Laboratoire d'Automatique des Systèmes Coopératifs

Ecole Doctorale IAEM – Lorraine
Département de Formation Doctorale Electronique - Electrotechnique



Camelia MATEI GHIMBEU

Soutenue le **19 Novembre 2007** devant le jury composé de:

Rapporteurs:

N. JAFFREZIC- RENAULT	Directrice de Recherche CNRS à l'Université Claude Bernard- Lyon 1
J. SCHOONMAN	Professeur à l'Université Technologique de Delft (Pays-Bas)
J. NICOLAS	Professeur à l'Université de Liège (Belgique)

Examinateurs:

M. LUMBRERAS	Professeur à l'Université Paul Verlaine de Metz	Directrice de thèse
M. SIADAT	Docteur à l'Université Paul Verlaine de Metz	Co-Directrice
D. KOURTICHE	Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy	Président

Dedic această tezã lui Florin, Gabriel şi Cristian

Pentru parinții mei si socrii mei

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'Université Paul Verlaine de Metz, France et à l'Université Technologique de Delft, Pays-Bas.

Tout d'abord, je voudrais exprimer ma gratitude à tous ceux qui ont contribué à cette thèse, que ce soit scientifiquement, ou par leur encouragements ou affection.

Je suis particulièrement reconnaissante à Madame le Professeur Martine Lumbreras qui a accepté ma candidature pour ce travail, qui a cru en moi, m'a encouragée, et aidée afin de mener à bien ce travail. Je voudrais remercier Madame le Professeur Anca Duța et Monsieur le Professeur Joop Schoonman pour leur confiance en recommandant ma candidature à ce projet à Madame le Professeur Martine Lumbreras. De plus, je voudrais exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur Joop Schoonman qui m'a reçue dans son laboratoire durant la première année de ma thèse, ainsi que pour toute son aide et les discussions utiles que nous avons eues. Je veux particulièrement remercier Monsieur Robert van Landschoot, Ingénieur de recherche, qui m'a familiarisée avec les expérimentations du laboratoire et m'a aidée pour franchir la première des étapes les plus importantes de ce travail.

Je suis sincèrement reconnaissante à Monsieur le Professeur Bernard LEPLEY Directeur du Laboratoire Interface, Capteurs, Microélectronique (LICM) et à Monsieur le Professeur Alain Pruski, Directeur du Laboratoire d'Automatique et Systèmes Coopératifs (LASC), de m'avoir permis de travailler dans leur laboratoire.

J'adresse mes remerciements au Docteur Nicole Jaffrezic-Renault, Directeur de recherche CNRS de l'Université Claude Bernard-Lyon 1, au Professeur Jacques Nicolas, de l'Université de Liège, (Belgique) et au Professeur Joop Schoonman de l'Université Technologique de Delft (Pays-Bas), de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail ainsi que membres de ce jury.

J'exprime ma gratitude au Professeur Djilali Kourtiche, de l'Université Henri Poincaré-Nancy I pour l'honneur qu'il me fait de prendre part à ce jury.

Enfin, je voudrais remercier tous mes collègues de Metz et de Delft pour leurs encouragements et pour la période de temps agréable passée avec eux.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS **4**

INTRODUCTION GENERALE **12**

I. POLLUTION ATMOSPHERIQUE **18**

I.1. INTRODUCTION 18
I.2. POLLUANTS INORGANIQUES 19
I.2.1. Sulphure d'Hydrogène (H_2S) 19
I.2.2. Oxydes d'Azote (NO_x) 19
I.2.3. Dioxyde de Souffre (SO_2) 19
I.2.4. Oxydes de Carbone (CO_x) 20
I.2.5. L'Ozone (O_3) 21
I.2.6. Métaux lourds 22
I.3. POLLUANTS ORGANIQUES 23
I.3.1. Composés Organiques Volatils (COVs) 23
I.3.2. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) 23
I.4. PARTICULES EN SUSPENSION 24
I.5. POLLUANTS INTERIEURS 25
I.5.1. Fumée de tabac 25
I.5.2. Radon 25
I.6. PROBLEMES DE SANTE CAUSES PAR LA POLLUTION 26
I.7. PROBLEMES ENVIRONNEMENTAUX CAUSES PAR LA POLLUTION 27
I.7.1. Effet de serre 27
I.7.2. Destruction de la couche d'Ozone 29
I.7.3. Pluies Acides 30
I.8. CONCLUSION 32

II. LES CAPTEURS DE GAZ **36**

II.1. INTRODUCTION 36
II.2. DEFINITION ET CLASSIFICATION DES CAPTEURS DE GAZ 36
II.3. CAPTEURS DE GAZ A BASE D'OXYDE METALLIQUE SEMICONDUCTEUR (MOS) 39
II.3.1. Types de géométrie des capteurs MOS 39
II.3.2. Mécanismes de Conduction des Capteurs de gaz 41
II.3.3. Paramètres d'influence et de facteurs de performance des capteurs MOS 43
II.4. MATERIAUX CHOISIS POUR LA DETECTION DE GAZ 49
II.4.1. Oxyde d'Etain (SnO_2) 49
II.4.2. Oxyde de Tungstène (WO_3) 49
II.4.3. Oxyde de Zinc (ZnO) 51
II.4.4. Oxyde d'Indium (In_2O_3) 52
II.5. CONCLUSION 53

III. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX 56

III.1. INTRODUCTION 56
III.2. DEPOSITION PAR SPRAY ELECTROSTATIQUE ASSISTE PAR PYROLYSE 57
III.2.1. Processus engagés dans la fabrication des couches minces 58
III.2.2. Contrôle morphologique des couches minces 61
III.2.3. Appareillage 63
III.2.4. Dépôt des couches minces 64
III.3. METHODES DE CHARACTERISATION DE LA MORPHOLOGIE ET DE LA STRUCTURE 69
III.3.1. Microscopie Electronique à Balayage et Analyse en Dispersion d'énergie de Rayons X 69
III.3.2. Microscope Electronique à Transmission 70
III.3.3. Diffraction de Rayons X 70
III.3.4. Spectroscopie Raman 71
III.4. EQUIPEMENT ET PROCEDURE DE TESTS SOUS GAZ 73
III.4.1. Equipement 73
III.4.2. Procédure de tests 74
III.4.2.1. Etude de la réponse en fonction de la température 75
III.4.2.2. Etude de la réponse en fonction de la concentration 76
III.5. CONCLUSION 76

IV. CAPTEURS DE GAZ A BASE D'OXYDE D'ETAIN 80

IV.1. INTRODUCTION 80
IV.2. RESULTATS ET DISCUSSION 81
IV.2.1. Caractérisation Morphologique et Structurale 81
IV.2.1.1. Microscopie électronique à Balayage 81
IV.2.1.2. Diffraction de Rayons X 88
IV.2.1.3. Microscopie Electronique à Transmission et Analyse en Dispersion d'Energie de Rayons X 90
IV.2.1.4. Spectroscopie Raman 91
IV.2.2. Propriétés de détection de gaz 93
IV.2.2.1. Influence de la température de fonctionnement sur la réponse à H_2S 94
IV.2.2.2. Influence de la concentration gazeuse sur la réponse à H_2S 97
IV.2.2.3. Sensibilité croisée du capteur de H_2S à SO_2 et NO_2 99
IV.3. CONCLUSION 101

V. CAPTEURS DE GAZ A BASE D'OXYDE DE ZINC 104

V.1. INTRODUCTION 104
V.2. RESULTATS ET DISCUSSION 105
V.2.1. Caractérisation morphologique et structurale 105
V.2.1.1. Microscopie électronique à balayage 105
V.2.1.2. Diffraction de Rayons X 107
V.2.1.3. Spectroscopie Raman 109
V.2.2. Propriétés de détection de gaz 111
V.2.2.1. Influence de la température de fonctionnement sur la réponse à NO_2 111
V.2.2.2. Influence de la température de fonctionnement sur la réponse à H_2S 113
V.2.2.3. Influence de la concentration du gaz sur la réponse à NO_2 114
V.2.2.4. Influence de la concentration du gaz sur la réponse à H_2S 114

V.2.2.5. Sensibilité croisée du capteur de NO_2 à H_2S et SO_2 115
V.3. CONCLUSION 117

VI. CAPTEURS DE GAZ A BASE D'OXYDE D'INDIUM 120

VI.1. INTRODUCTION 120
VI.2. RESULTATS ET DISCUSSION 121
VI.2.1. Caractérisation Morphologique et Structurale 121
VI.2.1.1. Microscopie électronique à Balayage 121
VI.2.1.2. Diffraction de Rayons X 123
VI.2.1.3. Microscopie électronique à Transmission et Analyse en Dispersion d'Energie de Rayons X 125
VI.2.1.4. Spectroscopie Raman 126
VI.2.2. Propriétés de détection de gaz 128
VI.2.2.1. Influence de la température de fonctionnement sur la réponse à H_2S 128
VI.2.2.2. Influence de la concentration gazeuse sur la réponse à H_2S 130
VI.2.2.3. Sensibilité croisée 132
VI.3. CONCLUSION 135

VII. CAPTEURS DE GAZ A BASE D'OXYDE DE TUNGSTENE 138

VII.1. INTRODUCTION 138
VII.2. RESULTATS ET DISCUSSION 139
VII.2.1. Choix du précurseur 139
VII.2.2. Caractérisation Morphologique et Structurale 142
VII.2.2.1. Microscopie électronique à Balayage et Analyse en Dispersion d'Energie de Rayons X 142
VII.2.2.2. Diffraction de Rayons X 145
VII.2.2.3. Microscopie Electronique à Transmission 147
VII.2.2.4. Spectroscopie Raman 147
VII.2.3. Propriétés de détection de gaz 149
VII.2.3.1. Influence de la température de fonctionnement sur la réponse à H_2S 149
VII.2.3.2. Influence de la concentration gazeuse sur la réponse à H_2S 151
VII.2.3.3. Influence de la température de fonctionnement sur la réponse à NO_2 152
VII.2.3.4. Influence de la concentration gazeuse sur la réponse à NO_2 153
VII.2.3.5. Sensibilité croisée du capteur H_2S à NO_2 et SO_2 155
VII.3. CONCLUSION 156

CONCLUSION GENERALE 160

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 168

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La détection de gaz nocifs et/ou inflammables devient très importante à la fois d'un point de vue domestique et industriel si l'on considère la croissance de la pollution atmosphérique ces dernières années. Les polluants atmosphériques tels que: SO_2, NO_2, O_3 et les petites particules de matière (PM) ont des effets sur la santé humaine et animale. Si ces polluants restaient à la même place, le problème causé par cette pollution serait aisé à résoudre, mais malheureusement, ces gaz se déplacent sur des centaines et même des milliers de kilomètres à partir de leur source d'émission ayant pour conséquences la formation de pluies acides, ainsi que l'eutrophication et la pollution photochimique. Tous ces types de polluants ont un impact global : l'effet de serre, qui est corrélé avec le réchauffement global de la Terre, et la destruction de la couche d'ozone, laquelle nous protège des rayons solaires UV.

Pour la sécurité humaine et animale ainsi que la protection de l'environnement, il est nécessaire de contrôler l'émission de tels gaz polluants de manière à ne pas excéder une certaine concentration autorisée dans l'atmosphère. Pour remplacer les systèmes lents, chers, et lourds utilisés pour détecter les gaz de pollution atmosphérique, différentes sortes de capteurs ont été développés, comme les capteurs électrochimiques [1], les capteurs polymères [2], les capteurs à ondes acoustiques de surface (SAW) [3] et les capteurs à oxydes métalliques (MOS) [4], etc.…. Ces derniers sont principalement utilisés pour leur simplicité, leurs petites dimensions, leurs bonnes performances et leur petit prix. Malheureusement, ils présentent l'inconvénient d'avoir une sensibilité croisée avec d'autres gaz que le gaz cible, et de plus ils fonctionnent à température élevée. Pour venir à bout de ces problèmes, nous avons déposé des couches minces d'oxydes métalliques semiconducteurs (oxydes d'étain, de zinc, d'indium, et de tungstène) en vue de fabriquer des capteurs de gaz. Ces couches minces ont toutes été déposées à l'aide d'une seule méthode, le spray électrostatique assisté par pyrolyse (Electrostatic spray deposition: ESD).

Cette méthode a été sélectionnée pour déposer nos couches minces à cause de ses avantages tels que: appareillage simple et de faible coût, grande efficacité pour le choix des paramètres de dépôt, grand choix de précurseurs, et opération à atmosphère ambiante. D'autre part, cette technique permet un contrôle aisé de la morphologie du couche mince, qui peut aller de dense à poreux de type fractal [5], en faisant varier les paramètres tels que:

température, temps de dépôt, vitesse de débit du liquide précurseur, etc.… Le contrôle de la morphologie de la surface est d'un grand intérêt dans le cas d'applications pour des capteurs de gaz, pour lesquels on désire une morphologie poreuse afin d'accroître l'adsorption et par conséquent la réponse du capteur à un gaz spécifique [6].

Les matériaux ont été sélectionnés selon les résultats de la littérature de sorte qu'ils soient sensibles à au moins l'un des gaz polluants sélectionnés dans cette étude (hydrogène sulfuré (H_2S), dioxyde de souffre (SO_2) et dioxyde d'azote (NO_2)). Quelques uns de ces films ont été dopés afin d'augmenter leur réponse à un gaz cible. Par exemple, SnO_2 a été dopé avec de l'oxyde de cuivre afin d'accroître sa réponse à H_2S tandis que In_2O_3 a été dopé avec de l'oxyde d'étain pour améliorer sa réponse à NO_2.

Après cette sélection de matériaux et de dopants, les couches minces ont été déposées sur des plaquettes d'alumine partiellement recouvertes de platine pour l'effet électrostatique, en faisant varier les paramètres de déposition. La morphologie et la microstructure ont été étudiées à l'aide de différentes techniques : Microscopie Electronique à Balayage et Transmission (MEB et MET), Analyse en Dispersion d'Energie de Rayons X (EDX), Diffraction de Rayons X (DRX) et Spectroscopie Raman, de manière à évaluer les caractéristiques des couches minces (porosité, adhérence, pureté, épaisseur, taille des particules, défauts, etc.…). Les performances de ces couches pour la détection de: H_2S, SO_2 et NO_2 ont été étudiées en fonction de la température de fonctionnement du capteur et de la concentration du gaz concerné.

Cet ouvrage est organisé en sept chapitres:

Dans le Chapitre I, nous exposons l'état de l'art sur la pollution de l'air. Nous décrivons les pollutions les plus importantes, ainsi que leurs principaux effets négatifs sur les santés humaine et animale.

Le Chapitre II commence avec une brève description des capteurs chimiques et leur classification. Les aspects généraux concernant les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques semiconducteurs sont discutés d'une manière approfondie. Puis les types d'oxydes métalliques, les mécanismes de conduction et les principaux facteurs qui affectent leurs performances sont présentés. Leur structure (oxyde d'étain, oxyde de tungstène, oxyde de zinc et oxyde d'indium) est aussi mise en évidence.

Le Chapitre III présente les aspects expérimentaux de dépôt des couches minces ainsi que les techniques de caractérisation employées pour étudier leurs propriétés morphologiques et structurales. L'appareillage expérimental utilisé pour déposer les couches minces et pour évaluer leurs performances comme capteurs de gaz est décrit en même temps que la procédure d'étude.

Le Chapitre IV est consacré à la préparation de couches minces d'oxyde d'étain en faisant varier les paramètres de dépôt tels que: température du substrat, durée et vitesse de débit. La morphologie et la microstructure sont étudiées par différentes techniques de caractérisation, afin de trouver les meilleures conditions pour obtenir des couches minces convenant à des applications de capteurs de gaz. Des couches de SnO_2 dopées avec de l'oxyde de cuivre ont ensuite été fabriquées, et les effets sur la morphologie, la microstructure et la performance dans la détection de H_2S sont présentés en fonction de la température de fonctionnement et de la concentration du gaz, et les résultats sont comparés avec ceux obtenus pour du SnO_2 non dopé. La sensibilité croisée de ce capteur de H_2S avec SO_2 et NO_2 à la température de fonctionnement sélectionnée est aussi présentée.

Dans le Chapitre V nous présentons le dépôt de couches minces poreuses d'oxyde de zinc en faisant varier comme paramètres la vitesse de débit et le temps de dépôt, puis leur caractérisation ainsi que leur aptitude à la détection de H_2S, SO_2, et NO_2.

Le Chapitre VI est dédié à la préparation de couches minces poreuses d'oxyde d'indium pur et dopé à l'étain en employant la technique de spray électrostatique aidé par pyrolyse, qui est une nouvelle méthode de déposition pour ce matériau. Différentes techniques ont été utilisées pour caractériser la morphologie et la microstructure de ces couches. Les performances pour la détection de H_2S de In_2O_3 non dopé et dopé étain sont présentés en fonction de la température et de la concentration gazeuse et comparés. Ainsi que, la sensibilité croisée de ce capteur de H_2S avec SO_2 et NO_2 est montrée.

Dans le Chapitre VII nous présentons pour la première fois le dépôt de couches minces poreuses de WO_3 en utilisant le spray électrostatique aidé par pyrolyse et en changeant les paramètres de dépôt, puis l'étude de la morphologie et de la microstructure en utilisant différentes techniques. Les réponses à H_2S et NO_2 en fonction de la température de fonctionnement et de la concentration gazeuse sont déterminées de même que la sensibilité croisée à H_2S par rapport à SO_2 et NO_2.

CHAPITRE I:
POLLUTION ATMOSPHERIQUE

I. POLLUTION ATMOSPHERIQUE

I.1. INTRODUCTION

Sur notre planète, l'air est une des ressources les plus importantes dont dépend la vie. Par delà les années, la modernisation et le progrès ont provoqué un accroissement de la pollution de l'air, les principaux facteurs responsables étant l'industrie, la circulation automobile, et l'urbanisation. L'atmosphère se compose de gaz permanents (considérés de concentration constante) et de gaz variables (dont la concentration change sur une période déterminée). Les gaz permanents de l'atmosphère sont: l'Azote (N_2, 78.084%) et l'Oxygène (O_2, 20.9476%). Les autres gaz permanents sont: l'Argon, le Néon, l'Hélium, le Krypton, l'Hydrogène et le Xénon. Nous pouvons trouver en plus: la vapeur d'eau (0 à 4%), le Dioxyde de Carbone, le Méthane et l'Ozone etc. [7]. Ainsi les principaux polluants de l'atmosphère sont des polluants inorganiques et organiques ainsi que des particules en suspension.

Quoique à la fois l'Azote et l'Oxygène soient essentiels pour la vie humaine sur la planète, ils ont un léger effet sur le processus atmosphérique. Les composants variables (<1% de l'atmosphère) ont une plus grande influence sur le temps à court terme et le climat à long terme.

La pollution de l'air peut être définie comme: "La présence dans l'atmosphère d'un ou plusieurs contaminants en telle quantité et durant une telle durée qu'il(s) est (sont) agressif(s) pour la santé humaine ou le bien-être, la vie animale ou végétale"[8]. La pollution de l'air peut être aussi causée par des facteurs indépendants du contrôle humain. La plus importante source de pollution de l'air de cette sorte est l'activité volcanique, qui relâche de grandes quantités de cendres ou de fumées toxiques dans l'atmosphère. On peut noter aussi les tempêtes de sable dans les déserts, les feus de forêts, qui contribuent aussi à la pollution de l'air.

I.2. POLLUANTS INORGANIQUES

I.2.1. Sulphure d'Hydrogène (H_2S)

H_2S est un gaz incolore avec une odeur d'oeuf pourri à très faible concentration. Il se produit naturellement dans le pétrole brut, le gaz naturel, dans les gaz volcaniques, les sédiments lacustres et marins. Il est formé aussi à partir de la décomposition bactérienne de matières organiques contenant du souffre, ou produit par les déchets humains et animaux. Il est aussi produit des processus industriels tels que les raffineries de pétrole, le gaz naturel, les usines de papier, alimentaires, les tanneries….

I.2.2. Oxydes d'Azote (NO_x)

Les principaux oxydes toxiques sont le monoxyde d'Azote (NO) et le dioxyde d'Azote (NO_2). Les deux sont inflammables, et vont d'incolore à brun à température ambiante. A température ambiante NO a une légère odeur douceâtre, alors que NO_2 a une odeur forte et piquante, et est liquide. C'est généralement NO qui est produit dans l'atmosphère, qui s'oxyde en NO_2 en réagissant avec l'Ozone. Il est produit par les véhicules motorisés, les centrales d'énergie, les systèmes de combustion. NO_2 est le plus important polluant parmi les oxydes d'Azote à la fois au point de vue risques pour la santé humaine et dommages environnementaux. L'émission annuelle de NO_2 dans 20 villes Européennes est représentée Figure I-1.

I.2.3. Dioxyde de Souffre (SO_2)

A température ambiante, le dioxyde de souffre est un gaz incolore ininflammable avec une très forte odeur irritante. On le transporte sous forme de bouteilles de liquide compressé, qui sont susceptibles d'exploser, bien que ce gaz ne brûle pas spontanément.

De grandes quantités de SO_2 sont émises par des sources naturelles tels que les volcans, ou à partir d'extraction de pétrole ou de métaux.

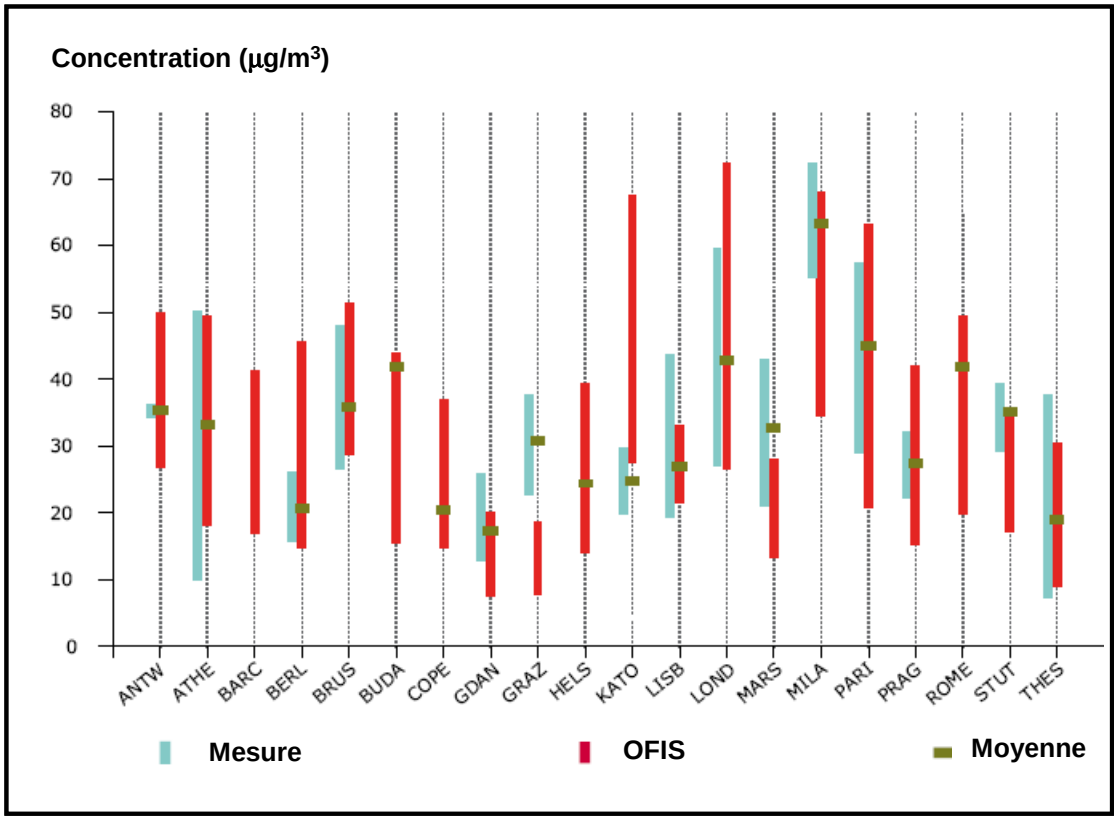


Figure I-1: Moyenne annuelle des concentrations urbaines au sol de NO_2 ($\mu g/m^3$) dans 20 pays Européens: résultats du modèle OFIS de l'année 2000 comparés aux observations et aux valeurs moyennes de toutes les stations [9] (OFIS: Ozone Fine Structure Model).

I.2.4. Oxydes de Carbone (CO_x)

Le monoxyde de Carbone (CO) est un gaz sans couleur, sans odeur, formé quand la combustion du carburant des chaudières ou des véhicules à moteur n'est pas complètement effectuée, représentant 56% de toutes les émissions de CO. Les autres sources de CO incluent les processus industriels, mais aussi les feux de forêts…

Le dioxyde de Carbone (CO_2) est le principal responsable de l'effet de serre résultant de l'activité humaine, plus de détails sur cet effet sont donnés paragraphe I.6.1.

I.2.5. L'Ozone (O_3)

L'Ozone est un gaz oxydant très fort, de couleur bleuâtre, et d'odeur irritante, créé à partir d'une réaction chimique entre les oxydes d'azote et les composés organiques volatils, en présence de lumière solaire. L'Ozone peut être "bon" ou "mauvais" suivant sa localisation dans l'atmosphère. Ce gaz est "bon" dans la stratosphère entre 15 à 45km de la surface de la Terre, formant une couche protégeant la vie sur Terre des puissants rayons du soleil. Autour des humains, la présence d'Ozone est une pollution. Les gaz d'échappement des véhicules à moteur, les solvants chimiques, etc….émettent des NO_x et des COVs (Composés Organiques Volatils), qui facilitent la formation d'Ozone, surtout quand le temps est chaud et ensoleillé. Aussi l'Ozone est connue comme polluant d'été (Figure I-2). L'émission annuelle des précurseurs de l'Ozone par capitale de 30 pays est représentée Figure I-3.

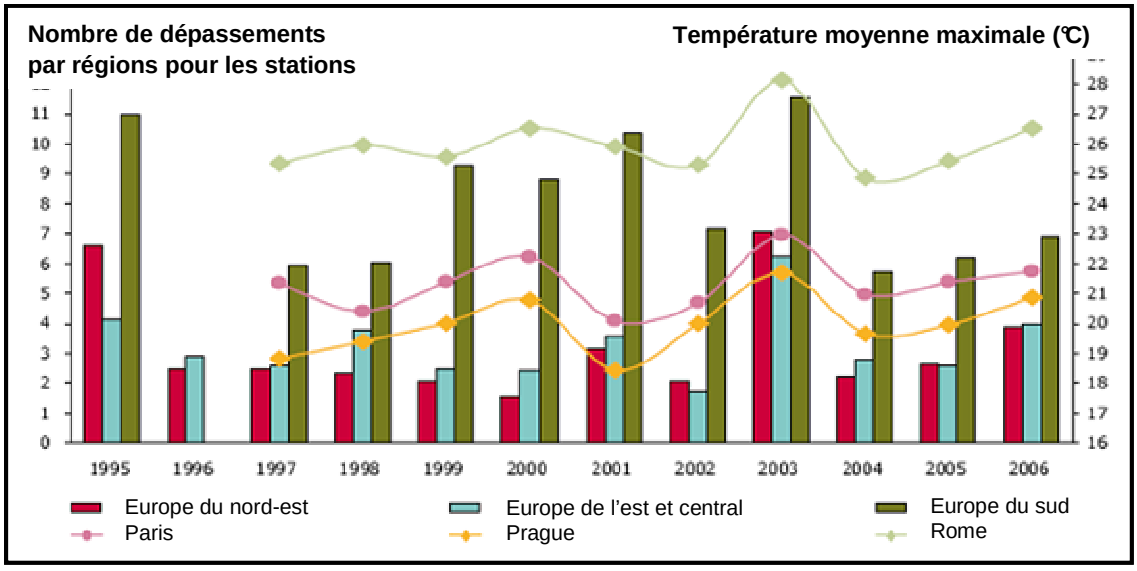


Figure I-2: Nombre de dépassements par régions pour les stations observés pour un an, et température moyenne maximale estivale dans trois villes sélectionnées (Paris, Prague et Rome) [10] .

