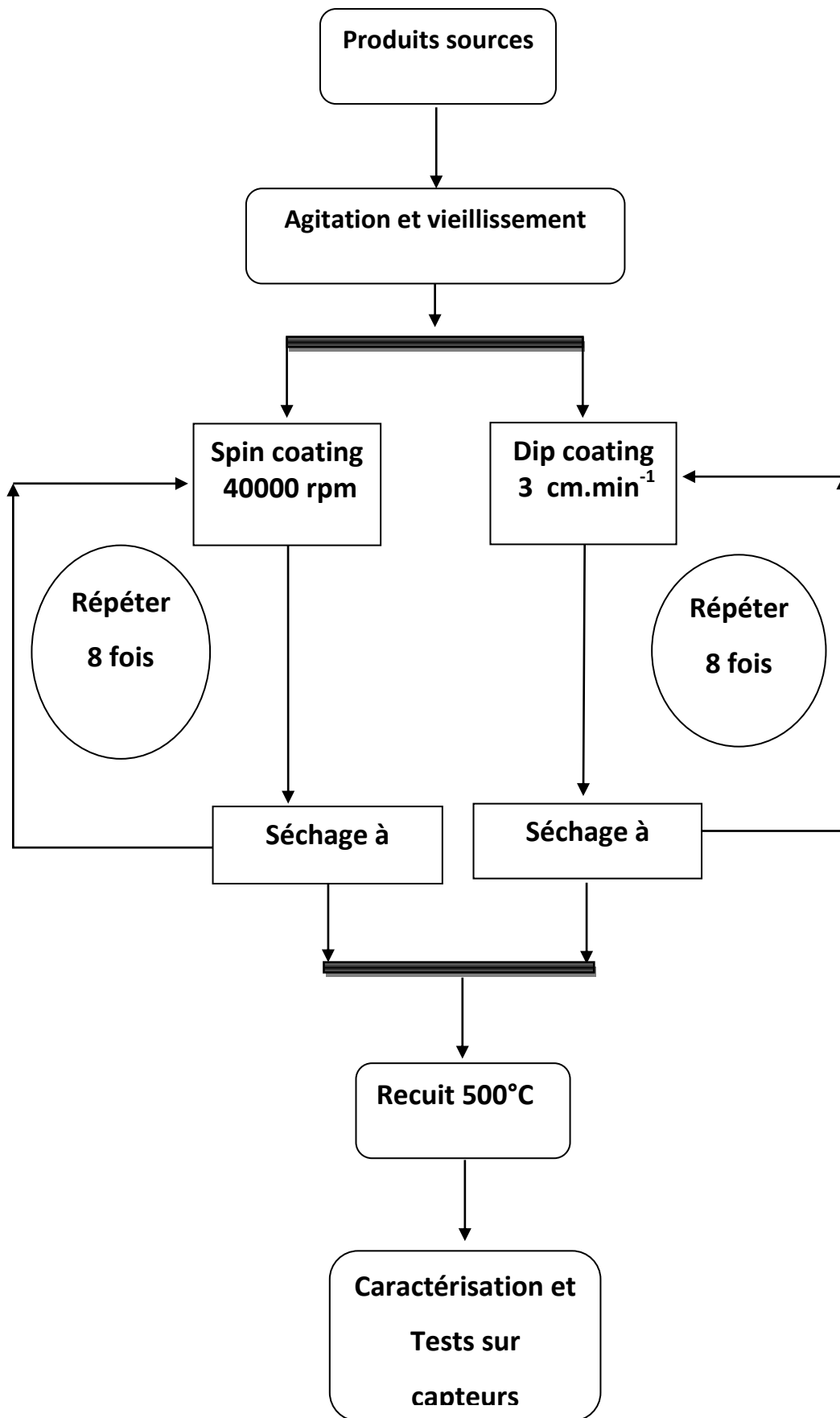


Figure 3.10 Organigramme descriptif de la méthode d'élaboration

IV.2 Elaboration de couches minces de ZnO dopées :

Les couches minces de ZnO dopées en étain ont été préparées par le procédé sol-gel. L'acétate de zinc dihydraté $[Zn (CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ est utilisée en tant que matériau de départ et le tétrachlorure d'étain pentahydraté ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$) en tant que source de dopant. Le 2-méthoxyéthanol ($C_3H_8O_2$) et la monoéthanolamine (MEA) ont été utilisés en tant que solvant et stabilisateur respectivement. Le rapport molaire de MEA par rapport au $[Zn (CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ a été maintenu à 1: 0 et la concentration de l'acétate de zinc était de 0.5 mol /l. Différentes solutions ont été préparées selon des concentrations du Sn par rapport au Zn. Tout d'abord, l'acétate du zinc, MEA et le 2-méthoxyéthanol ont été ajoutés à la solution qui a été agitée à 70 °C pendant 1 h et ensuite le tétrachlorure d'étain a été ajouté à la solution. La solution résultante est agitée à 70 °C pendant 2 h pour donner une solution claire et homogène. Les couches de ZnO dopé Sn ont été préparées sur un substrat de verre en répétant le revêtement par immersion. Chaque fois après le dépôt, les films ont été séchés à l'air à 280 °C pendant 10 min. La procédure de revêtement a été répétée 8 fois, et enfin, les films ont été recuits à 500°C pendant 2 h en utilisant un four à moufle.

V. Techniques de caractérisation de couches minces de ZnO.

La connaissance des propriétés des couches minces de ZnO déposées nécessite des caractérisations du matériau. Les caractérisations utilisées sont de type structurales (morphologie de surface, taille des cristallites et des grains, etc.), électriques (conductivité, densité et mobilité de porteurs de charges), et optiques (transmittance). Dans ce que suit nous présentons une brève description des techniques de caractérisation utilisées dans ce travail. Elles sont classées en trois grandes catégories : structurale, optique et électrique.

V.1 Structurale:

V.1.1. Diffraction des rayons X (DRX ou XRD pour X-ray diffraction):

Définition et principe : [15]

La diffraction des rayons X est une technique traditionnelle de caractérisation structurale des matériaux. Elle permet d'identifier les structures cristallines présentes dans un échantillon. C'est une technique non destructive qui permet de caractériser des structures des matériaux sous forme de couches minces ou poudre quel que soit leurs tailles. L'échantillon est irradié par un faisceau incident de rayons X monochromatique et on

mesure l'intensité du faisceau diffracté par les plans réticulaires (hkl) du matériau étudié équidistants d'une distance « d ». Les spectres de l'intensité des faisceaux diffractés sont comparés aux fiches de référence PDF (Powder Diffraction File) de l'JCPDS-ICDD (International Centre for Diffraction Data). Lors de la diffraction des rayons X par le réseau cristallin (Figure 3.11), la relation de Bragg est vérifiée [16].

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (3.4)$$

Où :

d_{hkl} : distance entre deux plans cristallographiques,

n : l'ordre de réflexion (un nombre entier),

θ : l'angle d'incidence des rayons X par rapport aux plans hkl,

λ : la longueur d'onde des rayons incidents.

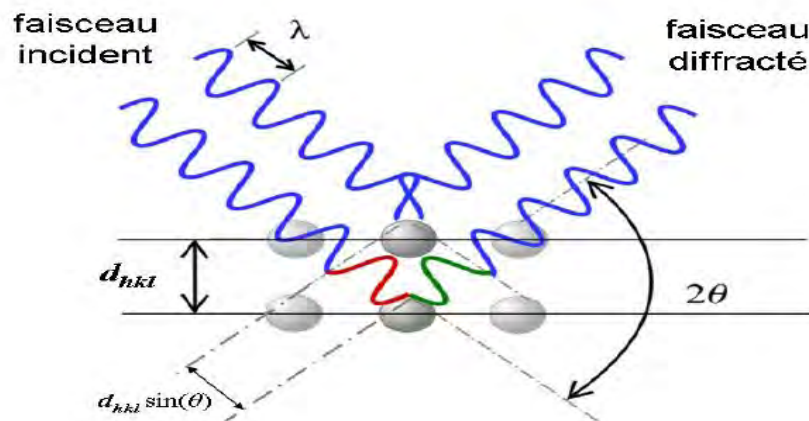


Figure 3.11 Principe de la diffraction de rayons X par un réseau cristallin

Le diffractomètre est constitué essentiellement d'un tube à rayons X où différentes sources sont utilisées tels que le cuivre, le cobalt, etc., d'une plateforme contenant le porte échantillon, et d'un détecteur caractérisé par une grande résolution. A partir des spectres de diffraction, il est possible de :

1. évaluer la taille moyenne des cristallites (D) à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction mesurée en 2θ et à l'aide de la formule de Debye Scherrer

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.5)$$

Où :

D : la taille moyenne des cristallites,

β : la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée,

θ : l'angle de diffraction,

λ : la longueur d'onde des rayons X ($\lambda= 0.15406$ nm).

2. déterminer le degré d'orientation des phases, en utilisant les positions et les intensités des raies diffractées et les raies indexées dans les fiches ASTM et déterminer les paramètres de maille (a et c) en connaissant les positions des pics.

Appareillage expérimental :

Dans ce travail, les études par diffraction des rayons X sont assurées grâce à un diffractomètre en incidence rasante. Le faisceau incident reste fixe formant un angle très petit (de quelques dixièmes de degrés à quelques degrés) avec la surface de l'échantillon, mais c'est le détecteur qui se déplace faisant balayer angulairement les cônes de diffraction. Ce genre de configuration est utilisée pour les couches minces, car elle permet au faisceau incident de parcourir un chemin plus important dans le dépôt et minimise sa pénétration dans le substrat. Les mesures des spectres de DRX sont effectués en utilisant le diffractomètre **Emperean Panalytical** doté d'une anticathode de cuivre de longueur d'onde monochromatique égale à 0.15406 nm (Figure 3.12) du laboratoire LMDM, département de physique, Université des Frères Mentouri Constantine 1 où une configuration à incidence normale est utilisée avec une tension d'accélération de 40 KV (40 kV), un courant de 20 mA (40 mA) et une ouverture de 20° à 70°.



Figure 3.12: Photographique du diffractomètre : Emperean Panalytical

V.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Principe :

La microscopie électronique à balayage (MEB), ou en anglais (SEM) pour Scanning Electron Microscopy, est une méthode d'observation et d'analyse très utilisée en

science des matériaux. Cette technique de caractérisation est basée sur l'interaction électron-matière. Elle est capable de produire des images de haute résolution (grossissement jusqu'à 100 000 fois) contenant plusieurs informations physiques concernant la surface d'un échantillon à une profondeur importante, ce qui permet l'observation des surfaces rugueuses. En microscopie électronique à balayage (MEB) un faisceau d'électrons émis par un canon, d'énergie de quelques keV (5 à 20 keV), est projeté sur l'échantillon à analyser [17]. Le faisceau d'électrons, focalisé par des lentilles, est accéléré sous vide pour pénétrer dans le matériau et interagir avec la matière dans un volume appelé poire d'interaction [14]. Des rayons X et des électrons Auger, électrons secondaires et électrons rétrodiffusés sont réémis à partir du matériau, dont les électrons (secondaires et rétrodiffusés) sont récupérés par le microscope à balayage (Figure 3.13). Ces deux derniers sont utilisés pour élaborer des images de la surface de l'échantillon.

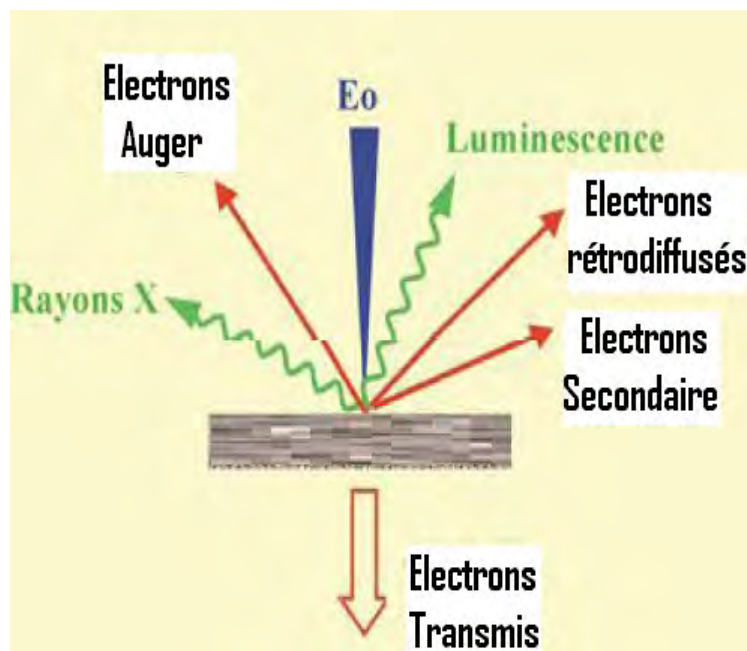


Figure 3.13 : Interactions entre le faisceau d'électrons et la matière

Les électrons secondaires permettent de visualiser le contraste topographique, les électrons rétrodiffusés permettent la visualisation d'un contraste chimique de l'échantillon tandis que les rayons X émis par les atomes portent une information de nature chimique de l'élément.

Le microscope électronique à balayage est composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, un porte-objet qui assure le déplacement de l'échantillon, des détecteurs pour capter et analyser les rayonnements émis par l'échantillon et un système de pompes à vide (Figure 3.14) [14] :

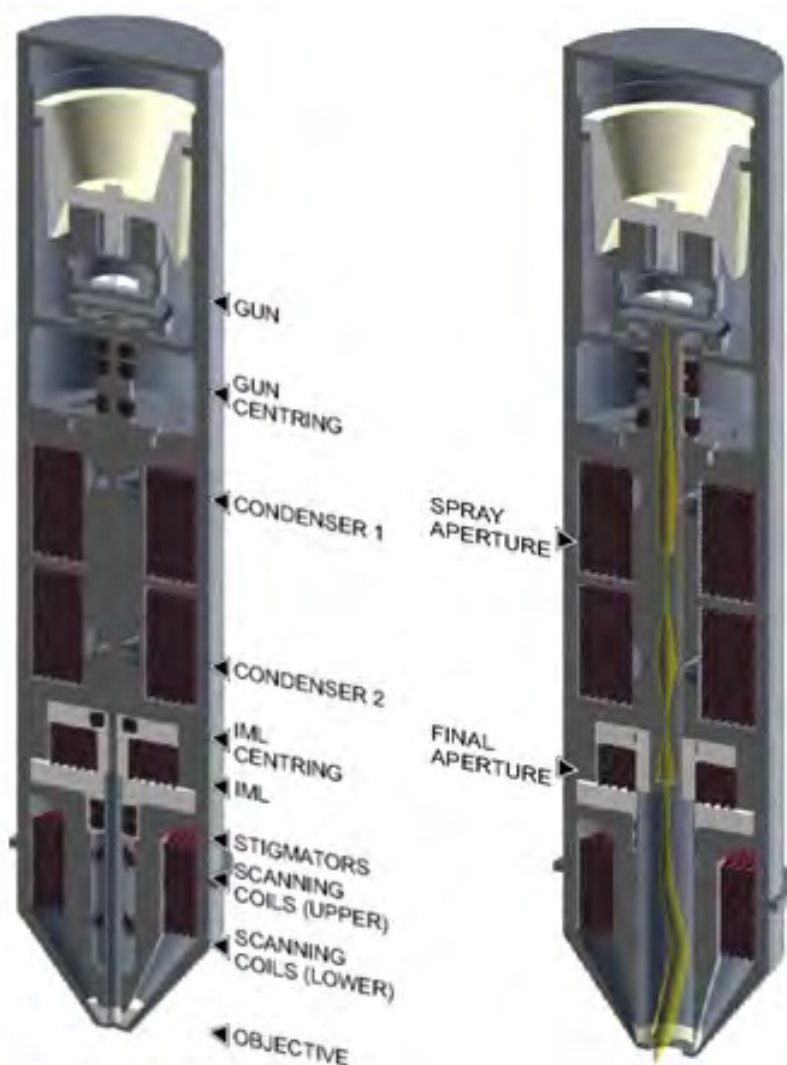


Figure 3.14: Schéma de principe du MEB (tirée du help : MEB-TESCAN)

Appareillage expérimental :

La morphologie des films a été étudiée par un MEB de type VEGA TS 5130 MM (Figure 3.15) de la compagnie Tchèque TESCAN. Les analyses sont effectuées au sein du laboratoire LMDM, département de physique, Université des frères Mentouri Constantine 1. L'observation de la surface des échantillons s'est effectuée après métallisation.



Figure 3.15 : Photographique du MEB (a) TESCAN

V.1.3 AFM (Microscopie à Force Atomique) :

Principe:

La Microscopie à Force Atomique est une méthode non destructive d'analyse de la topographie d'un échantillon donné. La caractérisation par AFM permet d'avoir des renseignements complémentaires au MEB sur la morphologie de la surface par une vue 3D. Dans le cas des couches minces, elle permet d'estimer avec précision la rugosité de la surface ainsi que la taille des grains.

Le mode de fonctionnement du microscope à force atomique repose sur le frottement de la surface de l'échantillon par une pointe extrêmement fine fixée sur le bras d'un levier flexible. La force d'interaction (attraction/répulsion) entre la surface de l'échantillon et la pointe qui fait balayer la surface à analyser est mesurée. Afin de mesurer la déflexion du levier, une diode laser est utilisée. Le faisceau laser émergent de la diode est focalisé sur l'extrémité du levier puis il est réfléchi vers le photo-détecteur. De ce fait, la déflexion du levier provoque un déplacement du faisceau réfléchi (Figure 3.16).

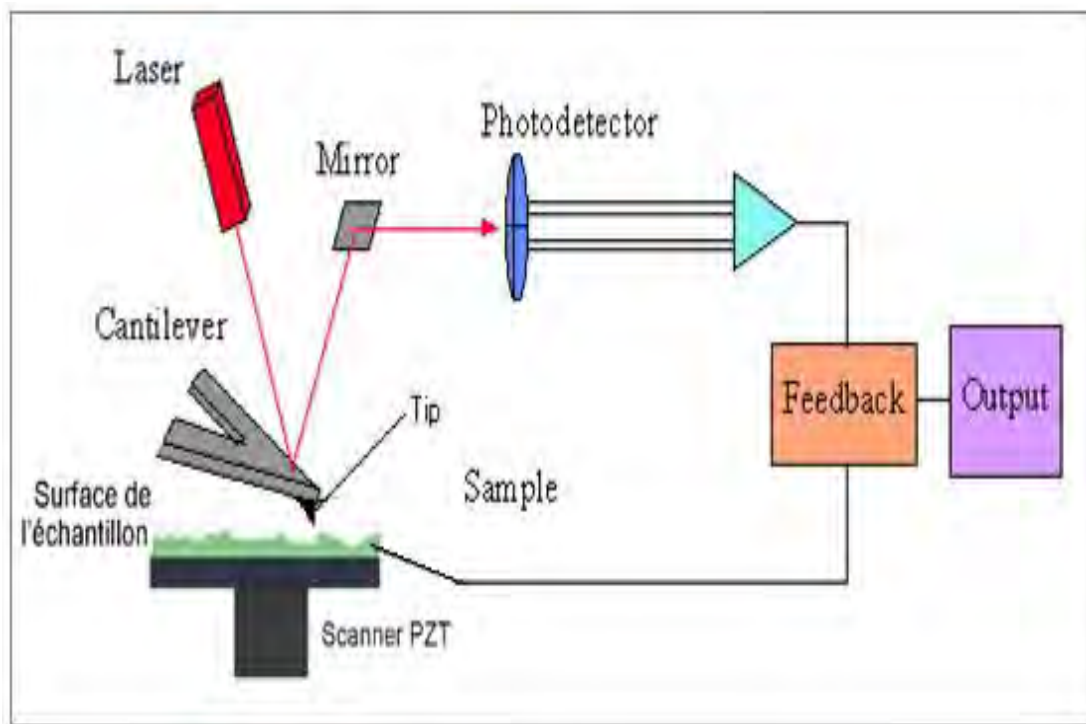


Figure 3.16 : Schéma du montage d'un microscope à force atomique

L'image topographique de la surface est le résultat de la déflexion du micro-levier sur lequel est focalisé à son extrémité un faisceau laser, verticalement à la pointe, réfléchissant sur un photo-détecteur. A partir de l'image topographique, il est possible de déterminer la valeur de l'écart-type de la rugosité (Root Mean Square, RMS). L'AFM opère selon trois modes : Contact, non contact et Tapping.

Appareillage expérimental:

Le microscope à force atomique utilisé dans ce travail est de type²A100-AFM microscope dont les principales caractéristiques sont : XY résolution (high voltage): 2nm
Z résolution (high voltage): 0.16nm. logiciel SPM control System program Version 6.4.3. Les images topographiques et les mesures de rugosité des couches minces de ZnO ont été effectuées au laboratoire semiconducteur Institut de physique Université Oum El-Bouaghi. La caractérisation d'autres échantillons a été effectuée sur un microscope de type "Agilent Technologies 5420 Scanning Probe Microscope SPM/AFM à l'université de Bristol, Centre for Nanoscience and Quantum Information(NSQI).

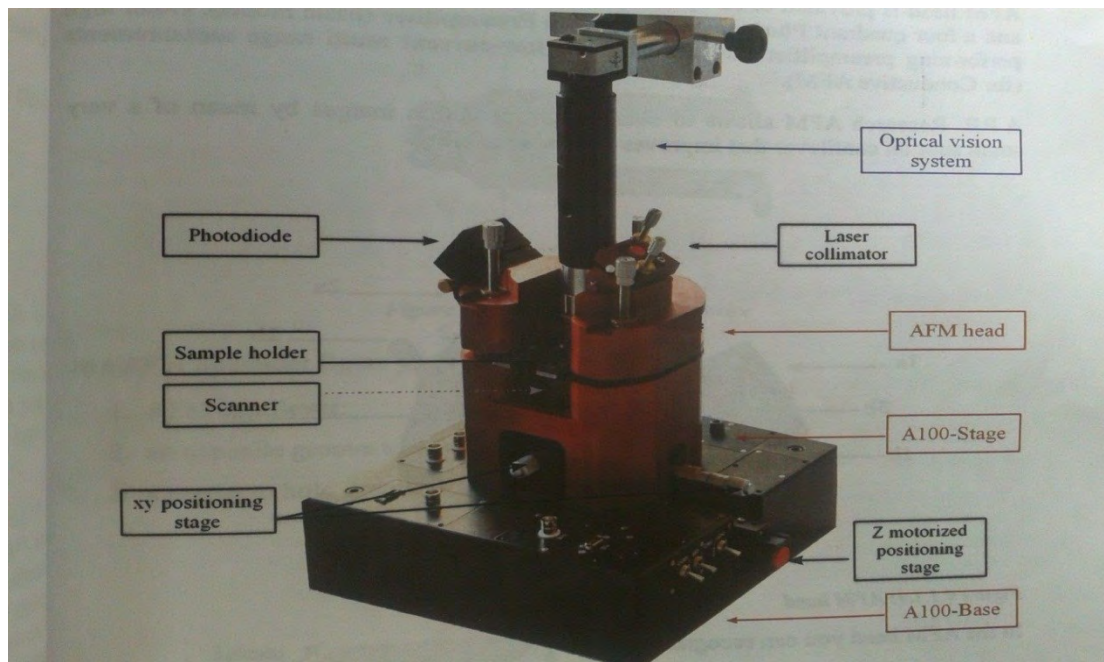


Figure 3.16 : Photographique du AFM

V.2 Optique : Spectrophotométrie UV-Visible :

Principe :

La Spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique non destructive qui nous renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques [18]. Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmis par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie et peuvent sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le proche UV visible (200 - 400 nm) au visible (400- 800 nm).

Le spectrophotomètre se compose principalement : d'une source (lampe) à décharge au deutérium ou à filament de tungstène respectivement pour la région proche UV et la région visible, un monochromateur pour la sélection d'une longueur d'onde donnée composé de

deux fentes (entrée et sortie), un dispositif de dispersion, un photomètre pour séparer la lumière monochromatique en deux faisceaux, une cellule de mesure contenant les échantillons à analyser et la référence, un détecteur mesurant l'intensité lumineuse après son passage à travers la cellule de mesure et un ordinateur pour l'affichage et le traitement de signal.

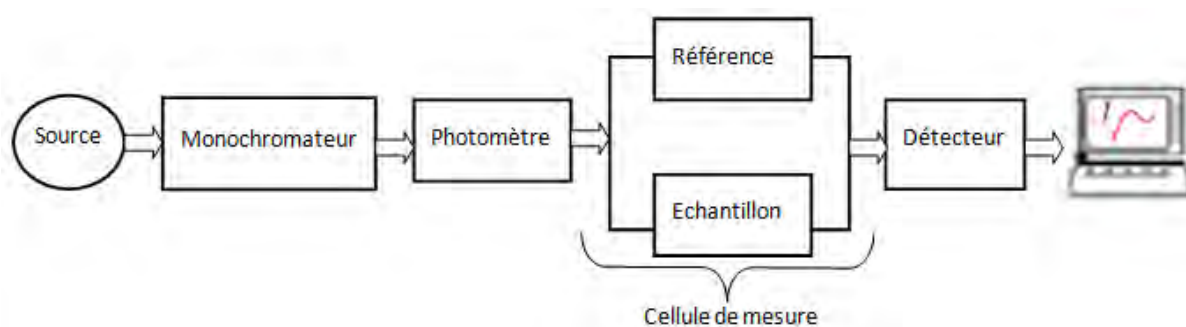


Figure 3.17: Schéma de principe du spectromètre UV-visible.

Appareillage expérimental :

Pour les mesures des échantillons, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de marque **OPTIZEN 3220 UV** (figure 3.18) dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 200 à 900 nm. Les mesures de la transmittance des films minces déposés sur des substrats de verre, ont été effectuées au laboratoire LMDM, département de physique, Université des Frères Mentouri Constantine 1.



Figure 3.18 : Photographie du spectrophotomètre UV-Visible utilisé.

A La sortie de la source, la lumière est polychromatique. Un monochromateur aura pour but de rendre le faisceau monochromatique. A la sortie de ce dernier, le faisceau est envoyé sur deux miroirs, chacun des faisceaux résultants traversent ensuite la cuve de mesure où l'échantillon est placé et l'autre la cuve de référence. Ensuite, les deux faisceaux sont envoyés sur un photomultiplicateur.

V.3. Électrique : la méthode "Effet Hall" :

Principe :

Cette mesure permet de connaître des propriétés électriques telles que la mobilité et la densité des porteurs ainsi que la résistivité. Le principe physique de cette mesure repose sur la force de Lorentz définie par l'équation:

$$\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B} \quad (3.6)$$

Sous l'effet d'un champ électrique, un électron se déplace dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique B appliqué. L'électron subit une force formée par sa trajectoire et B . Prenons l'illustration sur la figure 3.19, le courant I circule de droite à gauche le long de l'axe X dans la présence du champ magnétique selon la direction Z . Les électrons s'écartent de la ligne de courant selon l'axe Y , ils subissent la force de Lorentz. Le résultat de cette dérive d'électron, est l'excès de charges sur le côté de l'échantillon induisant une chute de potentiel appelée tension de Hall V_H définie par $V_H = \omega E = \omega v B$, où ω est la distance entre les extrémités. Il est connu que $N = qav$, avec N le nombre de porteurs de charge par m^3 et $a = wd$, a et d sont la section et l'épaisseur du conducteur respectivement. On aura alors

$$V_H = \frac{IB}{q N_H d} \quad (3.7)$$

Avec :

q : charge de l'électron,

N_H : nombre de porteurs de charge,

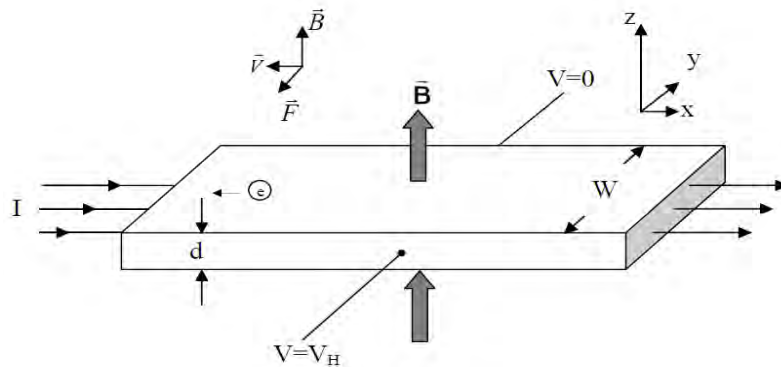


Figure 3.19: Principe de la mesure de l'effet Hall.

Cette équation permet de déduire le nombre de porteurs de charges par unité de volume (I , B , V_H et d sont connus). En connaissant la résistivité, il est possible d'obtenir la mobilité

des porteurs de charges : $\mu = \frac{1}{\rho q N}$ avec $\rho = \frac{\pi d}{ln2} R$

Appareillage expérimental :

Les mesures par effet Hall ont été effectuées sur un système de van der Pauw [19] par déposition de quatre contacts métalliques aux coins de l'échantillon (deux contacts en diagonale) Figure 3.20. Le dispositif "ECOPIA Hall" (HMS 12-3000, VEA3.51.5) (Figure 3.21) du laboratoire LCMI, département de physique, Université des frères Mentouri Constantine 1 a été utilisé pour analyser les propriétés électriques des couches minces élaborées pour déterminer le type de conduction (type n ou p), la concentration volumique des porteurs de charge libre N_v , la résistivité électrique et la mobilité des porteurs μ . Les échantillons utilisés ont une géométrie de $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$.

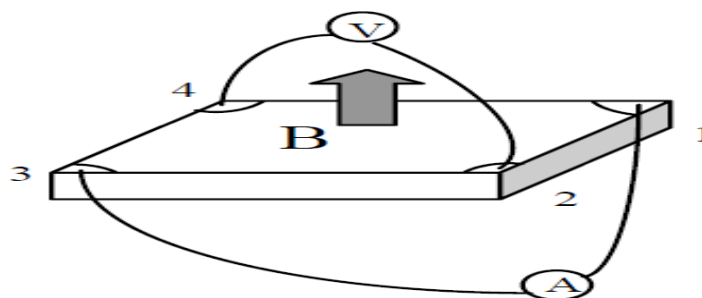


Figure 3.20 Configuration de la mesure par effet Hall.



Figure 3.21 : Photographie du montage expérimental d'une mesure par effet Hall

VI. Test du capteur :

VI.1. l'humidité :

Dans le cadre de cette thèse, la réponse du capteur d'humidité élaboré à base de couches minces de ZnO a été évaluée. Le dispositif de caractérisation utilisé dans cette étude est schématisé sur la figure 3.22. Le capteur a été placé sur un système de chauffage muni d'une résistance chauffante, la température de ce système de chauffage peut être variée en changeant la tension de l'alimentation de la résistance. Le système de chauffage décrit est placé dans une chambre d'essai en verre, de 1300 cm^3 de volume et de forme cylindrique. Un compresseur d'air a été utilisé pour introduire l'air humide dans la chambre d'essai et de l'évacuer par l'air sèche à travers des soupapes d'admission. Ces vannes gardent l'humidité à l'intérieur de la chambre. Pour atteindre des taux humidité très faibles, une pompe vide a été utilisée. Pour la collecte des données, l'unité de mesure de l'impédance est reliée à l'échantillon via deux contacts ohmiques fixés par des pinces miniatures. Un hygromètre de marque TESTO World wide a été utilisé pour mesurer l'humidité relative (Rh) à l'intérieur de la chambre.

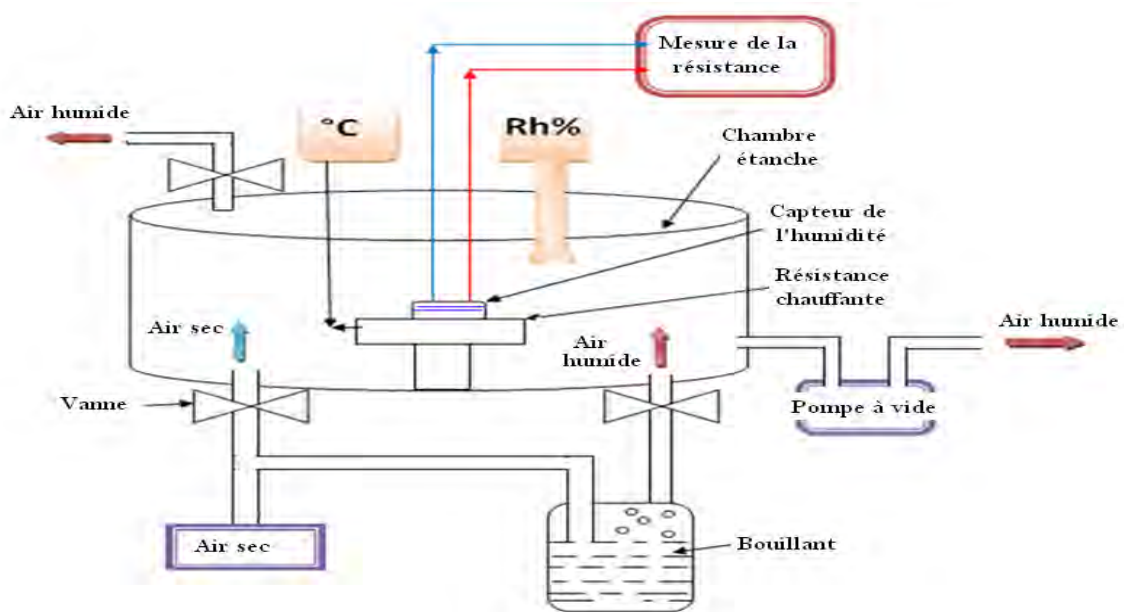


Figure 3.22 Configuration du système de test de l'humidité

VI.2. Vapeur de l'éthanol :

La figure 5.23 illustre le principe du système de détection de gaz, qui comprend une chambre de test étanche, l'équipement de chauffage pour vaporiser le liquide et l'appareil de contrôle. Une quantité fixe d'éthanol ou de l'acétone liquide est injectée dans la chambre de test étanche par une seringue conçu pour avoir une concentration bien déterminée. Une pompe à vide a été utilisée pour évacuer les gaz en dehors de l'enceinte étanche). La méthode de calcul de concentration est décrite comme suit (en prenant l'éthanol comme exemple).

$$V_{Ethanol.gas} = C * V_S$$

Où

$V_{Ethanol.gas}$ est le volume de l'éthanol en état gazeux,

C (ppm) est la concentration du gaz testé,

V_S est le volume de la chambre de teste.

Avec $PV = nRT$

$$n_{Ethanol} = \frac{PV_{Ethanol.gas}}{RT} = \frac{PCV_S}{RT} \quad \text{avec } V = Mn/\rho$$

$$\text{ça donne : } V_{inject} = \frac{Mn_{Ethanol}}{\rho} = \frac{MPV_S}{R\rho} * \frac{C}{T}$$

M (g/mol) est la masse moléculaire du liquide, ρ (g/ml) est la densité du liquide, et T (K) est la température moyenne de la chambre de test. Dans ce travail, les valeurs de M , P , V_s , R , ρ sont 46 g/mol, 101325 Pa, 8.68 L, 8.31441 J/(mol·K), 0.816 g/cm³, respectivement, ça donne :

$$V_{inject.ethanol} = 111 * \frac{C}{T} \quad (4)$$

La concentration de l'éthanol désigné peut être calculée à partir des équations. (4) avec la quantité de liquide.

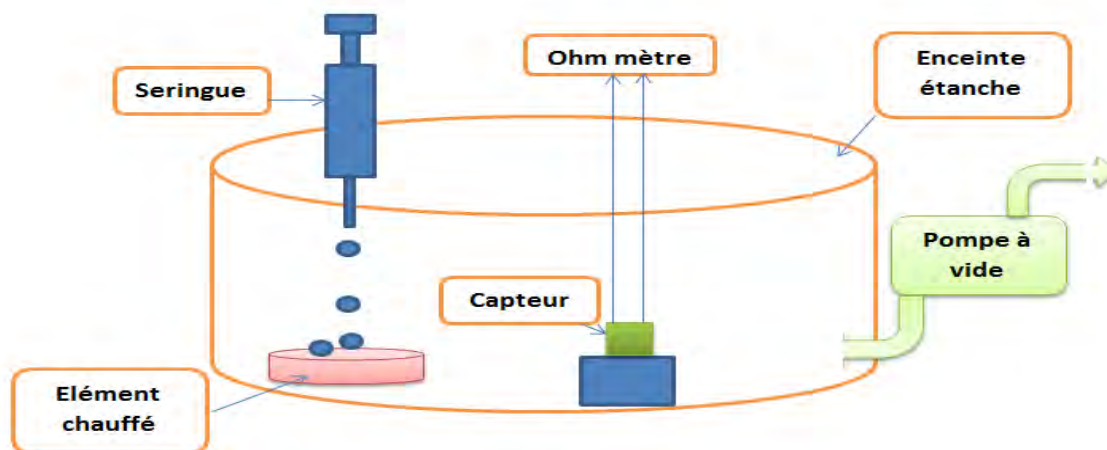


Figure 5.23 Configuration du système de teste de gaz VOC

VII. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté les procédés expérimentaux utilisés dans cette thèse. Nous avons commencé par le montage de manipulations assurant le dépôt de couches minces de ZnO par voie sol gel associé au dip et au spin coating. Ces deux manipulations sont bien calibrées et bien testées. Les étapes de l'élaboration des couches minces de ZnO pures et dopées ont été expliquées. Différentes techniques de caractérisation de films ont été utilisées pour mieux connaître les propriétés des couches. Les couches minces de ZnO pures et dopées ont été utilisées comme des capteurs de l'humidité et de VOC.

Références :

- [1] Chien-Yie Tsay , Hua-Chi Cheng , Yen-Ting Tung, Wei-Hsing Tuan , Chung-Kwei Lin ., “Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol–gel method,” *Thin Solid Films* .,vol517.,pp. , (2008)1032–1036.
- [2] Masashi Shoyama, Noritsugu Hashimoto, “Effect of poly ethylene glycol addition on the microstructure and sensor characteristics of SnO₂ thin films prepared by sol–gel method,”*Sensors and Actuators B*.,vol. 93,pp. , (2003) 585–589.
- [3] Jinming Liu, Xiaoru Zhao, Libing Duan, Mengmeng Cao, Huinan Sun, Jifeng Shao, Shuai Chen, Haiyan Xie, Xiao Chang, Changle Chen., “Influence of annealing process on conductive properties of Nb-doped TiO₂ polycrystalline films prepared by sol–gel method,” *Applied Surface Science*.,vol.257 ,(2011),pp.10156– 10160.
- [4] N. V. Kaneva, C. D. Dushkin., “Preparation of nanocrystalline thin films of ZnO by sol-gel dip coating,” *Bulgarian Chemical Communications*., vol. 43, , (2011) pp. 259–263.
- [5] Saliha Ilican , Mujdat Caglar, Yasemin Caglar ., “Sn doping effects on the electro-optical properties of sol gel derived transparent ZnO films,”*Applied Surface Science* .,256(2010),pp. 7204–7210.
- [6] D. Meyerhofer, *J. of Appl. Phys.* , (1978)p 49, 3993.
- [7] V. Musat , A.M. Rego , R. Monteiro , E. Fortunato., “ Microstructure and gas-sensing properties of sol–gel ZnO thin films,”*Thin Solid Films*.,vol.516, , (2008)pp.1512–1515.
- [8] L. E. Sciven in *Better Ceramics Through Chemistry III* edited by C.J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 121 (1988) 717.
- [9] M. Sébastien Rabaste, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard – Lyon I (2003).
- [10] Boukaous. C, Telia. A, Howart. D, Aida. MS, Boudine.B, Ghanem. S, "Influence of solvent on humidity sensing of sol-gel deposited ZnO thin films", *European. Physical Journal ; Applied Physics* (2014) 65 : 20302 DOI : 10.1051/epjap/2013130471
- [11] C.Boukaous, Telia. A, Howart. D, Ghanem. S, "Sol concentration impact on ZnO derived sol gel thin films for humidity sensing", *International Conference Nanostructure for Sensing and Energy Conversion (Nasec'2014)*, Alger (Algerie), Mars (2014) , 17-19.
- [12] Zhanchang Pan, Xinlong Tiana, Shoukun Wu, Xia Yu, Zhuliang Li, Jianfeng Deng, Chumin Xiao, Guanghui Hu, Zhigang Wei,” Investigation of structural, optical and electronic properties in Al–Sn co-doped ZnO thin films” *Applied Surface Science* 265 (2013) 870– 877.
- [13] Chien-Yie Tsay et Wen-Che Lee : Effect of dopants on the structural, optical and electrical properties of sol-gel derived ZnO semiconductor thin films. *Current Applied Physics*, 13(2013) 60-65.
- [14] C.Boukaous,”Étude et caractérisation des nanomatériaux à base d’oxyde métallique "ZnO"pour l’analyse d’humidité” thèse de doctorat en science, Université de Constantine 1, 2014.