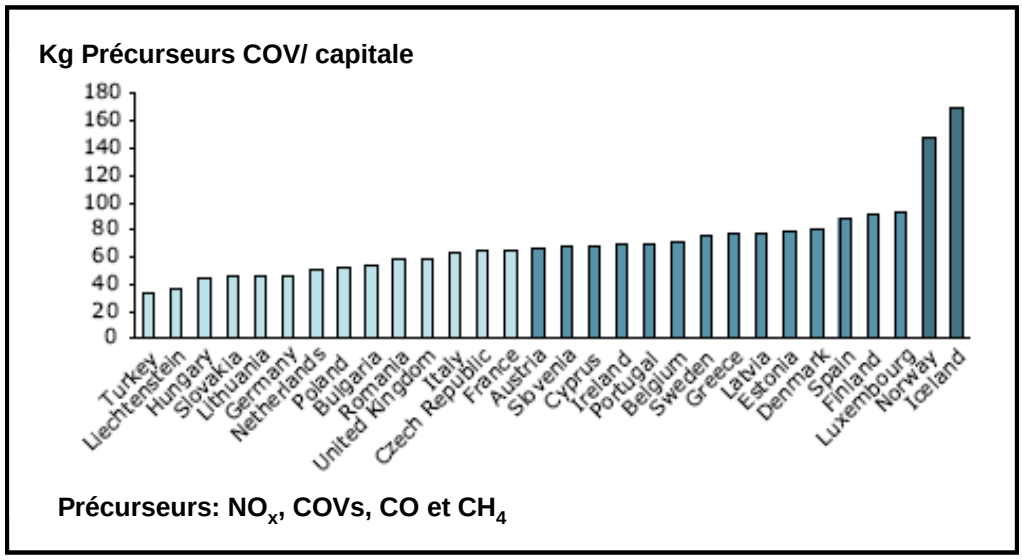


Figure I-3: Emission des précurseurs de l'Ozone par capitale de 30 pays, 2002 [11].

I.2.6. Métaux lourds

Les particules de métal dans l'air sont produites par la combustion de fioul fossile, les industries sidérurgiques, et l'incinération d'ordures.

Le Plomb (Pb) est trouvé dans la nature aussi bien que dans les processus manufacturés, les principales sources étant les véhicules à moteur, et les industries, ainsi que les incinérateurs, les fabriques de batteries. Avec l'utilisation de carburant sans plomb, cette pollution diminue (Figure I-4).

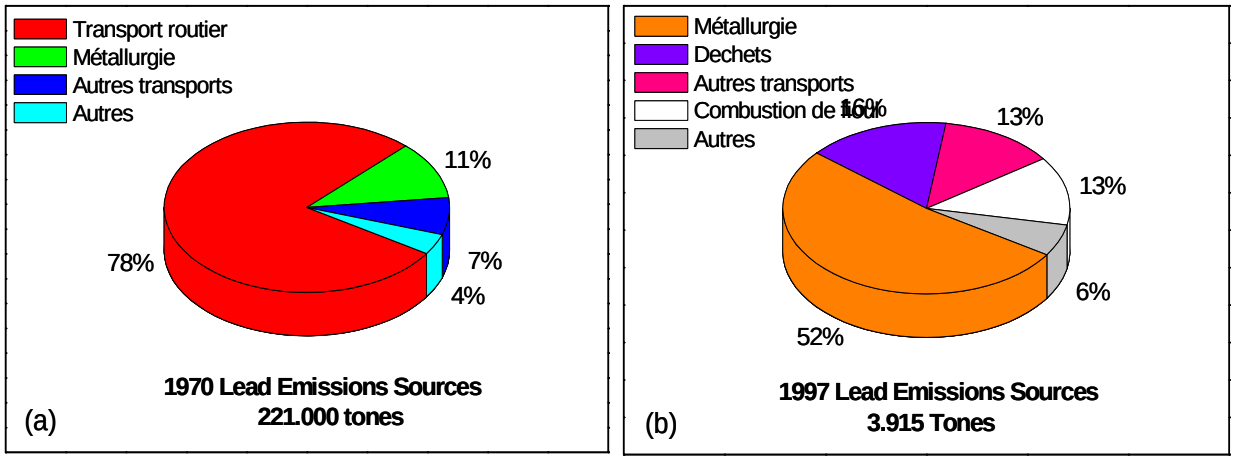


Figure I-4: Principales sources d'émission de plomb en (a) 1970 et (b) 1997 [12].

Le Mercure (Hg) les sources naturelles de Mercure sont les volcans, les dépôts géologiques, et la vaporisation à partir des océans. Le *Méthylmercure* [CH_3Hg] est la forme chimique la plus toxique de Hg. Le *Mercure élémentaire*, Hg (0) peut être trouvé en grandes concentrations dans les mines d'or.

Les autres Métaux contaminants sont le Zinc, le Fer, le Cuivre, le Cadmium, le Chrome, le Nickel et l'Aluminium.

I.3. POLLUANTS ORGANIQUES

Il y a deux groupes principaux de polluants organiques: les Composés Organiques Volatils (COVs) et les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs).

I.3.1. Composés Organiques Volatils (COVs)

Les COVs sont issus des gaz de combustion, notamment des véhicules à moteur. Benzène et 1,3-butadiène sont particulièrement concernés, car ils sont connus comme carcinogènes, mais d'autres COVs (par exemple Chlorofluorocarbones) sont importants à cause du rôle qu'ils jouent dans la destruction de la couche d'Ozone.

Le ***Benzène*** est un constituant mineur du pétrole (2% vol.). Les principales sources du benzène dans l'atmosphère sont la distribution et la combustion du pétrole.

Le ***1,3-butadiène*** est émis dans l'atmosphère aussi à partir de la combustion du pétrole, ainsi que dans certains processus industriels, particulièrement la manufacture de caoutchouc synthétique.

Les ***Chlorofluorocarbones (CFCs)*** sont des gaz issus principalement des systèmes d'air conditionné et de réfrigération. Ils montent dans la stratosphère, où ils entrent en contact avec d'autres gaz, conduisant à une réduction de la couche d'Ozone qui protège la Terre des rayons ultra-violets puissants du Soleil.

I.3.2. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs)

Les Hydrocarbures Polycycliques Aromatiques proviennent d'une combustion incomplète ou de la pyrolyse de matières organiques : l'utilisation d'huile, de gaz, de charbon, et de bois pour la production d'énergie ainsi que la fumée de tabac constituent les principales

contributions à l'atmosphère ambiante. La nourriture est considérée comme la principale cause d'exposition humaine, par la formation d'HAPs durant la cuisson, ou par le dépôt de ces produits sur la nourriture elle-même.

I.4. PARTICULES EN SUSPENSION

Les particules en suspension (PS) consistent en petites particules (aérosols) suspendues dans l'air sous forme de fumée, poussière, ou vapeur. Les particules sont divisées en fines particules de moins de 2.5 micromètres de diamètre ($PS_{2.5}$), et particules entre 2.5 et 10 micromètres de diamètre (PS_{10}). Sur la Figure I-5 on peut voir l'émission annuelle des PS_{10} dans 20 villes d'Europe. Quelques particules, connues comme *particules primaires*, sont émises directement d'une source, comme les sites en construction, les routes sans revêtement, les tempêtes de sable, ou les incendies. D'autres particules sont formées à partir de réactions chimiques dans l'atmosphère avec par exemple du dioxyde de souffre ou des oxydes d'azote. Ces particules sont dénommées *particules secondaires*, et sont prédominantes dans ce type de pollution.

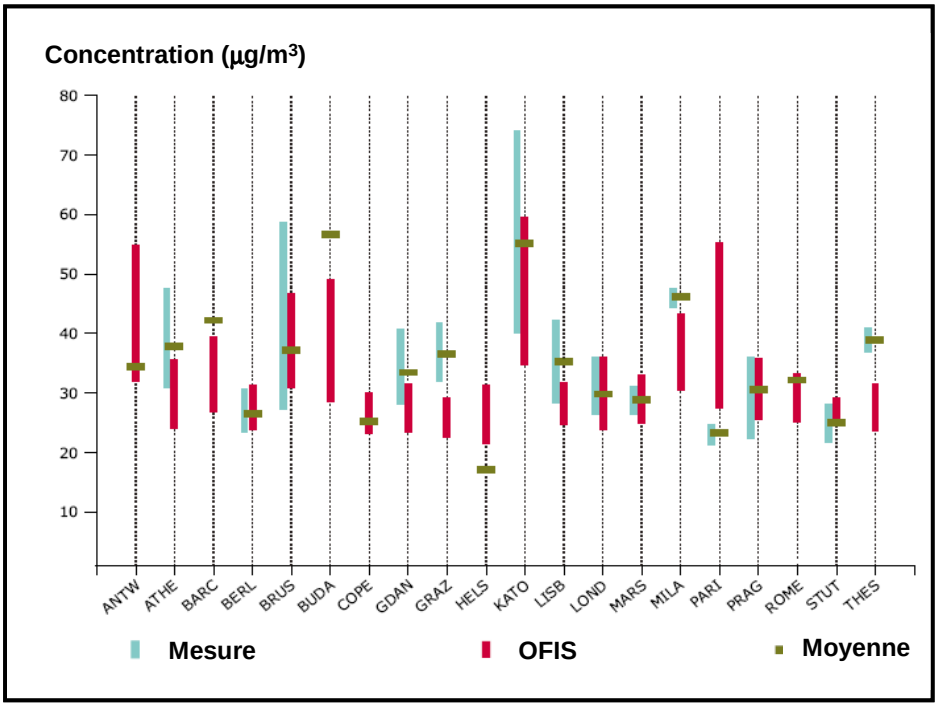


Figure I-5: Moyenne annuelle des concentrations urbaines au sol des PS_{10} ($\mu g/m^3$) dans 20 villes européennes: résultats du modèle OFIS de l'année 2000 comparés aux observations et valeurs moyennes des 20 stations [9].

I.5. POLLUANTS INTERIEURS

Beaucoup de personnes passent une grande partie de leur temps à l'intérieur, 80-90% de leur vie. Ils travaillent, étudient, mangent, boivent, et dorment dans des environnements clos. Pour cette raison, les experts pensent que beaucoup d'individus souffrent aussi bien des effets de la pollution intérieure qu'extérieure. Les sources de pollution intérieure sont nombreuses, comme la fumée de tabac, la cuisine, le chauffage, les dégagements gazeux des matériaux de construction, les peintures,….

I.5.1. Fumée de tabac

La fumée de tabac est un mélange dynamique complexe de milliers de composés puissants en phase gazeuse ou particulaire.

I.5.2. Radon

Le Radon, qui est un gaz radioactif naturel dégagé par la Terre, peut se trouver en concentration importante dans des sous-sols et est la source dominante d'exposition aux radiations ionisantes dans beaucoup de pays. Les niveaux de concentrations de Radon diffèrent considérablement d'un bâtiment à un autre, et dépendent aussi bien de l'implantation que des matériaux de construction.

Les autres polluants d'intérieur sont:

Les Polluants* biologiques** incluant les pollens, les poils d'animaux, les champignons, les moisissures, les parasites et diverses bactéries. Beaucoup d'entre eux sont des allergènes, provoquant des crises d'asthme, des rhumes des foins, et autres problèmes allergiques. Le ***Formaldéhyde est un gaz provenant des tapis, des moquettes, des surfaces de meubles modernes, des mousses d'isolation. Il cause des irritations aux yeux et aux muqueuses du nez, pouvant provoquer pas mal de réactions allergiques.

I.6. PROBLEMES DE SANTE CAUSES PAR LA POLLUTION

La pollution a des effets négatifs sur la santé humaine et les principaux problèmes qu'elle engendre sont des phénomènes aigus ou chroniques allergiques. La toxicité de **H_2S** est comparable à celle du cyanure d'hydrogène. Il forme une liaison complexe entre le fer et l'oxygène bloquant la respiration cellulaire. Le système nerveux est le plus affecté par H_2S [13]. Le seuil limite pour le sulfure d'hydrogène est 10ppm. Des concentrations supérieures à 250ppm sont dangereuses pour les humains, provoquant des pertes de conscience, un endommagement permanent du cerveau, et même la mort [14,15].

NO_2 cause des irritations du système ORL. Une exposition à long terme à ce gaz entraîne une diminution des performances pulmonaires, particulièrement chez les enfants. Dans l'air, NO_x réagit avec des composés chimiques communs et même avec l'ozone pour former une grande variété de produits toxiques (radical nitrate, nitroarènes et nitrosamines), certains de ces composés pouvant provoquer des mutations biologiques.

L'exposition à une forte concentration de **SO_2** (100ppm) cause aussi des problèmes ORL, les personnes ayant de l'asthme sont très réactives à SO_2.

CO peut être la source de problèmes graves en réduisant l'oxygène se trouvant dans différents organes comme le coeur et le cerveau. Les personnes inhalant de fortes concentrations de CO peuvent développer des problèmes de vision, avoir une capacité à travailler ou apprendre et une dextérité réduites. A des concentrations extrêmement élevées, CO est un poison mortel.

O_3 à basse atmosphère pose une grande variété de problèmes comme asthme, capacité pulmonaire réduite, et accroît la susceptibilité à des maladies pulmonaires comme pneumonie et bronchite [12]. De plus, on lui a trouvé une action sur le cholestérol sanguin, le convertissant en plaque, provoquant ainsi des problèmes cardio-vasculaires. Elle a aussi été impliquée dans la maladie d'Alzheimer.

Les humains sont principalement exposés aux **Métaux Lourds** en respirant ou ingérant ceux-ci dans la nourriture, l'eau, la terre, ou la poussière, avec une accumulation dans le sang, les os, les muscles, et les cellules adipeuses.

Pb endommage les organes, provoquant l'ostéoporose, et des problèmes de reproduction. Une exposition excessive au plomb cause des retards mentaux, des désordres comportementaux, des problèmes de mémoire, et des changements de caractère. Il atteint notamment les enfants, qui peuvent être en déficit scolaire et présenter un QI faible.

CH_3Hg affecte le système immunitaire, les systèmes génétique et enzymatique, endommage le système nerveux, incluant la coordination des mouvements, et les sens tels que le toucher et le goût. **Hg** cause tremblements, gingivites, et une grande excitabilité quand les vapeurs de mercure sont inhalées durant une grande période de temps.

En termes de risques sanitaires, les plus petites **PS** sont les plus dangereuses, car elles pénètrent dans les bronches et les poumons, et peuvent obstruer la circulation sanguine. Elles sont la source de maladies pulmonaires telles que l'asthme, et peuvent aussi provoquer des problèmes cardiaques.

Les **COVs** and **HAPs** sont connus comme carcinogènes [16].

La fumée de tabac irrite les voies respiratoires [16]. Des expositions chroniques à la fumée de tabac accroissent le risque de bronchite et de pneumonie [16], ainsi que de problèmes cardio-vasculaires aussi bien chez les fumeurs que les non-fumeurs. En plus, il a été prouvé que l'interaction entre la fumée de tabac et l'exposition au radon a un effet multiplicatif pour ces risques sanitaires.

I.7. PROBLEMES ENVIRONNEMENTAUX CAUSES PAR LA POLLUTION

I.7.1. Effet de serre

L'effet de serre est un processus naturel, qui chauffe la surface de la Terre, et la proche atmosphère: les radiations de grandes longueurs d'onde (IR) émises à partir de la surface de la Terre sont absorbées par les gaz à effet de serre, qui sont principalement CO_2 (82%), CH_4 (8%), N_2O (8%), et les chlorofluorocarbones (CFCs) (2%). Elles sont ensuite réémises. Si ce processus n'existait pas, la vie sur la Planète n'existerait probablement pas: si l'on prend en compte que la température moyenne de la Terre serait de l'ordre de -18°C, au lieu des 15°C actuels.

Cependant l'activité humaine a provoqué une grande augmentation des concentrations des gaz à effet de serre. Depuis 1900, la température moyenne annuelle a augmenté de 0.95°C, et durant ce siècle elle pourrait être de l'ordre de 2–6°C. Elle pourrait être accompagnée par une élévation des niveaux des mers et océans, due à la fonte des glaciers polaires, ainsi que de l'apparition de changements climatiques en amplitude et fréquence [17].

Les effets de ce réchauffement global sont terribles pour la santé et la sécurité humaines et l'économie. Par exemple les fortes inondations en Autriche, République Tchèque, Allemagne, Hongrie et Slovaquie en Août 2002 ont causé des pertes économiques de l'ordre de 25 billions d'Euros [18].

Les très hautes températures influent aussi sur le devenir des humains. En 2003, durant la canicule, où les températures maximales diurnes ont atteint 40°C et les températures minimales nocturnes étaient de l'ordre de 25°C (Figure I-6), 20.000 personnes sont mortes en Europe dont 14.000 en France.

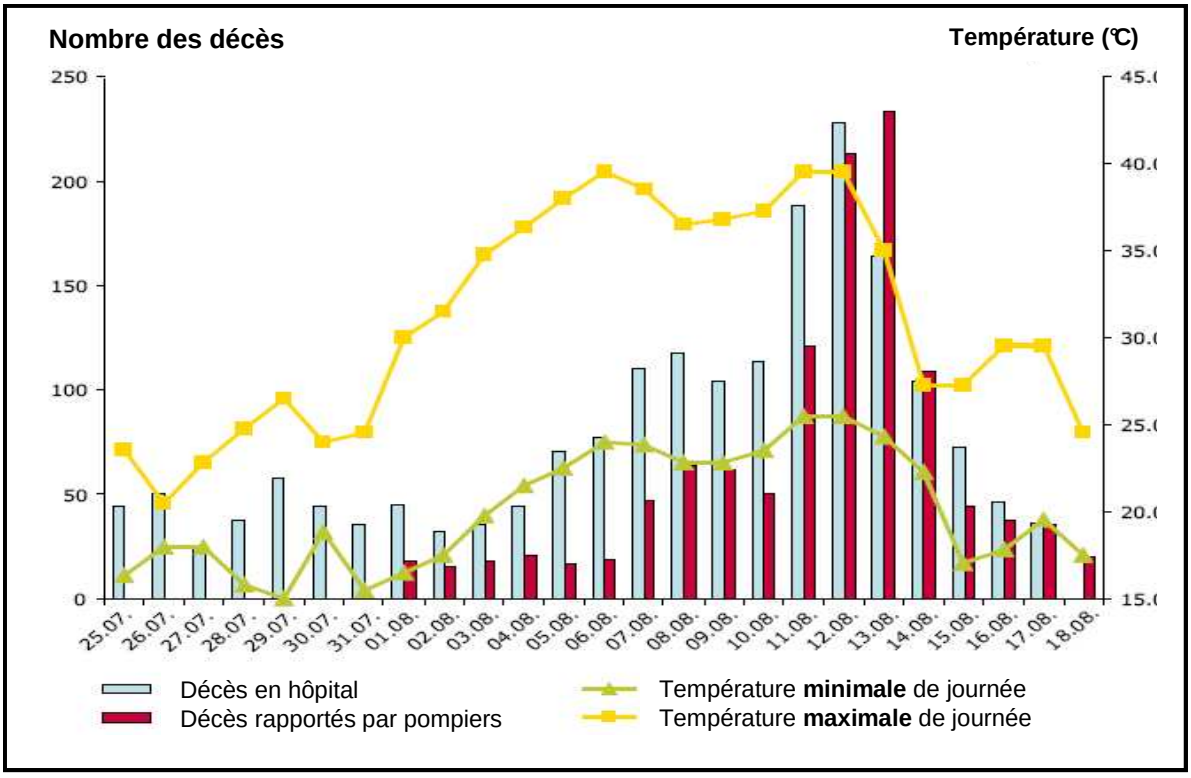


Figure I-6: Nombre des décès déclarés et des températures maximale et minimale journalières à Paris durant la canicule de l'été 2003 [17].

Avec le Protocole de Kyoto les pays d'Europe et autres pays industrialisés ont décidé de limiter les émissions des gaz à effet de serre.

Entre 1990 et 2002, les émissions ont baissé de 2.9% dans l'Europe des Quinze et de 36% chez les dix nouveaux membres. Toutefois, il faut un effort global de tous les pays pour que la température moyenne n'augmente pas de plus de 2°C par rapport au niveau pré-industriel. Les pays d'Europe doivent réduire leurs émissions de gaz à effet de serre de 8% dans la période 2008–2012 par rapport aux émissions de leur année de base (1990 pour la plupart de ces pays) (Figure I-7) [17].

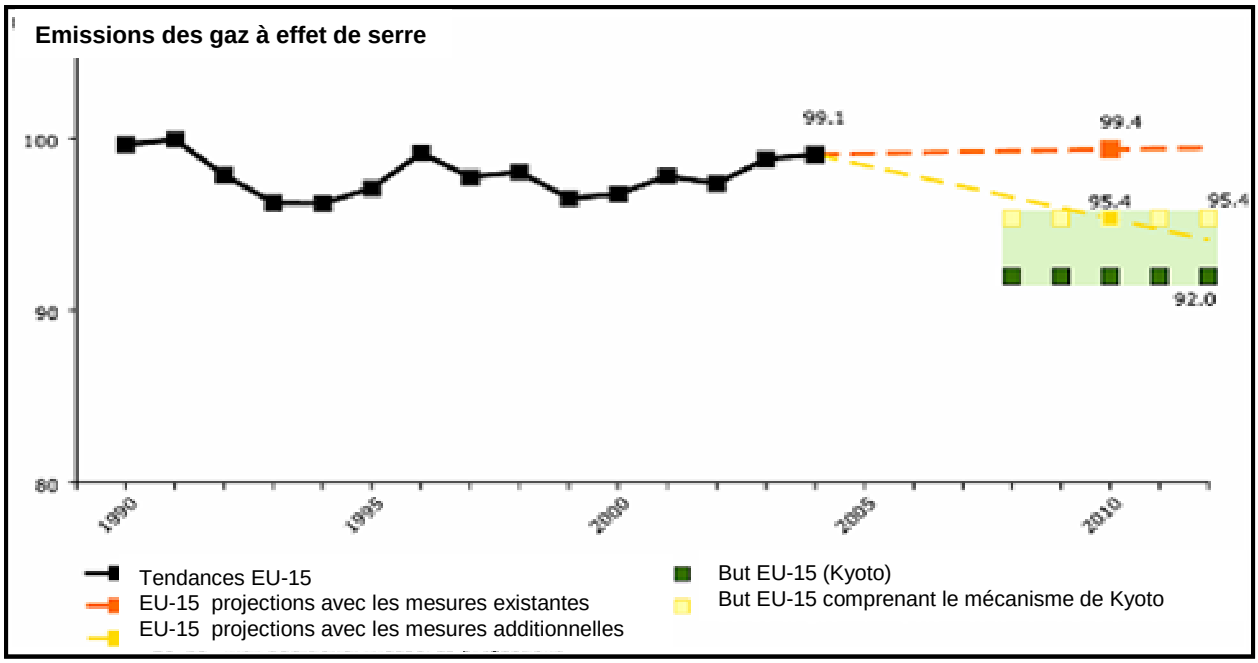


Figure I-7: Emissions des gaz à effet de serre des Pays Européens des Quinze, 1990-2004 comparés à la limite imposée par le protocole de Kyoto pour 2008-2012 [17].

I.7.2. Destruction de la couche d'Ozone

La couche d'Ozone est localisée à 45km au-dessus de la Terre, au sommet de la Stratosphère. Elle protège celle-ci des rayons UV émis par le Soleil. La puissance de ce rayonnement est dangereuse pour la santé, car celui-ci peut intervenir au niveau des cellules, en détruisant l'acide désoxyribonucléique. Le trou dans la couche d'Ozone a été découvert au milieu des années 1980, au-dessus de l'Antartique, conduisant à la fonte des glaciers.

Le mécanisme de la destruction de la couche d'ozone est basé sur la prise d'un atome de chlore d'un CFC (induite par le rayonnement UV), lequel réagit dans un premier temps avec la molécule d'ozone pour former ClO et O_2. Dans un second temps, un atome libre d'oxygène capte l'atome d'oxygène de ClO, pour former une molécule d'oxygène et un atome de chlore, qui réinitialise le cycle, et ainsi de suite……

L'augmentation des radiations UV-B est une des conséquences les plus dramatiques de la destruction partielle de la couche d'Ozone, car elle cause des cancers de la peau. L'environnement est aussi affecté par cet effet, le cycle de vie des plantes change, intervenant sur la chaîne d'alimentation. D'autres écosystèmes, comme les forêts et les déserts se

réchauffent, la carte des vents change, entraînant des changements dramatiques de climat partout dans le monde.

Le problème des CFCs est dur à résoudre, car ils existent en grandes quantités dans l'environnement. D'autre part, ils pourraient rester dans la stratosphère pour encore 100 ans, même si on n'en produit plus. En 2000, les USA et 20 pays d'Europe ont décidé de bannir l'usage des CFCs, ce qui est très significatif, puisque ces pays produisaient les trois quarts des CFCs dans le monde.

I.7.3. Pluies Acides

Le terme " Pluies Acides" est une dénomination utilisée pour décrire toutes les formes de précipitations acides (pluie, neige, grêle, brouillard,…). Les polluants atmosphériques, en particulier les oxydes de souffre et d'azote, réagissent avec la vapeur d'eau et le rayonnement solaire pour être convertis en acides sulfurique et nitrique, d'où le terme de " pluies acides ". Une pluie non polluée a un pH entre 5 et 6. Avec la pollution, ce pH peut descendre à 4, on a même mesuré un pH de 2 pour certaines pluies. Ces réactions, qui ont des durées importantes, ont lieu sur des centaines de kilomètres, et agissent donc loin du lieu d'émission de la pollution. On peut noter que, si l'activité humaine est la cause principale de cet effet, il existe des causes naturelles, comme les incendies, les éruptions volcaniques, la décomposition bactérienne……

Les pluies acides sont responsables du déclin des forêts (50% en Allemagne). Elles peuvent aussi entraîner l'augmentation de l'acidité des lacs, des cours d'eau, causant la mort du système aquatique. Les oiseaux peuvent aussi être victimes, par ingestion de poissons ou insectes empoisonnés. En Suède, plus de 18.000 lacs sont devenus acides.

Les pluies acides affectent aussi divers types de matériaux, comme les monuments historiques, artistiques, mais aussi des objets ordinaires comme les voitures. En effet, surtout sous la forme sèche, cette pollution corrode le métal, et accélère la détérioration des pierres et des peintures.

Beaucoup de pays dans le monde essaient de résoudre ce problème, par la réduction de la quantité de SO_2 et NO_2 en choisissant des procédés « propres », par exemple en installant des pots catalytiques sur les voitures. En Suède, les nouvelles usines utilisent une méthode de combustion qui réduit de 80% les émissions. La Figure I-8 montre une décroissance significative des pluies acides dans les pays Européens [19]. D'autres projets doivent sauver des millions de plantes, animaux, et améliorer la santé humaine [18].

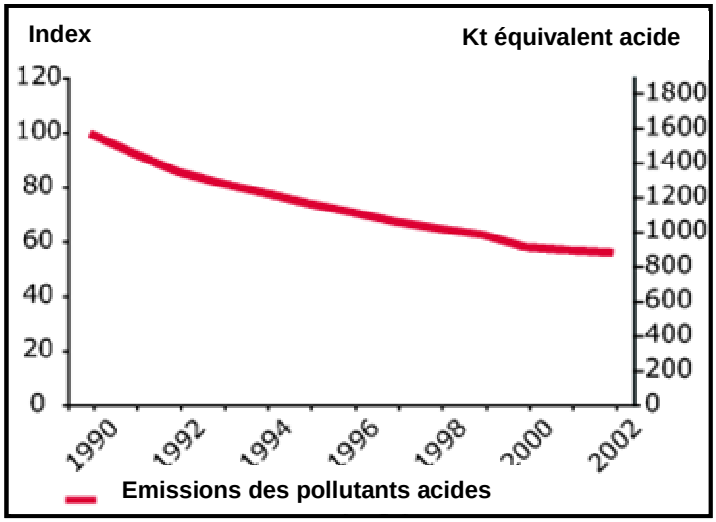


Figure I-8: Tendances des émissions des polluants acides (Pays Européens), 1990-2002 [19].

I.8. CONCLUSION

Ce chapitre est consacré à la description des différents aspects de la pollution atmosphérique, de l'origine des polluants, et des effets sur les santés humaine et animale, ainsi que sur la sécurité environnementale. Puis nous avons présenté, d'une part, les principaux polluants organiques et inorganiques, afin de montrer l'intérêt à suivre leur présence éventuelle. Comme la vie à l'intérieur des habitations correspond à 90% de la vie humaine, nous avons, d'autre part, présenté les polluants spécifiques de l'air intérieur. La dernière partie de ce chapitre concerne les grands problèmes environnementaux, comme l'effet de serre, la déplétion de la couche d'ozone, les pluies acides, et les projets gouvernementaux décidés pour réduire ces effets. Dans le cadre d'une surveillance environnementale, un nez électronique aurait tout à fait un rôle à jouer.

CHAPITRE II:
LES CAPTEURS DE GAZ

II. LES CAPTEURS DE GAZ

II.1. INTRODUCTION

Ce chapitre présente les capteurs chimiques et leur classification. Ensuite, nous présentons plus en détails les différents aspects généraux concernant les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques semiconducteurs, puis les types d'oxydes semiconducteurs (MOS), les mécanismes de conduction, et les principaux facteurs qui affectent les performances des MOS. Enfin, la structure des matériaux utilisés dans ce travail (oxyde d'étain, oxyde de tungstène, oxyde de zinc, oxyde d'indium) est aussi décrite.

II.2. DEFINITION ET CLASSIFICATION DES CAPTEURS DE GAZ

"Un capteur chimique est un composant qui transforme une information quantitative ou qualitative en un signal électrique représentant une interaction chimique ou un processus entre le gaz analysé (analyte) et le composant". Cette définition est représentée schématiquement (Figure II-1) [20].

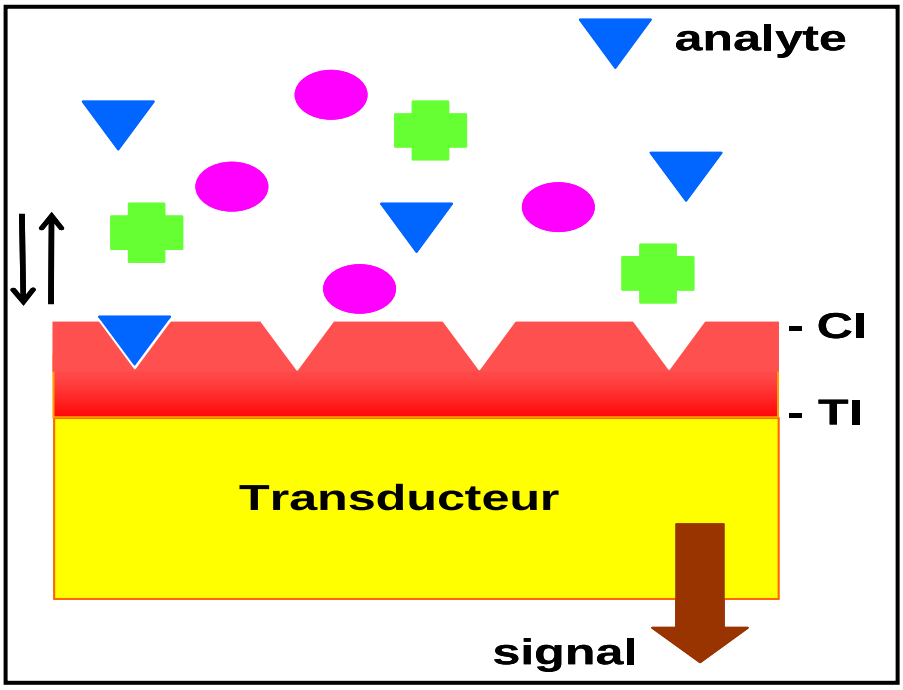


Figure II-1:Représentation schématique d'un capteur chimique (où CI représente l'interface chimique et TI le transducteur).

Une définition plus complexe et plus compréhensible d'un capteur chimique et de ses propriétés est donnée ci-après [21]:

Un capteur chimique a:

- une couche sensible en contact chimique avec le gaz analysé
- un changement dans la chimie de la couche sensible
- pas de partie mobile

Par conséquent, un capteur chimique :

- répond à la présence d'un composé chimique par une sortie électrique
- est physiquement petit
- travaille en temps réel
- présente beaucoup de propriétés physiques et chimiques dans le signal électrique de sortie
- est moins cher et convient mieux que d'autres instruments pour le même type de mesures chimiques.

Fondamentalement, un capteur chimique est constitué de trois parties: un récepteur, un transducteur, et un module de conditionnement définissant le mode opératoire.

Le ***récepteur*** correspond à la capacité de la surface du capteur d'interagir avec le gaz cible et de transformer cette information chimique en une forme d'énergie.

Le ***transducteur*** est la partie du capteur capable de transformer l'énergie en un signal électrique utile. Ces différentes parties sont représentées Figure II-2 et expliquées en détail par Simon et al. [22].

Le récepteur (la surface du semiconducteur) réagit sous exposition de gaz réducteurs, respectivement oxydants, avec diminution, respectivement augmentation, de la région de déplétion des électrons. Les changements à la surface du semiconducteur sont traduits par le *transducteur* (la microstructure du matériau sensible au gaz), en un signal électrique.

Dans le cas d'un matériau polycristallin, la taille des grains et les différentes intersections ont une grande influence sur le signal de sortie. Dans de nombreux cas la résistance du capteur sert de signal de sortie, mais les changements en température du capteur (opération à puissance de chauffage constante), ou les changements en puissance de chauffage (opération à température constante) dus à la chaleur spécifique des réactions à la surface peuvent être aussi utilisés.

Ces ***modes opératoires*** sont multiples et permettent d'utiliser les propriétés des capteurs.

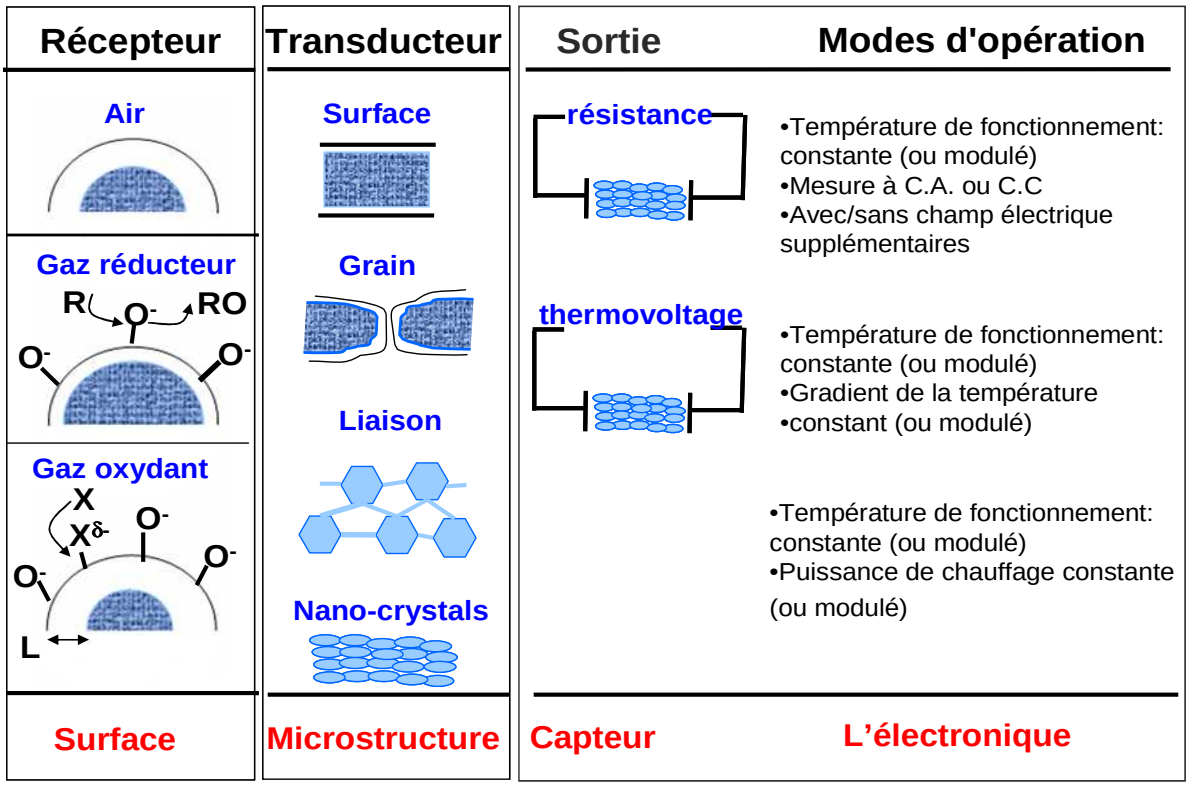


Figure II-2: Vue schématique de la détection de gaz (L - épaisseur de la couche de déplétion) [22].

Selon Yamazoe [23] les capteurs peuvent être caractérisés par une autre partie, appelée la partie utile. Cette partie correspond à l'accessibilité des molécules du gaz cible à approcher les grains internes. Ce facteur est important quand la vitesse de réaction est trop grande comparée à la vitesse de diffusion, les molécules de gaz cible ne peuvent partiellement pas accéder aux grains internes, il en résulte une diminution de la réponse du capteur.

Les capteurs chimiques sont classés selon le principe opératoire du transducteur:

- Electrochimique: Tension, Courant, Impédance
- Rayonnement: Fréquence, Intensité
- Magnétique: Amplitude du Champ, Direction du Champ
- Thermique: Dèbit de Chaleur, Quantité de Chaleur
- Mécanique: Masse, Taille, Forme.

Notre travail concerne l'étude de capteurs conductimétriques, c'est-à-dire de capteurs à base d'oxydes métalliques semiconducteurs, qui sont présentés ci-après.

Une représentation schématique de cette classification est représentée Figure II-3 [21].

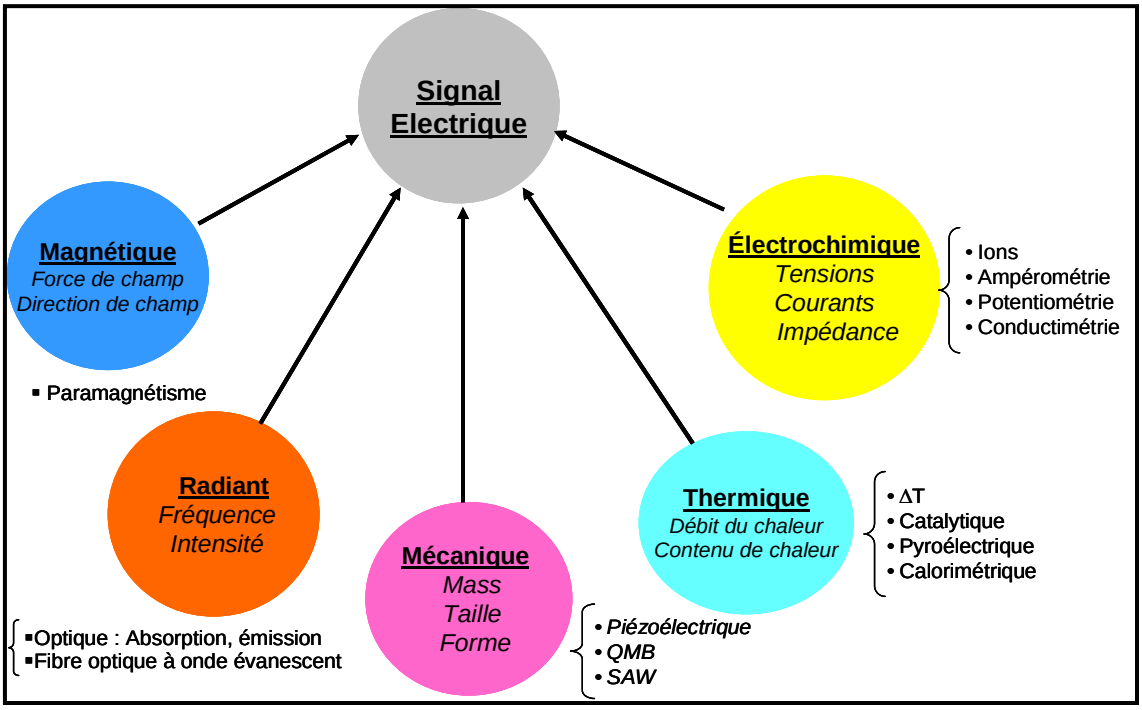


Figure II-3: Classification des capteurs chimiques en utilisant le mécanisme de transduction [21].

II.3. CAPTEURS DE GAZ A BASE D'OXYDE METALLIQUE SEMICONDUCTEUR (MOS)

En 1952 Brattain et Bardeen ont, les premiers, publié sur la sensibilité au gaz du Germanium [24]. Plus tard, en 1962 Seiyama a montré que des couches minces de ZnO, chauffées à 300°C dans l'air, ont une conductivité qui change en présence de gaz réactifs [25]. La même année, Taguchi [26] a montré des propriétés similaires pour SnO_2 avec l'avantage d'une plus grande sensibilité.

II.3.1. Types de géométrie des capteurs MOS

Un capteur de gaz comprend une ***couche sensible*** déposée sur un ***substrat***, sur lequel sont déposées des ***électrodes*** permettant d'évaluer les propriétés électriques. Les capteurs sont ***chauffés*** individuellement.

- ***Couche Sensible*** – Elle est à base d'oxydes métalliques tels que SnO_2, WO_3, TiO_2, ZnO, etc……

- ***Substrat*** – Il y a un grand nombre de substrats possibles pour le dépôt d'oxydes métalliques sensibles aux gaz, comme Al_2O_3, Si, MgO, ZrO, sous forme polycristalline, Al_2O_3, sous forme de monocristal avec une orientation cristallographique spécifique, des verres, d'autres céramiques, etc….

En sélectionnant des substrats qui ont des paramètres de maille et un coefficient d'expansion thermique correspondant à ceux des couches d'oxydes métalliques, il est possible de minimiser les contraintes mécaniques et l'épaisseur des couches de transition, qui sont des sources d'instabilité temporaire des paramètres des couches minces [27].

- ***Electrodes*** – Celles-ci sont d'habitude en or ou en platine, mais on peut en trouver en tungstène ou en aluminium. Ce dernier matériau ne permet pas de travailler au-delà de 500°C à cause de l'oxydation des ions Al. On peut en plus utiliser des couches adhésives, comme Chang et al. [22] qui ont utilisé, par exemple, 20nm de Ti comme couche adhésive avant de déposer du platine.

- ***Chauffage*** – La structure de chauffage nécessaire pour contrôler la température de fonctionnement du capteur peut être intégrée de deux manières différentes. Dans le cas d'électrodes d'or ou de platine, la structure de chauffe peut être intégrée dans la même couche que les électrodes (approche horizontale), technique avantageuse, car il n'est pas utile d'avoir une phase de fabrication supplémentaire pour l'élément de chauffage. L'approche verticale, où le système de chauffage est indépendant des électrodes permet une plus grande liberté pour la conception du capteur. Les conceptions les plus usuelles sont tubulaires ou planes (Figure II-4 a,b). Les capteurs plans ont l'avantage de permettre de déposer les couches sensibles en utilisant différentes techniques. Ce type de fabrication peut s'appliquer à un capteur miniaturisé ou à un réseau miniaturisé de capteurs.

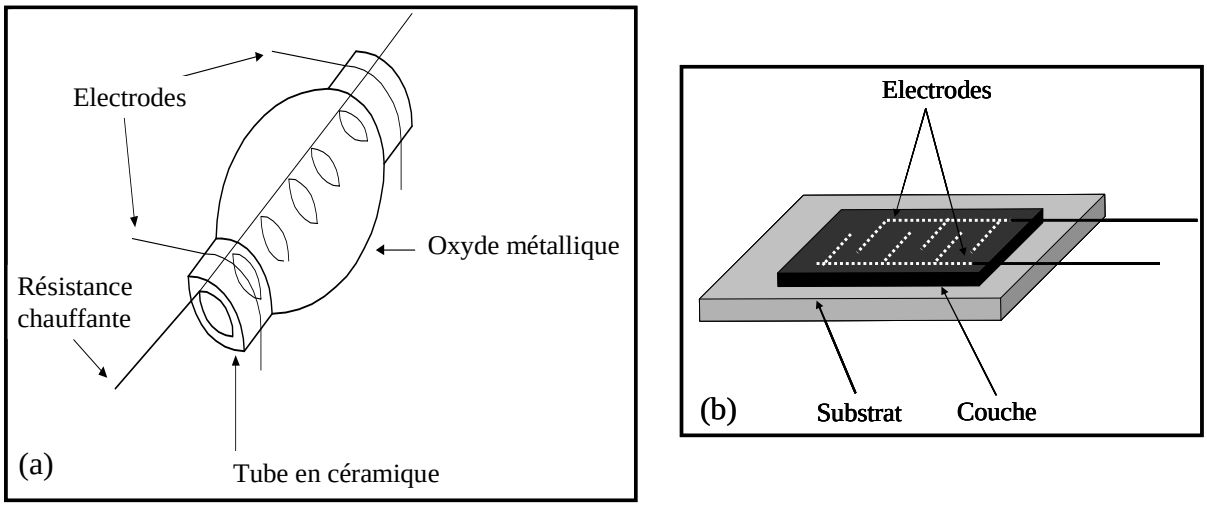


Figure II-4: Schémas de capteurs de gaz de type (a) tubulaires et (b) plans.

II.3.2. Mécanismes de Conduction des Capteurs de gaz

Le mécanisme de conduction d'un MOS est basé sur son changement de conductivité (ou de résistance) quand ce dernier est exposé à différent gaz réducteurs ou oxydants. Malgré un principe de base simple, le mécanisme de détection est souvent complexe. Pour expliquer ce changement de conductivité, on utilise en général un modèle d'adsorption des ions oxygène à la surface du semiconducteur de type n, comme l'oxyde d'étain SnO_2. A ce moment-là l'oxygène adsorbé piège des électrons de conduction de l'oxyde (O_2^-, O^-, O^{2-}) et une zone de charge d'espace est formée (barrière de Schottky). Le diagramme des niveaux d'énergie pour SnO_2 est représenté Figure II-5.

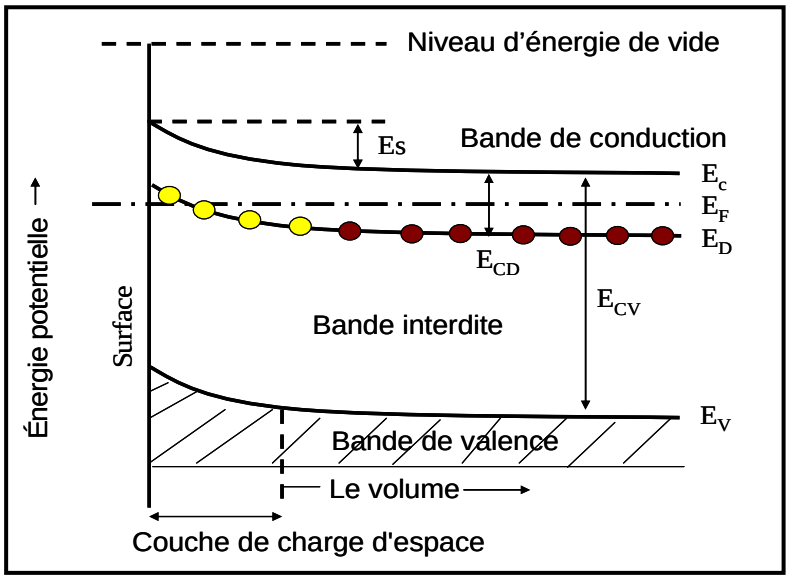


Figure II-5: Diagramme d'énergie pour SnO_{2-x} avec l'oxygène adsorbé chargé négativement, où: E_s: barrière de potentiel; E_F: Niveau de Fermi ; E_D: niveau donneur; E_C: le plus bas niveau de la Bande de Conduction; E_V: le plus haut niveau de la Bande de Valence ; E_{CD}: profondeur du niveau donneur; E_{CV}: bande d'énergie entre E_C et E_V [28].

Ce phénomène provoque une diminution de la conductivité. Quand la couche mince est exposé à un gaz réducteur (CO, H_2S, etc.), ces espèces réagissent avec l'oxygène adsorbé aux joints de grains menant à une diminution de barrière de Schottky (Figure II-6a) et une augmentation de conductivité électrique (Equations II-1 et II-2). Quand la couche mince est exposée aux gaz oxydants, la barrière de Schottky augmente (Figure II-6b) et une diminution de la conductivité électrique se produit en raison des sorptions chimiques des molécules de gaz et de la capture des électrons de bande de conduction (Equation II-3) [29].

$(SnO_2 + e^-) + 1/2O_2 \leftrightarrow SnO_2\,(O^-)_{ad.}$ Eq. II-1

$SnO_2\,(O^-)_{ad.} + CO \rightarrow (SnO_2 + e^-) + CO_2$ Eq. II-2

$SnO_2\,(e^-) + NO_2 \rightarrow SnO_2\,(NO_2^-)$ Eq. II-3

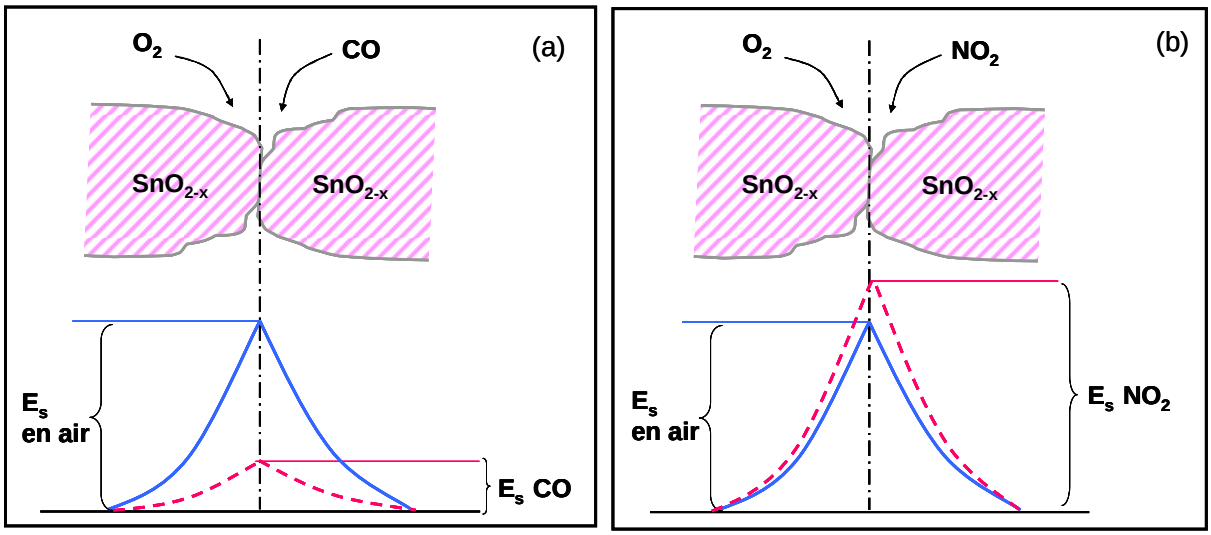


Figure II-6: Modèle de barrière de potentiel aux joints de grains (a) gaz réducteurs et (b) gaz oxydants [28].

La Tableau II-1 résume les changements de conductivité dans le cas de capteurs MOS de type p et n, exposés à des gaz réducteurs et oxydants.

Type de conductivité	Gaz réducteur	Gaz oxydant
Type n	R↓	R↑
Type p	R↑	R↓

Tableau II-1: Comportement des capteurs de gaz MOS exposés à des gaz réducteurs ou oxydants.

Toutefois, certaines données ne peuvent pas être expliquées par ce modèle simple. Une meilleure approche du mécanisme de conduction doit prendre en compte la possibilité d'interactions chimiques, comme par exemple une réaction redox, entre la phase gaz et la surface de l'oxyde, qui peut amener à une modification des états de valence des ions de surface, des vacances d'anions, des énergies de liaison, et de la coordination des ions [30].

II.3.3. Paramètres d'influence et de facteurs de performance des capteurs MOS

Il y a trois paramètres à optimiser pour obtenir un capteur précis. Ce sont la sensibilité, la sélectivité, et la stabilité.

Sensibilité

La sensibilité représente l'aptitude du composant à percevoir une variation dans une propriété physique et/ou chimique du matériau sensible sous exposition gazeuse. Afin d'augmenter cette sensibilité, il faut travailler dans chaque cas avec le matériau sensible le plus approprié à la température de détection maximale. Si l'on prend en compte que les réactions de détection se produisent principalement à la surface de la couche sensible, le contrôle de la composition du semiconducteur, sa morphologie, et sa microstructure sont nécessaires pour favoriser la sensibilité du capteur.