- [15] Amina BEJAOU, ‘‘Capteurs à base des couches minces d’oxyde de cuivre (II) (CuO) : Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz’’ These de doctorat en Sciences, l’Université Aix Marseille (2013).
- [16] Site-Web : http://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_Bragg, Consulté le 10 mai 2012.
- [17] L.Arab, ‘‘Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes’’ thèse de doctorat en science (2012) université Mentouri Constantine.
- [18] H.Benelmadjat, ‘‘ Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes pures et dopés’’ thèse de doctorat, université Mentouri Constantine (2011).
- [19] L. J Van der Pauw : Phillips Research Report, 13 (1), 1958.

Chapitre IV

Capteurs d'humidité à base de Couches de ZnO pur

I. Introduction :

Dans le cadre de cette thèse, et en premier lieu, des films de ZnO non dopés ou purs ont été préparés. Le procédé de dépôt ainsi que les paramètres influençant ont été illustrés dans le chapitre 3. Dans cette partie, nous allons présenter les résultats de caractérisations des couches minces de ZnO élaborées par les techniques sol-gel dip et spin coating afin de les tester comme capteurs. Le but de cette étude est d'explorer les caractéristiques structurales, morphologiques et électriques des capteurs de l'humidité relative (Rh%) à base de couches minces de ZnO non dopé. En première étape, notre étude est focalisée sur les conditions d'élaboration et la caractérisation des couches minces obtenues par dip et par spin coating où les principales propriétés vont être discutées. En second lieu, l'étude est consacrée à l'exploration des meilleures conditions d'emploi de ces couches en température pour une meilleure détection de l'humidité relative Rh%.

II. Étude comparative entre films de ZnO élaborés par dip et par spincoating :

II.1 Caractérisations structurales par diffraction des rayons X :

La figure 4.1 représente les diagrammes DRX obtenus sur des couches minces de ZnO non dopées préparées avec deux méthodes de dépôts associés au sol-gel, (dip coating et spin coating). On constate que, pour les deux échantillons, trois pics de diffraction ont été enregistrés pour des angles de diffraction 2θ qui correspondent dans les deux cas aux plans (100), (002) et (101) de la structure hexagonale wurtzite (Card. JCPDS N°36-1451).

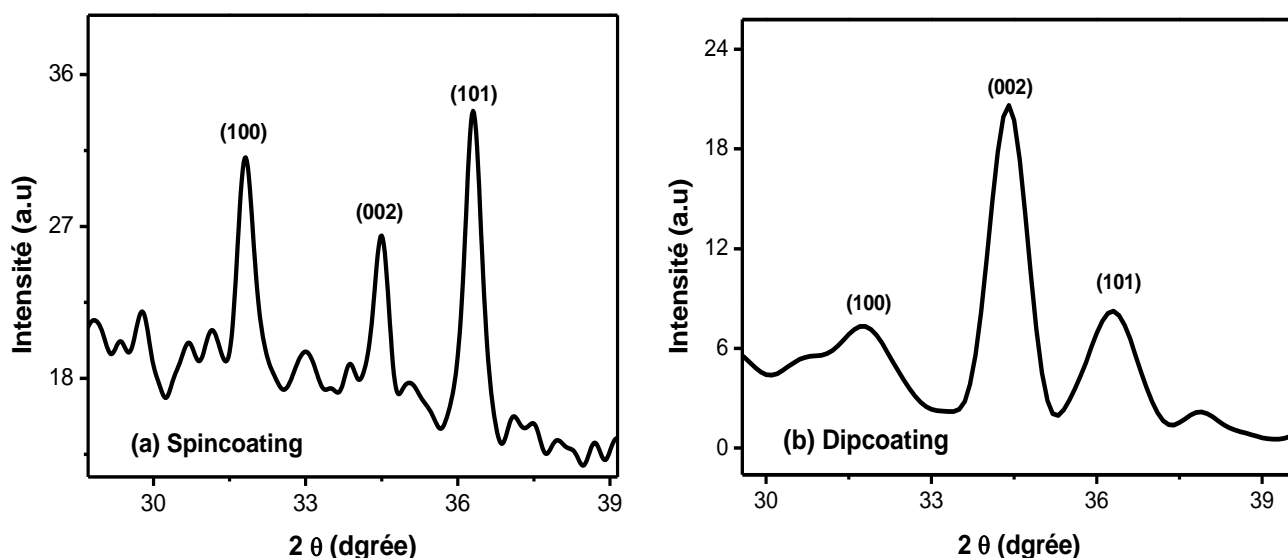


Figure. 4.1 Spectres DRX pour les couches minces de ZnO non dopées préparées avec différentes méthodes associées au sol-gel (a) spincoating et (b) Dipcoating.

On remarque que, dans le cas du film déposé par spin coating, noté échantillon **a**, le pic le plus intense est selon le plan (101) et les deux autres pics sont relativement moins intenses (plans (100) et (002)), ce qui indique que cet échantillon n'as pas d'orientation de croissance préférentielle. Cependant, pour les couches déposées par dip coating, noté échantillon **b**, le pic le plus intense est selon le plan (002). Dans ce cas, on constate que l'intensité de ce pic est très élevée par rapport à celles des autres deux pics (100) et (101), ce qui suggère qu'une orientation préférentielle est remarquée selon (002) et que la croissance de ce plan exige moins d'énergie. En effet, l'orientation préférentielle est favorisée par les premières étapes de nucléation durant la formation des films. –Par ailleurs ; il a été remarqué que la présence de défauts de structure ou atome étrangers, tel que les dopants, peut provoquer l'apparition de nouvelles orientations préférentielles tel que le plan (100) ou (101). La différence entre les structures cristallines est peut être due aux forces subis par les films durant le dépôt. Pour le processus dip coating, le film déposé ne subit que la force de la gravité, tandis que le film déposé en utilisant le spin coating subit deux forces : la gravité et force centrifuge. Chien-Yie et al. [1] ont rapporté que les films minces du ZnO, non dopée et dopée en indium et en gallium, ont une croissance préférée orientée selon le plan (101).

La taille des cristallites dans ces films est estimée par la formule de Scherrer où la taille moyenne des cristallites (D) a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction mesurée en 2θ

Les résultats obtenus sont reportées dans le tableau 4.1. Nous remarquons que la taille des cristallites varie avec la méthode d'élaboration. Les valeurs des tailles des cristallites étaient de 25 et 13 nm pour les méthodes dip coating et spin coating respectivement et que la méthode spin coating permet d'obtenir des films avec une orientation préférentielle (101) avec des cristallites plus grandes, en revanche la technique spin coating favorise la formation des films ZnO avec une orientation préférentielle (002) et des cristallites de faibles tailles. La différence entre ces deux méthodes réside dans la première étape de croissance des films minces à savoir la phase de nucléation.

Procédé sol-gel	(hkl)	2 θ (degré)	Intensité (a.u)	FWHM (degré)	Taille de cristallite (nm)	Rugosité (nm)
Spin coating	(100)	31.81	31.01	0.33205	25.6	28,6
	(002)	34.48	26.37	0.26972		
	(101)	36.30	33.74	0.34066		
Dip coating	(100)	31.77	7.3	2,1745	13.1	22.5
	(002)	34.40	20.59	0,6602		
	(101)	36.26	8.27	0,87885		

Tab. 4.1 – Données structurales obtenus à partir des spectres de DRX.

II.2 Caractérisations par microscopie électronique à balayage (MEB) :

La morphologie des couches minces de ZnO pure élaborées par les deux méthodes ont est représenté sur la Figures 4.2. A partir des micrographies MEB, on observe que l'échantillon déposé par le spin coating (figure 4.2 (a)) a une surface dense avec des fibres irrégulières et des rides structurées en réseaux. On remarque aussi que la surface est homogène et constituée de fibres de 300 nm en largeur et une longueur moyenne d'environ 2200 nm. Une structure similaire a été observée par d'autres auteurs sur des couches minces de ZnO non dopé [2] et dopé [3].

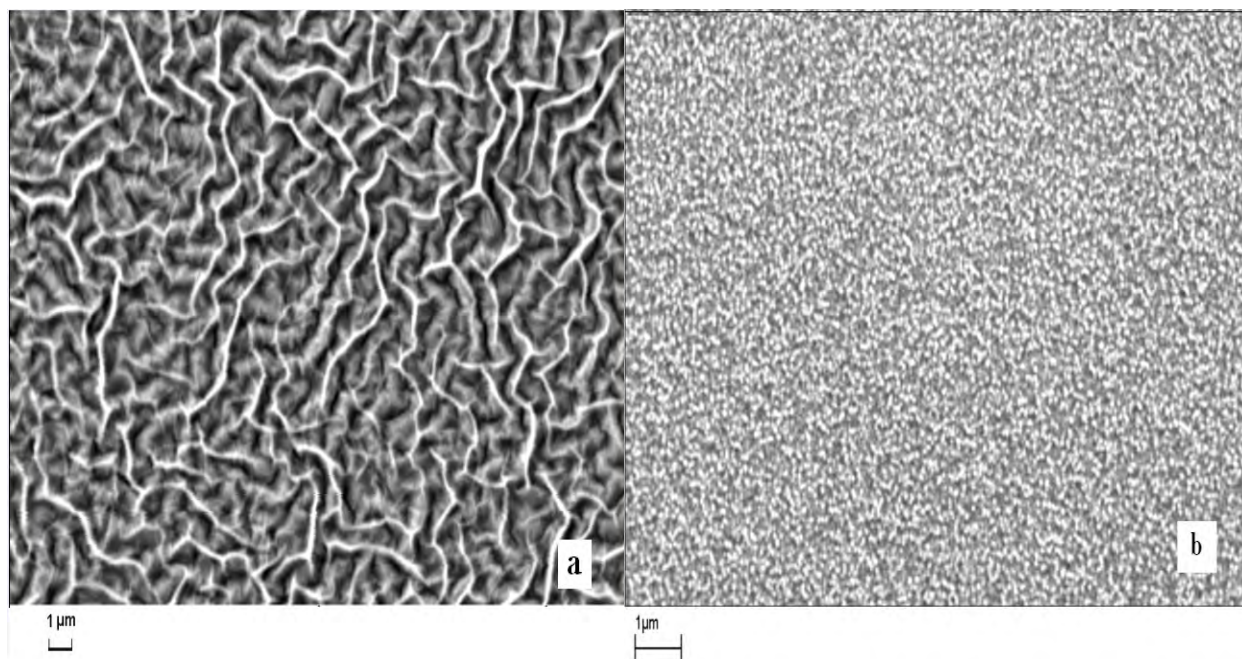


Figure 4.2 Images MEB des couches minces de ZnO non dopées préparées avec différentes méthodes associé au sol-gel (a) spin coating et (b) dip coating

Par ailleurs, les images MEB (figure 4.2 (b)) de films minces de ZnO élaborés par trempage-tirage (dip coating) montrent une structure lisse et continue et semblant à des sphères avec des grains de plus petites tailles dont le diamètre était de 15 à 30 nm. Ces valeurs sont en accord avec les résultats obtenus à partir des diagrammes de XRD.

II.3 Caractérisations microscopie à force atomique:

Les figures 4.3 et 4.4 montrent les images prise par le microscope à force atomique (AFM) des couches minces de ZnO non dopées déposées sur des substrats de verre et élaborées par spin coating et dip coating respectivement. La zone de balayage est de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

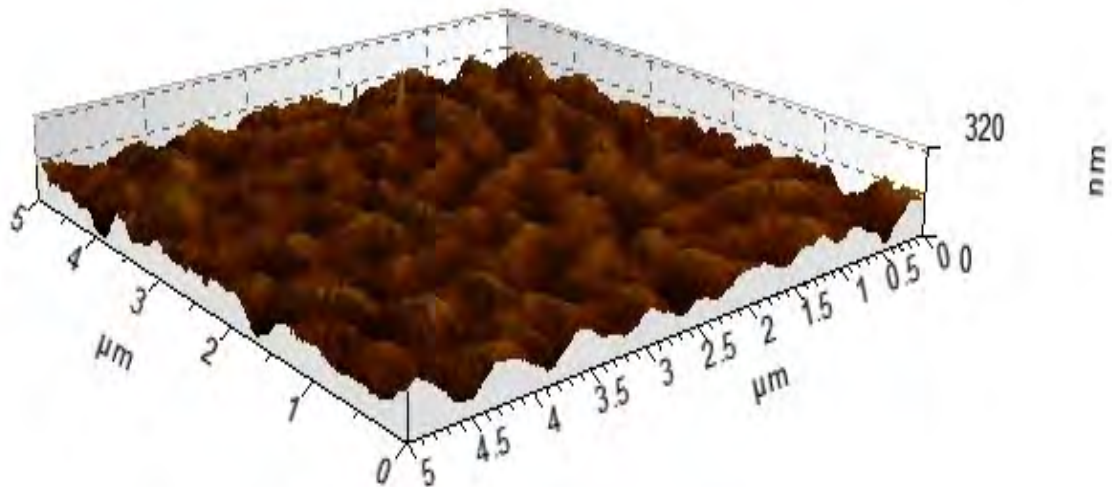


Figure 4.3 Image AFM des couches minces de ZnO préparées par spin coating.

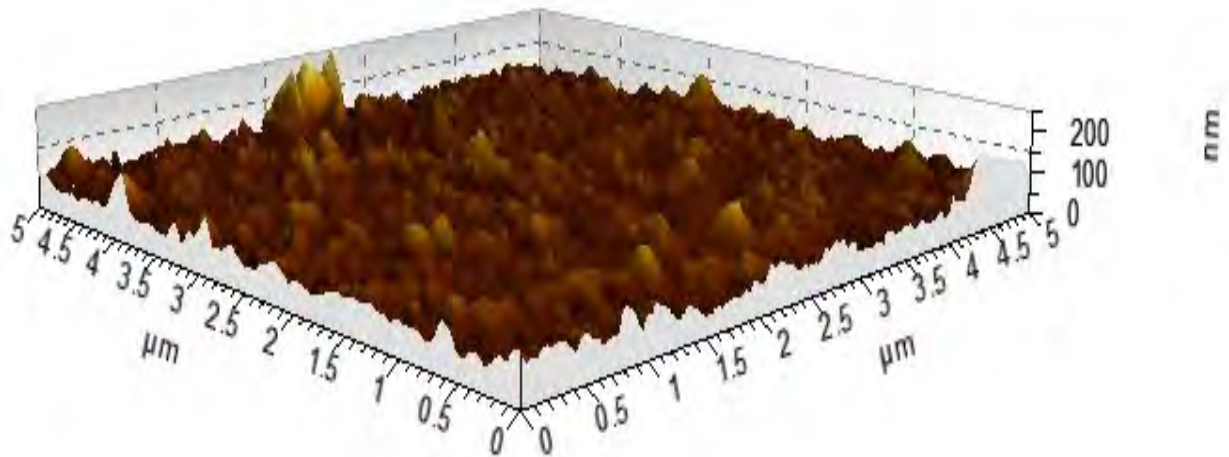


Figure 4.4 Image AFM des couches minces de ZnO préparées par dip coating.

On remarque que dans le cas de l'échantillon élaboré par spin coating, la surface de la couche mince est irrégulière avec une morphologie à fibres et des rides, ce qui montre l'existence beaucoup plus de joints de grains et une rugosité de 28.6 nm. Cette structure

est susceptible de faciliter le processus d'adsorption de molécules d'eau ou de gaz à travers des sites actifs pour la condensation de l'eau qui favorise la détection d'humidité ou de gaz. Pour l'échantillon élaboré par dip coating, on remarque une surface lisse avec des grains fins. Dans ce cas, il y a beaucoup plus de sites actifs où la rugosité était de 22.5 nm. Selon ces deux images, on peut déduire que les morphologies observées par le MEB sont confirmés par l'AFM.

II.4 Caractérisation optique (UV-Visible) :

Les propriétés optiques des couches minces déposées sont examinées par la spectroscopie UV-visible à travers des mesures de la transmittance. Les spectres de transmission des couches minces de ZnO non dopé, illustrés sur la figure 4.5, sont obtenus dans la gamme de longueur d'onde (250-900 nm) à la température ambiante. On constate que toutes les couches présentent une transparence optique supérieure à 80% dans le visible avec la présence d'une absorption du ZnO dans la région de longueur d'onde entre 350 et 380 nm, celle-ci est associée à l'absorption fondamentale due à la transition bande à bande. Cependant, dans la gamme du visible, les deux films ont presque la même transmission avec des valeurs légèrement supérieures pour les films préparés par dip coating. Cette légère différence est due à la diffusion de la lumière à la surface du film préparé par spin coating à cause de sa rugosité de surface élevée comme l'a révélé les images AFM. L'épaule observée dans le spectre de transmission du film préparé par spin coating à 350 nm est dû à la présence de cavités ou porosité dans le film. Contrairement au film préparé par dip coating ; ce dernier est uniforme et continu

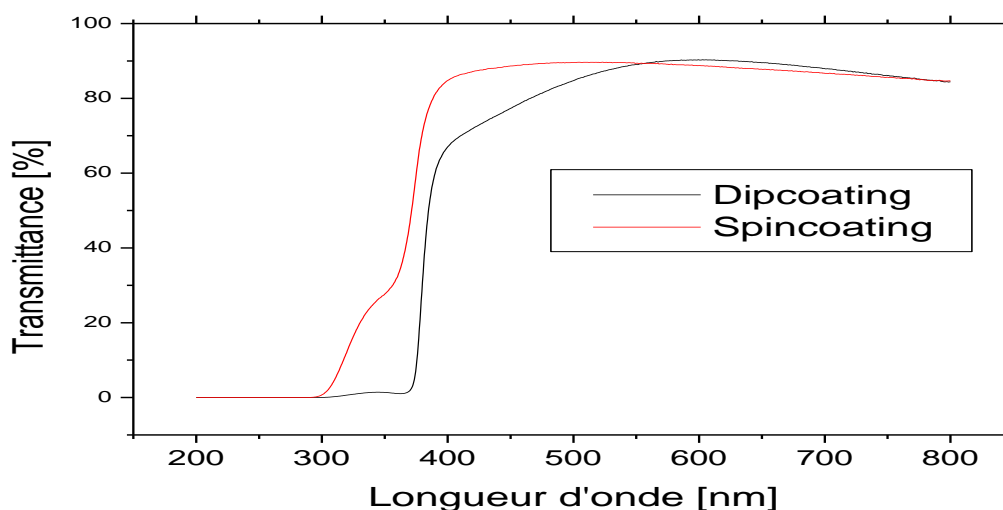


Figure 4.5 Spectres de transmission pour ZnO préparées par dip et spin coating.

II.5 Caractérisation électrique (Effet Hall) :

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO telles que la conductivité électrique, la concentration de porteurs de charges et la mobilité sont déterminées par des mesures d'effet Hall à température ambiante. Le tableau 4.2 présente les différentes propriétés électriques des couches minces de ZnO pure.

Procédé sol gel	Conductivité (($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹)	Densité des porteurs (cm ⁻³)	Mobilité (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
Spin coating	2.28×10^{-4}	7.79×10^{13}	18.33
Dip coating	7.82×10^{-4}	6.64×10^{15}	16.43

Tab. 4.2 – Paramètres électriques obtenus à partir de mesure par effet Hall.

D'après le tableau 4.2, on remarque que l'échantillon préparé par dip coating jouie d'une conductivité légèrement supérieure à celle du film préparé par spin coating et une plus large concentration de porteurs libres. Cette différence est due à la présence de la porosité dans le réseau du film préparé par spin coating, car les défauts au niveau des pores se comportent comme pièges pour les porteurs de charges, ce qui réduit leur concentration et par conséquent la conductivité. En revanche, la mobilité obtenue dans le film préparé par dip coating est légèrement supérieure à celle du film élaboré par spin coating, cela est due aux tailles des cristallites des films. Le dopage peut être attirant pour améliorer les propriétés de détection. Zhanchang et al. [4] ont rapporté que le Co-dopage avec Al et Sn peut conduire à l'amélioration de la conductivité et d'autres propriétés.

II.6 Capteur de l'humidité:

II.6.1. Etude comparative entre capteurs de l'humidité à base de couches minces élaborées par dip et spin coating :

II.6.1.1. Sensibilité et linéarité de la réponse des capteurs :

Pour étudier les propriétés de la sensibilité à l'humidité des capteurs à base de ZnO pure où les couches sont préparées par les deux méthodes (dip et spin coating), nous avons étudié la variation de résistance R (mesurée à 120 Hz et 1 V) dans différentes atmosphères de l'humidité relative. La technique du test de ces capteurs a été expliquée en détail dans le chapitre précédent. Au début de tous les essais, la température ambiante était de 25 °C. La figure 4.6 montre la sensibilité des capteurs en fonction des taux d'humidité (Rh%) dans le

processus d'adsorption lorsque Rh varie de 15% à 95%. La sensibilité détermine l'évolution de la grandeur de sortie du capteur en fonction de la grandeur d'entrée. On définit la sensibilité S du capteur comme suit:

$$S = \frac{(R_a - R_h)}{R_h} \quad (4.1)$$

Où R_a est la résistance à taux d'humidité égale à 15% et R_h est la résistance mesurée à taux de l'humidité correspond.

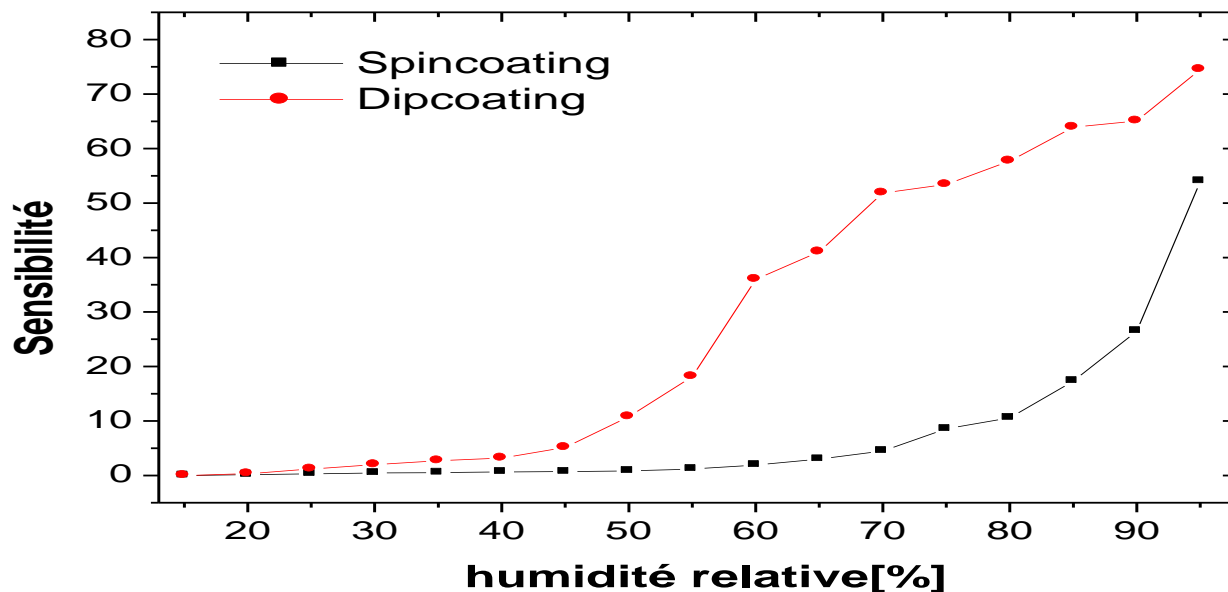


Figure 4.6 Sensibilité en fonction de l'humidité relative pendant le processus d'adsorption.

Comme on peut le constater sur la figure 4.6, les deux capteurs montrent une altération évidente de la résistance par rapport à l'humidité dans toute la plage de 15 à 95% de Rh, où la sensibilité augmente, c'est à dire la résistance correspondante diminue par augmentation de l'humidité relative Rh%. Ce phénomène est dû à l'adsorption des molécules d'eau par l'augmentation de Rh% ce qui provoque une diminution de la résistance du capteur.

De l'allure des courbes de sensibilité où de calibration deux zones linéaires sont remarquées où les droites ont des pentes différentes. La première phase concerne la gamme de faibles valeurs de Rh% (15-50%), où la résistance du capteur diminue faiblement et par conséquent la sensibilité varie selon une petite pente. La seconde concerne la gamme des valeurs élevées de Rh% (50-95%), où la résistance du capteur diminue avec une pente d'environ 35%. Cette remarque affecte la linéarité de la réponse du capteur dans la totalité de la gamme 15-95% et aussi les propriétés de détection de

l'humidité de ces capteurs. Nous pouvons constater aussi que, les capteurs de ZnO de nano particules élaborés par dip coating montrent plus de sensibilité par rapport aux capteurs ZnO à base de réseaux de rides élaborés par spin coating. Cette différence montre bien que la structure de la surface joue le rôle le plus important pour les propriétés de capture de couche mince par rapport aux autres propriétés électriques ou structurales.

II.6.1.2. La réponse dynamique des capteurs :

La figure 4.7 représente la caractéristique de la sensibilité dynamique des capteurs à base de ZnO pure élaborés par dip coating et spin coating.

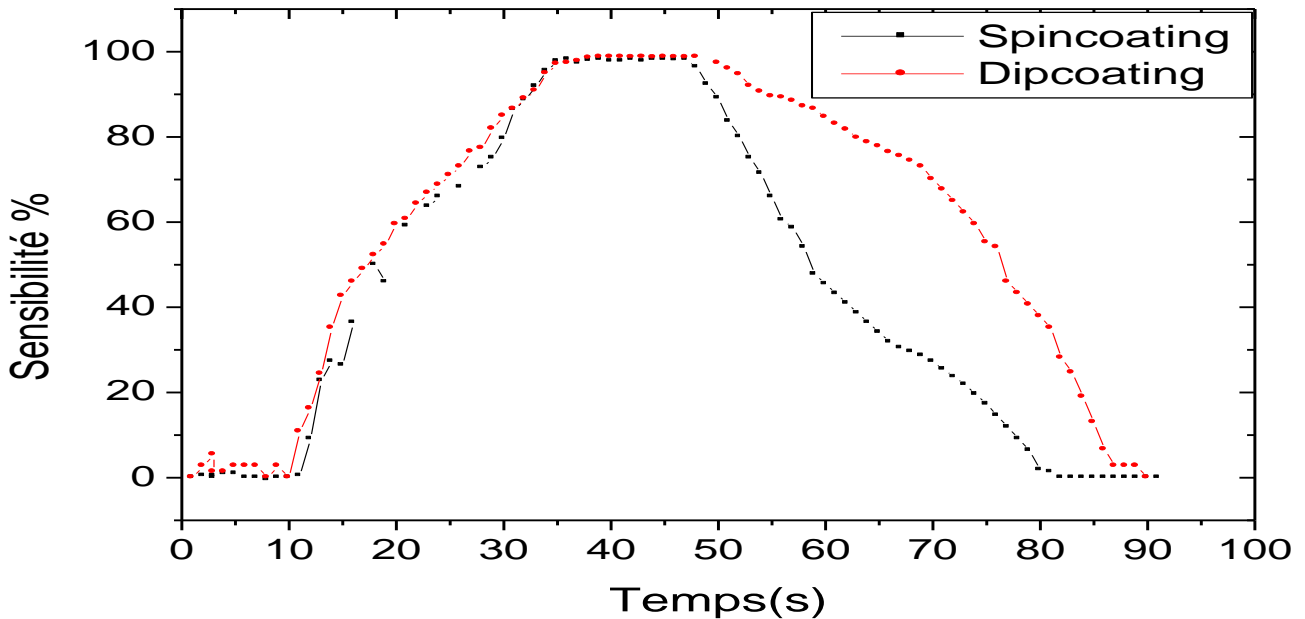


Figure 4.7 Sensibilité pendant le processus d'adsorption/désorption.

Cette réponse correspond aux processus d'adsorption et de désorption de molécules d'eau pendant un cycle. Rappelons que le temps pris par un capteur pour atteindre 90% de la variation de l'impédance totale est définie comme le temps de réponse dans le cas d'adsorption ou le temps de récupération dans le cas de désorption.

Pour le capteur élaboré par dip coating, le temps de réponse est d'environ 25s et le temps de récupération est d'environ 43s. Par contre, pour le capteur élaboré par spin coating, les temps de réponse et de récupération étaient de 21s et de 30s respectivement. La rapidité de réponse des capteurs à base de ZnO élaborés par spin coating peut être expliquée par le manque de sites actifs où les molécules de l'eau peuvent s'accrocher et se dissocier, donc les sites disponibles qui sont peu se saturent rapidement. Les résultats

expérimentaux obtenus montrent que des films minces de ZnO ont un grand potentiel pour les applications de capteurs d'humidité à température opérationnelle ambiante.

II.6.2. Etude de l'effet de la température opérationnelle sur les propriétés des capteurs de l'humidité à base de ZnO :

II.6.2.1. Effet de la température:

Avant injection de molécules d'eau dans l'enceinte de test ($R_h = 15\%$), l'effet de la température sur la réponse de l'échantillon a été étudié. La valeur de la résistance du capteur a été mesurée en variant la température de 25 °C à 100 °C. La figure 4.8 montre la variation de la résistance de la couche à base de ZnO en fonction de la température. Nous avons remarqué que la résistance de la couche varie inversement et linéairement lorsque la température augmente. Ceci révèle la nature semiconductrice du matériau. A 25°C, la résistance du capteur était de 22M Ω et diminue jusqu'à la valeur de 17 M Ω à 100°C. La sensibilité moyenne du capteur de l'humidité à la température est de l'ordre de 67 k Ω /°C.

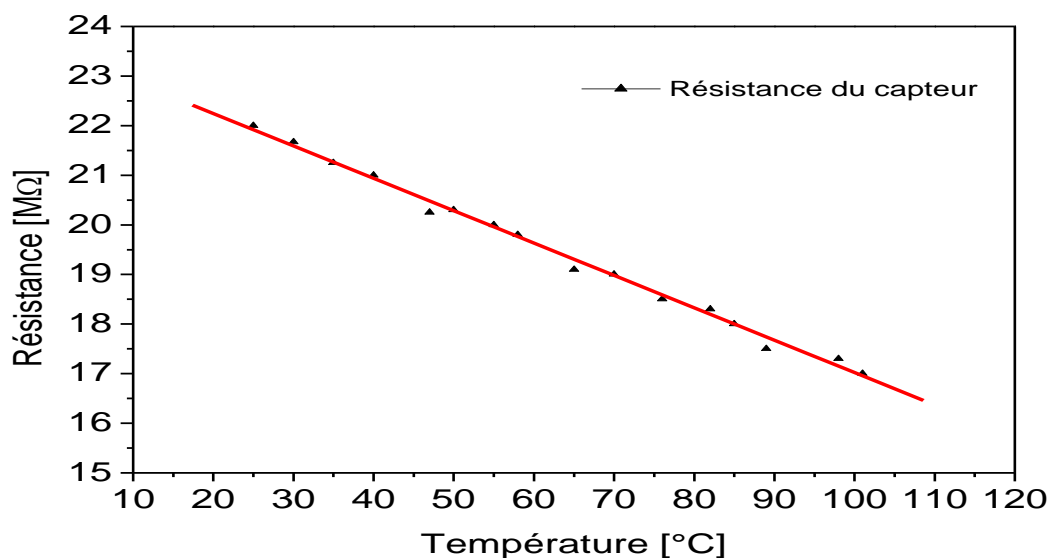


Figure 4.8 Variation de la résistance de la couche à base de ZnO en fonction de la température.

II.6.2.2. Etude de la réaction des capteurs vis-à-vis du taux de l'humidité:

Pour étudier la réaction du capteur à base de ZnO vers l'humidité, nous avons étudié la variation de la résistance R , partie réelle de l'impédance mesurée à 120 Hz et 1 V, dans différentes atmosphères d'humidité relative à plusieurs températures. La figure 4.9 montre la variation de la résistance en fonction du taux d'humidité à 25°C, 50°C, 75°C et 100°C dans le procédé d'adsorption.

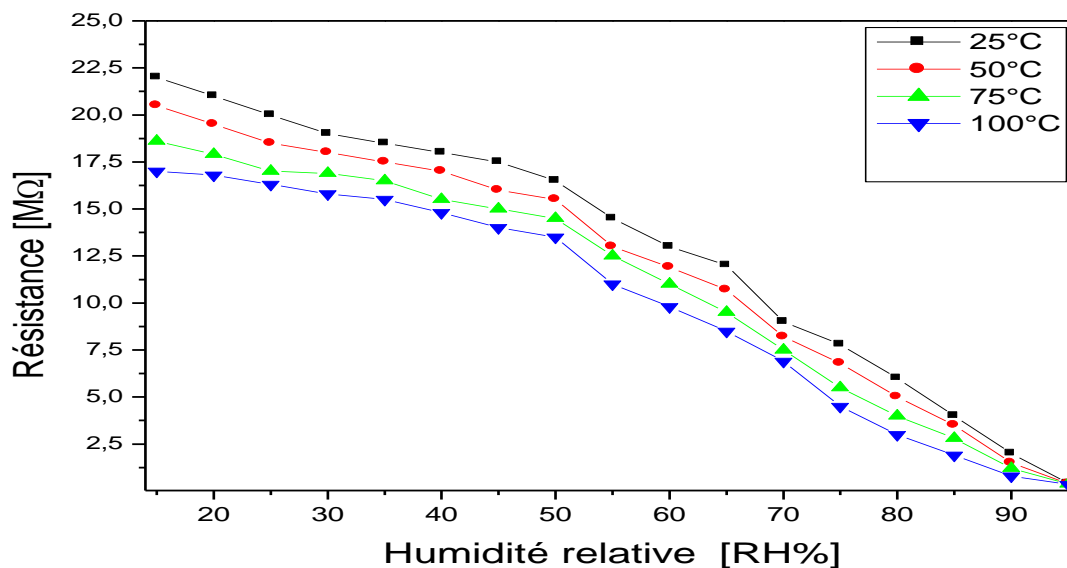


Figure 4.9 Variation de résistance en fonction du taux d'humidité à différentes températures lorsque Rh% change de 15% à 95%.

Comme on peut le remarquer sur la figure 4.9, la résistance du capteur à base de ZnO diminue par augmentation de l'humidité relative Rh% pour différentes températures. Selon le procédé de l'adsorption, plus de molécules d'eau dans l'enceinte provoquent la diminution de la résistance du capteur jusqu'à 0,4 MΩ quel que soit la température. De ces courbes de calibration, deux zones linéaires peuvent être remarqués. La première gamme concerne les faibles valeurs de Rh (15-50%), où la résistance du capteur diminue avec une pente de 16%. La seconde concerne la gamme des valeurs élevées de Rh (50-95%), où la résistance du capteur diminue avec une pente d'environ 35%. La différence entre les pente est causée par l'effet de la température.

Cette observation affecte la linéarité de la réponse du capteur dans la gamme 15-95%. Juan et al. [5] ont utilisé le principe de l'adsorption de l'eau basée sur des actions physiques et chimiques pour expliquer la réponse à l'humidité. D'une part dans le processus de chimisorption, lorsque la molécule d'eau est chimiquement adsorbée sur les sites actifs du matériau par des moyens de liaison hydrogène. D'autre part, un processus de physisorption se produit lorsque plus de molécules d'eau sont adsorbées et condensées sur la surface pour former des couches d'eau en cas de taux d'humidité élevés.

II.6.2.3. Etude de l'effet de l'hystérésis sur les capteurs de l'humidité:

L'effet d'hystérésis est un phénomène important dans les capteurs à base d'oxyde métallique [6]. L'hystérésis caractérise l'aptitude du capteur à fournir la même indication

lorsqu'on atteint une même valeur du mesurande soit par variation croissante ou décroissante. La minimisation de l'effet d'hystérésis est cruciale pour des applications de détection. Les figures 4.10 et 4.11 montrent les variations de la résistance en fonction du taux d'humidité à 25°C et 100°C, respectivement lors de l'adsorption et la désorption des molécules d'eau.

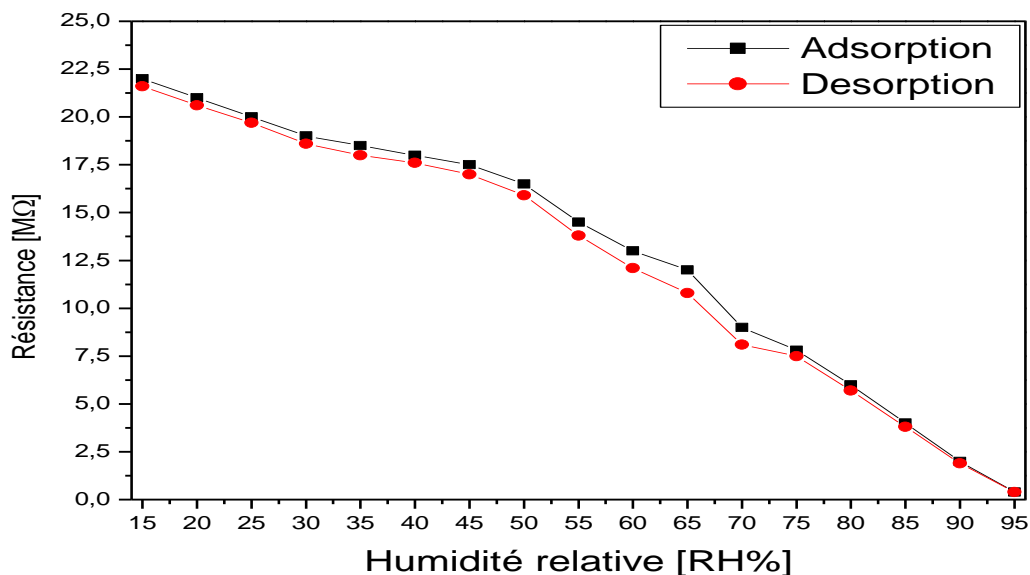


Figure 4.10 Variation de la résistance en fonction de l'humidité pour le capteur opérationnel à 25°C

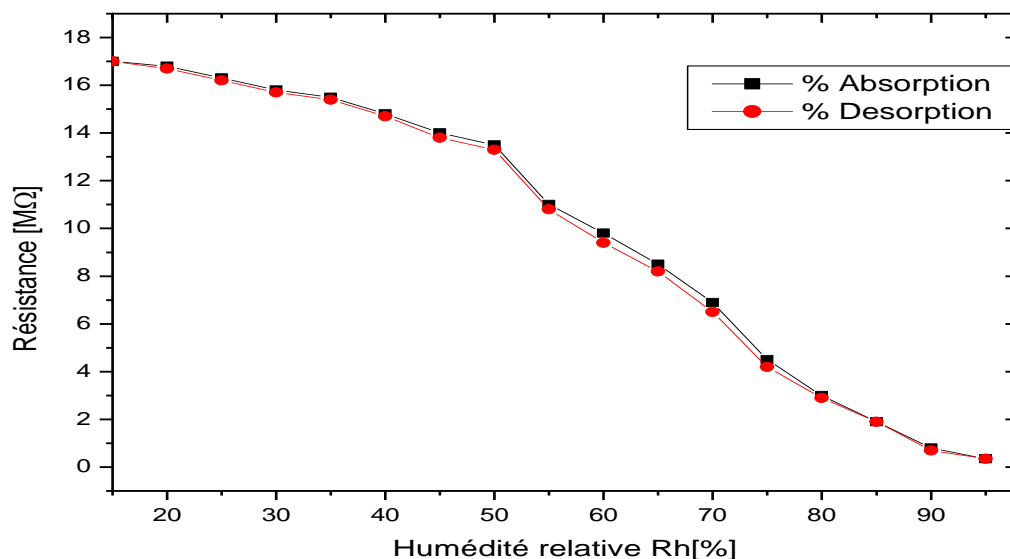


Figure 4.11 Variation de la résistance en fonction de l'humidité pour le capteur opérationnel à 100°C

On remarque que lorsque Rh diminue, le capteur revient à l'état initial, mais la valeur de la résistance n'est pas exactement la valeur prévue au départ. A 100°C, le capteur présente une valeur d'hystérésis inférieure à 2%. Toutefois, à 25°C l'hystérésis est plus importante dans la gamme de Rh= 60% à 70%. Une hystérésis maximale de 6% a été observée sous Rh 65% (tableau 4.3). Une bonne fiabilité du capteur ZnO est indiquée par une faible hystérésis et elle est atteinte lorsque le capteur est chauffé jusqu'à 100°C. L'hystérésis peut être due à des espèces d'eau chimio-adsorbées sur la surface de l'élément sensible du capteur et qui ne peuvent pas être entièrement dissociées à des températures opérationnelles basses. Notons que l'erreur d'hystérésis a été calculée à Rh = 65% par la formule suivante:

$$2H\% = \frac{M_2 - M_1}{M_{Max} - M_{Min}} * 100 \quad (4.2)$$

Où :

M_2 Est la valeur de la résistance quand Rh = 65% en croissance.

M_1 Est la résistance à Rh= 65% en décroissance.

M_{Max} et M_{Min} sont les résistances à la valeur la plus élevée Rh (95%) et à la plus faible valeur Rh (15%), respectivement.