La sensibilité est définie à partir du changement de la résistance quand le capteur est exposé à une certaine concentration de gaz. Toutefois, le paramètre le plus utilisé est le rapport (S) de la résistance sous gaz R_{gaz} à la résistance à l'air de référence R_{air} dans le cas de gaz oxydants, et le contraire soit R_{air} sur R_{gaz} dans le cas de gaz réducteurs. Les expressions habituelles pour un semiconducteur de type n comme SnO_2 sont (Equations II-4 et 5):

$$S=\frac{R_{air}}{R_{gas}} \qquad \text{pour des gaz réducteurs} \qquad \text{Eq. II-4}$$

$$S=\frac{R_{gas}}{R_{air}} \qquad \text{pour des gaz oxydants} \qquad \text{Eq. II-5}$$

Selon cette définition, S doit toujours être plus grande que 1.

Sélectivité

Cette propriété est reliée à la capacité de discrimination d'un gaz donné par un capteur placé dans un mélange de gaz.

Stabilité

Cette propriété prend en compte la répétabilité des mesures après un long usage. Pour éviter les effets de non répétabilité après un long usage, le matériau sensible doit être soumis à un pré-traitement thermique, permettant de diminuer son instabilité durant cet usage.

Beaucoup de travaux de recherche sont focalisés sur l'amélioration de ces trois facteurs. Quoique l'instabilité représente le problème le plus difficile à résoudre, différentes méthodes prometteuses permettent d'améliorer la sensibilité et de passer au-delà de la non-sélectivité.

D'autres paramètres pouvant influencer les performances du capteur sont discutés ci-après.

- ***Dopage en surface ou en volume***

Il a déjà été prouvé que les oxydes semiconducteurs, auxquels on a ajouté des métaux tels que Pd, Pt, Au, Ru, Rh, et Ti, sont plus sensibles et sélectifs, et montrent un temps de réponse plus rapide à certains gaz [11,31,32]. Ceci s'explique par le fait que l'addition de métaux nobles sur la surface des MOS forme des clusters métalliques sur la surface des grains d'oxyde et des sites d'absorption additionnels, et aussi par des réactions redox catalytiques à la surface [31,33].

Plusieurs auteurs ont montré que les hétérostructures entre deux MOS peut entraîner l'augmentation de la sensibilité, de la sélectivité, du temps de réponse, et de la vitesse de régénération [34,35].

La réponse du capteur peut aussi être augmentée en dopant le matériau en volume avec d'autres oxydes métalliques. Par exemple, Zhao et al. [37] ont augmenté la sensibilité à NO_2 en utilisant des couches minces de WO_3 dopés avec Al_2O_3 et TiO_2. Les résultats obtenus sont dus à la modification de la phase triclinique de WO_3 en la phase tétragonale de $WO_{2.9}$, entraînant une diminution de la taille des grains du matériau sensible.

Ruiz et al. [38] ont montré que TiO_2 dopé avec Nb_2O_5 a une sensibilité augmentée pour CO, tandis que la sensibilité à l'éthanol est complètement inhibée. Dans le premier cas

l'augmentation dans la sensibilité à CO est basée sur la formation de nouveaux états électroniques dus au comportement type donneur de Nb tandis que l'inhibition de la sensibilité à l'éthanol est due aux propriétés acidifiantes du Niobium, favorisant la déshydratation de l'éthanol (Equation II-6). Au contraire, les oxydes basiques favorisent la déshydrogénation de l'éthanol (Equation II- 7) et la sensibilité est bien augmentée.

Déshydratation: $C_2H_5\text{-}OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$ Eq. II-6

Déshydrogénation: $C_2H_5\text{-}OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$ Eq. II-7

Lalauze et al. [39] ont montré que les propriétés électriques de SnO_2 ont été grandement augmentées après un traitement au dioxyde de souffre (1000ppm SO_2 à 500ºC pour 10mn). Ce traitement permet la stabilisation de SnO_2 après l'exposition au gaz et l'augmentation de la sensibilité de SnO_2 à différents gaz polluants.

- ***Influence de la température de fonctionnement***

La température a un effet très important sur la sensibilité des capteurs de gaz MOS, car elle influence les propriétés physiques des semiconducteurs (variation de la concentration des porteurs de charges libres, longueur de Debye), mais aussi parce que chaque réaction chimique se produisant à la surface du capteur de gaz est dépendante de la température. Les processus d'adsorption et de désorption dépendent aussi de la température.

L'*oxygène* adsorbée sous forme moléculaire peut être ionisée à température ambiante et se transformer en d'autres espèces (O_2^-, O^-, O^{2-}) quand la température de fonctionnement du capteur augmente (Equations II-7 à II-11) [40-42].

$O_{2(gas)} \Leftrightarrow O_{2(ads)}$ Eq. II-8

$O_{2(ads)} + e^- \Leftrightarrow O^-_{2(ads)}$ T <100°C Eq. II-9

$O^-_{2(ads)} + e^- \Leftrightarrow 2O^-_{(ads)}$ T =100-300°C Eq. II-10

$O^-_{(ads)} + e^- \Leftrightarrow O^{2-}_{(ads)}$ T >300°C Eq. II-11

A température ambiante, l'*eau* peut être adsorbée en deux états à la surface du MOS: molécule d'eau (H_2O-physisorption), et groupes hydroxyles (OH^-- chimisorption). L'adsorption de vapeur d'eau produit toujours une grande augmentation dans la conductivité du capteur MOS.

Quand la température croît de la valeur ambiante à 100°C, la désorption d'eau se produit et la conductivité diminue. Quand la température augmente au-delà de 160°C les molécules d'eau se dissocient en OH^- et H^+. La désorption des groupes OH^- commence à 250°C et finit à environ 500°C [43]. Toutes ces transformations affectent la détection des gaz.

Il est donc très important de contrôler la température de fonctionnement des capteurs MOS, et, à cause de tous les phénomènes pouvant se produire, il existe une température pour laquelle la sensibilité est maximale.

- ***Influence de la modulation de la température***

Yamazoe et al. [44] ont montré que commander la température de fonctionnement peut être utilisée pour déterminer la sensibilité à un gaz donné.

Heiling et al. [27] ont augmenté la sélectivité pour CO en présence de NO_2 en modulant la température du capteur, ceci étant attribué par les auteurs aux différentes réactions cinétiques pouvant se produire avec les gaz se trouvant à la surface du capteur.

Des mesures simultanées du changement dans la température du semiconducteur (ΔT) et de la résistance du capteur (ΔR) est une autre méthode d'identification de gaz (même en cas de variation de concentration de gaz), à l'aide d'un seul capteur à base de SnO_2 [28].

- ***Influence de la taille des grains***

Xu et al. [29] ont présenté une description de l'influence de la taille des grains sur la sensibilité. Ils ont considéré le matériau comme une chaîne de cristallites, connectés par des tunnels mais aussi par des contacts aux joints de grains. Ils ont établi que la résistance du film dépend d'une relation entre le diamètre des cristallites (D) et l'épaisseur de la charge d'espace. Trois cas sont distingués: $D >> 2L$, $D \geq 2L$ et $D < 2L$ (Figure II-7), la résistance est contrôlée par les joints de grains dans le premier cas, par les tunnels dans le second cas, et la taille des

grains dans le dernier cas. La sensibilité du film est plus importante quand la résistance de la couche est contrôlée par les grains (D<2L) dont la taille est en-dessous de la taille critique [30].

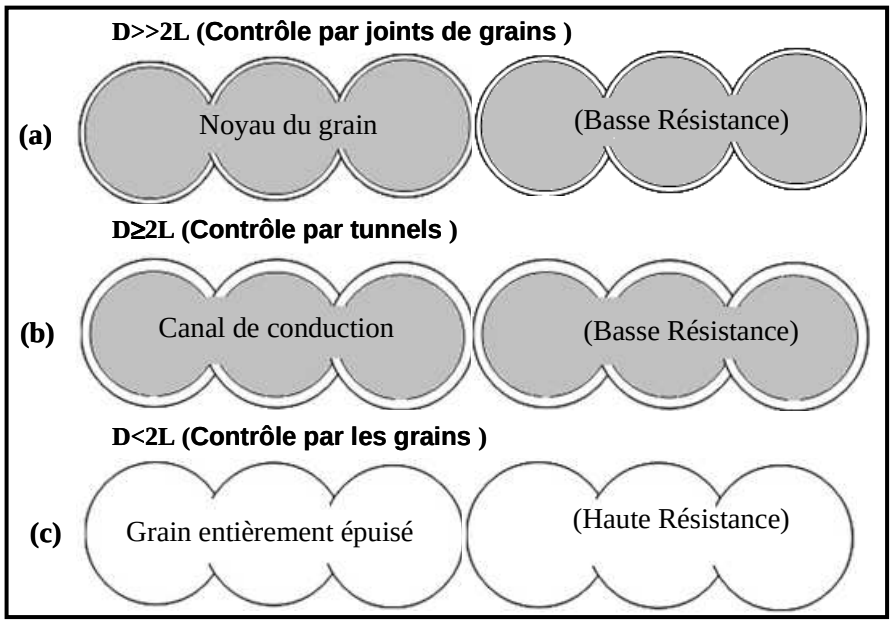


Figure II-7: Représentation schématique de l'effet de la taille des cristallites sur la sensibilité d'un capteur à base d'oxyde métallique: (a) D>>2L (contrôle par joints de grains); (b) D≥2L (contrôle par tunnels); (c) D<2L (contrôle par les grains) [29].

- ***Influence de la porosité de la couche***

L'interaction des couches denses ou poreuses avec les gaz est différente [31]. Les couches poreuses sont accessibles aux gaz grâce à leur grande surface interne, alors que les couches denses interagissent avec les gaz seulement sur la surface de la couche. On peut donc espérer une plus grande sensibilité ainsi qu'une plus grande immunité à l'empoisonnement des capteurs dans le cas des couches poreuses. Ainsi, la diffusion des molécules gazeuses à travers le matériau poreux augmente avec la taille des grains selon l'équation de Knudsen (Equation II-12)

$$D_K = \frac{4r}{3}\sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \qquad \text{Eq. II-12}$$

où D_K est la constante de diffusion de Knudsen, r le rayon du grain, R la constante des gaz parfaits, T la température, et M le poids moléculaire [32].

- ***Influence de l'épaisseur du film***

Comme rapporté dans la littérature [33], la sensibilité d'un capteur augmente si l'épaisseur de la couche sensible diminue. Toutefois, on a observé [34] que, en-dessous d'une épaisseur critique (environ ~110 nm), la sensibilité baisse avec l'épaisseur, car la porosité dans ce cas est considérablement réduite, et donc les sites actifs permettant l'adsorption des molécules gazeuses sont réduits.

- ***Utilisation d'un nez électronique***

Le principal inconvénient des capteurs MOS est qu'ils répondent à pratiquement tous les gaz. On peut parfois être amené à devoir distinguer un seul composant gazeux parmi un mélange plus ou moins important. Il faut alors utiliser un réseau de capteurs, couplé à une méthode de reconnaissance appropriée, qui pourra ainsi nous donner une information qualitative et quantitative.

L'analyse qualitative (identification de la présence d'un gaz parmi un mélange) et l'analyse quantitative (détermination de la concentration de chaque composant gazeux) peuvent être faites en utilisant des méthodes de reconnaissance linéaires telles que: Analyse en Composantes Principales (ACP), et Analyse Discriminante (AFD). D'autres méthodes sont largement utilisées comme les Réseaux de Neurones, etc…

Dans ce cadre, différents oxydes métalliques ont été largement étudiés pour des applications de capteurs de gaz. Ces oxydes ont été fabriqués sous différentes formes, comme des poudres, des couches minces ou épaisses. Les couches minces sont plus adéquates pour les applications de capteurs de gaz, de par leur possibilité de miniaturisation, bas coût, implantation facile des électrodes, ….. Les oxydes suivants: SnO_2, ZnO, In_2O_3, et WO_3 utilisés dans ce travail vont être maintenant présentés.

II.4. MATERIAUX CHOISIS POUR LA DETECTION DE GAZ

II.4.1. Oxyde d'Etain (SnO_2)

L'oxyde d'étain (IV) ou SnO_2 est un semiconducteur à large bande interdite (3.6eV) qui a seulement une phase stable, nommée cassitérite (forme minérale), ou rutile (structure cristallographique). La cellule élémentaire de la forme rutile de SnO_2 contient six atomes, deux atomes d'étain et quatre d'oxygène (Figure II-8). L'atome d'étain occupe le centre d'un coeur composé de six atomes d'oxygène placés approximativement aux coins d'un octahèdre quasi-régulier. En ce qui concerne les atomes d'oxygène, trois atomes d'étain entourent chacun d'entre eux, formant un triangle équilatéral. Les paramètres de réseau sont: a = b = 4.737Å, c = 3.186Å [35].

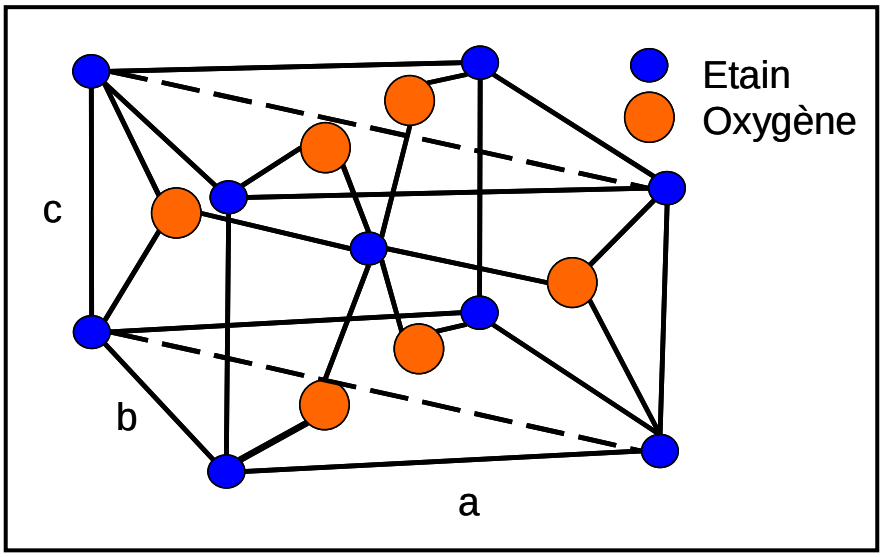


Figure II-8: Cellule unité tétragonale de SnO_2.

II.4.2. Oxyde de Tungstène (WO_3)

WO_3 est un semiconducteur de type n (2.7eV) de structure pérovskite (ABO_3) (Figure II-9). Chaque ion tungstène est entouré par six atomes d'oxygène formant un octahèdre. La légère rotation de ces octahèdres entraîne une distorsion du réseau et réduit la symétrie [36,37]. A température ambiante WO_3 montre une phase triclinique ou monoclinique, mais peut être sujet à des transitions de phase (orthorhombique, tétragonale) si l'on chauffe le matériau (Tableau II-2). D'autres phases, hexagonale et cubique, ont aussi été rapportées dans

la littérature. WO_3 hexagonal est obtenu usuellement par déshydratation du trioxyde de tungstène hydraté ($WO_3 \cdot xH_2O$) [38]. La formation de WO_3 cubique a été observée à haute température pendant la déshydratation du tungstophosphate ($AlPW_{12}O_{20}$) [39] ou du tungstite ($WO_3 \cdot H_2O$) [40].

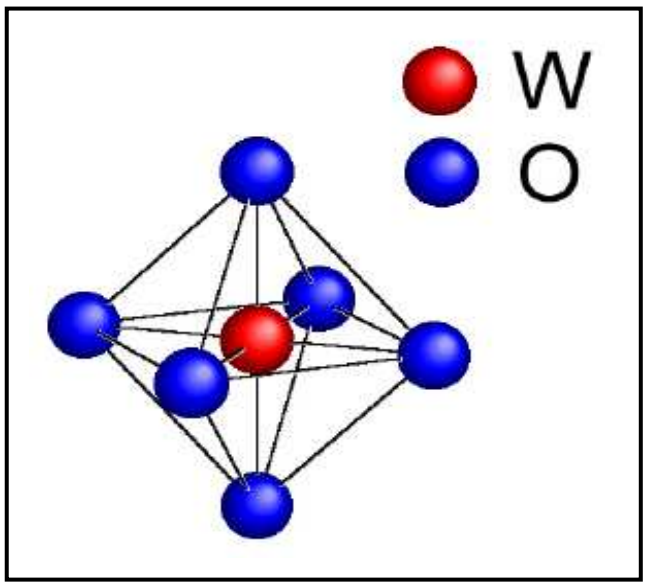


Figure II-9: Représentation schématique d'un octaèdre de WO_3 en phase cubique [41].

Phase	**Symétrie**	**Groupe**	**Paramètres de réseau (Å)**			**Température (°C)**	**Références**
			a	**b**	**c**		
t-**WO_3**	Tétragonale	P4/nmm	5.25	5.25	3.92	>720	[42]
o-**WO_3**	Orthorhombique	Pmnb	7.34	7.54	7.75	320-720	[43]
m-**WO_3**	Monoclinique	$P2_1/n$	7.30	7.54	7.68	17-320	[44,45]
t-**WO_3**	Triclinique	P1	7.31	7.52	7.69	<17	[44,46]
h- **WO_3**	Hexagonale	P6/mmm	7.30		7.80		[38]
c- **WO_3**	Cubique		7.52				[39]

Tableau II-2: Phases polymorphes de WO_3.

II.4.3. Oxyde de Zinc (ZnO)

ZnO est un semiconducteur de type n (3.37eV), mais ZnO de type p a aussi été obtenu sous des conditions spécifiques de synthèse [47]. La phase stable de ZnO est la structure hexagonale wurtzite et peut être décrite comme une superposition de plans alternés selon l'axe c composés d'ions O^{2-} et Zn^{2+} coordonnés sous forme tétrahédrale (Figure II- 10) [48]. Cette structure peut être transformée en structure cubique sous pression. Par décompression, elle ne se convertit à nouveau en structure cubique qu'à température élevée, non à température ambiante. Une autre phase cubique, la zinc-blende (sphalérite), a aussi été décrite [49]. Ces différentes informations sont résumées dans le Tableau II-3.

Phase	**Symétrie**	**Groupe**	**Paramètres de réseau (Å)**		**Références**
			a	**c**	
h-**ZnO**	Hexagonale Wurtzite	$P6_3mc$	3.249	5.204	[50]
c-**ZnO**	Cubique rocksalt Cubique Zincblende	Fm3m F43m	4.294 4.614		[49]

Tableau II-3: Phases polymorphes de ZnO.

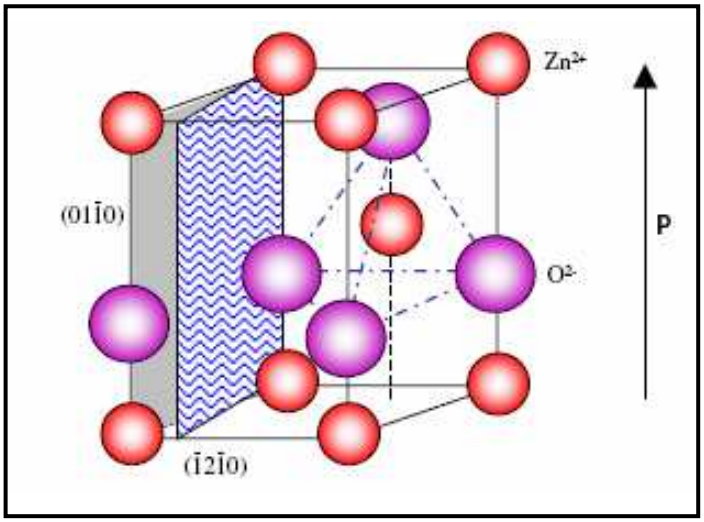


Figure II-10: Structure Wurtzite de ZnO montrant la coordination tétrahédrique de Zn et O [48].

II.4.4. Oxyde d'Indium (In_2O_3)

L'oxyde d'Indium est un semiconducteur à large bande interdite (3.6 eV). Deux structures cristallines ont été décrites pour In_2O_3, la structure bixbyite (structure oxyde de terre rare) qui a une structure cubique centrée de groupe Ia3 et de paramètre de réseau a = 10.118Å (JCPDS 06-0416) et la structure corindon métastable (α-Al_2O_3) rhombohédrique de groupe R-3c et de paramètres de réseau a = 5.484Å et c = 14.508Å (JCPDC 22-336). La structure oxyde de terre rare peut être transformée en structure corindon à hautes températures (1000°C) et hautes pressions (65Kbar) [51]. Récemment [52], la structure corindon métastable In_2O_3 a été obtenue à pression atmosphérique par recuit de InOOH dans l'air à des températures élevées à partir de 485°C.

Puisque la forme cubique est la forme stable et la plus utilisée, nous la décrivons maintenant. Dans cette forme, les cations forment un réseau cubique faces centrées dans lequel six des huit sites tétrahédriques sont occupés par des ions oxygène. La cellule unité est constituée par huit cubes de cette sorte, contenant 32 cations et 48 O^{-2} ions. Deux sites cationiques non-équivalents, appelés "C" et "D", les deux avec une coordination de 6 ions oxygène, caractérisent la structure. Le site D a une symétrie axiale et peut être décrit comme un cation entouré de six oxygènes aux coins d'un cube déformé, laissant libres deux coins en diagonale. Pour le site C le cube est plus déformé et les six ions oxygène laissent libres deux coins de diagonale de face (Figure II-11) [53].

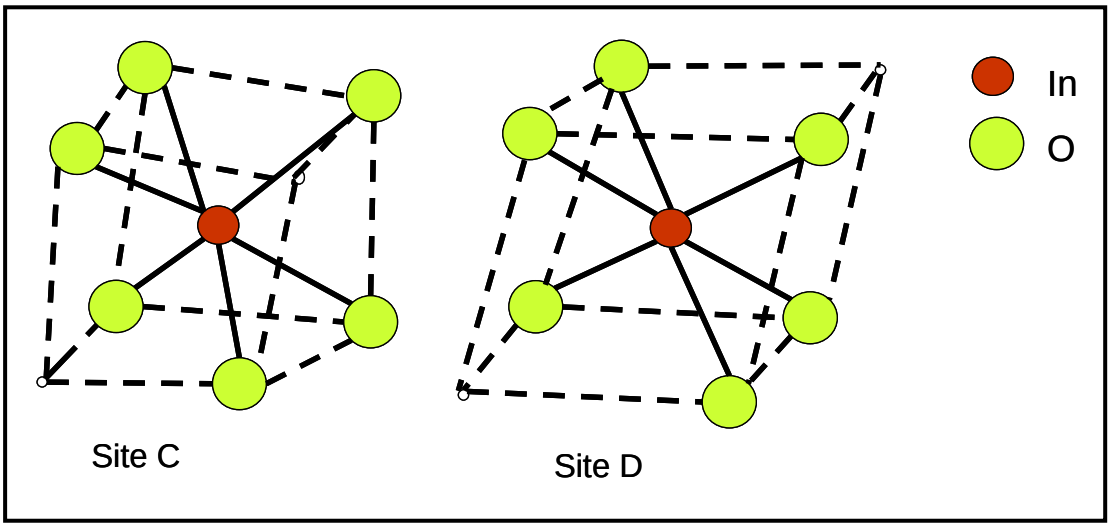


Figure II-11: Distribution des oxygènes plus proches voisins autour de chaque site cationique C et D dans la structure bixbyite de In_2O_3 [53].

II.5. CONCLUSION

Après une première description des capteurs de gaz, nous avons présenté les capteurs à base d'oxydes métalliques, qui sont utilisés dans ce travail. Parce qu'il est important de comprendre le principe de fonctionnement de ces capteurs, nous avons expliqué les mécanismes de conduction qui existent dans ces matériaux. Le modèle d'adsorption est notamment présenté en détail, car il est le modèle généralement accepté.

Les paramètres d'influence des MOS comme la sensibilité, la sélectivité, et la stabilité ont été décrits, avec leurs facteurs d'influence. Nous avons observé par exemple que des facteurs tels que la température de fonctionnement, la taille des grains, l'épaisseur du film, et la porosité, sont importants pour optimiser les performances du capteur. La fin de ce chapitre est consacrée à la présentation des structures des différents oxydes métalliques utilisés dans ce travail: oxyde d'étain, oxyde de tungstène, oxyde de zinc et oxyde d'indium et dont nous avons étudié les propriétés de détection de gaz.

CHAPITRE III:

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET METHODES DE CARACTERISATION

III. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

III.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons la méthode de dépôt de couches minces à base d'oxydes métalliques (MOS) ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour étudier leurs propriétés morphologiques et structurales, en finissant par la description du dispositif expérimental destiné à évaluer les performances de ces couches en tant que détecteurs de gaz.

Tout d'abord, nous décrivons le fonctionnement du Spray Electrostatique assisté par Pyrolyse (Electrostatic Spray Deposition: ESD) ainsi que le dispositif nécessaire pour le dépôt des couches minces, puis la préparation des différentes solutions et les paramètres de déposition influençant l'obtention du dépôt.

Ensuite nous exposons le principe et l'intérêt de différentes techniques telles que la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée avec l'Analyse par Dispersion d'Energie de Rayons X (EDX), la Microscopie Electronique à Transmission (MET), la Diffraction de Rayons X (DRX) et la Spectroscopie Raman.

La troisième partie est consacrée au système de mesure des performances des capteurs de gaz, ainsi qu'au protocole de travail adopté pour ces mesures sous gaz.

III.2. DEPOSITION PAR SPRAY ELECTROSTATIQUE ASSISTE PAR PYROLYSE

Cette technique est employée principalement pour déposer des couches minces d'oxydes métalliques en vue d'applications dans différents domaines: batteries rechargeables au Lithium, $LiCoO_2$ [71], $Li_{1.2}Mn_2O_4$ [72], piles à électrolytes solides [73], $LaGaO_3$ [74], systèmes microélectromécaniques, $Pb(Zr, Ti)O_3$ [75], réacteurs à échange de chaleur, TiO_2 [76], couches de protection pour diélectriques, MgO [77], capteurs, SnO_2 [78,79], et même implants céramiques biomédicaux, CaP [80]. De plus, quelques études parlent de couches minces de protéines [81] ou de polymères [82] déposés à l'aide de cette technique.

Le principe de base du Spray électrostatique assisté par pyrolyse consiste en la génération d'un aérosol à partir d'un précurseur en solution partant d'une aiguille pour aller à un substrat, quand un champ électrostatique important est appliqué entre ces deux derniers. Le précurseur est un solvant organique dans lequel un sel inorganique est dissous. A cause de la différence de potentiel appliquée, l'aérosol, composé de gouttelettes électriquement chargées, est attiré par le substrat chauffé et relié à la masse. Ces gouttelettes se déposent sur le substrat en perdant leur charge. Après la complète évaporation du solvant, une couche mince d'oxyde est formée sur le substrat.

- Équipement très simple et peu coûteux
- Atmosphère ambiante
- Contrôle facile de la morphologie des couches déposées
- Composition de la couche identique à celle du précurseur en solution
- Vitesse importante de déposition
- Large choix de précurseurs [83]

Dans ce travail, cette technique est utilisée pour déposer sur un substrat d'alumine recouvert partiellement de platine des couches minces d'oxydes d'étain, de tungstène, d'indium, et de zinc, en vue de la fabrication de capteurs de gaz.