II.6.2.4. Etude de temps de réponse et de récupération des capteurs de l'humidité:

Les temps de réponse et de récupération ont été évalués afin de mieux comprendre l'effet de la température sur les performances du capteur d'humidité à base de ZnO. La sensibilité de la détection S du capteur est définie comme suit:

$$S = \frac{R_a - R_{rh}}{R_a} * 100 \quad (43)$$

Où:

R_a est la résistance à Rh = 15%

R_{rh} est la résistance mesurée à un taux d'humidité défini.

Il est important de noter que le temps pris par un capteur pour atteindre 90% de la variation de la résistance totale est défini comme étant le temps de réponse dans le cas de

l'adsorption ou le temps de récupération dans le cas de désorption. La figure 4.12 montre les caractéristiques des temps de réponse et de récupération correspondant aux processus d'adsorption et de désorption des molécules d'eau lorsque le taux d'humidité atteint 95% à 25°C à 100°C pour un seul cycle.

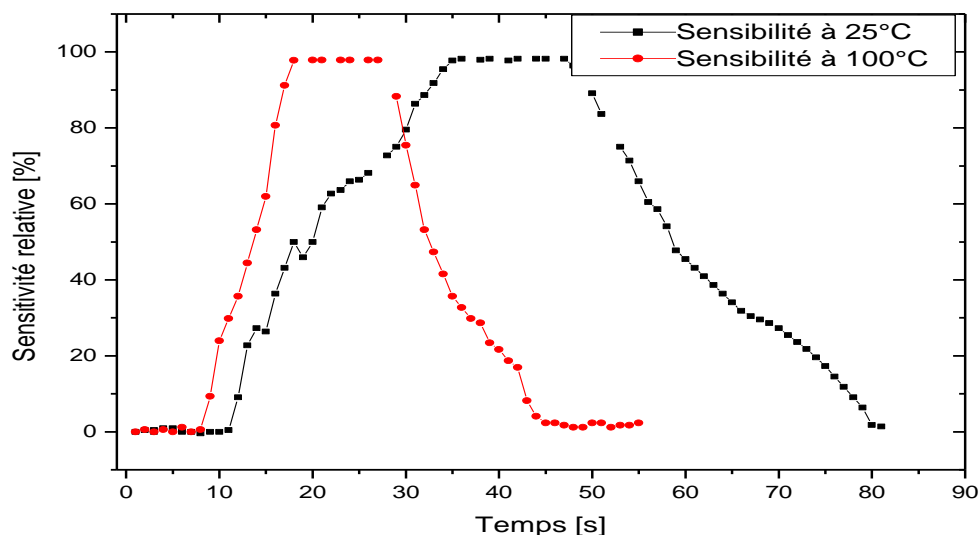


Figure 4.12 Réponse dynamique de capteur de l'humidité à base de ZnO à 25°C et à 100°C.

La figure 4.13 montre la réponse dynamique (temps de réponse et de récupération) pour trois cycles du capteur de l'humidité à base de ZnO chauffé à 100°C.

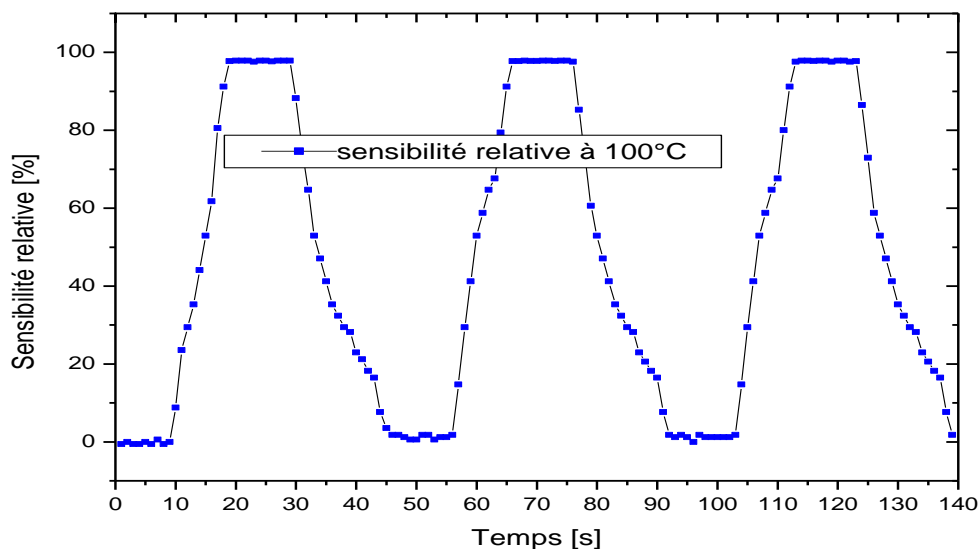


Figure 4.13 Réponse dynamique de capteur de l'humidité à base de ZnO à 100°C pendant trois cycles.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.3.

Température (C°)	Erreur de l'hystérésis (%)	Impédance (MΩ)			Temps de réponse (s)	Temps de recouvrement (s)
		Max	-	Min		
25	5.55	22	-	0.40	22	30
50	4.97	20.5	-	0.39	12	19
75	4.3	18.6	-	0.37	9	15
100	1.8	17	-	0.35	7	14

Tableau 4.3 Caractéristiques du capteur de l'humidité à base de ZnO à plusieurs températures opérationnelles.

À la température ambiante, le temps de réponse était d'environ 22 s et il continue à être plus court avec l'augmentation de la température jusqu'à 7 s à 100°C. De même, le temps de récupération était d'environ 30 s et il continue à être plus court avec l'augmentation de température jusqu'à 14 s à 100 °C. Qi et al. [7] ont rapporté que le temps de réponse du capteur d'humidité ZnO dopé KCl est de 2s avec le taux de Rh à partir de 25%. Le temps de récupération ou de recouvrement est relativement long, même plus élevée que le temps de réponse, il prend un peu plus de secondes pour que le capteur récupéré complètement son état initial une fois l'air humide est évacué. La température de surface de ZnO se propage vers les couches d'eau adsorbées et pourrait conduire à une augmentation de la mobilité des charges par sauts entre les molécules; par conséquent, l'amélioration de la conductivité conduit à des temps de réponse plus courts.

II.6.2.5. Etude de l'effet de vieillissement des capteurs de l'humidité:

Afin d'évaluer les performances du capteur à base de ZnO à réseaux de rides utilisé comme étant capteur d'humidité nous avons étudié sa stabilité après l'avoir exposé à l'air pendant 60 jours. La mesure des impédances à différents taux d'humidité et après un vieillissement de 30 et 60 jours est présentée sur la figure 4.14. On observe une légère variation dans les valeurs des résistances ce qui confirme la reproductivité des mesures et la stabilité du capteur.

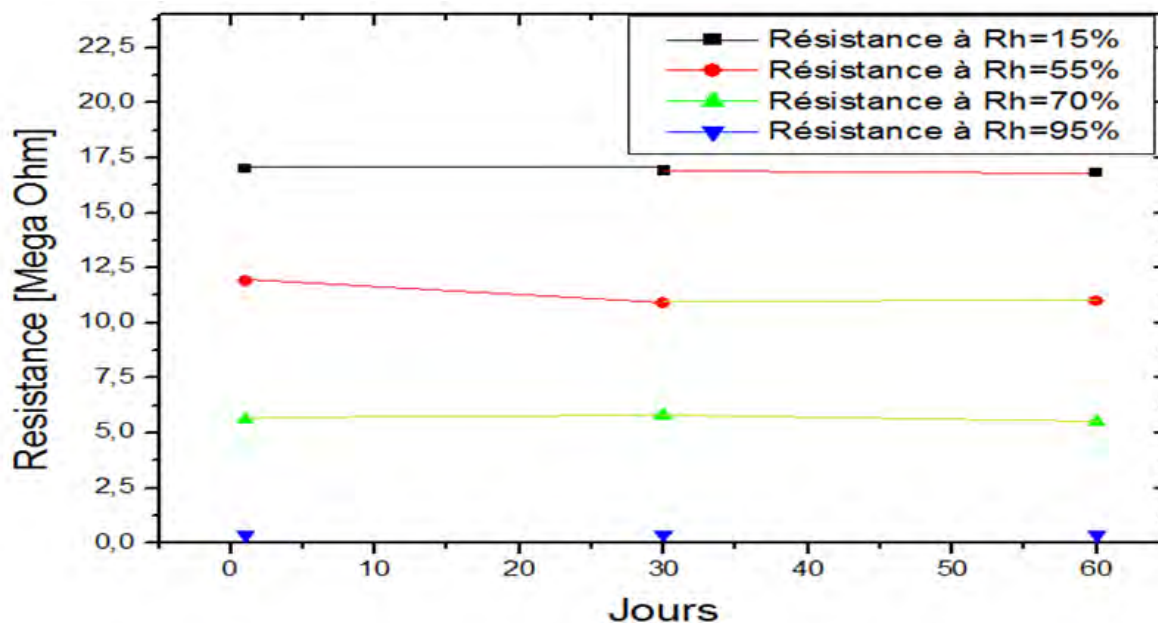


Figure 4.14 Stabilité du capteur de l'humidité pendant 60 jours.

III. Conclusion :

Dans ce chapitre, des films de ZnO non dopés ou purs ont été élaborés par deux méthodes associées au sol gel, le dip et le spin coating. Une étude comparative entre les couches minces élaborées a montré une différence dans les caractéristiques physiques et électriques. Selon la technique de dépôt, les couches minces n'ont pas la même orientation cristallographique et la morphologie de la surface des deux types de couches est différente. La surface des couches élaborées par spin coating est en forme de réseaux de rides, tandis que la surface des couches élaborées par dip coating est formée par des particules ayant une petites taille. Le test de l'humidité a montré que les couches élaborées par dip coating sont plus sensibles que celles élaborées par spin coating. Les tests de capture de l'humidité ont montré à 100°C, les capteurs à base de ZnO donne des meilleurs résultats en termes de rapidité de la réponse.

Références:

- [1] Chien-Yie, T. and Wen-Che, L. 'Effect of dopants on the structural, optical and electrical properties of sol gel derived ZnO semiconductor thin films', *Curr. Appl Phys.*, (2013), Vol. 13, pp.60–65.
- [2] Chien-Yie, T., Kai-Shiung, F., Yu-Wu, W., Chi-Jung, C., Yung-Kuan, T. and Chung-Kwei, L. 'Transparent semiconductor zinc oxide thin films deposited on glass substrates by sol-gel process', *Ceram. Int.*, Vol. 36, pp.1791–1795.
- [3] Saliha, L., Mujdat, C. and Yasemin, C. (2010) 'Sn doping effects on the electro-optical properties of sol gel derived transparent ZnO films', *Appl. Surf. Sci.*, (2010), Vol. 256, pp.7204–7210.
- [4] Zhanchang, P., Xinlong, T., Shoukun, W., Xia, Y., Zhuliang, L., Jianfeng, D., Chumin, X., Guanghui, H. and Zhigang, W. 'Investigation of structural, optical and electronic properties in Al-Sn co-doped ZnO thin films', *Appl. Surf. Sci.*, (2013), Vol. 265, pp.870–877.
- [5] Juan, X., Wang, H., Yuanhua, L., Ying, Z. and Yuanpeng, W. 'Highly sensitive humidity sensor based on quartz crystal microbalance coated with ZnO colloidspheres', *Sens. Actuators, B*, (2013), Vol. 177, pp.1083–1088.
- [6] Fu-Shou, T. and Shui-Jinn, W. 'Enhanced sensing performance of relative humidity sensors using laterally grown ZnO nanosheets', *Sens. Actuators, B*, (2014), Vol. 193, pp.280–287.
- [7] Qi, Q., Tong, Z., Shujuan, W. and Xuejun, Z. 'Humidity sensing properties of KCl doped ZnO nanofibers with super-rapid response and recovery', *Sens. Actuators, B*, (2009,) Vol. 137, pp.649–655.

Chapitre V

Effet du dopage de ZnO en Sn sur les capteurs d'humidité et de gaz

I. Introduction :

Le dopage de l'oxyde de zinc a été toujours un essor dans le but de l'amélioration de propriétés du matériau selon les applications désirées. Plusieurs dopants ont été utilisés pour améliorer les propriétés électriques, optiques et structurales. Dans ce chapitre nous présentons le résultat de l'effet du dopage de ZnO par l'étain sur les propriétés de films minces. Des couches minces de ZnO ont été dopées avec 0.5 à 5% d'étain. Les caractérisations structurales, électriques et optiques ont été effectuées pour mieux comprendre les conséquences du dopage par l'étain. Les couches de ZnO dopées en Sn sont utilisées comme des capteurs de l'humidité relative et de gaz de l'éthanol. Les tests sur ces capteurs ont abordé la sensibilité, la linéarité et les temps de réponse/recouvrement.

II. Propriétés structurales des couches minces de ZnO pures et dopées en étain (Sn) :

II.1. Diffraction des rayons X :

Les propriétés structurales des films de ZnO non dopés et dopés par Sn ont été analysées par la méthode de diffraction des rayons X. La figure 5.1 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des films réalisés.

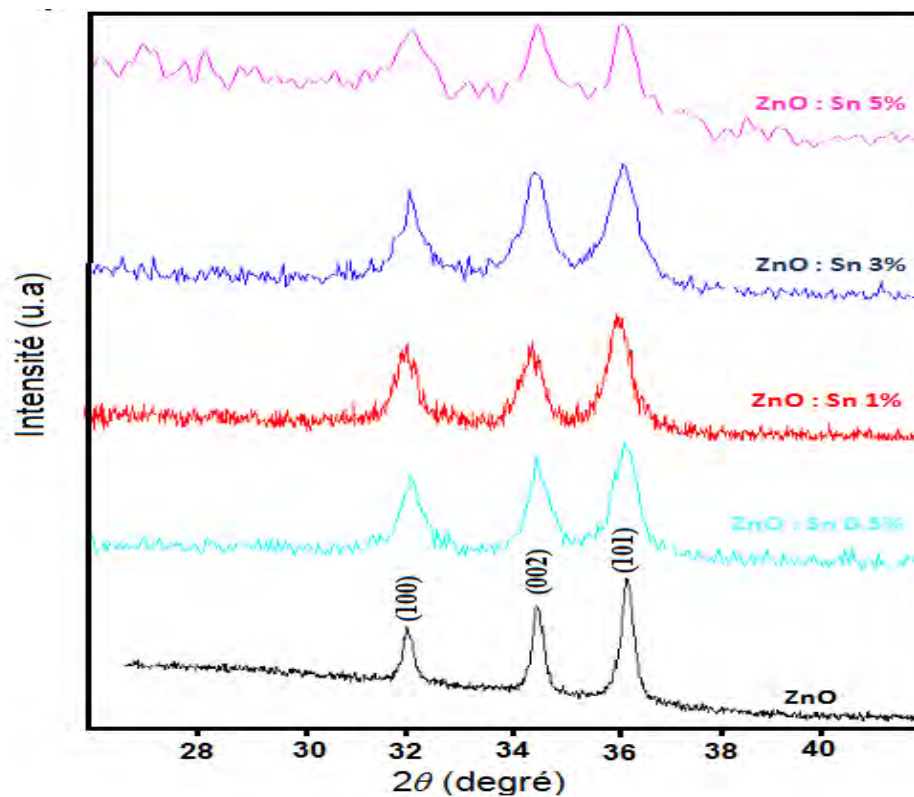


Fig 5.1. Les spectres DRX des couches minces de ZnO dopées en Sn et non dopées.

De la figure 5.1, on constate que les films ont une structure polycristalline de type wurtzite hexagonale (phase zincite JCPDS 36-1451). Cette même figure montre une intensité de pic de diffraction relativement élevée correspondant aux plans (100), (002) et (101). Ce résultat implique que les films présentent des orientations le long de ces trois plans mais l'orientation la plus dominante est selon le plan (101). Aussi, on remarque que l'intensité des pics de XRD diminue avec l'augmentation des concentrations de l'étain, elle est à 783 (u.a) pour les couches de ZnO non dopées et diminue jusqu'à 163 (u.a) pour ZnO dopé avec 5% de Sn. Cela indique que les ions de Sn sont incorporés dans les sites de ZnO. La cristallinité des films a été fortement détériorée avec l'augmentation du taux de dopage en étain. Plusieurs auteurs ont trouvé que la structure cristalline se dégrade avec les dopants [1–2]. Le tableau 5.1 englobe les données déduites et calculées à partir des spectres DRX.

ZnO dopé	(hkl)	2 θ (degré)	FWHM (degré)	D (nm)
0	100	31.177	0,22820	33.04
	002	33.852	0,21912	
	101	35.661	0,26388	
0.5	100	31,831	0,42887	18.50
	002	34,476	0,45935	
	101	36,290	0,47196	
1	100	31,841	0,46680	17.63
	002	34,462	0,46800	
	101	36,287	0,49538	
3	100	31,855	0,47500	14.35
	002	34,443	0,46704	
	101	36,264	0,63827	
5	100	31,817	0,86595	13.46
	002	34,478	0,64568	
	101	36,271	0,45875	

Tableau 5.1 Paramètres structuraux des films purs et dopés en Sn.

On remarque que la taille des cristallites est réduite avec l'augmentation de la teneur en Sn. La taille des cristallites (D) des films a été calculée selon les orientations préférentielles pour avoir des informations sur les niveaux de cristallinité. L'équation de Scherrer a été utilisée pour calculer la taille des cristallites des films. Les tailles des cristallites moyenne calculées des films minces de ZnO non dopé est de l'ordre de 33 nm. Cependant, de la figure 5.2, nous notons une réduction de la taille des cristallites avec l'augmentation du taux de dopage en Sn, à titre d'exemple la taille des cristallites atteint 14 nm dans le film dopé avec 3%. Ceci suggère clairement que le dopage cause une dégradation de la cristallinité des films. Tsay et al. [2] ont rapporté que la taille des cristallites varie de 13.0nm dans les films ZnO non dopé à 8.8 nm dans les films dopés avec 5% Sn.

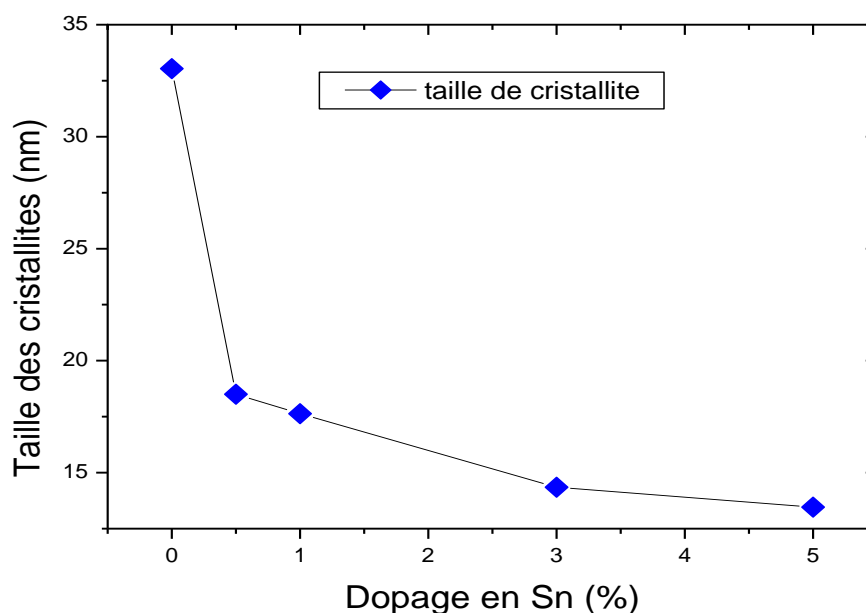


Fig 5.2. Variation de la taille des cristallites couches minces de ZnO en fonction de la concentration du dopant.

II.2. Microscopie à force atomique :

Les propriétés morphologiques des films ont été étudiées par microscopie à force atomique (AFM). La croissance des couches minces tient lieu suivant les étapes successives suivantes : la nucléation, la coalescence puis la croissance. Les nucléis formés s'élargissent latéralement suite à la condensation des espèces arrivant sur la surface du substrat ; une fois les nucléus sont en contact, on est en phase de coalescence après laquelle la croissance verticale prend naissance latérale du nucléis. D'autre part, l'état de la surface

du substrat et la présence d'impuretés ou d'irrégularité sont de centre de nucléation. Par conséquent, la présence d'un dopant favorise la nucléation en offrant plus de centres. La concentration de ces centres de nucléation empêche la croissance coalescence se fait rapidement ce qui favorise la croissance verticale. En revanche dans le cas de ZnO pur ; il y a moins de centre de nucléation ; ainsi les nuclei peuvent s'élargir librement ce qui retarde la coalescence et la croissance verticale.

Les images AFM de la morphologie de surface de couches mince de ZnO pure et dopée 0.5%, 1%, 3% et 5% en Sn sont présentées sur les figures de 5.3 à 5.7 respectivement. Ces images montrent que les morphologies de surface des films sont fortement dépendantes de la concentration de dopant.

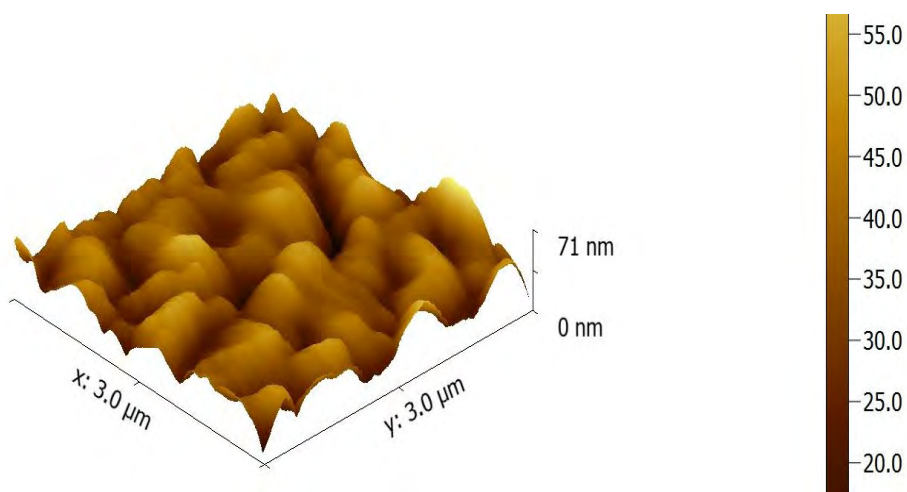


Figure 5.3 Images AFM en 3D des films minces de ZnO purs.

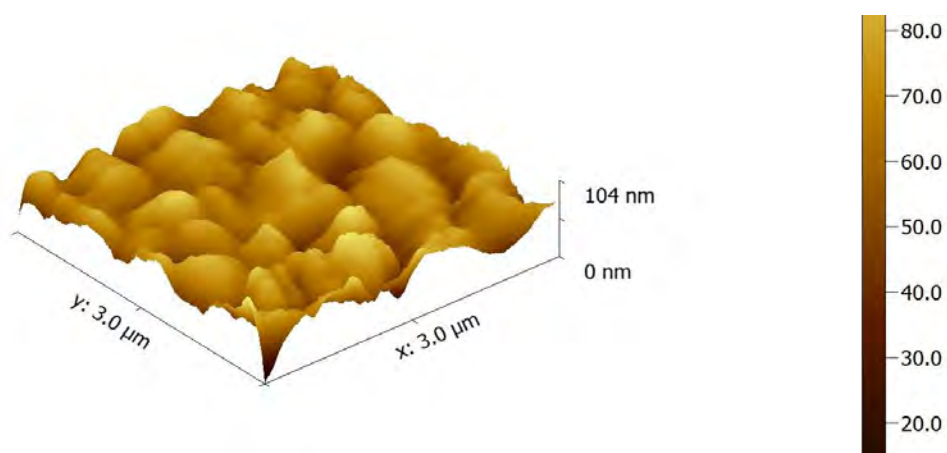


Figure 5.4 Images AFM en 3D des films minces de ZnO dopées en étain à 1%.

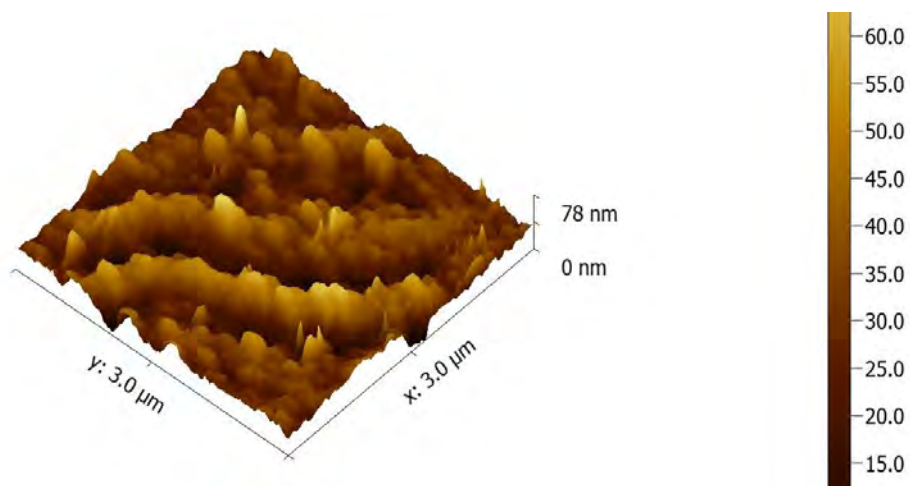


Figure 5.5 Images AFM en 3D des films minces de ZnO dopées en étain à 1%.

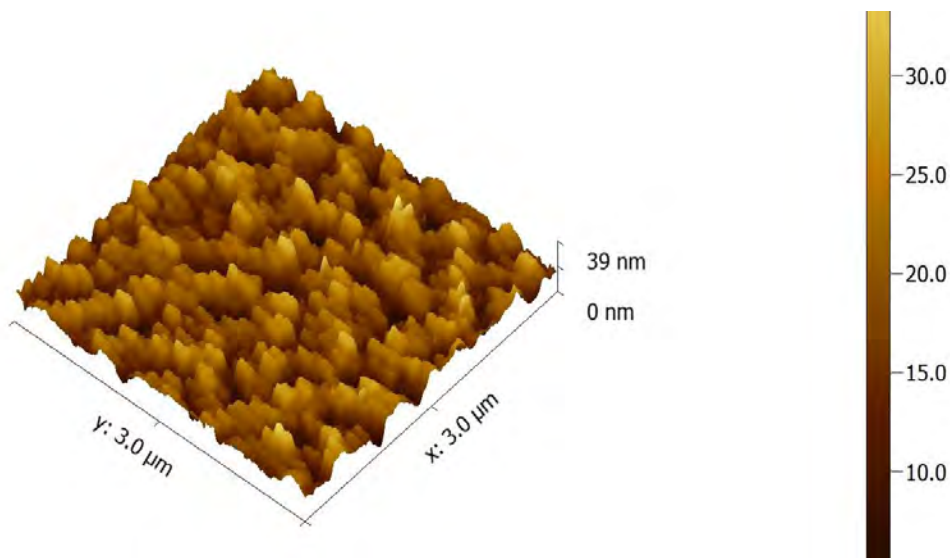


Figure 5.6 Images AFM en 3D des films minces de ZnO dopées en étain à 3%

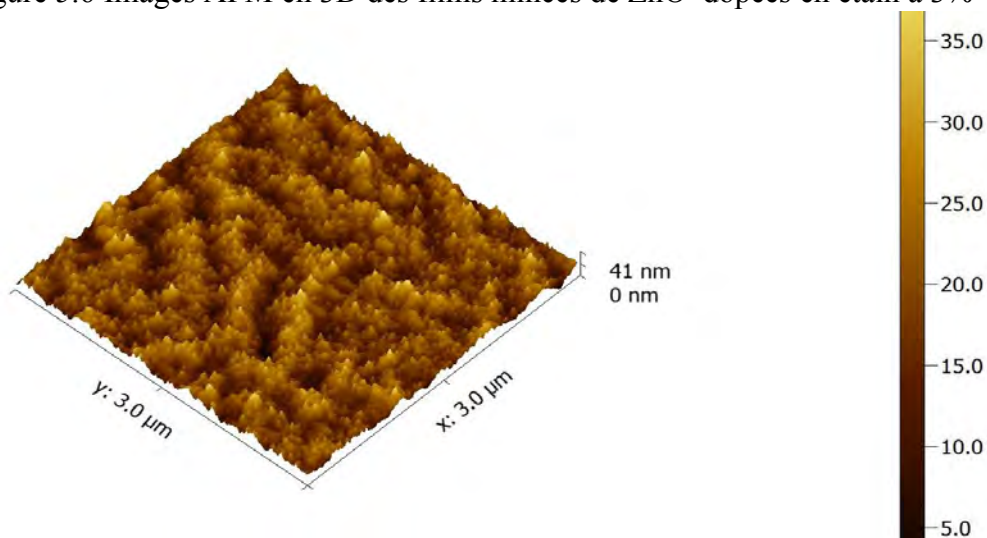


Figure 5.7 Images AFM en 3D des films minces de ZnO dopées en étain à 5%.

On remarque que tous les films présentent un réseau de rides comprenant des nanoparticules. La répartition des rides ou de nanoparticules sur le substrat varie avec la concentration du dopage en Sn et ces réseaux semblent être plus clairs dans les films de ZnO dopés à 1 et à 5%. La taille de grain la plus faible a été observée pour les films dopés à 1 et à 5%. La taille de grain la plus faible a été observée pour les films dopés à 5%, tandis que pour les couches pures et dopées à 0.5%, les tailles des grains sont plus larges. De même, des micrographies AFM, on constate que la taille des grains augmente lorsque la concentration de dopage diminue. Il est bien admis qu'une large taille de grain signifie une meilleure qualité du cristal. Durant la croissance des films, les petits grains peuvent fusionner pour former un grain plus gros; par conséquent la réduction de la taille des grains avec l'incorporation de l'étain peut s'expliquer par le fait que le Sn entrave la fusion des faibles grains [3], ce qui explique l'influence de l'incorporation de Sn sur la morphologie de surface des films de ZnO.

Le tracé de la rugosité de surface des films de ZnO dopés en fonction de la concentration en Sn est représenté sur la Figure 5.8. Il est évident que la variation de la rugosité résulte de la diminution de la taille moyenne de cristallite dans la couche de ZnO après insertion de l'étain.

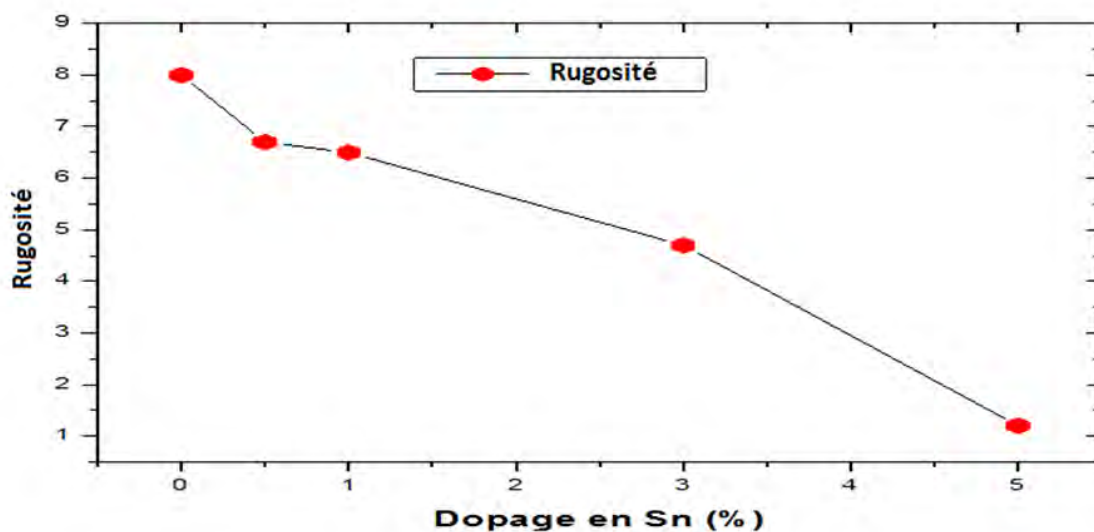


Figure 5.8 Variation de la rugosité des couches minces de ZnO pures et dopées en étain en fonction de la concentration du dopant.

II.3. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques des films minces de ZnO non dopés et dopés Sn déposés sur un substrat en verre et ont subi un traitement thermique à 500°C ont été déterminées à partir de la mesure de transmittance. Les mesures de spectroscopie de transmittance ont

été faite, à température ambiante, dans la gamme de longueur d'onde 300 - 800 nm. Les spectres de transmission obtenus sont représentés sur la figure 5.9 où l'ensemble des films montrent une transmission relativement élevée, comprise entre 70 à 85%, dans le domaine visible. La variation de la transmittance est due à la variation de l'épaisseur des films ou de la rugosité en surface qui cause la diffusion de la lumière incidente.

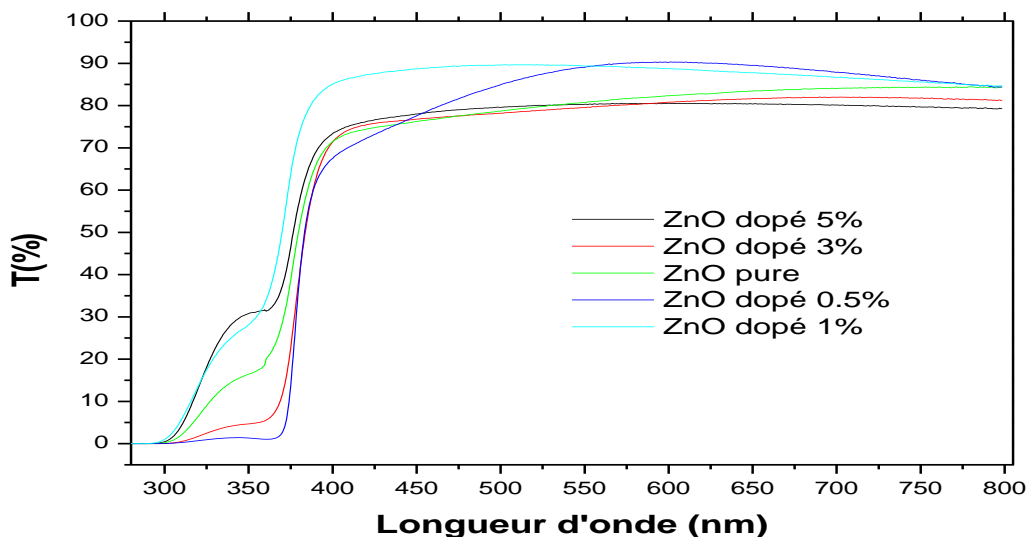


Figure 5.9 Spectres de transmission pour les couches minces ZnO non dopée et dopée en Sn.

En effet, d'après les micrographies d'AFM, nous avons noté que le film non dopé a une rugosité en surface grande, ce qui est à l'origine de la réduction de sa transmittance dans le visible. La décroissance de la transmission T dans le proche-ultraviolet correspond à un seuil d'absorption entre 350 et 380 nm. Ce seuil d'absorption correspond à l'absorption fondamentale dans les films qui est dû à la transition d'électrons entre la bande de valence à la bande de conduction. Le décalage du seuil d'absorption vers les faibles longueurs d'onde avec le dopage Sn est dû à l'augmentation de la concentration des porteurs libres qui cause un élargissement du gap ; ce phénomène est connu sous le nom de l'effet Burstein-Moss. Ce décalage indique clairement que l'introduction de l'étain dans la matrice du ZnO peut agir comme dopant type n. L'étain qui peut avoir une valence 4 (Sn^{4+}) en substituant le Zn lui qui a une valence double (Zn^{2+}) peut être donc une source d'électrons libre.

III. Propriétés électriques :

Les Propriétés électriques des couches minces à base de ZnO pure et ZnO dopé Sn ont été analysées par effet HALL à température ambiante. La figure 5.10 représente la variation de la résistivité électrique dans les couches minces de ZnO non dopés et dopés en

étain (Sn) à différentes concentrations. On remarque que le ZnO pure présente une résistivité de 7×10^{-1} ($\Omega \cdot \text{cm}$). La résistivité des échantillons diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant et atteint sa valeur minimale de 3×10^{-3} ($\Omega \cdot \text{cm}$) à une concentration de 3% d'étain, ensuite elle augmente légèrement avec l'augmentation du dopant. Cette valeur –celle de couche dopée à 3% de Sn- est supérieure à la valeur de 1×10^{-1} observé par Zhanchang Pan et al. [3] pour un échantillon de ZnO contenant 1% d'aluminium.

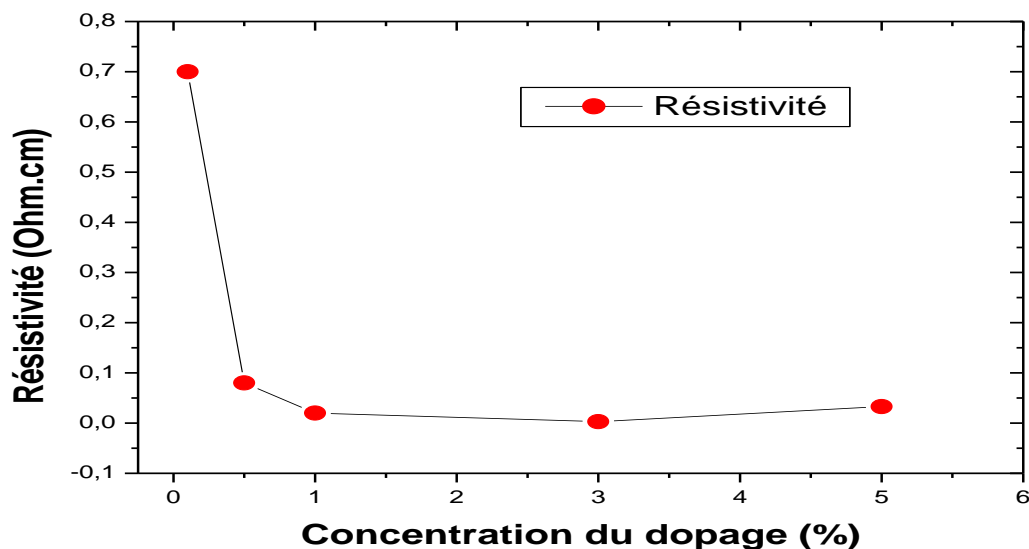


Figure 5.10 Résistivité des couches minces de ZnO pure et dopé Sn à différentes concentrations.

La concentration des porteurs de charges et la mobilité électrique dans les films sont présentées sur les figures 5.11 et 5.12 respectivement. En outre le tableau 5.2 montre les valeurs de concentration de porteurs, résistivité, et la mobilité pour toutes les couches.

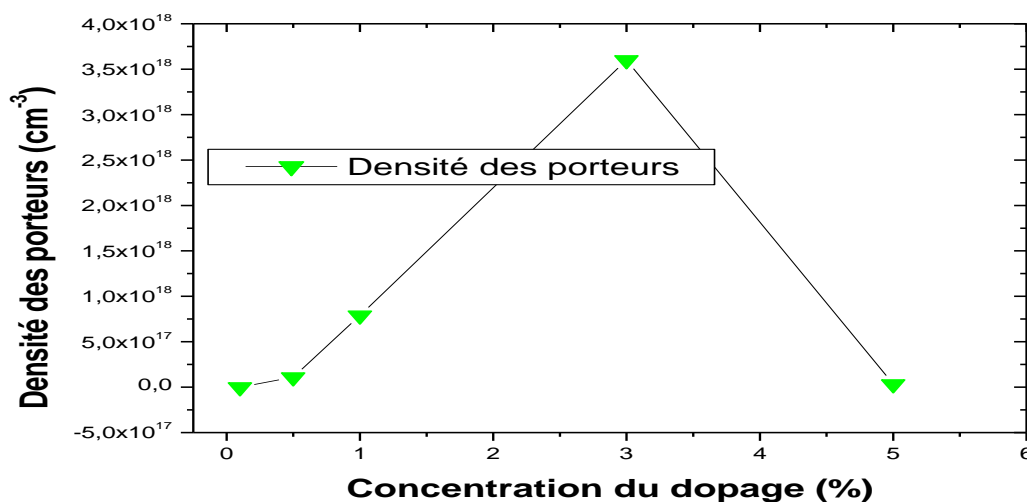


Figure 5.11 Densité des porteurs de charges de couches minces de ZnO pur et dopé Sn à différentes concentrations.