Les principales conditions permettant le dépôt de couches minces par cette méthode sont :

- le sel précurseur doit être soluble dans le solvant
- l'emploi de solvants organiques doit posséder une faible tension de surface, parce que la tension de surface du liquide influence la décharge électrique rendant difficile la vaporisation de solutions possédant une importante tension de surface (par exemple solutions aqueuses). Par conséquent le choix du précurseur et du solvant est primordial afin d'obtenir la vaporisation puis le dépôt des couches minces désirées.

III.2.1. Processus engagés dans la fabrication des couches minces

Ce sont des processus à la fois physiques et chimiques qui ont lieu durant cette fabrication (Figure III-1):

1. formation de l'aérosol
2. transport des gouttelettes, évaporation, désagrégation de l'aérosol
3. recouvrement préférentiel par les gouttelettes
4. décharge, dissémination des gouttelettes, séchage
5. diffusion en surface, réaction [83].

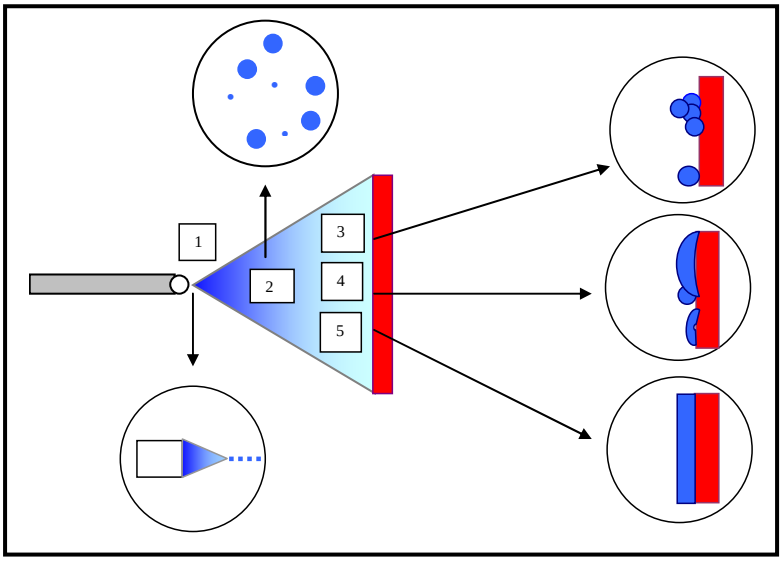


Figure III-1: Processus engagés dans la fabrication des couches minces.

Ces processus peuvent influencer la morphologie des couches déposées, nous allons les décrire dans les paragraphes suivants.

1. Formation de l'aérosol

La formation d'un aérosol utilisant un champ électrique est appelée « Atomisation ElectroHydroDynamique » (electrospraying) [84]. Ce processus est gouverné par les propriétés physiques du liquide telles que la tension de surface, la viscosité, la densité, et la conductivité électrique. Il dépend aussi du diamètre de capillarité, de la force électrostatique, et de la vitesse du débit liquide. La combinaison de ces paramètres permet d'obtenir différents modes de vaporisation [85]. Parmi ceux-ci, le plus étudié est le mode de jet en cône. Taylor a montré que, quand le champ électrique est assez intense (3-15kV), la surface du liquide influencé électrostatiquement se déforme suivant un cône (cône de Taylor) qui émet des

gouttelettes chargées (10^8-10^{10} gouttes/ seconde) dont la taille dépend de la vitesse de flux de la solution, de la conductivité et de la permittivité de celle-ci, selon l'Equation III-1 [83]:

$$d \sim \varepsilon_r^{1/6} \left(\frac{Q}{k} \right)^{1/3} \qquad \text{Eq. III-1}$$

où d est la taille de la gouttelette, ε_r la permittivité relative, Q la vitesse de débit, et k la conductivité électrique.

Les gouttelettes chargées sont attirées par le substrat polarisé et chauffé. Durant le déplacement des gouttelettes et après la rencontre avec le substrat, différents phénomènes peuvent survenir qui vont influencer la morphologie finale des couches minces, qui peuvent être théoriquement expliqués.

2. Transport des gouttelettes, Evaporation, Désagrégation

A. Transport des gouttelettes

Une gouttelette chargée est attirée par le substrat polarisé grâce aux forces simultanées de Coulomb, de gravitation (négligeables dans le cas de nos expériences, car les gouttelettes sont très petites), et de résistance visqueuse. Ces forces déterminent la trajectoire et le temps de vol de l'aiguille au substrat pour cette gouttelette. Cependant la situation réelle est plus compliquée à cause du profil de température non uniforme, du processus d'évaporation, et de la désagrégation des gouttelettes.

B. Evaporation

L'évaporation du solvant durant le trajet de la solution dépend de la température du substrat, induisant une contraction de la gouttelette, la charge restant la même.

C. Désagrégation

Une gouttelette chargée ("gouttelette mère") peut se désagréger en de plus petites gouttelettes ("gouttelettes filles") après avoir atteint une valeur limite maximum, appelée limite de Rayleigh, de densité de charge, q_r, pour une gouttelette liquide possédant un rayon a [83].

3. Recouvrement préférentiel par les gouttelettes

A cause du champ électrique important appliqué, des charges induites peuvent exister à la surface du substrat mis à la masse, de signe opposé aux charges des gouttelettes ou de l'aiguille. La distribution des charges n'est pas uniforme, mais dépend de leur position relative par rapport à l'aiguille, ainsi que de la forme locale de la surface du substrat. Les charges sont plus attirées par des courbes extérieures de la surface, provoquant ce recouvrement préférentiel. La topographie de la surface a donc une grande influence sur la morphologie de la couche [83].

4. Décharge, Dissémination des gouttelettes

A. Décharge

Quand une gouttelette chargée arrive en contact avec le substrat ou le début de formation de la couche mince, la gouttelette se décharge, la charge étant transférée au substrat mis à la masse. Ce processus est très rapide, car la conductivité du substrat métallique est grande. Dans ce cas, la morphologie de la couche n'est pas influencée par la décharge des gouttelettes [83]. Dans le cas d'un substrat d'alumine, qui est un isolant électrique, la décharge sera nettement plus lente, ce qui influencera la morphologie.

B. Dissémination des gouttelettes

Si l'évaporation du solvant n'est pas terminée quand l'aérosol atteint le substrat chauffé, la solution humidifie la surface du substrat ou de la couche déjà formée. Le type de dynamique de dissémination dépend des coefficients suivants:

$$S = \Upsilon_{sv} \cdot \Upsilon_{sl} \cdot \Upsilon_{lv} \qquad \text{Eq. III-2}$$

Υ_{sv} est le coefficient interfacial de tension entre le substrat et l'atmosphère ambiante

Υ_{sl} est le coefficient interfacial de tension entre le substrat et la gouttelette liquide

Υ_{lv} est le coefficient interfacial de tension entre la gouttelette liquide et l'atmosphère ambiante.

si $S<0$, une dissémination partielle survient

si $S>0$, c'est une dissémination totale.

Le type de substrat influence ce processus, et donc la morphologie de la couche mince.

5. Diffusion en surface, Réactions chimiques

Une décomposition du soluté ainsi que des réactions chimiques peuvent se produire: (a) avant le dépôt sur le substrat (quand la température est assez haute pour évaporer le solvant), dans ce cas des particules sèches arrivent sur le substrat et on obtient des structures granuleuses, (b) quand des gouttelettes arrivent sur le substrat sous forme liquide (à basse température) le processus chimique humide conduit à différentes morphologies, et (c) le séchage partiel des gouttelettes, en partie durant le déplacement aiguille-substrat, en partie sur le substrat, amènent à des couches minces contenant des particules incorporées et même des porosités.

III.2.2. Contrôle morphologique des couches minces

Une grande variété de morphologies de surfaces est obtenue, compte tenu du grand nombre de paramètres en jeu dans cette méthode de dépôt. Chen [83] a décrit qualitativement les paramètres de dépôt et leur influence sur la morphologie. Il en a conclu qu'il y a quatre types principaux de morphologie: (I) dense, (II) dense avec des particules incorporées, (III) couches poreuses en surface avec un fond dense, et (IV) couches poreuses de type fractal (Figure III-2).

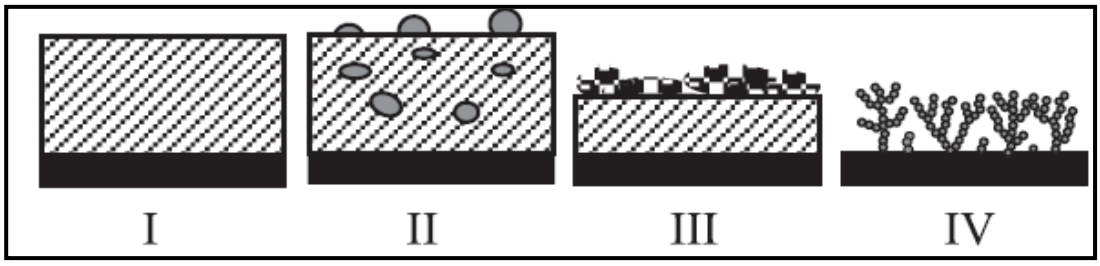


Figure III-2: Les quatre types de morphologies des couches minces obtenues par la technique d'ESD.

A. Effet du temps de dépôt

Si l'on augmente le temps de dépôt la porosité s'accroît et la morphologie de la couche mince passe de relativement dense à poreuse quand le temps de dépôt est très long. Si l'on accroît le temps de dépôt, l'épaisseur de la couche augmente, et la dissémination des gouttelettes diminue à cause de la plus petite tension de surface de la couche en fabrication.

Ceci conduit au dépôt de petites particules discrètes, qui induit une augmentation de la rugosité de la surface, conduisant à un recouvrement préférentiel possible.

B. Effet de la température de dépôt

La température est le paramètre principal qui influence la morphologie finale de la couche mince. Quand la température de dépôt augmente, la morphologie des couches déposées varie de relativement dense à hautement poreuse.

C. Effet de la concentration du précurseur

Chen [83] a montré que l'influence de la concentration sur la morphologie n'est pas importante si l'épaisseur des couches est comparable.

D. Effet de l'amplitude du champ électrique

La couche mince obtenue en appliquant un très fort champ électrique est plus dense que la couche mince formée en appliquant un champ électrique plus faible.

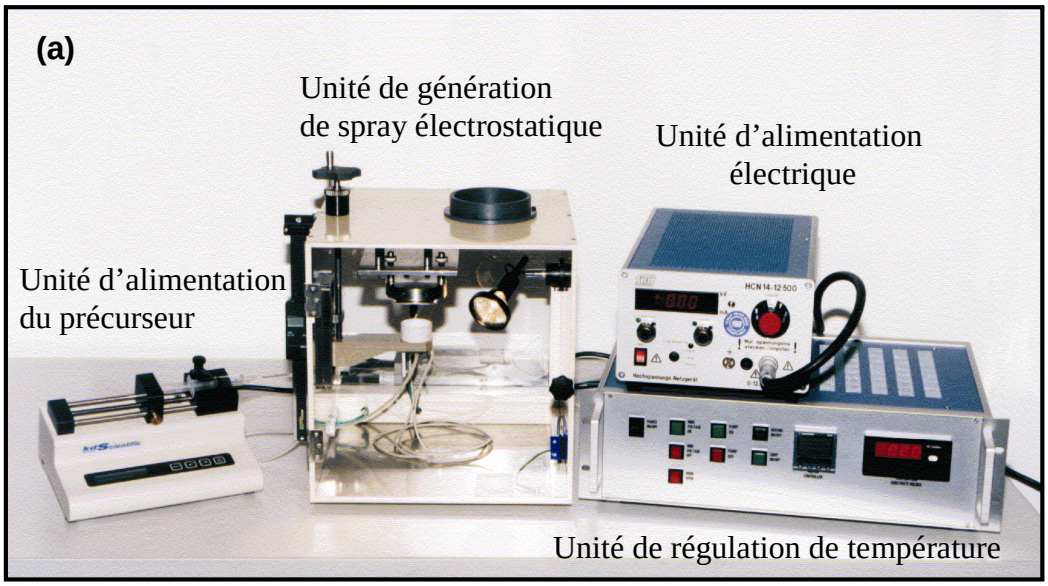
E. Effet du solvant

Le point d'ébullition du solvant est très important. En utilisant un solvant possédant un point d'ébullition bas (éthanol, 78°C), l'évaporation est plus rapide que dans le cas d'un solvant possédant un point d'ébullition plus haut (butyl carbitol, 231°C). Chen [83] a trouvé que les couches minces fabriquées en utilisant de l'éthanol pur sont plus poreuses que celles fabriquées avec un mélange de butyl carbitol et d'éthanol.

Dans ce travail, nous avons déposé les couches minces d'oxydes métalliques (SnO_2, ZnO, In_2O_3 et WO_3) en utilisant la technique de spray électrostatique assisté par pyrolyse. Cette technique n'a jamais été utilisée pour déposer des couches minces de WO_3 et In_2O_3, elle a été parfois utilisée pour déposer du ZnO pour des applications telles que des électrodes [86] mais jamais pour des applications de capteurs de gaz. Des couches minces de SnO_2 ont été fabriquées dans le passé par notre groupe en vue de capteurs de H_2 [78], mais dans notre travail nous utiliserons SnO_2 ainsi que SnO_2 dopé cuivre pour la détection de H_2S, SO_2, et NO_2.

III.2.3. Appareillage

Nous avons utilisé dans ce travail un appareillage vertical (Figure III-3 a et b).



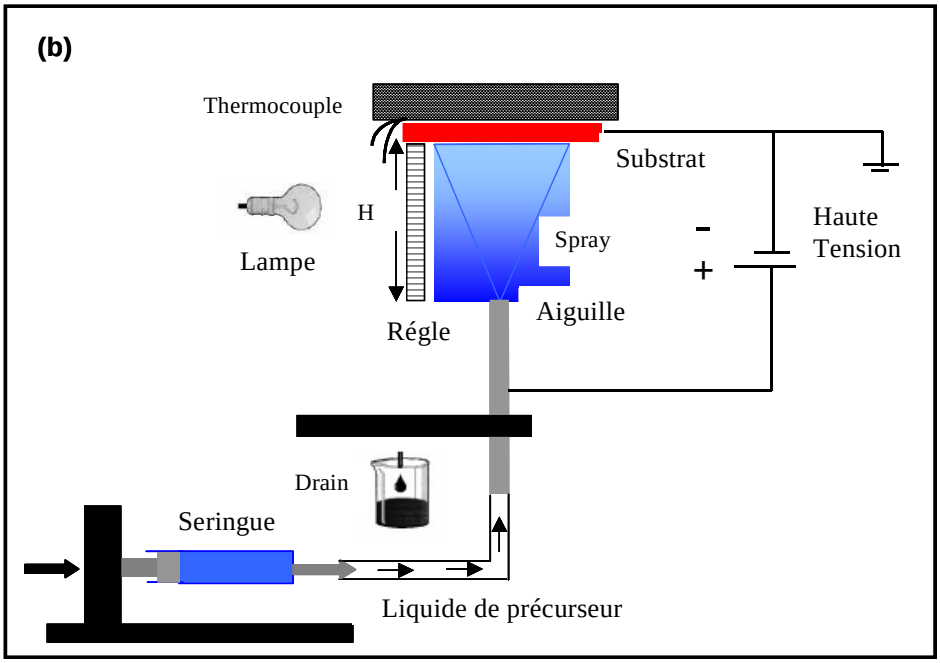


Figure III-3: (a) Dispositif expérimental d'ESD et (b) schéma du dispositif expérimental.

Dans cette technique le liquide précurseur est amené par une pompe péristaltique (Kd Scientific, model 100, USA) à travers un tube flexible de plastique (Watson Marlow Marprene®, diamètre intérieur 1.3 mm) au sommet d'une aiguille métallique d'acier (diamètre extérieur, 0.9 mm).

Quand une très haute tension est appliquée par une alimentation haute tension en courant continu (FUG HCN 14-12500, Rosenheim, Allemagne) entre l'aiguille et le substrat, la solution est atomisée en aérosol. Cet aérosol, composé de gouttelettes hautement chargées, est attiré par le substrat chauffé et relié à la masse, où les gouttelettes se déposent en perdant leur charge. Après évaporation complète du solvant, une couche mince se forme sur la surface du substrat.

Durant toute la déposition, la température du substrat est maintenue constante grâce à un régulateur de température (Eurotherm Controls, model 2216e).

III.2.4. Dépôt des couches minces

Les couches minces ont été déposées sur des plaquettes (99.7%, Gimex Technische Keramiek B.V., The Netherlands), avec des dimensions de 10mm x 20mm et une épaisseur de 1mm. Le substrat a été partiellement recouvert de pâte de platine (1-5µm) (Engelhard Clal, model 6082A) et recuites à 800°C pour 2 heures à l'air. La distance entre les électrodes est de 1mm. Le substrat a été fixé sur un support d'acier de manière à obtenir un dépôt circulaire de 10mm de diamètre (Figure III-4). Une vue en microscopie à balayage du substrat d'alumine et du dépôt de platine est montrée Figure III-5

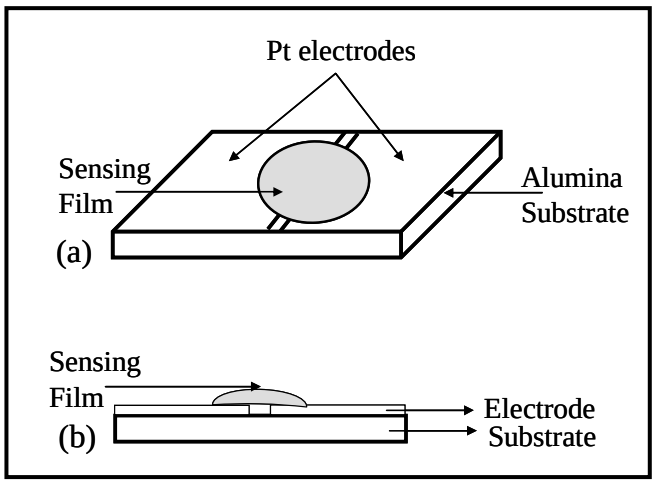


Figure III-4: Représentation schématique de dépôt d'une couche sur un substrat de Pt-Al_2O_3 (a) vue supérieur et (b) vue en section.

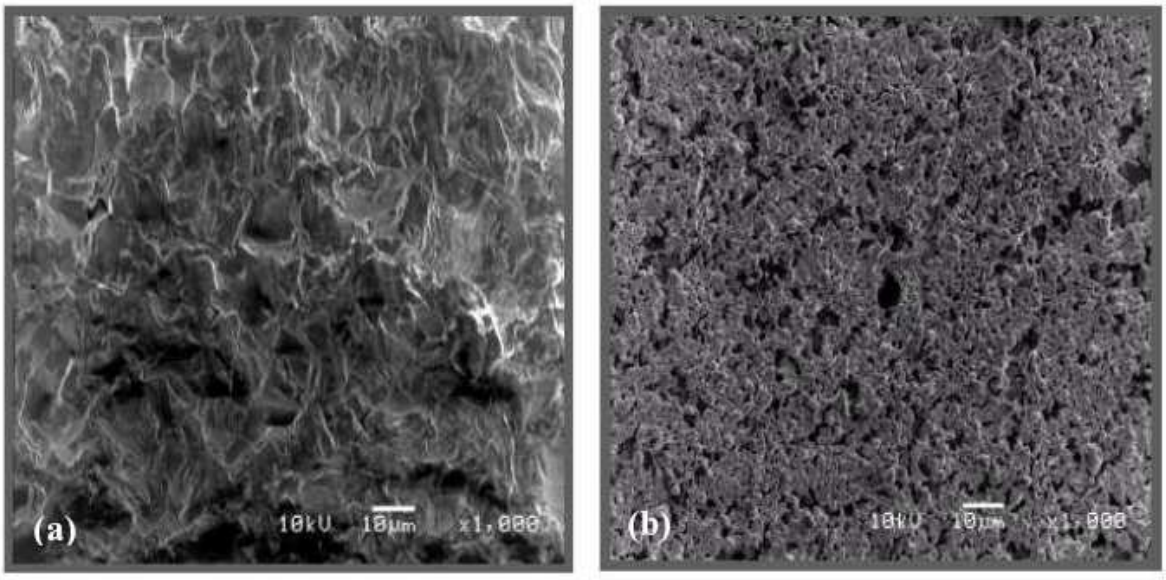


Figure III-5: Images par MEB du substrat (a) d'alumine et (b) de platine.

Les précurseurs en solution ont été attirés à travers l'aiguille métallique avec un débit de 1 à 4ml h^{-1}, la température du substrat variant de 150 à 400°C et le temps de déposition de 1 à 3 heures. Une distance de 20mm a été prise entre l'aiguille et le substrat entre lesquels une différence de potentiel positive de 6 à 8.5kV a été appliquée afin d'obtenir de très petites gouttelettes. Dans cette étude, les conditions expérimentales ont été choisies afin d'obtenir le mode d'aérosol en cône [87] qui produit des gouttelettes de l'ordre du micron [88]. Les paramètres de déposition choisis sont présentés dans le Tableau III-1.

Précurseur	Débit (ml/h)	Température de déposition (°C)	Température de recuit (°C)	Temps (h)	Voltage (kV)
SnO_2	1-4	150-400	550	1-3	6-8.5
ZnO	1-2	200-400	600	1-2	7.5-8
In_2O_3	1.5	400	500	1	7.5-8
WO_3	1	350	500	1	7.5-8

Tableau III-1: Les paramètres de dépôt des couches.

Préparation des solutions:

a. SnO_2

Le chlorure d'étain pentahydraté ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$, ALDRICH, 98%) a été dissous dans de l'éthanol absolu (C_2H_5OH, J.T. Baker, 99.9%) pour obtenir un précurseur en solution 0.05M.

Pour les couches dopées au cuivre, un précurseur en solution 0.05M de nitrate de cuivre (II) hydraté (Cu $(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$, 98%, Aldrich) dans l'éthanol a été choisi. La concentration des dopants va de 1 à 4 at.%.

b. ZnO

Pour la préparation d'un précurseur en solution 0.05M, l'acétate de zinc dihydraté a été dissous ([Zn $(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$], Merck, 99.5%) dans l'éthanol (C_2H_5OH, J.T. Baker, 99.9%). Quelques gouttes d'acide hydrochlorique (HCl, J.T. Baker, 37-38%) ont été ajoutées afin de dissoudre des précipités possibles d'hydroxyde de zinc.

c. In_2O_3

Le précurseur (0.05M) a été préparé en mélangeant du chlorure d'indium anhydre ($InCl_3$, Alfa Aesar, 99.9%) et de l'éthanol (C_2H_5OH, J.T. Baker, 99.9%). Quelques gouttes d'acide acétique (CH_3-COOH, Merck, 99-100%) ont été ajoutées pour stabiliser la solution. Pour les couches dopées à l'étain 0.05 M du chlorure d'étain pentahydraté ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$, ALDRICH, 98%) a été dissous dans l'éthanol (C_2H_5OH, J.T. Baker, 99.9%). La concentration des dopants a été fixée à 2 at.%.

d. WO_3

En considérant que les sels et solutions précurseurs ne sont pas stables, nous avons employé plusieurs méthodes afin d'obtenir des précurseurs convenables pour l'obtention de couches de WO_3 ne contenant pas d'impuretés.

1. Ethoxyde de Tungstène ($W(ETOH)_6$)

Tout d'abord l'éthoxyde de tungstène (VI), (W $(C_2H_5O)_6$, Alfa Aesar, 5% w/v dans l'éthanol 99.8%) en solution dans de l'éthanol absolu (C_2H_5OH, J.T. Baker, 99.9% pureté) a été utilisé comme précurseur. Ce précurseur est commercialisé, aussi nous l'avons dissous dans l'éthanol absolu pour obtenir une solution 0.05 M.

2. Acide Peroxotungstique (PTA)

Nous avons dissous la poudre d'acide tungstique (H_2WO_4, Sigma, 99%) dans une solution de péroxyde d'hydrogène (H_2O_2, Merck, 30%) pour obtenir une solution 0.5M. La solution a été agitée durant une nuit pour dissoudre toute la poudre de H_2WO_4 afin d'obtenir l'acide peroxotungstique (PTA). Cette solution a été évaporée à différentes températures (20, 60, 90°C) afin d'obtenir une poudre jaune orangé, qui peut se dissoudre dans l'éthanol pour

obtenir une solution 0.05M. Dans la Figure III-6, nous montrons le schéma de la déposition de WO_3 en utilisant la péroxo-route.

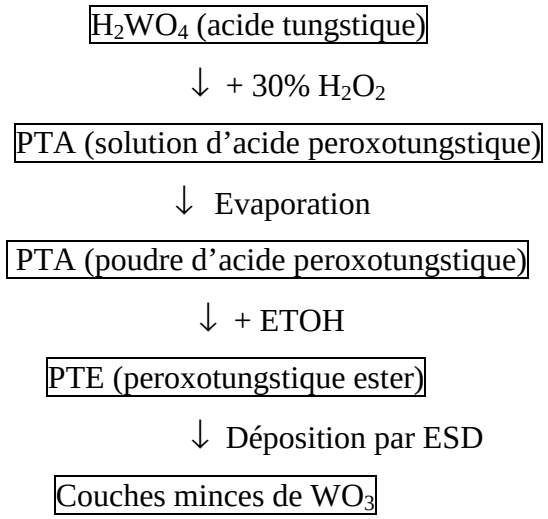


Figure III-6: Schéma de dépôt de WO_3 en utilisant la péroxo-route.