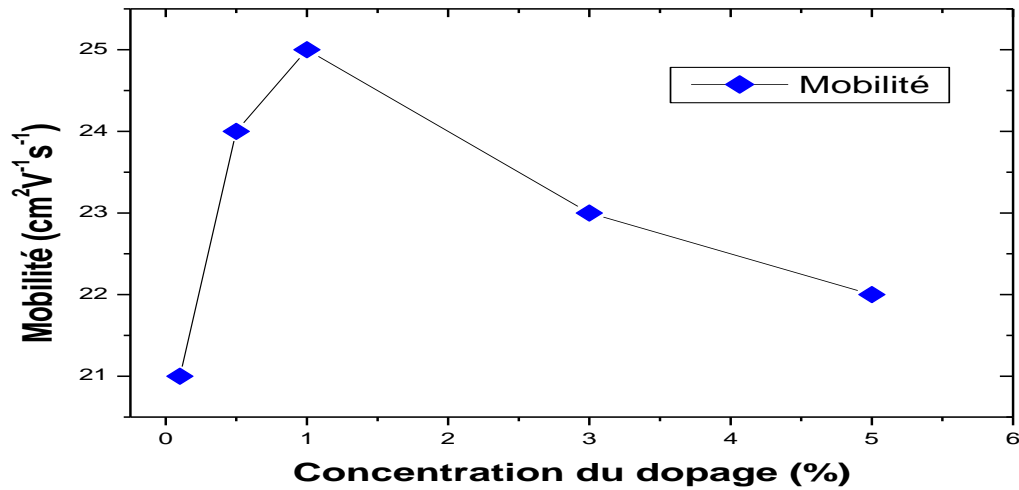


Figure 5.12 La mobilité des charges de couches minces de ZnO pure et dopé Sn à différentes concentrations

<i>Echantillon</i>	<i>Résistivité</i> (Ω cm)	<i>Densité des porteurs</i> (cm^{-3})	<i>Mobilité</i> ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
ZnO pure	7×10^{-1}	2.6×10^{14}	21
ZnO dopé Sn à 0.5%	8×10^{-2}	1.1×10^{17}	24
ZnO dopé Sn à 1%	2×10^{-2}	7.9×10^{17}	25
ZnO dopé Sn à 3%	3×10^{-3}	3.6×10^{18}	23
ZnO dopé Sn à 5%	3.3×10^{-2}	3.3×10^{16}	22

Tableau 5.2 Concentration des porteurs de charges, résistivité et mobilité de couches de ZnO pures et dopées Sn.

Nous constatons qu'en raison de dopage en Sn, la concentration de porteurs augmente d'une manière remarquable par rapport à celle de ZnO pure et atteint une valeur de 3.6×10^{18} (cm^{-3}) à 3% de dopage. La mobilité de Hall mesurée sur des films de ZnO non dopé

est $21 \text{ (cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$ et une mobilité de $25 \text{ (cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$ quand la concentration du dopant est à 1%. On constate que la mobilité diminue avec la concentration, cette diminution peut être causée par l'augmentation de la densité des porteurs. En comparant avec autres dopants destinés à améliorer les propriétés électriques, Zhanchang Pan et al [4] ont trouvé des valeurs de $11 \times 10^{19} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ et $40 \text{ (cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$ pour la densité des porteurs et mobilité respectivement en dopant le ZnO par l'aluminium et l'étain comme Co-dopant.

La présence de défauts tels que les atomes de zinc et d'oxygène peuvent facilement être ionisés et les électrons induits par ce procédé contribuent au phénomène de conduction. Les électrons induits provoquent le ZnO à agir en tant que semiconducteur de type n. La taille réduite des cristallites conduit à une augmentation des joints de grains, ce qui conduit à un changement de la conductivité. La diminution de la résistivité peut être interprétée par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons) provenant des ions donneurs incorporés dans les emplacements substitutionnels ou/et interstitiels de cation de Zn^{2+} . L'augmentation de la concentration des porteurs, due à la substitution de Sn^{4+} en Zn^{2+} des sites de ZnO, réduit la résistivité [5]. Comme un cation tétravalent, chaque Sn devrait donner deux électrons libres lors du remplacement de Zn^{2+} pour contribuer à la conductivité électrique et donc un grand nombre de porteurs libres doit être généré pour ZnO dopé en Sn.

IV. Utilisation des couches minces de ZnO pure et dopés en Sn comme capteurs :

IV.1. Capteur de l'humidité à base de ZnO pure et dopé:

IV.1.1. Etude de la sensibilité :

Pour étudier les propriétés de la réaction des capteurs à base de ZnO à l'humidité, nous avons étudié la variation de la résistance des couches dans différentes atmosphères d'humidité relative à température ambiante (25°C). Les variations de l'impédance de ces capteurs en fonction de Rh% sont mesurées à 1 volts-100 Hz. La figure 5.13 montre la sensibilité des capteurs en fonction des taux d'humidité entre 15% à 95% à température ambiante. La sensibilité détermine l'évolution de la grandeur de sortie du capteur en fonction de la grandeur d'entrée. On définit la sensibilité S du capteur comme suit:

$$S = \frac{(R_a - R_{rh})}{R_{rh}} \quad (5.1)$$

Où :

R_a est la résistance à $R_h=15\%$.

R_{rh} est la résistance mesurée à taux d'humidité connu.

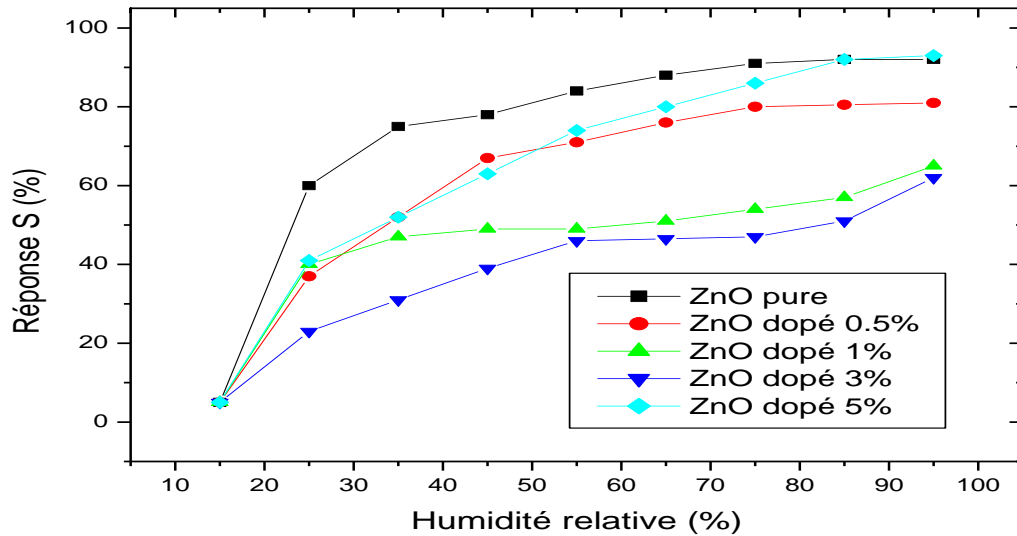


Figure 5.13 Sensibilité des capteurs à base de ZnO pure et dopés en fonction de l'humidité relative.

On a remarqué que la résistance varie par l'augmentation de l'humidité relative ($R_h\%$) pour différents taux de dopage en étain. Selon le phénomène de l'adsorption, des molécules d'eau en augmentation provoquent la diminution de la résistance des capteurs. Pour le capteur à base de ZnO pure, on constate que la sensibilité est de 60% pour un taux d'humidité de 25% et de 80% pour un taux d'humidité de 45% et continue à augmenter faiblement pour les taux d'humidité supérieurs (jusqu'à 90% à $R_h=75\%$ et plus), ce qui montre une saturation. Pour le capteur à base de ZnO, dopé à 5%, présente une sensibilité élevée à l'humidité et une linéarité considérée, ce que révèle que le dopage à 5% en Sn contribue à l'augmentation de la conductivité et de l'amélioration de la linéarité. Les autres capteurs moins dopés montrent une sensibilité inférieure que le capteur dopé en 5%. La grande sensibilité à l'humidité est peut être expliquée par la structure de surface du capteur (grand rapport surface-volume) qui peut absorber plus de molécules d'eau. La nanostructure formée et observée dans les images AFM va améliorer l'adsorption, conduisant ainsi à une performance de détection d'humidité élevée. Pour la plupart des capteurs d'humidité à base d'oxyde métalliques, la variation d'impédance est causée par l'adsorption et la désorption de molécules d'eau sur

la surface des matériaux de détection [6,7]. A faible taux d'humidité, seulement quelques molécules d'eau sont adsorbées. Étant donné que la couverture de la surface par l'eau n'est pas continue, la conduction est difficile et donc la résistance ne diminue pas d'une façon remarquable. Au taux d'humidité élevé, plusieurs couches d'eau sont formées sur la surface.

IV.1.2. Etude du temps de réponse et de recouvrement :

Les figures 5.14, 5.15 et 5.16 montrent la réponse dynamique, des capteurs à base de ZnO non dopé et dopé en Sn 1% et 5% respectivement, pendant quatre cycles où l'humidité relative a été varié de 15% à 25% puis retourne à 15% et ce cycle a été refait pour les taux de l'humidité : 45%, 75% et 95% successivement.

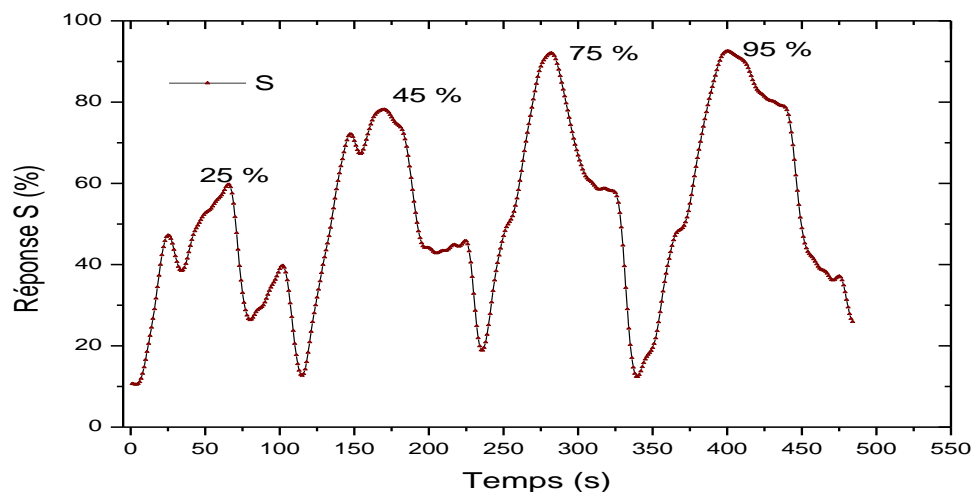


Figure 5.14 Réponse dynamique du capteur de l'humidité à base de ZnO pure.

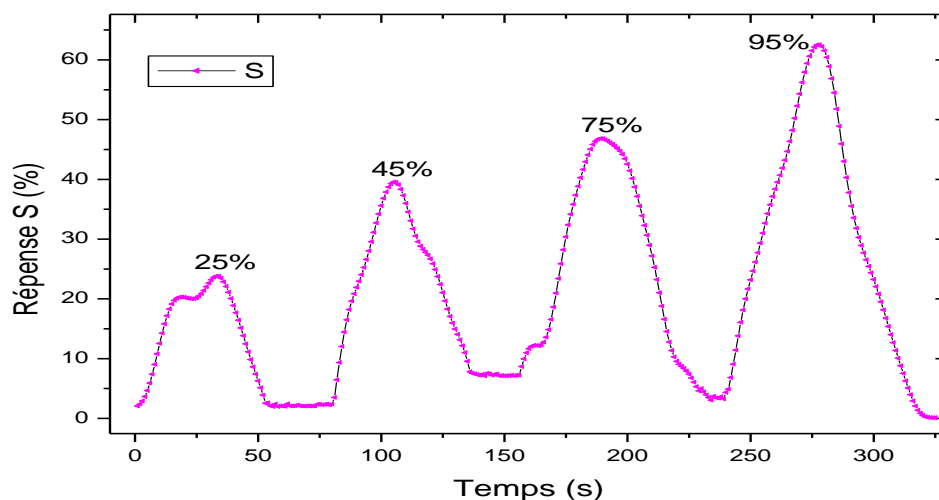


Figure 5.15 Réponse dynamique du capteur à base de ZnO dopé en 1% de Sn.

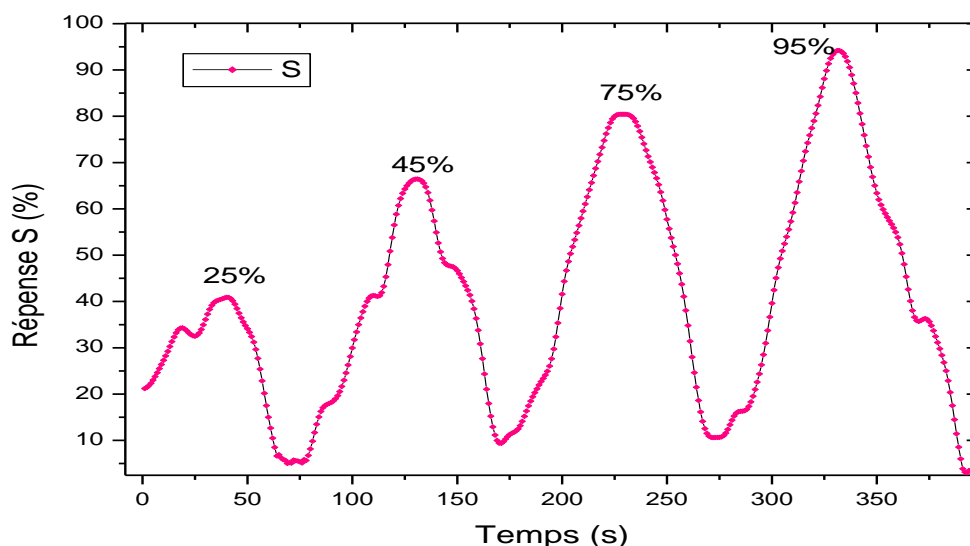


Figure 5.16 Réponse dynamique du capteur à base de ZnO dopé à 5% de Sn.

Le temps de réponse, cas d'adsorption, défini comme étant la durée pendant que l'humidité relative varie de 15 à 95%, est d'environ 60 s et le temps de récupération, cas de désorption, défini comme étant la durée pendant que l'humidité relative varie de 95 à 15% est d'environ 86 s pour l'échantillon à base de ZnO pure. Les temps de réponse/recouvrement à taux d'humidité de 95% sont sur le tableau 5.3.

Capteurs	Rh=95%	
	T.Rép (s)	T.Rec (s)
ZnO pure	60	86
ZnO dopé 0.5% en Sn	42	50
ZnO dopé 1% en Sn	39	47
ZnO dopé 3% en Sn	44	53
ZnO dopé 5% en Sn	63	75

Tableau 5.3 Temps de réponse et de recouvrement pour les capteurs d'humidité à base de ZnO.

Le temps le plus rapide a été enregistré pour le capteur à base de ZnO dopé avec 1% en Sn. Selon ces mêmes figures, il est constaté que le capteur à base de ZnO pure montre des fluctuations de signal de mesure ce qui indique la non stabilité lors de la montée ou la décroissance en humidité relative, cette fluctuation influence l'acquisition de la bonne information en temps réel.

IV.2. Capteur de gaz de l'éthanol à base de ZnO pure et dopé:

IV.2.1. Etude de la sensibilité :

La sensibilité des capteurs à base de ZnO pure et dopé par rapport aux molécules d'éthanol ainsi que le temps de la réponse et de de récupération ont été évalués à température ambiante. Les dispositifs préparés à base de ZnO ont été mis dans le système de détection de gaz, et testés à différentes concentrations (50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, et 300 ppm). La réponse de la variation de la résistance de chaque structure de capteur a été transformée en une valeur de sensibilité en utilisant la formule:

$$S = \frac{R_a}{R_g} \quad (5.2)$$

Où :

R_a est la résistance à l'air

R_g est la résistance dans le gaz testé

Sur la figure 5.18, la sensibilité du film de ZnO aux molécules d'éthanol augmente assez fortement avec l'augmentation de la concentration de gaz. Les films purs et dopé avec 0.5% en étain ont montré une légère sensibilité au gaz de l'éthanol avec de petits changements de valeurs de résistivité électrique lorsque ce gaz est introduit dans la chambre d'essai. Il est indiqué que les films d'oxyde de zinc dopé à l'étain ont la plus grande sensibilité de détection de l'éthanol.

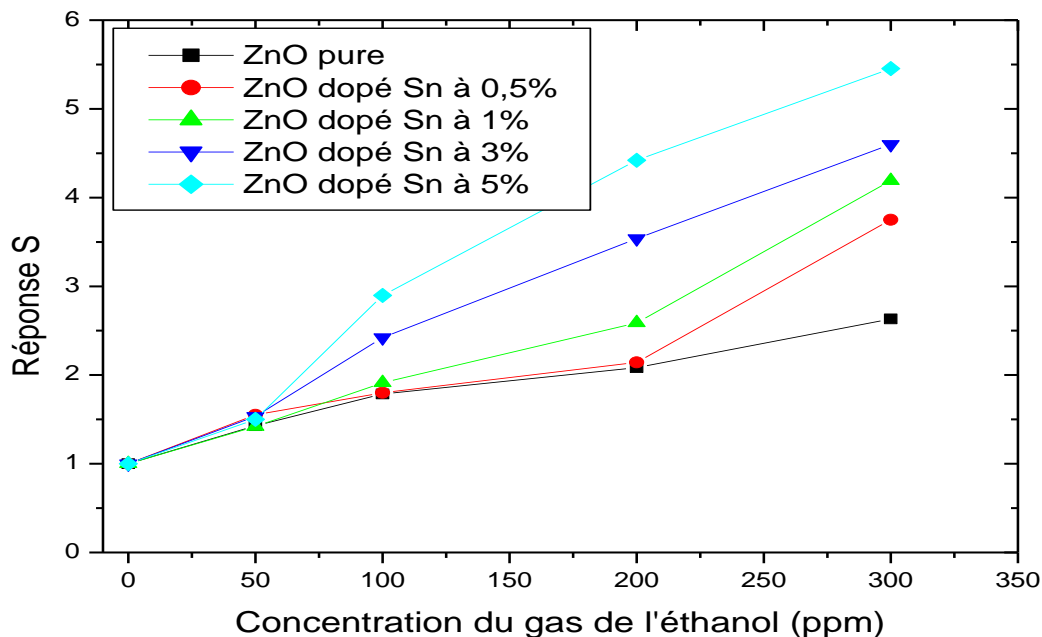


Figure 5.18 Sensibilité des capteurs à base de ZnO pure et dopés en fonction de la concentration de l'éthanol.

Pour les capteurs à base de ZnO dopés à 3% et à 5% la réponse est quasi linéaire avec la concentration. Cette caractéristique importante est pratique pour la détection de l'éthanol. La réponse moyenne du capteur à base de ZnO dopé en 5% est deux fois plus grande que celle de ZnO pure. Cela revient à dire que le dopage en Sn augmente la propriété de détection de ZnO. La raison probable est que Sn appartient au sous-groupe IV_A, il a quatre électrons externes et agit en tant que donneur d'électrons qui augmente la quantité d'électrons libres ce qui diminue la résistance de ZnO. La réponse de ZnO augmente linéairement avec la concentration de l'éthanol. Cependant, certains auteurs [8] ont remarqué que pour les capteurs à base de ZnO, la meilleure température de capture pour l'éthanol et l'acétone est de 300 °C et 275 °C, respectivement.

IV.2.2. Etude du temps de réponse et de recouvrement :

Les temps de réponse et de recouvrement des capteurs à base de ZnO pur et dopé en Sn à différentes concentrations ont été analysés par l'étude de la réponse dynamique des capteurs à différentes concentrations de gaz de l'éthanol à 25°C.

Les figures 5.19 (a) et (b) montrent la variation de la réponse S en fonction du temps pour les capteurs à base de ZnO pur et dopé 5% en Sn respectivement

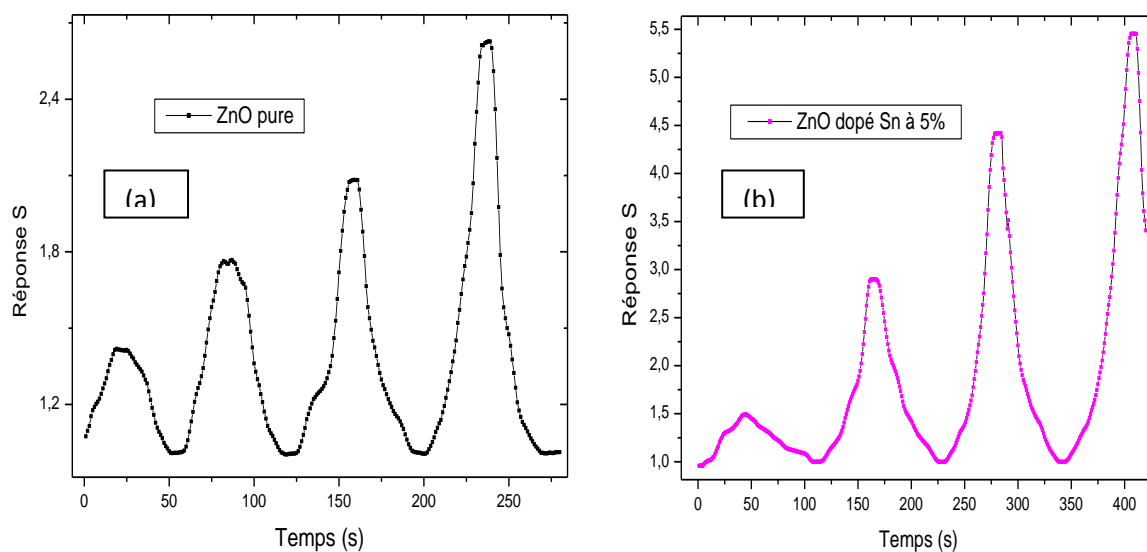


Figure 5.19 Réponse dynamique du capteur à base de ZnO pur (a) et dopé (b) vis-à-vis l'éthanol.