3. *Chlorure de tungstène (WCl_6)*

Pour préparer un précurseur en solution 0.05M, nous avons dissous l'hexachlorure de tungstène (WCl_6, 99%, Alfa Aesar) dans l'éthanol (C_2H_5OH, J.T. Baker, 99.9%) dans une boîte à gants. La couleur de la solution après préparation était jaune pour devenir successivement vert puis bleu foncé. D'autres auteurs [89] ont rapporté ce changement de couleur [90] [91] en considérant que la couleur bleu foncé était due à la formation d'alkoxyde de chlorure de tungstène dans lequel W a un état d'oxydation V dû à la réduction de W (VI) par l'hydrogène à partir de l'alcool [92]. Généralement, ce processus peut être représenté par la réaction suivante (Equation III-3):

$$WCl_6 + x\ C_2H_5OH \rightarrow WCl_{6-x}(OC_2H_5)_x\ (blue) + x\ HCl \qquad \text{Eq. III-3}$$

La solution bleue n'est pas très stable dans l'air, nous avons tenté un recuit à 60-70°C durant 24 heures pour obtenir une solution incolore stable (Equation III-4).

$$WCl_{6-x}(OC_2H_5)_x + (6-x)\ C_2H_5OH \rightarrow W(OC_2H_5)_6\ (incolore) + (6-x)\ HCl \qquad \text{Eq. III-4}$$

4.*Oxochlorure de tungstène ($WOCl_4$)*

Le précurseur en solution (0.05M) a été préparé en dissolvant de l'oxychlorure de tungstène (VI) ($WOCl_4$, 98% Aldrich) dans du 2-propanol (C_3H_7OH, J.T. Baker). La solution après préparation avait une couleur jaune puis en étant remuée est devenue sans couleurs après quelques heures. La solution obtenue était stable, sans aucune apparition de précipité ou de coloration. La réaction de préparation peut être décrite par l'équation suivante (Equation III-5):

$$WOCl_4 + x\,(C_3H_7OH) \rightarrow WOCl_{4-x}(OC_3H_7) + xHCl \qquad \text{Eq. III-5}$$

5. *Tungstate d'ammonium $(NH_4)_2WO_4$*

Le précurseur du tungstate d'ammonium a été préparé en dissolvant de la poudre de oxyde de tungstène (Alfa Aesar 99.8%) dans une solution d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH, J. T. Backer 25%). La solution a été agitée sous des conditions de reflux à 90°C jusqu'à ce que toute la poudre de WO_3 soit dissoute (Equation III-6). Une solution incolore a été obtenue, laquelle est très stable. Cette solution a été vaporisée à hautes températures donnant du trioxyde de tungstène, de l'ammoniaque et de l'eau (Equation III-7)

$$WO_3 + 2NH_4OH \xrightarrow{90°C} (NH_4)_2WO_4 + H_2O \qquad \text{Eq. III-6}$$

$$(NH_4)_2WO_4 \rightarrow WO_3 + NH_3\uparrow + H_2O\uparrow \qquad \text{Eq. III-7}$$

Toutes les solutions préparées avec les différents précurseurs choisis ont été vaporisées à la température de 400°C avec un débit de 1ml/h pendant 1 heure. Nous avons comparé les avantages et inconvénients de ces solutions, et pris en compte les résultats de caractérisation, ce qui nous a amenés à choisir le meilleur précurseur (éthoxyde de tungstène), et qui nous a permis d'obtenir des couches minces de WO_3 de très bonne qualité.

III.3. METHODES DE CHARACTERISATION DE LA MORPHOLOGIE ET DE LA STRUCTURE

III.3.1. Microscopie Electronique à Balayage et Analyse en Dispersion d'énergie de Rayons X

La Microscopie Electronique à Balayage donne des informations sur la morphologie (forme, taille, arrangement des particules), la topographie (détermination de défauts de surface, texture), les différences de composition, l'orientation cristalline et la présence de défauts. Cette technique (JOEL JSM 580 LV) peut aussi nous permettre de déterminer l'épaisseur d'une couche mince, à l'aide d'une représentation de la coupe perpendiculaire de cette couche mince (Figure III-7). Le grossissement est en général compris entre 10 et100.000 [93], avec une tension de fonctionnement 15 kV-20kV.

Les informations sur la composition chimique des échantillons peuvent être obtenues à l'aide d'un spectromètre à dispersion d'énergie (Link ISIS, (Oxford Instruments, U.K.) fonctionnant à 10kV et 80-100mA, temps de mesure 1mn et distance 10mm, qui fournit un spectre dont la position des pics identifie les éléments présents dans la couche mince alors que leur intensité révèle la quantité présente dans cette couche mince.

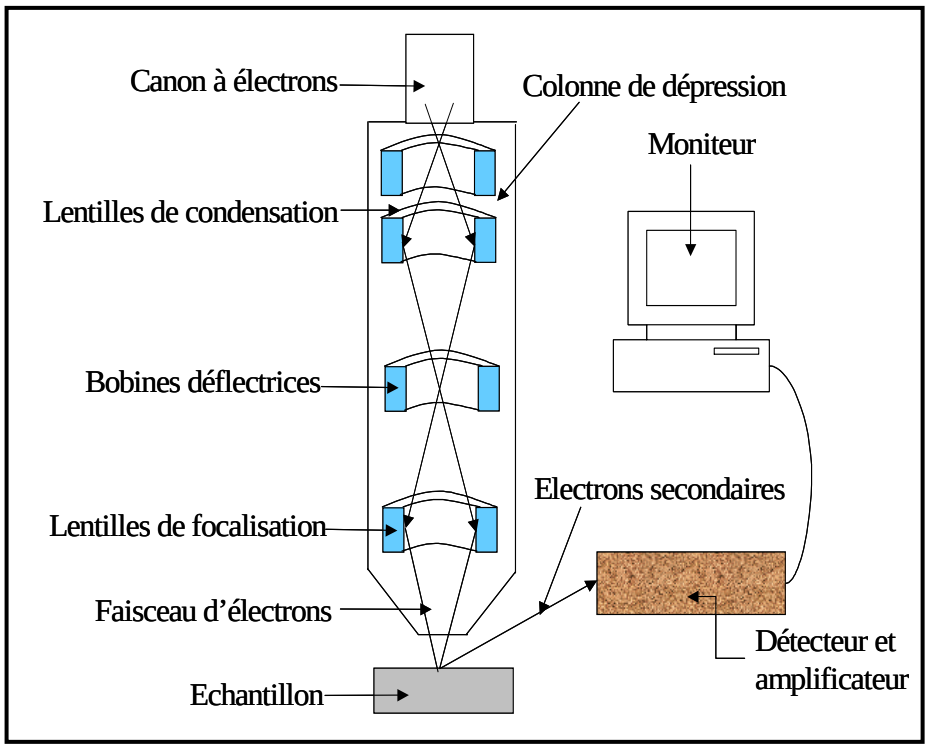


Figure III-7: Vue schématique du Microscope Electronique à Balayage.

III.3.2. Microscope Electronique à Transmission

Le grossissement d'un Microscope Electronique à Transmission est très important (2.000-450.000) ce qui est un grand avantage pour étudier les échantillons au niveau atomique, et ainsi déterminer la taille et l'allure des particules. Dans ce cas, la préparation des échantillons est destructrice.

Nous avons utilisé un appareil PHILIPS CM30T avec un filament of LaB_6, la tension d'utilisation étant de 300kV. Les échantillons sont placés sur le polymère de carbone (Quantifoil) soutenu sur une grille d'or ou de cuivre, en appliquant quelques gouttelettes d'un échantillon moulu en éthanol. La composition chimique des couches minces a été étudiée en utilisant un spectromètre à dispersion d'énergie (Link ISIS, Oxford Instruments, U.K.).

III.3.3. Diffraction de Rayons X

Cette technique permet l'identification de composition (l'analyse qualitative), de déterminer les paramètres de maille du réseau, les changements de phase, etc…

Nous pouvons ainsi déterminer les paramètres de maille du réseau en utilisant la loi de Bragg (Equation III-8):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad \text{Eq. III-8}$$

où n est l'ordre du réseau diffracté, λ la longueur d'onde du faisceau diffracté, d est la distance entre les plans atomiques et θ l'angle d'incidence du faisceau des Rayons X (Figure III-8).

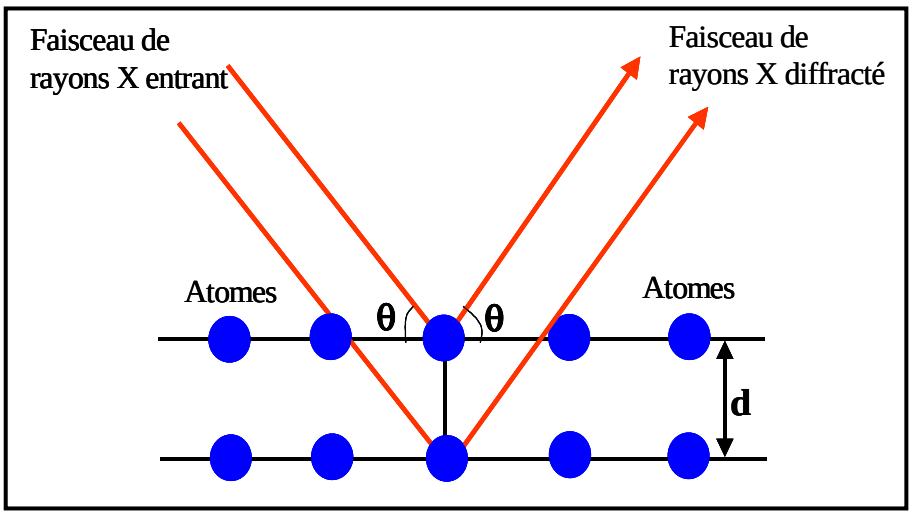


Figure III-8: Schéma de la loi de Bragg.

Cette méthode a été aussi utilisée pour l'analyse quantitative, afin de déterminer les tailles des cristallites en utilisant la formule de Scherrer (Equation III-9) [94]:

$$t = k\lambda/\beta\cos\theta \qquad \text{Eq. III-9}$$

Où t est la dimension moyenne du cristallite (nm), λ est la longueur d'onde de la radiation utilisée (0.15406nm pour Cu K_α), β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction et θ l'angle de diffraction.

Dans ce travail, nous avons utilisé un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE X (XRD) avec une radiation monochromatique Cu-K_α (λ = 1.5406Å), une tension de 40kV et un courant de 40mA.

III.3.4. Spectroscopie Raman

C'est une technique non destructrice qualitative (identification) et quantitative (détermination de la taille des particules) qui renvoie un rayonnement dispersé en longueurs d'onde à partir d'un rayonnement monochromatique (Figure III-9), avec une différence d'énergie (Equation III-10):

$$Ev = Ei - Es \qquad \text{Eq. III-10}$$

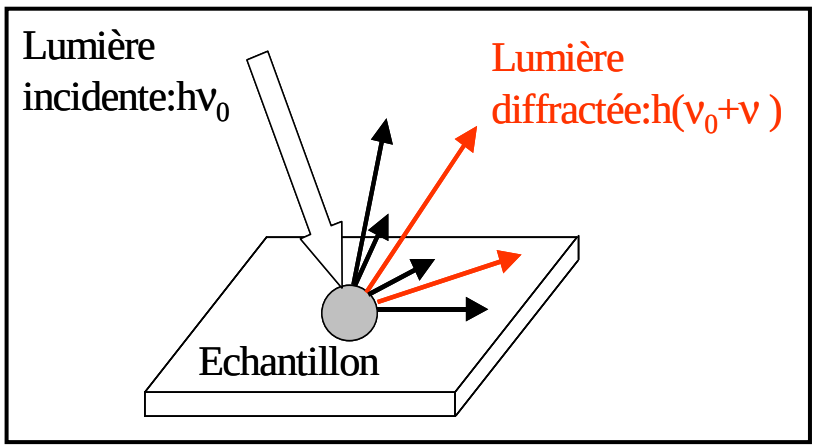


Figure III-9: Représentation de la dispersion de la lumière.

Les mesures Raman ont été faites en utilisant (Figure III-10) un laser Nd:YVO_4 (SPECTRA PHYSICS MILLENNIA) de puissance limitée à ~2mW, donnant un rayonnement de longueur d'onde 532nm. Les spectres ont été collectés à l'aide d'une caméra CCD (PRINCETON INSTRUMENTS LN/CCD-1100PB) connectée à un monochromateur Spex 340E, équipé d'un réseau de 1800 échelons/mm.

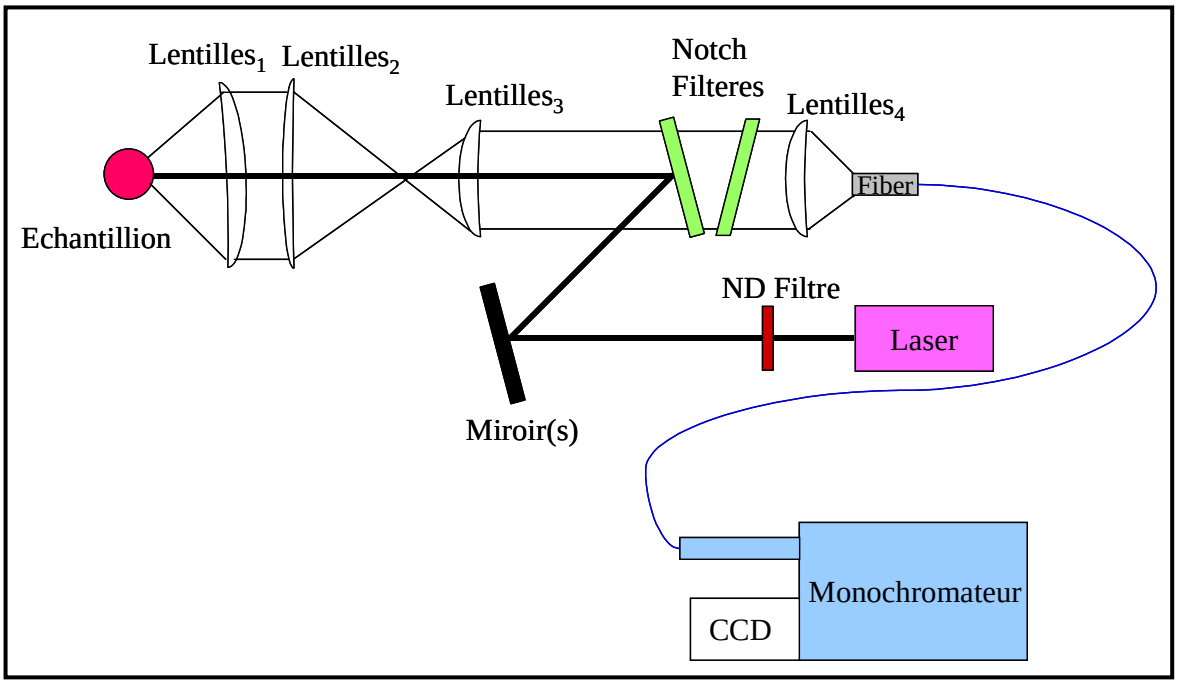


Figure III-10: Représentation schématique du dispositif de Raman.

III.4. EQUIPEMENT ET PROCEDURE DE TESTS SOUS GAZ

III.4.1. Equipement

Nous avons placé deux couches minces dans un tube de quartz placé dans un four (HERAEUS, type ROK 3130, Thomson Holland). La température du four était contrôlée par un thermocouple de type K (Nickel-Chrome/Nickel-Aluminium) et un régulateur de température (JUMO dTRON 16.1, France). Nous avons effectué une mesure de résistance par la méthode des deux points en utilisant des fils de platine reliés à un électromètre (KEITHLEY 6514, USA). L'équipement utilisé et sa représentation sont montrés sur la Figure III-11 et 12.

Le tube de quartz est connecté à la rampe de gaz, permettant le passage d'atmosphères (bouteilles Air Products, France) de composition variable, par ajustement à partir des débitmètres massiques (MFC, BROOKS Instruments, 5850 TR), le débit total étant maintenu à 100ml/mn, afin de ne pas introduire d'erreur de mesure. Les compositions et les concentrations des bouteilles de gaz sont présentées dans le Tableau III-2.

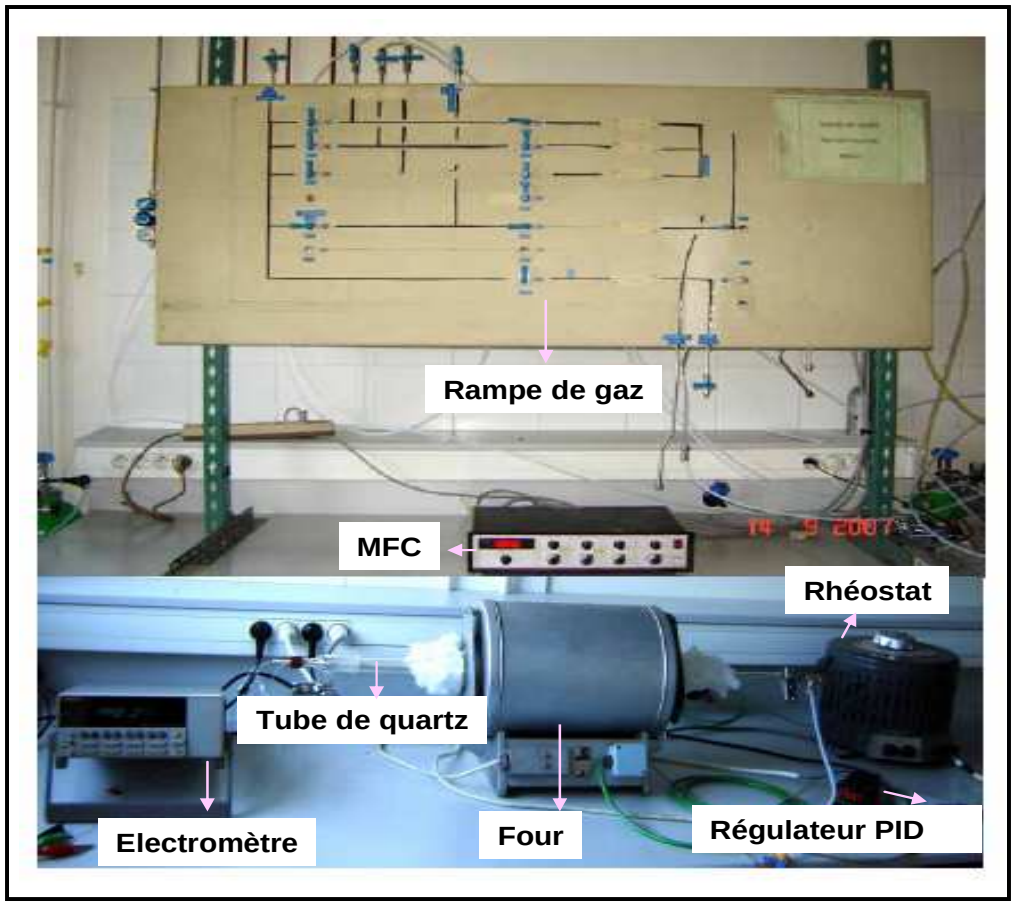


Figure III-11: Dispositif expérimental utilisé.

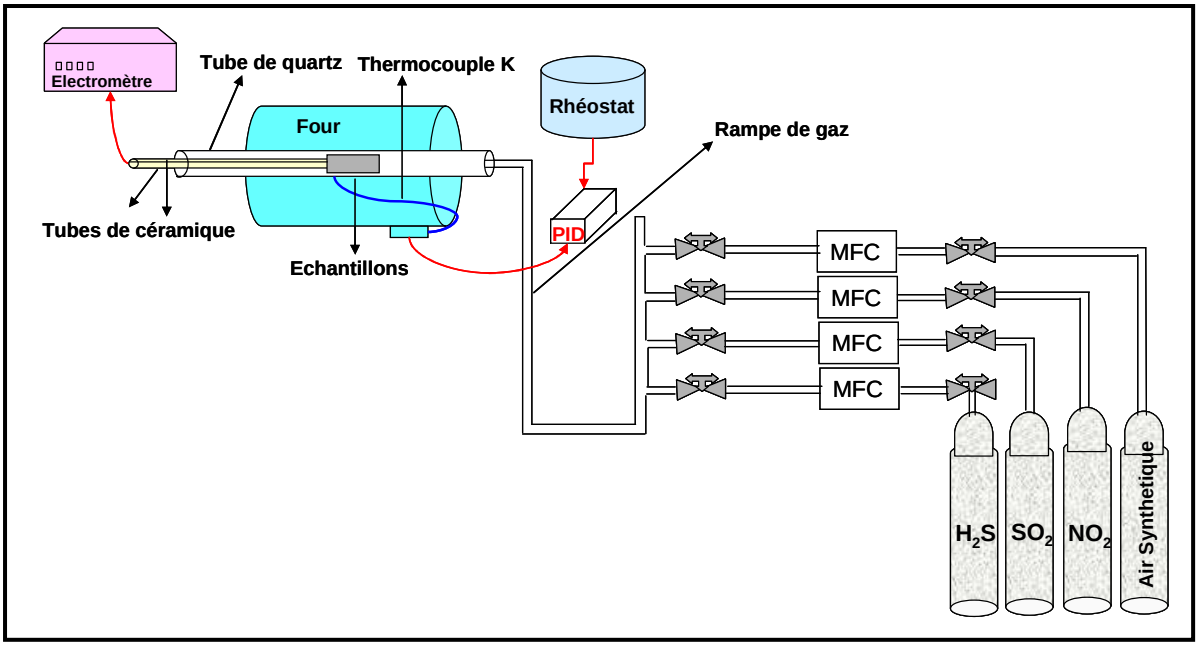


Figure III-12: Schéma du dispositif expérimental.

Type de Gaz	Composition
Air Synthétique	20% d'oxygène + 80% d'azote
Sulfure d'hydrogène	100ppm de H_2S dans l'air synthétique
Dioxyde de soufre	100ppm de SO_2 dans l'air synthétique
Dioxyde d'azote	100ppm de NO_2 dans l'air synthétique

Tableau III-2: Bouteilles de gaz utilisées.

III.4.2. Procédure de tests

Avant le début des mesures, les résistances des couches minces ont été stabilisées dans l'air à l'aide de cycles de température entre 100 et 450°C, en général 7 cycles.

Conditions expérimentales:

- Débit total constant égal à 100ml/mn pour toutes les mesures
- Temps d'exposition au gaz égal à 30mn afin d'obtenir la valeur stabilisée
- Temps de régénération de 1heure sous air synthétique entre chaque mesure
- Concentrations des gaz utilisés réunies Tableau III-3

Nous avons choisi des concentrations en-dessous des valeurs limites admises dans l'atmosphère (10ppm pour H_2S, 20ppm pour SO_2, et 5ppm pour NO_2), mais permettant cependant une réponse dans toute l'échelle de concentrations choisies.

Type de Gaz	Concentration etudiée (ppm)
H_2S	1; 4; 7; 10; 12;
SO_2	20
NO_2	0.25; 0.5; 0.75; 1; ou 1; 2; 3; 4; 5;

Tableau III-3: Concentrations des gaz étudiées.

III.4.2.1. Etude de la réponse en fonction de la température

Nous avons opéré à concentration fixe de NO_2 ou H_2S par pas de température de 50°C entre 50 et 450°C (Tableau III-4). L'échelle de température a été choisie pour chaque oxyde en tenant compte des résultats de la littérature. Une concentration de 10ppm a été choisie pour H_2S pour trois oxydes, et seulement pour ZnO nous avons utilisé 12ppm, à cause de sa très faible réponse à ce gaz. Pour SO_2 une plus grande concentration (20ppm) que H_2S car tous les oxydes fabriqués présentent une réponse faible à SO_2.

Il nous a fallu aussi prendre en compte la très grande résistance à l'air des échantillons (de l'ordre de Méga ou Giga Ohms), c'est pourquoi nous avons choisi pour NO_2 une concentration de 1ppm, afin d'éviter une augmentation de résistance impossible à mesurer.

Durant chaque jour de mesure, nous avons choisi une température entre 100 et 300°C. Une régénération de 1 heure sous air synthétique était imposée avant toute mesure sous gaz, puis l'exposition sous la concentration de gaz choisie avait lieu durant 30mn. Ce cycle a été répété 4 ou 5 fois par jour, puis la température à étudier le jour suivant a été programmée en fin de journée. Cette procédure a été utilisée pour toutes les concentrations, tous les gaz, et toutes les températures choisis dans cette étude.

Type de Couche	Température (°C)
SnO_2	100-300
ZnO	200-450
In_2O_3	100-300
WO_3	50-300

Tableau III-4: Domaines des températures utilisées.

III.4.2.2. Etude de la réponse en fonction de la concentration

Cette réponse a été étudiée à température fixe, la concentration de H_2S allant de 1 à 10ppm et celle de NO_2 de 0.25 à 1ppm ou de 1 à 10ppm selon la résistance de la couche mince. Pendant un jour de mesure, la couche mince a été exposé durant 30mn à une concentration fixée de gaz (H_2S ou NO_2) suivi d'une régénération par l'air synthétique de 1h ; cette opération a été renouvelée plusieurs fois dans la journée.

III.5. CONCLUSION

Nous avons d'abord présenté les aspects théoriques de la technique de dépôt par spray électrostatique assisté par pyrolyse, en insistant au point de vue théorique sur la grande influence de la température sur la morphologie, par rapport aux autres paramètres de déposition.

Puis nous avons présenté les détails du choix et de la préparation des précurseurs en solution, les paramètres utilisés pour la technique de dépôt et les méthodes de caractérisation: Microscopie Electronique à Balayage et à Transmission, analyse par Diffraction de Rayons X et par Dispersion d'Energie, Spectroscopie Raman utilisées pour caractériser la morphologie et la microstructure, pour conclure que toutes ces techniques nous sont utiles pour obtenir les informations suffisantes et sûres nous permettant de sélectionner les couches minces pour des applications de capteurs de gaz.

Nous avons consacré la dernière partie de ce chapitre à l'équipement et à la procédure de mesures sous gaz, permettant de déterminer les performances des couches d'oxydes en fonction de la température de fonctionnement et de la concentration gazeuse.

CHAPITRE IV:

CAPTEURS DE GAZ A BASE D'OXYDE D'ETAIN

IV. CAPTEURS DE GAZ A BASE D'OXYDE D'ETAIN

IV.1. INTRODUCTION

SnO_2 est un matériau très intéressant par ses nombreuses applications potentielles, comme cellules solaires [95], électrodes conductrices transparentes [96], transistors [97], varistors [98], et différentes sortes de capteurs [99-101]. De plus, c'est le semiconducteur le plus utilisé comme capteur de gaz à l'heure actuelle, car il réagit à une large gamme de gaz [101-104].

Cependant SnO_2, comme tous les oxydes métalliques présente un manque important de sélectivité, qui limite son utilisation, quand on doit reconnaître un gaz unique dans un mélange de plusieurs gaz. Pour venir à bout de ce problème, différentes stratégies ont été adoptées. Par exemple augmenter la sensibilité et la sélectivité de SnO_2 en ajoutant des petites quantités d'additifs (ou dopants): la sensibilité de SnO_2 à H_2 augmente grâce à l'ajout de In_2O_3 [105] et la sensibilité à O_2 avec Ga_2O_3 [106]. En particulier, la détection H_2S par SnO_2 a été grandement augmentée par l'addition de CuO comme additif [107], comme dopant [108], des hétérostructures [109] ou des structures sandwich [36] ont aussi été décrites.

Les couches minces de SnO_2 ou SnO_2 dopé ont été déposées suivant différentes techniques, comme: spray électrostatique assisté par pyrolyse [110], méthode sol-gel [111,112], dépôt en vapeur chimique [113], pulvérisation [114], dépôt par ablation laser [115]. Nous avons utilisé dans notre travail le spray électrostatique assisté par pyrolyse pour déposer des couches minces de SnO_2 et SnO_2 dopé Cu [79] pour la détection de H_2S, SO_2 et NO_2. Cette technique a déjà été employée par notre groupe pour la déposition de SnO_2 et SnO_2 dopé Mn_2O_3 pour la détection de H_2 [78,116].

Notre premier objectif a été de fabriquer des couches minces de bonne qualité. Nous avons donc optimisé le processus en agissant sur différents paramètres: température, temps, vitesse de débit de la solution. Les paramètres permettant d'obtenir des couches minces,

poreuses, adhérant au substrat, ont été choisis à l'aide de l'étude de la morphologie et la microstructure de ces couches minces obtenues à l'aide de différentes techniques de caractérisation.