Le capteur à base de ZnO pure a un temps de réponse rapide par rapport aux couches de ZnO dopées en Sn. A une concentration de 100 ppm, le temps de réponse et de recouvrement était de 20 et 27 s respectivement pour le capteur à ZnO pur. Le tableau. 5.3 résume les résultats obtenus des temps de réponse et recouvrement pour les différents capteurs de ZnO pur et dopé en Sn par rapport aux concentrations de gaz de l'éthanol.

Capteurs	50 ppm		100 ppm		200 ppm		300 ppm	
	T.Rép (s)	T.Rec (s)	T.Rép (s)	T.Rec (s)	T.Rép (s)	T.Rec (s)	T.Rép (s)	T.Rec (s)
ZnO pure	16	22	20	27	27	28	27	30
ZnO dopé .5%	23	27	30	33	31	35	33	34
ZnO dopé 1%	27	45	33	43	39	40	45	49
ZnO dopé 3%	32	51	39	53	43	40	59	50
ZnO dopé 5%	38	57	43	54	43	51	56	62

Tableau 5.4 Temps de réponse et de recouvrement pour les capteurs à base de ZnO à plusieurs concentrations du gaz de l'éthanol.

Pour les capteurs à base de ZnO dopé en étain et pour la même concentration de gaz de l'éthanol, les temps de réponse et recouvrement augmentent proportionnellement de 30 s jusqu'à 43 s et de 33 s jusqu'à 54 s respectivement. On peut voir que la réponse augmente rapidement et atteint un état d'équilibre une fois que la source d'injection de gaz est supprimée. En vidant l'enceinte, la réponse diminue jusqu'à atteindre la ligne de base. On remarque que les capteurs à gaz de l'éthanol ont montré moins de fluctuations sur la réponse par rapport à ceux de l'humidité, ce qui indique que le phénomène d'adsorption et désorption de molécules d'éthanol sur la surface est plus stable que celui dans cas des molécules de H₂O. Yudong Zhua et al [9] ont trouvé que pour les films poreux de ZnO ont une forme de nano feuille, la réponse de détection est rapide à une température de fonctionnement de 400°C. Pour ces capteurs, le temps de réponse et le temps de recouvrement sont de 9 s et 22 s, respectivement, ce qui indique que le capteur a une réponse rapide. La morphologie des surfaces des capteurs joue le rôle principal concernant la sensibilité. La surface à base de réseaux de rides a beaucoup plus de sites actifs pour la capture des molécules de gaz de l'éthanol.

IV.2.3. Capteur de gaz de l'acétone à base de ZnO dopé:

Afin d'obtenir les performances de détection globale, on a étudié la réponse des capteurs à base de ZnO dopé 5% en étain en fonction de la concentration d'acétone. La figure 5.20 montre la comparaison de la réponse du capteur à base de ZnO dopé 5% en étain au gaz d'acétone et d'éthanol, respectivement. Les films de ZnO dopés montrent une réponse plus élevée pour l'acétone que pour l'éthanol ce qui révèle que la propriété de détection de gaz est meilleure pour l'acétone. La réponse moyenne à l'acétone est estimée à 1.2 fois celle de l'éthanol, ce qui montre que le ZnO à nanostructure présente une meilleure sélectivité à l'acétone. Nos résultats –pour les capteurs élaborés- sont en concordance avec ceux trouvés par d'autres auteurs [8,10] qui ont montré que pour ZnO pure et ZnO dopé en Sn ont une meilleure propriété de détection de l'acétone que de l'éthanol dans les mêmes conditions.

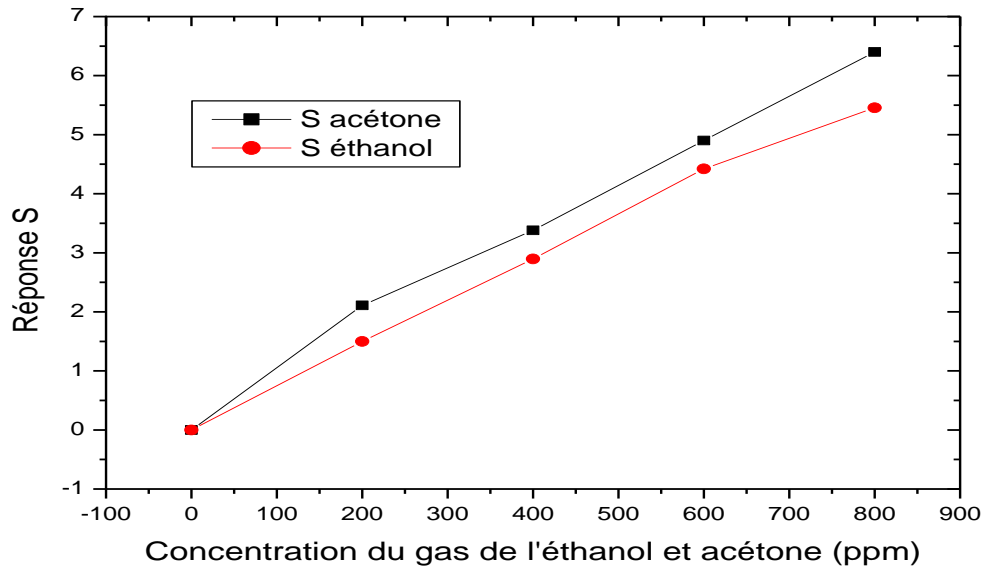


Figure 5.20 La sensibilité des capteurs à base de ZnO dopé à 5% en Sn au gaz de l'éthanol et de l'acétone.

V. Conclusion :

Dans ce chapitre, des films de ZnO non dopés et dopés en Sn à différentes concentrations ont été élaborés par la méthode dip coating. L'étude des couches minces élaborées a montré l'effet des dopages en étain dans les caractéristiques physiques et électriques. Selon le taux du dopage, les couches minces n'ont pas la même taille des cristallites et leur morphologie de surface est différente. Le test du capteur de l'humidité a montré que les couches dopées à 5% de Sn ont la meilleure réponse. Les tests de capture de gaz de l'éthanol ont montré que les capteurs à base de ZnO non dopé donnent de meilleurs résultats en termes de rapidité de la réponse.

Références :

- [1] Saliha Ilican, Mujdat Caglar and Yasemin Caglar, " Sn doping effects on the electro-optical properties of sol gel derived transparent ZnO films" *Applied Surface Science* 256 (2010) 7204–7210.
- [2] Chien-Yie Tsay et al, " Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol–gel method" *Thin Solid Films* 517 (2008) 1032–1036.
- [3] Zhanchang Pan et al, " Effects of Al and Sn dopants on the structural and optical properties of ZnO thin films" *Superlattices and Microstructures* 54 (2013) 107–117.
- [4] Zhanchang Pan et al, " Investigation of optical and electronic properties in Al–Sn co-doped ZnO thin films" *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 587–592.
- [5] Arindam Mallick, Sanjit Sarkar, Tushar Ghosh and Durga Basak, " An insight into doping mechanism in SnF co-doped transparent conducting ZnO films by correlating structural, electrical and optical properties" *Journal of Alloys and Compounds* 646 (2015) 56–62.
- [6] Kulwicki B M J. *Am. Ceram. Soc* (1991). 74 697.
- [7] Schaub R et al 2001 *Phys. Rev. Lett.* 87 266104.
- [8] Xueda Li, Yongqin Chang and Yi Long, " Influence of Sn doping on ZnO sensing properties for ethanol and acetone" *Materials Science and Engineering C* 32 (2012) 817–821.
- [9] Yudong Zhu et al, " In situ growth of porous ZnO nanosheet-built network film as high-performance gas sensor" *Sensors and Actuators B* 221 (2015) 350–356.
- [10] S.C. Navale, I.S. Mulla, *Mater. Sci. Eng. C* 29 (2009) 1317–1320.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail consiste en l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO non dopées et dopées Sn dans le but d'améliorer les propriétés structurales et électriques du ZnO pour une application capteur de gaz de l'éthanol et d'humidité.

L'élaboration des échantillons a été effectuée par le procédé sol-gel (dip et spin coating) et les couches préparées sont déposées sur verre. Un bon traitement et les conditions du processus de dépôt, permis de réaliser des couches minces relativement uniformes, pures et homogènes. Dans le premier chapitre les propriétés électriques, optiques et physico-chimiques de l'oxyde de zinc ont été présentées. La procédure d'élaboration du ZnO par voie sol-gel a été exposée avec des rappels sur les paramètres influençant sur cette méthode chimique. Les propriétés de ZnO de détection de différents gaz, ont été également abordées avec des illustrations et discussions des phénomènes de surface. Dans ce chapitre nous avons présenté les procédés expérimentaux utilisés dans cette thèse. Nous avons commencé par le montage de manipulations assurant le dépôt de couches minces de ZnO par voie solgel associé au dip et au spin coating. Ces deux manipulations sont bien calibrées et bien testés. Les étapes de l'élaboration des couches minces de ZnO pures et dopés ont été expliquées. Différentes techniques de caractérisation de films ont été utilisées pour mieux savoir les propriétés des couches. Les couches minces de ZnO pures et dopés ont été utilisées comme des capteurs de l'humidité et de VOC. Dans les chapitre résultats nous avons exposé les différents caractérisations effectués sur les couches minces commençant par une études comparative entre des couches pures de ZnO élaborées par dip coating et autres couches élaborées par spin coating. Puis nous avons étudié l'impact de la température opérationnelle sur les propriétés de la la détection de l'humidité des capteurs a base de ZnO. . L'effet du dopage en Sn a été également étudié. La caractérisation par DRX montre que l'intensité des pics de XRD diminue avec l'augmentation des concentrations de Sn. Les images de la AFM montrent que les morphologies de surface des films sont dépendantes de la concentration de dopant. Pour étudier les propriétés de la réaction des capteurs à base de ZnO vers l'humidité et au gaz volatil de l'éthanol. nous avons étudié la variation de la résistance des capteurs dans différentes atmosphères d'humidité relative et à différentes concentrations du gaz l'éthanol. La résistance correspondant diminue par augmentation de l'humidité relative pour différentes taux de dopage en étain. Le capteur à base de ZnO dopé en Sn à 5% présente beaucoup plus de linéarité avec sensibilité élevé à l'humidité. Il est indiqué que les films d'oxyde de zinc dopé à l'étain ont une grande sensibilité dans ces expériences de détection de gaz.

Travaux scientifiques

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

1. S.Ghanem, A.Telia, C.Boukaous and M.S.Aida, ‘‘Humidity sensor characteristics based on ZnO nanostructure grown by sol-gel method’’, International Journal of Nanotechnolog., Vol. 12, Nos. 8/9, 2015.
2. C.Boukaous, A. Telia, D. Horwat, M.S.Aida, B.Boudine and S.Ghanem , ‘‘Influence of solvent on humidity sensing of sol gel deposited ZnO thin films’’ European Physical Journal Applied Physics 65(2) (2014) .
3. S. Ghanem, A. Telia, H. Benallah, S. Benmouneh, ‘‘ Realization and calibration of a dip coater for thin films deposition’’ Université Constantine Sciences & Technologie B – N°38, (Décembre 2013), pp 9-13.
4. S.Ghanem, A.Telia and C.Boukaous, ‘‘ Rapid humidity sensor based on sol-gel grown ZnO nanostructure’’ International Conference Nanostructures for Sensing & Energy Conversion (NaSEC’14) March 17 – 19, 2014, Algiers, Algeria.
5. S.Ghanem, A.Telia and C.Boukaous, ‘‘ Humidity sensing based on sol-gel grown Zinc Oxide Thin films’’, International Conference Nanotech MEET Tunisia 2014 (24-26) April, 2014 Hammamet Tunisia.
6. S.Ghanem, A.Telia and C.Boukaous, ‘‘ Fabrication and characterization of zinc oxide (ZnO) thin films based humidity sensor with fast response by sol-gel method’’ Second International Conference on New Materials and Active (NMCA’2014) May 25th- 26th, 2014. Oum Elbouaghi Algeria.
7. S.Ghanem, A.Telia and C.Boukaous, ‘‘ Zinc oxyde thin films used for humidity sensing ‘‘International Conference On Embedded Systems In Telecommunications And Instrumentation (ICESTI’14) : October 27 – 29, 2014.
8. A.Telia, S.Ghanem and C.Boukaous, ‘‘Comparative Study of humidity sensor based on ZnO thin Films Prepared by Sol-Gel process’’ Sensors, Energy harvesting, wireless Network and Smart Objects, SENSO 2014-France.
9. S.Ghanem, A.Telia and C.Boukaous, ‘‘ Fabrication of ZnO thin film based humidity sensor with fast response by sol-gel associated to spin coating method’’ 3rd International Conference on Control, Engineering & Information Technology (CEIT), 2015 Date 25-27 May 2015. Telemcen, Algeria.
10. Boukaous. C, Telia. A, Howart. D, Ghanem. S, ‘‘Sol concentration impact on ZnO derived sol gel thin films for humidity sensing’’ International Conference

Nanostructure for Sensing and Energy Conversion, Nasec'2014, Algiers (Algeria),
March 17-19, 2014

11. Boukaous. C, Telia. A, Howart. D, Ghanem. S, “ Structural and optical properties of Hg doped ZnO films prepared by sol–gel technique”, 5th International Symposium on Aircraft Materials (ACMA2014), Marrakech, MOROCCO, April 23-26, 2014
12. Boukaous. C, Telia. A, Howart. D, Ghanem. S, “Effect of the heat treatment on the properties of Al doped ZnO thin films prepared by sol-gel technique”, Première Journées Internationales de Physique, Université Constantine1 (JIPC1), Constantine (Algeria), Décembre 16-17, 2013.
13. Boukaous. C, Telia. A, Howart. D, Ghanem. S, “Effect of solvents on the properties of ZnO thin layers obtained by sol gel dip coating process”, Second International Conference on new materials and active devices (NMPA'2014), Oum-El Bouaghi, Algeria, 25-26 Mai 2014.

Résumé :

Ce travail porte sur l'étude, l'élaboration et la caractérisation des matériaux en couches minces à base d'oxyde de zinc pour application capteur utilisant la technique sol gel associé au dip coating et spin coating. Le montage de manipulations assurant les procédures de dépôt par solgel est exposé ainsi que les étapes de l'élaboration des couches minces à base de ZnO englobent toutes les phases de préparation. Après la phase de l'élaboration, on a effectué des caractérisations sur les échantillons de ZnO purs et dopés en Sn. Une étude comparative entre les couches en ZnO réalisé en dip et spin coating est menée. Pour le test de l'humidité les deux capteurs montrent une altération évidente de l'impédance par rapport à l'humidité. L'effet de la température opérationnel et l'effet du dopage en Sn a été également étudié. La caractérisation par DRX montre que l'intensité des pics de XRD diminue avec l'augmentation des concentrations de Sn. Les images de la AFM montrent que les morphologies de surface des films sont dépendantes de la concentration de dopant. Pour étudier les propriétés de la réaction des capteurs à base de ZnO vers l'humidité et l'éthanol. La résistance des capteurs dans différentes atmosphères d'humidité relative et à différentes concentrations du gaz l'éthanol. La résistance correspondant diminue par augmentation de l'humidité relative pour différents taux de dopage en étain. Le capteur à base de ZnO dopé en Sn à 5% présente beaucoup plus de linéarité avec sensibilité élevé à l'humidité. Les films d'oxyde de zinc dopé à l'étain ont une plus grande sensibilité.

Mots clé : ZnO, dipcoating, spin coating, Capteur humidité, Capteur de gaz.

Abstract

Preparation and characterization of materials in thin films of zinc oxides for sensor applications

This work focuses on the study, development and characterization of thin film materials based on zinc oxide for use sensing application. Those films were elaborated using sol gel technique associated to dip and spin coating. At first it sets out general notions about gas sensing and the different types of chemical sensors based on metal oxide. A presentation of the sol-gel process will be discussed. The Properties of gas and humidity sensing of ZnO thin films will be dealt with illustrations and discussions of surface phenomena. The mounting manipulations ensuring filing procedures and The steps of developing thin film ZnO include all phases of preparation will be exhibited. After the phase of the preparation, characterization were performed on the samples of pure and Sn doped ZnO. A comparative study has been carried out between films elaborated by spincoating and films elaborated by . For the tests of relative humidity both sensors show an obvious change in the impedance with respect to Rh%. The effect of the operating temperature was also studied. The Sn doping effect on ZnO films was also studied. Characterisation XRD showed

that the intensity of the XRD peaks decreases with increasing concentrations of Sn. AFM images showed that the surface morphologies of the films are dependent on dopant concentration. To study the properties of the reaction of the sensor based on ZnO films to humidity and volatile gas of ethanol, we investigated the change in sensor resistance at different relative humidity environments and at different concentrations of ethanol gas. The corresponding resistance decreases with increase of the relative humidity (RH%) for different doping levels of Sn. The sensor based on ZnO doped with Sn to 5% this much linearity with high sensitivity to moisture. It is indicated that the zinc oxide film doped with tin have a high sensitivity in these gas detection experiments.

Key words: ZnO, dipcoating, spin coating, humidity sensor, gaz sensor

ملخص

إعداد وتوصيف المواد في شكل شرائح رقيقة من أكسيد الزنك لتطبيقات الاستشعار

يركز هذا العمل على دراسة وتطوير وتوصيف الشرائح الرقيقة المصنوعة من أكسيد الزنك لاستخدامها كأجهزة استشعار باستخدام طريقة الصول جال المرتبطة ب تقنية الطلاء بالغمس والطلاء بالتدوير. في البداية نحدد المفاهيم العامة حول الكشف عن الغاز والأنواع مختلفة من أجهزة الاستشعار الكيميائية تعتمد على المعادن المتأكسدة. سوف تناقش عرضا للعملية سول-جل و خصائص استشعار الغاز والرطوبة. سيتم التعامل مع أكسيد الزنك في شكل الأغشية الرقيقة مع الرسومات و التوضيحات ومناقشة الظواهر السطحية. سيتم عرض خطوات انشاء أكسيد الزنك في شكل طبقات رقيقة التي تشمل جميع مراحل الإعداد. بعد مرحلة التحضير أجرينا التوصيف على عينات أكسيد الزنك. قمنا بإجراء دراسة مقارنة بين طبقات أكسيد الزنك مصنوعة بطريقة التراجع و طريقة التدوير. لاختبارات استشعار الرطوبة تظهر كل الملاحظات تغيير واضح في مقاومة مع تزيدها الرطوبة. كذلك تمت دراسة تأثير درجة حرارة التشغيل على خصائص الملاقط. كذلك تمت دراسة تأثير اضافة القصدير. أظهر التوصيف بتقنية XRD أن كثافة قمم تتناقص مع زيادة تركيزات القصدير. وأظهرت صور ال AFM أن الأشكال سطح الأفلام ترتبط بشكل كبير على تركيز القصدير. لدراسة خصائص أجهزة الاستشعار المصنوعة من أكسيد الزنك للرطوبة وغاز الايثانول المتبخرة. تم التحقق من التغيير في المقاومة الكهربائية للملاقط في مختلف البيئات الرطوبة النسبية وبتراكيزات مختلفة من الايثانول. المقاومة الكهربائية المقابلة تتناقص مع زيادة الرطوبة النسبية (RH%) لمستويات مختلفة من المنشطات القصدير. نستنتج أن أجهزة الاستشعار القائمة على أكسيد الزنك مخدر ب 5% من القصدير كثيرا و يستجيب خطيا مع الزيادة في الرطوبة. نشير إلى أن حسب التجارب الملاقط المصنوعة من فيلم أكسيد الزنك مخدر مع القصدير لديهم حساسية عالية في الكشف عن الغاز.

كلمات مفاتيحية: أكسيد الزنك, الطلاء بالغمس, الطلاء بالتدوير, ملقط الرطوبة, ملقط الغاز.