Puis nous avons travaillé sur l'ajout de différentes quantités de cuivre aux couches minces de SnO_2 (1, 2 et 4 at.% Cu) afin d'obtenir la plus grande sensibilité possible, non seulement à H_2S mais aussi à SO_2 et NO_2. La sélection de ces quantités de Cu dans SnO_2 a été faite en s'appuyant sur les résultats de la littérature, indiquant des proportions de 1 et 5% de cuivre [108,117,118].

Nous avons d'abord sélectionné la température de fonctionnement permettant d'obtenir la réponse maximum à H_2S. Cette température étant adoptée, nous avons alors étudié la réponse à différentes concentrations de H_2S, ainsi que la sensibilité croisée aux autres gaz, SO_2 et NO_2.

IV.2. RESULTATS ET DISCUSSION

IV.2.1. Caractérisation Morphologique et Structurale

IV.2.1.1. Microscopie électronique à Balayage

Nous avons étudié l'influence de la température du substrat, du temps de dépôt et du débit de la solution précurseur sur la morphologie des couches minces, en commençant par l'étude sur la température de dépôt qui a la plus grande influence sur la morphologie des couches minces.

A. Influence de la Température de Dépôt

Nous voyons sur la Figure IV-1 les changements de morphologie de SnO_2 suivant la température sur le substrat. Si la température est de 150°C (Figure IV-1a) les gouttelettes arrivant au substrat ne s'évaporent pas immédiatement sur la surface et une couche dense se forme, mais avec des craquelures, dues probablement au séchage à l'air.

Si l'on choisit la température de 250°C (Figure IV-1b) la couche mince est dense et composée de grandes particules de forme et taille régulières (environ 2μm), avec cependant quelques craquelures observées.

Si maintenant la température est de l'ordre de 350°C ou 400°C (Fig. IV-1c et Fig. IV-1d) une couche poreuse est formée, due à la grande vitesse de croissance des cristallites. On trouve dans la couche mince des agglomérats de particules de forme irrégulière, et de taille de 0.5-1.5μm (350°C) ou de 0.2 -1 μm (400°C).

La Figure IV-1 montre la diminution de la taille de la particule quand la température augmente, alors que la porosité et la rugosité varient en sens inverse.

Nous préférons utiliser les couches poreuses avec des particules de petite taille car elles offrent une surface sensible au gaz importante. C'est pourquoi nous avons choisi la température de 400°C (Fig. IV-1d) comme température du substrat lors du dépôt.

B. Influence du Temps de dépôt

Nous avons aussi étudié l'effet du temps de déposition (1h et 3h) sur la morphologie des conches minces de SnO_2.

La Figure IV-2a montre que les films déposés en 1h présentent une morphologie poreuse avec des petits agglomérats d'environ 1μm uniformément distribués. Si la couche mince est déposée en 3h (Figure IV-2b) sa porosité augmente, montrant une structure de type fractale avec des agglomérats uniformément distribués, de taille de l'ordre de 10-20μm. Le changement de porosité dû à l'augmentation du temps de dépôt peut être expliqué, dans le premier cas (1h), par le fait que les particules arrivant sur le substrat sont aisément pulvérisées sur le substrat d'alumine, ce qui donne une couche plus dense que dans le second cas (3h). Quand le temps de dépôt augmente, les gouttelettes se déposent sur des particules déjà formées, augmentant la rugosité et conduisant à une couche plus poreuse. Ce type de couche est préférable dans notre cas, cependant l'adhérence des couches correspondantes est mauvaise, fait aussi observé par Chen et al. [119]. Un compromis a donc été pris entre porosité et adhésion, afin d'avoir des couches de SnO_2 de bonne qualité, nous avons choisi le temps de dépôt le plus court soit 1h.

La Figure IV-2a' montre que les films déposés en 1h ont une épaisseur de 5-6μm selon une coupe perpendiculaire vue par Microscopie Electronique à Balayage. Pour un temps de dépôt de 3h l'épaisseur des couches augmente jusqu'à 20-25 μm (Figure IV-2b').

En conclusion, si le temps de déposition augmente, la porosité, la taille des particules, et l'épaisseur de la couche augmente.

C. Effet du débit du précurseur

La Figure IV-3 présente des vues de couches minces de SnO_2 déposées à 400°C, en utilisant un débit de 1ml/h à 4ml/h.

Pour un débit faible (Figure IV-3a et b) des couches minces sont formées, car les particules arrivant sur le substrat sont pratiquement sèches et elles se répartissent lentement sur le substrat. Les couches minces déposées en choisissant 1ml/h respectivement 2ml/h présentent des agglomérats de taille environ 1μm respectivement 1-5μm, uniformément distribués. La forme des agglomérats est irrégulière, suggérant que la surface de la couche mince obtenue est poreuse. Quand un débit important de 4ml/h est utilisé, les gouttelettes arrivant sur le substrat sont encore humides, elles se déposent sur tout le substrat, et un film plus dense se forme (Figure IV-3c), formé d'agglomérats uniformément distribués (tailles environ 1-5μm), de forme régulière, mais on peut remarquer quelques craquelures.

Nous pouvons donc conclure que la porosité décroît et la taille des particules augmente quand le débit du précurseur augmente.

Pour obtenir des couches minces poreuses d'oxyde d'étain dopé cuivre, de bonne adhérence, formées d'agrégats uniformément distribués, et couvrant entièrement le substrat, les paramètres retenus sont: température du substrat 400°C, temps de dépôt 1h et débit 2ml/h. Nous avons préparé 5 échantillons afin d'étudier la reproductibilité des résultats (Figure IV-3b).

L'épaisseur d'une couche mince type, évaluée par la reproduction d'une section par microscopie électronique à balayage est d'environ 7-8 μm (Figure IV-3d).

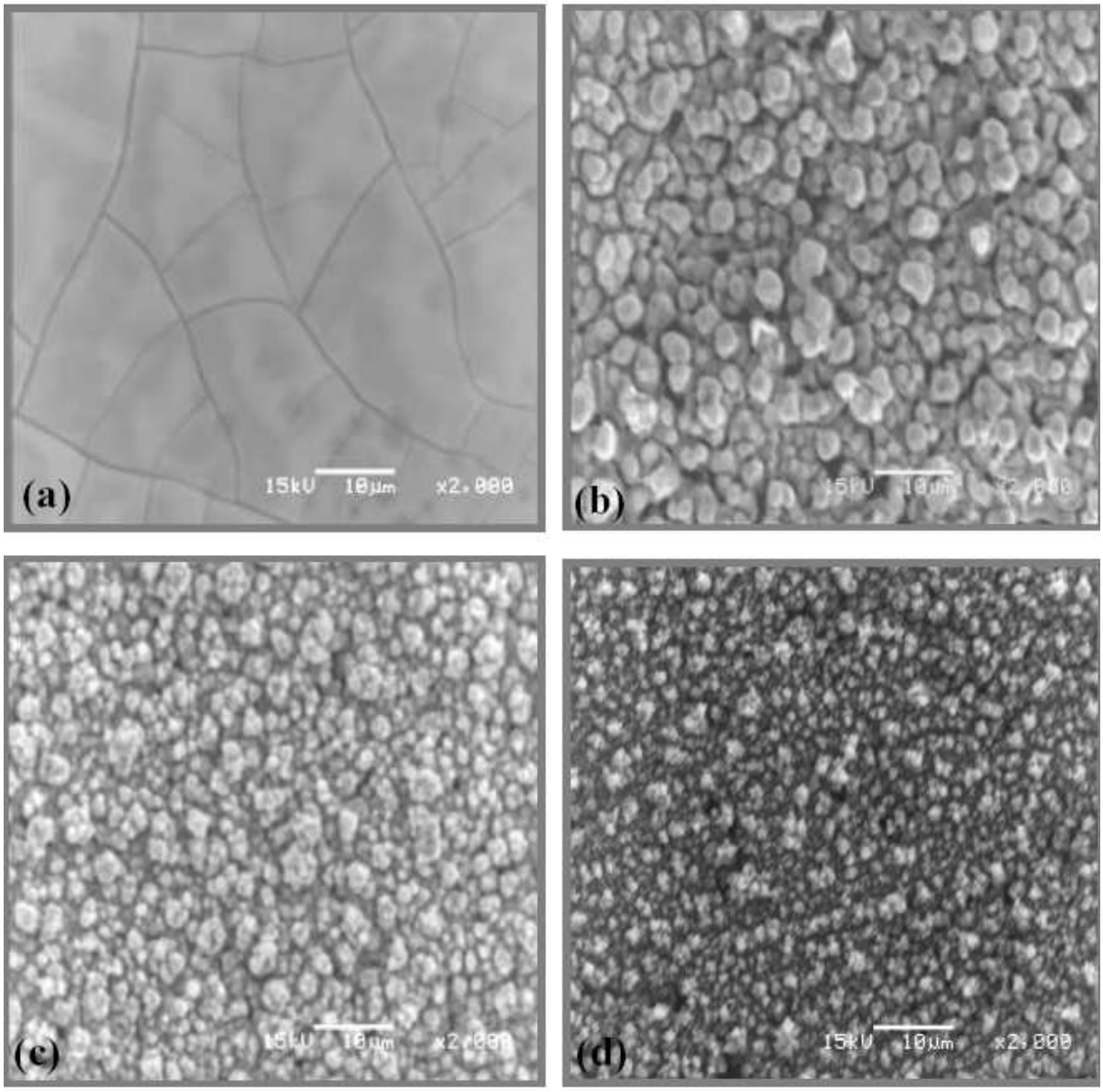


Figure IV-1: Images par MEB des couches minces de SnO_2 déposées avec 1ml/h pour 1 h en utilisant les différentes températures de dépôt: (a) 150 °C, (b) 250 °C, (c) 350 °C, (d) 400 °C.

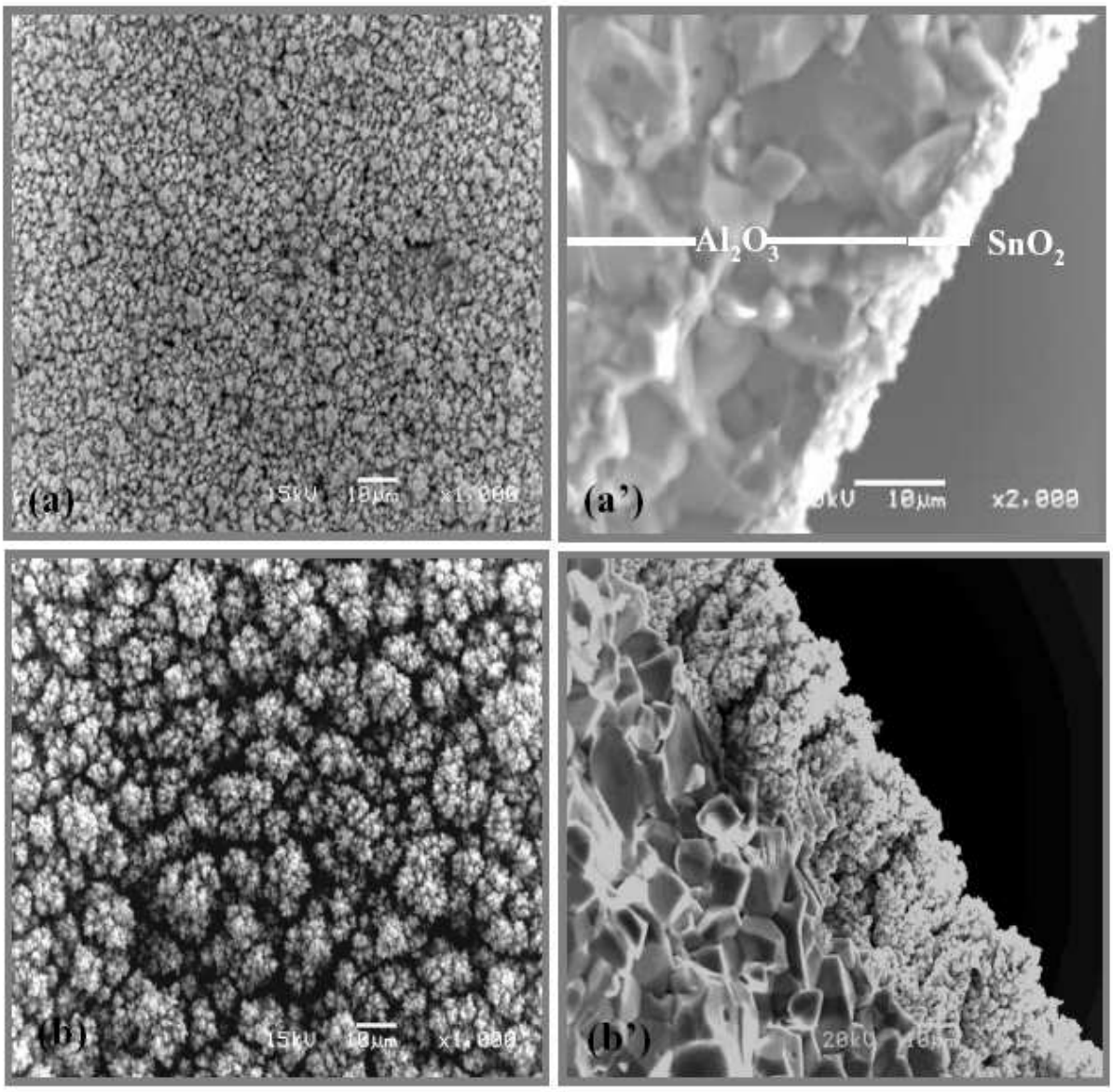


Figure IV-2: Images par MEB des couches minces de SnO_2 déposées avec 1ml/h à 400℃ en utilisant les différents temps de dépôt: (a) 1h-vue supérieure (a') 1h-vue en section, (b) 3h-vue supérieure, (b') 3h-vue en section.

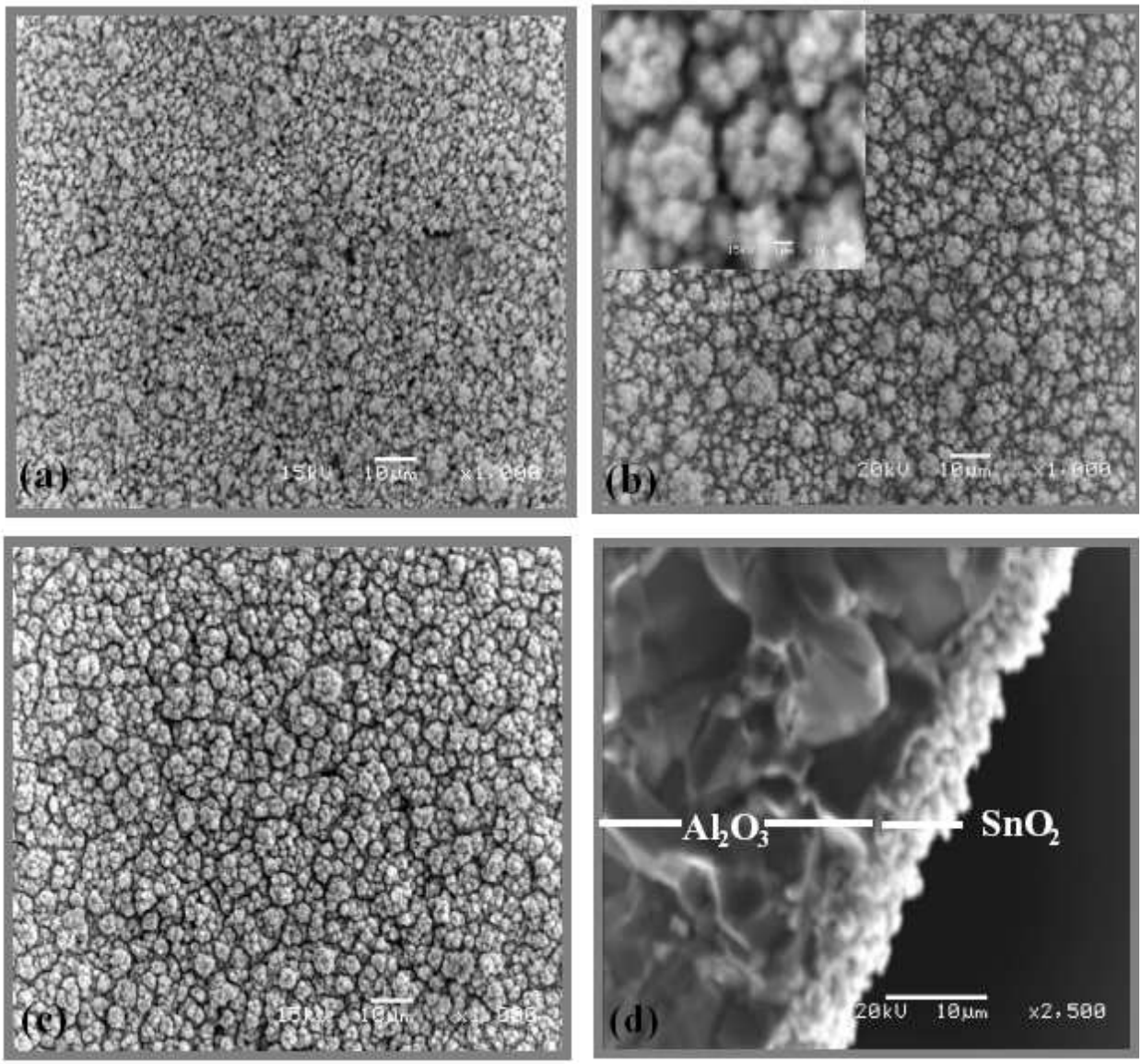


Figure IV-3: Images par MEB des couches minces de SnO_2 déposées à 400℃ pendant 1h en utilisant les différents débits de précurseurs: (a) 1ml/h-vue supérieure, (b) 2ml/h-vue supérieure, (c) 4ml/h-vue supérieure, (d) 2ml/h-vue en section.

D. Effet du dopage de cuivre

L'influence du dopage de cuivre (1, 2 et 4 at.% Cu) sur la morphologie des couches minces est ensuite étudiée. Les vues de microscopie électronique à balayage sont montrées sur la Figure IV-4. On peut voir que le dopage n'a pas d'influence sur la morphologie, qui est poreuse, avec des aggrégats de taille uniforme. En comparant les représentations de SnO_2 (Figure IV-4 a) et celles de SnO_2 dopé Cu (Figure IV-4 b-d), nous pouvons remarquer que la porosité diminue ainsi que la taille des agréggats quand le pourcentage de cuivre augmente.

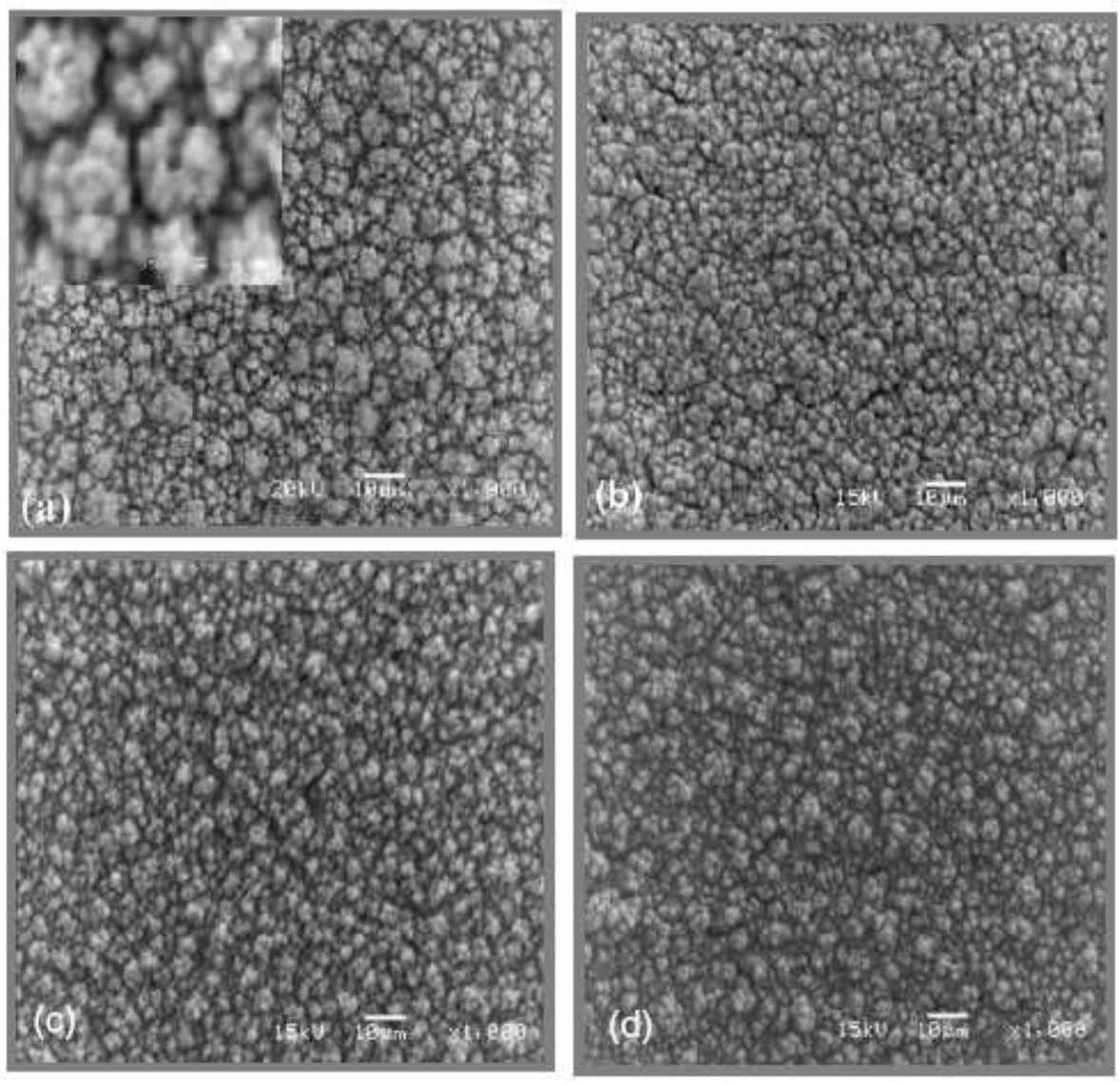


Figure IV-4: Images par MEB des couches minces de (a) SnO_2, (b) SnO_2 dopé 1 at.% Cu, (c) SnO_2 dopé 2 at.% Cu et (d) SnO_2 dopé 4 at.% Cu.

IV.2.1.2. Diffraction de Rayons X

Ces mesures ont été réalisées sur les couches minces de SnO_2 pur et SnO_2 dopé Cu avant et après recuit. Toutes ces couches, déposées à 400°C sont amorphes, mais le recuit à 550°C dans l'air assure une cristallisation. La Figure IV-5 montre les spectres de diffraction de Rayons X de SnO_2 et SnO_2 dopé avec 4 at.% Cu comparés avec le spectre du substrat d'alumine recouvert de platine.

Dans les deux cas, nous observons une phase de SnO_2 de type rutile tétragonal et les positions de pics sont en bon accord avec les tables JCPD 77-0450. Nous n'avons observé aucun déplacement de pic entre le spectre de SnO_2 pur et celui dopé cuivre, ce qui nous permet de conclure que nous avons un dopage sous forme CuO.

Il existe deux mécanismes possibles de dopage de SnO_2 avec CuO: A. substitutionnel et B. interstitiel.

A. Dans ce cas, des ions Sn^{4+} sont remplacés par des ions Cu^{2+} (Equation IV-1), car les rayons de ces ions sont comparables (0.69Å et 0.73Å, respectivement). Les lacunes d'oxygène créées ($V_o^{\cdot\cdot}$) sont compensées en charge par des trous d'électrons ($h^{\cdot}$) si les échantillons sont placés dans l'air, compensant ainsi les défauts (Equation IV-2, notations Kröger-Vink).

B. Dans le second cas, les ions Cu^{2+}occupent les sites interstitiels ions du réseau de SnO_2 (Equation IV-3), entraînant une augmentation de la concentration des lacunes des ions étain ($V_{Sn}^{''''}$).

A. Substitutionnel:

$$CuO \xrightarrow{SnO_2} Cu_{Sn}^{''} + O_o^x + V_o^{\cdot\cdot} \qquad \text{Eq. IV-1}$$

$$CuO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Cu_{Sn}^{''} + 2O_o^x + 2h^{\cdot} \qquad \text{Eq. IV-2}$$

B. Interstitiel:

$$2CuO \xrightarrow{SnO_2} 2Cu_i^{''} + 2O_o^x + 2V_{Sn}^{''''} \qquad \text{Eq. IV-3}$$

Nous avons calculé la taille des cristallites dans les cas des échantillons dopés et non dopés à l'aide de la formule de Debye-Scherrer (Equation IV-4) [94] pour les pics (110), (101) et (211):

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \qquad \text{Eq. IV-4}$$

Où: D est la taille des cristallites (nm), λ la longueur d'onde (0.15406 nm pour Cu K_α), β la largeur à mi-hauteur du pic FWHM (radians) et θ est l'angle de diffraction du pic. Nous avons trouvé une valeur de l'ordre de 7-10nm pour SnO_2 et SnO_2 dopé Cu. Ces résultats sont en accord avec les mesures précédentes.

En conclusion, nous trouvons que les couches minces de SnO_2 et SnO_2 dopé Cu sont cristallisées dans la phase rutile tétragonale, le dopage cuivre n'a qu'un effet mineur sur la microstructure sans aucune phase cuivre ou modification de la taille des particules.

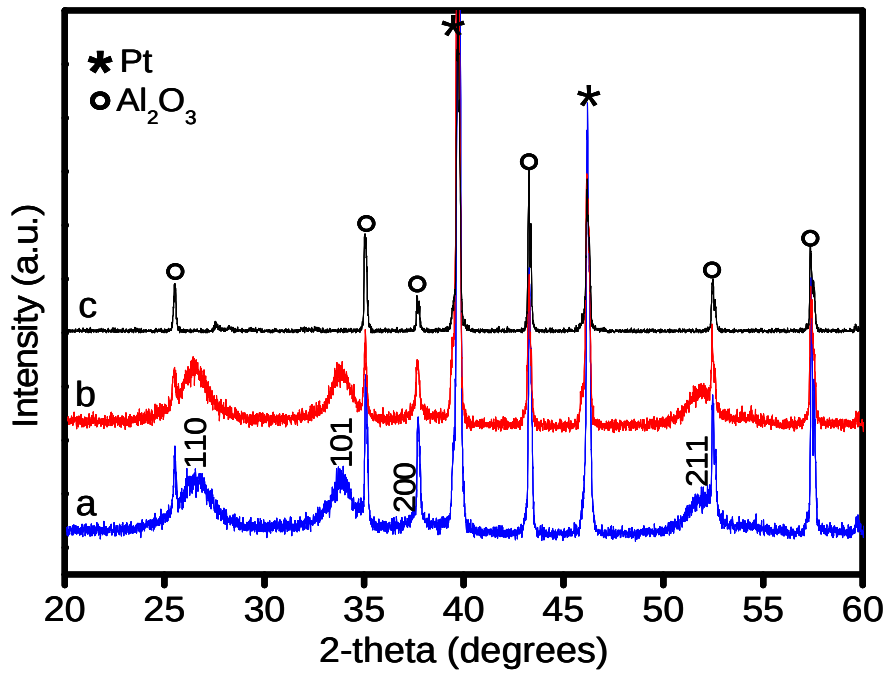


Figure IV-5: Spectres par DRX de couches minces de (a) SnO_2, (b) SnO_2 dopé 4 at.% Cu et (c) Substrat (Pt-Al_2O_3).

IV.2.1.3. Microscopie Electronique à Transmission et Analyse en Dispersion d'Energie de Rayons X

La Microscopie Electronique à Transmission permet d'avoir des renseignements au niveau atomique. Ainsi, les représentations de SnO_2 non dopé (Figure IV-6a) révèlent que la taille des cristallites est de l'ordre du nm, de même que pour toutes les concentrations de dopage Cu dans SnO_2 (Figure IV-6b), ce qui montre encore le peu d'influence du dopage sur la morphologie et la taille des particules.

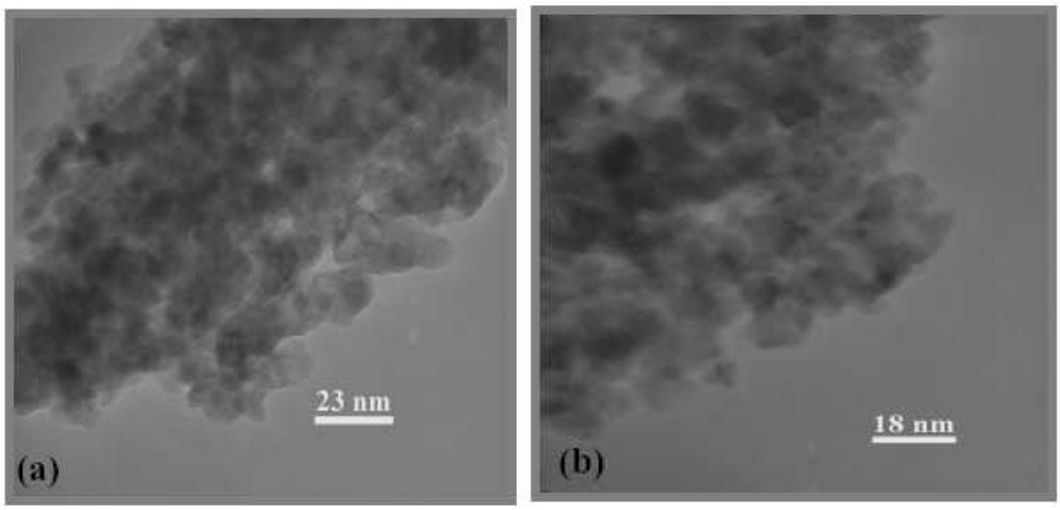


Figure IV-6: Images par MET des couches de: (a) SnO_2 et (b) SnO_2 dopé 4 at.% Cu déposées à 400 °C (2ml/h pendant 1h) et recuit dans l'air à 550 °C pour 2h.

Pour confirmer la composition des couches minces et la présence du dopant, l'analyse par Dispersion d'Energie de Rayons X a été employée pour SnO_2 et pour SnO_2 dopé de 4 at.% cuivre (Figure IV-7). Les pics associés aux éléments Sn, Cu, et O sont bien présents. Les autres pics associés aux éléments C et Au sont dues au support utilisé.

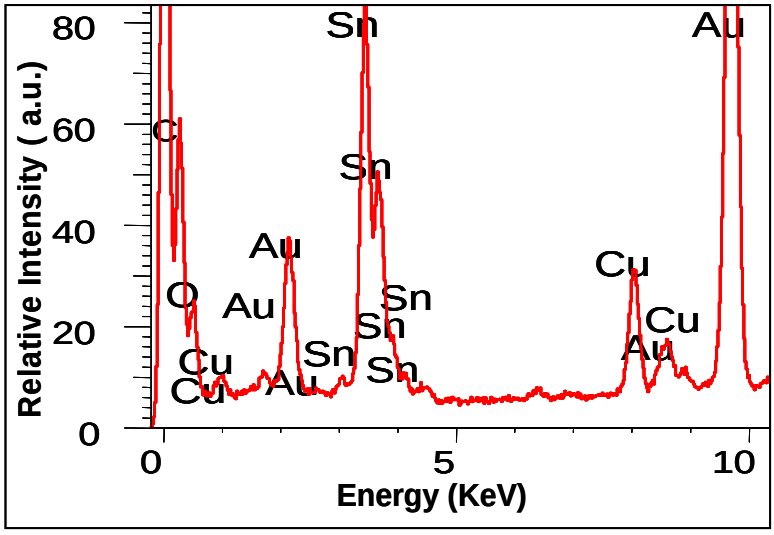


Figure IV-7: Spectres par EDX de couches minces de SnO_2 dopé 4 at.% Cu déposées à 400℃ (2ml/h pendant 1h) et recuit dans l'air à 550℃ pour 2h.

IV.2.1.4. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman de SnO_2 et SnO_2 dopé Cu (1 et 4 at.% Cu) sont présentés sur la Figure IV-8. La cellule unité du SnO_2 rutile tétragonal contient deux étain et quatre oxygène et appartient au groupe d'espace $D_{4h}^{14}(P_{42/mnm})$ qui donne quatre modes actifs Raman: A_{1g}, E_g, B_{1g} et B_{2g}. Nous avons obtenus trois pics pour SnO_2 (Figure IV-8a) à 474, 632, et 773 cm^{-1}, attribués aux modes E_g, A_{1g} et B_{2g}, ces résultats étant en bon accord avec la littérature [120].

Les modes A_{1g} (632 cm^{-1}) et B_{2g} (773 cm^{-1}) correspondent aux vibrations d'expansion et de contraction des liaisons Sn-O, tandis que le mode E_g (474 cm^{-1}) correspond à la vibration des ions oxygène. Les modes B_{1g} ont une intensité si faible qu'ils ne sont pas communément observés [121], ce qui est aussi notre cas. Nous observons un autre pic Raman à 313 cm^{-1} qui correspond au mode actif IR $E_u^{(3)}TO$. Abello et al. [121] ont expliqué que ce mode est induit dans SnO_2 rutile quand la taille des particules est importante [122, 123].

Si l'on compare les spectres Raman de SnO_2 et SnO_2 dopé avec différents pourcentages de Cu, nous pouvons dire que SnO_2 dopé avec 1 at.% Cu (Figure IV-8b) ne présente pas de déplacement significatif des pics. Par contre, on peut remarquer un déplacement important du pic A_{1g} pour SnO_2 de 632 cm^{-1} à 628 cm^{-1} pour SnO_2 dopé avec 4 at.% Cu (Figure IV-8c), ce qui peut être attribué à la contribution des modes B_g à 626-636 cm^{-1} selon la littérature [124,125].

Une diminution de l'intensité des pics accompagnée d'une augmentation de la largeur à mi-hauteur peut être notée quand le pourcentage de cuivre augmente, qui peut être attribuée à une très légère diminution de la taille des particules, observée lors des études par microscopie électronique à balayage.

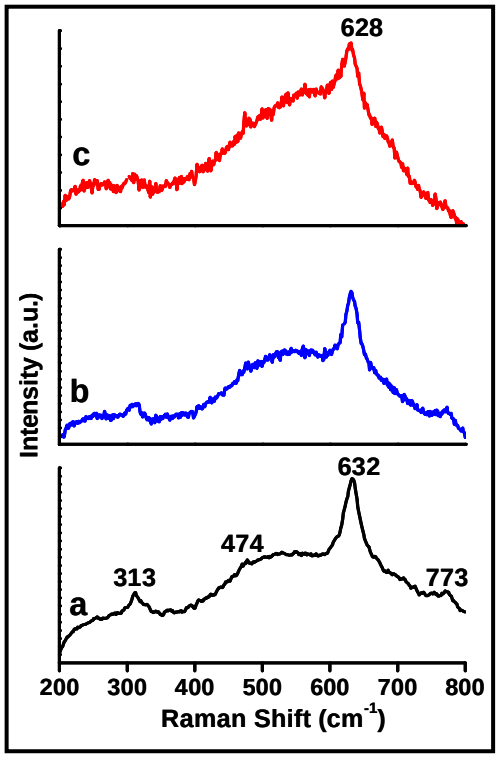


Figure IV-8: Spectres Raman des couches minces de (a) SnO_2 et SnO_2 dopé (b) 1 at.% Cu et (c) 4 at.% Cu déposées à 400 °C (2ml/h pendant 1h) et recuit dans l'air à 550 °C pour 2h.

IV.2.2. Propriétés de détection de gaz

Tamaki et. al [107] ont étudié l'effet de l'addition de différents ions métalliques à SnO_2 et observé que la sensibilité à H_2S augmente quand l'électronégativité du cation de l'additif décroît (augmentant la basicité) (Figure IV-9). En particulier le dopage avec Cu^{2+} provoque grandement la sensibilité (S = 35 0000 pour 50ppm de H_2S à 200°C) à ce gaz.

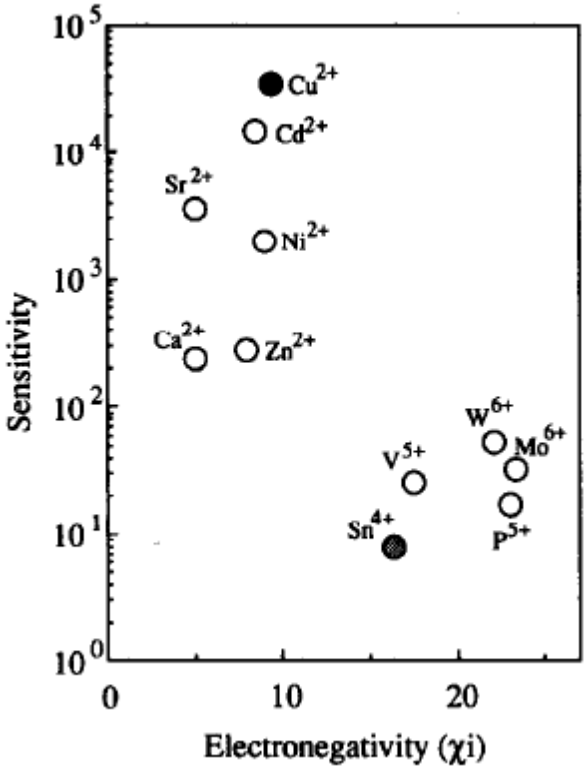


Figure IV-9: La sensibilité de capteur de SnO_2 en fonction des électronégativités des cations ajoutés [107].

Si le dopage avec le cuivre a une petite influence sur la morphologie et la microstructure de SnO_2, il a donc une grande influence sur les propriétés électriques. L'augmentation importante de la résistance a aussi été observée par d'autres auteurs [107,117,126], et peut être expliquée par la formation de vacances d'ions oxygène (Equation IV-5).

$$CuO \rightarrow Cu''_{Sn} + O_o^x + V_o^{\cdot\cdot} \qquad \text{Eq. IV-1}$$

Dans ce travail, des couches minces de SnO_2 déposées par spray électrostatique assisté par pyrolyse sont dopées avec du cuivre (1, 2, et 4 at.%) afin d'augmenter la sensibilité, spécialement pour H_2S mais aussi pour SO_2 et NO_2.

IV.2.2.1. Influence de la température de fonctionnement sur la réponse à H_2S

Pour déterminer la température correspondant au maximum de sensibilité pour H_2S, les couches minces ont été exposées à 10ppm de H_2S de 100 à 300°C, par paliers de 50°C. Lors d'une journée de mesure, la température était gardée constante, et nous avons renouvelé plusieurs fois dans la journée le cycle [30mn 10ppm de H_2S- 30mn air synthétique]. Au début de chaque journée de mesures, les échantillons ont été soumis à une régénération sous air synthétique de 60mn.

Sur la Figure IV-10, nous présentons la variation de la sensibilité à H_2S (R_{air}/R_{H_2S}) à la température des couches minces de SnO_2 pur et SnO_2 dopé Cu. Pour SnO_2 pur, nous voyons que la sensibilité décroît quand la température croît, à partir d'une valeur maximale de l'ordre de 6 pour 100°C. Les couches minces de SnO_2 dopé Cu présentent le même comportement, mais avec une plus grande sensibilité. Nos résultats sont en bon accord avec la littérature, qui présente une température de fonctionnement différente suivant la méthode de préparation [36,107,118,127].

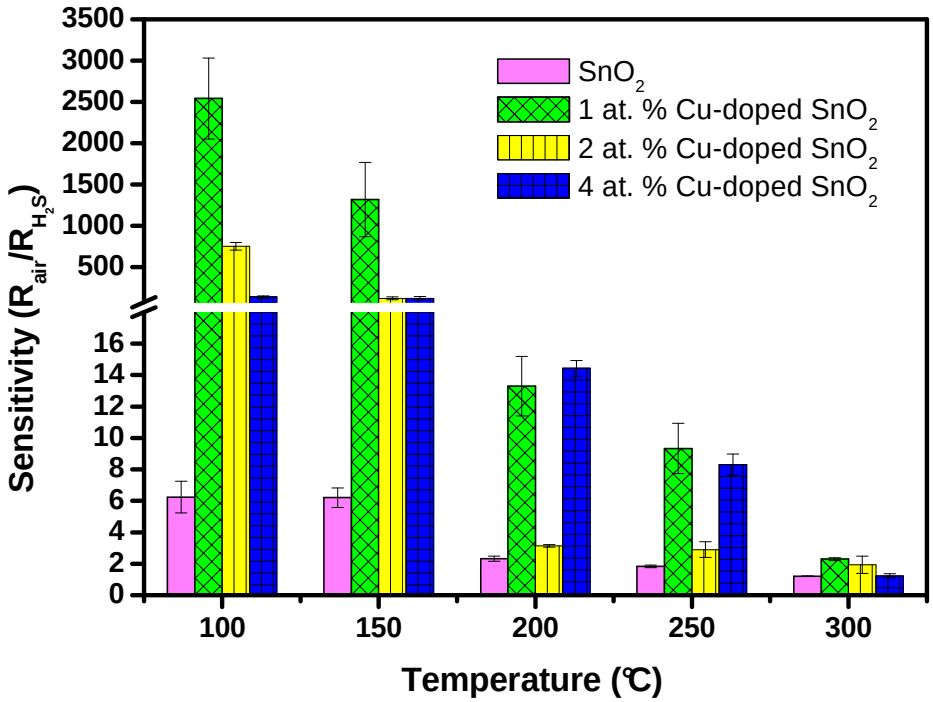


Figure IV-10: La sensibilité de SnO_2 et SnO_2 dopé Cu à 10ppm H_2S en fonction de la température des couches minces.

Afin de discuter l'influence du dopage, et d'avoir une bonne idée de ce résultat, nous montrons sur la Figure IV-11 la sensibilité en fonction de la concentration en cuivre pour différentes températures étudiées, les résultats déjà présentés sur la Figure IV-11.

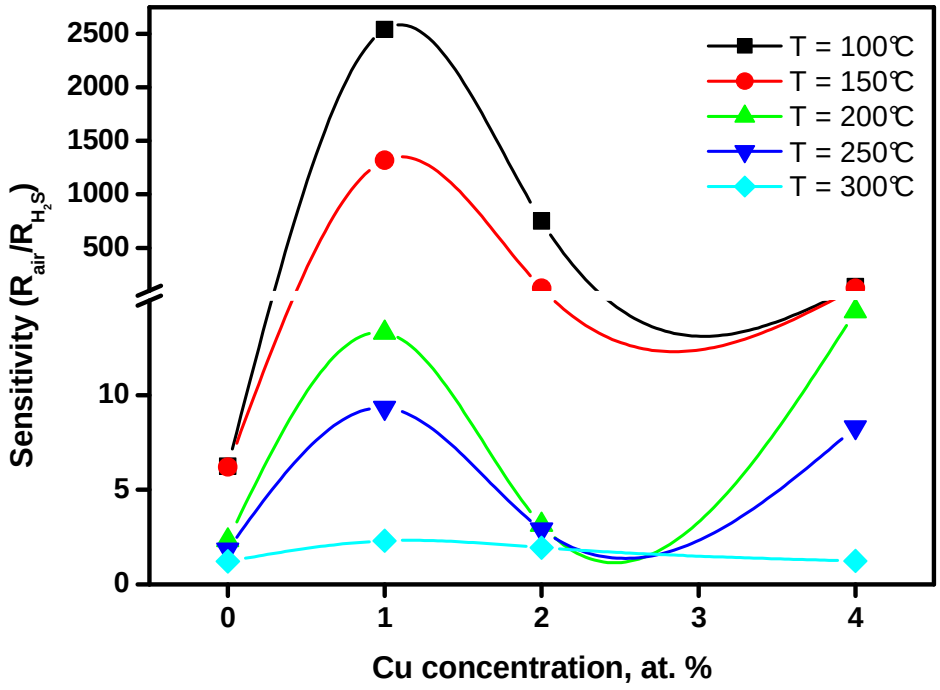


Figure IV-11: La sensibilité de SnO_2 à 10ppm de H_2S en fonction de la concentration en cuivre pour différentes températures étudiées.

Sur ce graphe, trois régions différentes peuvent être mises en évidence: (A) entre 0 et 1 at.% Cu la sensibilité croît sur tout le domaine de température, (B) entre 1 et 2 at.% Cu elle décroît dans tout le domaine de température, et (C) entre 2 et 4 at.% Cu la variation de la sensibilité diffère suivant la température de fonctionnement.

(A) Entre 0 et 1 at.% Cu

Pour les compositions entre 0 et 1% de cuivre la sensibilité augmente dans tout le domaine de température étudié. Pour toutes les compositions de SnO_2 dopé Cu la sensibilité à H_2S est plus grande que celle de SnO_2 pur et la valeur de la réponse dépend principalement du pourcentage de Cu et de la température de fonctionnement.

Plusieurs mécanismes peuvent expliquer la modification de la résistance de la couche mince durant l'exposition à H_2S.

Tout d'abord, un mécanisme d'adsorption (Chapitre 5). En bref, l'oxygène adsorbé sur la surface des couches minces de SnO_2 pur ou dopé réagit avec H_2S, libérant des électrons de la bande de conduction, ce qui entraîne une diminution de la résistance.

Toutefois, le cuivre a tendance à résider à la surface et à couvrir les grains d'oxyde. Pour cette raison, le cuivre peut jouer un rôle important de catalyseur lors de la réaction avec H_2S. Dans cette voie, Morrison [33] a proposé deux mécanismes de contrôle catalytique de capteurs de gaz: le mécanisme de "spill-over" et le mécanisme de contrôle du niveau de Fermi. Dans le premier mécanisme, le catalyseur de surface dissocie la molécule de gaz, et les atomes formés sont accumulés sur la surface et influencent la conductivité.

Récemment Chowdhuri et al. [128] ont proposé ce mécanisme pour expliquer la réponse à H_2S de CuO-SnO_2. Ils ont utilisé une structure bicouche de SnO_2 parsemée à la surface d'agglomérats de CuO, et ils ont établi que l'existence de CuO entraîne ce mécanisme de "spill-over". L'hydrogène est faiblement absorbée sur la surface et réagit avec l'oxygène de SnO_2 non recouvert.

Le mécanisme du niveau de Fermi entraîne la conversion de Cu ou CuO en CuS (Equation IV-6) qui a une conductivité de type métal, la réponse de la couche mince est donc ainsi grandement augmentée. La formation de CuS a été confirmée par Diffraction de Rayons X [109], Spectroscopie Photoélectronique de Rayons X [108], et Spectroscopie Raman [126].

$$CuO + H_2S \rightarrow CuS + H_2O \qquad \text{Eq. IV-6}$$

De plus, le fait que la sensibilité de SnO_2 dopé Cu décroît brusquement quand la température de travail est supérieure à 150°C peut être dû à la structure cristalline de CuS, qui commence à se transformer à 103°C en Cu_2S, qui est un conducteur ionique ayant une grande haute résistance [129].

Grâce à une exposition à O_2 le CuS est transformé à nouveau en CuO selon l'Equation IV.7.

$$CuS + 3/2\ O_2 \rightarrow CuO + SO_2 \qquad \text{Eq. IV-7}$$

La quantité de Cu affecte sa dispersion, plus importante est cette quantité, plus faible sera la dispersion. Par conséquent, l'effet catalytique diffèrera suivant la quantité de dopant, influençant ainsi la réponse du capteur.

(B) Entre 1 et 2 at.% Cu

Pour ces compositions, la sensibilité décroît dans l'échelle entière de température étudiée.

(C) Entre 2 et 4 at.% Cu

Le comportement des couches minces dans ce domaine de concentration n'est pas identique dans la gamme entière de température. Pour 100°C, la sensibilité décroît, pour 150°C, elle reste constante, mais augmente entre 200 et 250°C pour atteindre le niveau du SnO_2 dopé 1% at.Cu. Pour 300°C, la sensibilité reste constante. De semblables résultats ont été mentionnés par d'autres auteurs, mais aucune explication n'a été avancée [130,131]. Nous croyons que, pour une grande concentration de Cu (4% at.) une seconde phase de CuO est formée, comme le montrent les résultats de Spectroscopie Raman. Ceci ne peut pas être décelé en Diffraction de Rayons X, à cause des limites de l'appareillage.

Tous ces mécanismes jouent un rôle important mais il est difficile de trouver lequel est le mécanisme prédominant, ceci dépend de la quantité de dopant (Cu ou CuO), et de la température de fonctionnement.

En considérant les résultats que nous avons obtenus, nous avons fixé la température de fonctionnement à 100°C pour toute la caractérisation suivante.

IV.2.2.2. Influence de la concentration gazeuse sur la réponse à H_2S

Les résultats de la littérature montrent des réponses à H_2S en fonction d'une concentration [107-109,128,130] située entre 5 et 1250ppm.

Nous avons fixé notre domaine de concentration de H_2S (1 à 10ppm par pas de 3ppm) en considérant que la limite légale autorisée dans l'atmosphère est de 10ppm et qu'une concentration supérieure à 250ppm peut être mortelle [10].

Durant une journée de mesures, l'échantillon étudié a été exposé plusieurs fois à la concentration choisie, chaque exposition étant suivie d'une régénération par l'air synthétique. La réponse des échantillons en fonction de la concentration (Figure IV-12) a été représentée sous forme de bâtonnets.

Nous pouvons voir que pour SnO_2 pur et pour toutes les concentrations SnO_2 dopé Cu (1, 2 et 4 at.%) la sensibilité augmente avec l'augmentation de la concentration. Pour tous les échantillons et les concentrations étudiés, celui de SnO_2 dopé avec 1 at.% Cu présente le maximum de sensibilité (2500 pour 10ppm de H_2S) suivi par celui ayant 2 at.% Cu (752 pour 10ppm de H_2S), puis 4 at.% (138 pour 10ppm de H_2S) et SnO_2 pur (6.25 pour 10ppm de H_2S): nous pouvons donc dire que les couches minces de SnO_2 dopé Cu, pour tous les dopages utilisés, sont nettement plus sensibles à H_2S que les couches minces de SnO_2 pur.

Nous pouvons en conclure que nos couches minces, préparées par spray électrostatique assisté par pyrolyse, présentent une meilleure sensibilité (2500) à une plus basse concentration (10ppm de H_2S) et à une plus basse température (100°C), comparées avec les couches minces préparées à l'aide d'autres techniques [108].

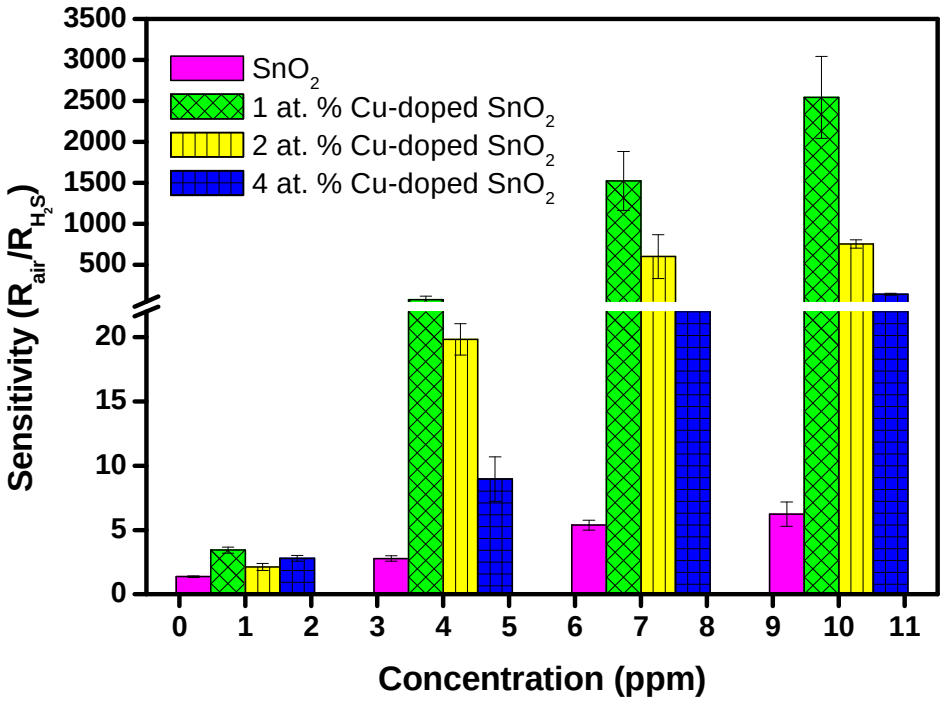


Figure IV-12: Les sensibilités des couches minces de SnO_2 et SnO_2 dopé Cu en fonction de la concentration de H_2S pour une température de 100°C.

IV.2.2.3. Sensibilité croisée du capteur de H_2S à SO_2 et NO_2

Si l'on prend en compte que dans l'atmosphère différents gaz sont présents simultanément, il est d'un grand intérêt de disposer d'un capteur spécifique. C'est pourquoi nous avons voulu "tester" si notre capteur de H_2S réagissait aussi à d'autres gaz: SO_2 et NO_2. Comme H_2S, SO_2 est un gaz réducteur présentant une diminution de la résistance lors de l'exposition à ce gaz, tandis que NO_2 est un gaz oxydant présentant un comportement opposé.

A. Réponse à SO_2

Les couches mince d'oxyde d'étain non dopé sont pratiquement insensibles à 20ppm de SO_2 (Figure IV-13) et le dopage Cu n'augmente pas cette sensibilité.

B. Réponse à NO_2

Les couches minces de SnO_2 pur présentent une sensibilité négligeable (1.02) à 1ppm de NO_2 (Figure IV-13) mais pour toutes les couches minces dopées Cu, la sensibilité augmente, le maximum étant atteint pour 1 at.% Cu, (9.7), suivi par 4 at.% Cu (3) et 2 at.% Cu (1.2). L'influence du dopage Cu à la sensibilité à NO_2 présente le même comportement que celui correspondant à H_2S, c'est-à-dire trois régions (0 à 1 at.% Cu la sensibilité augmente, 1 à 2 at.% Cu la sensibilité diminue et de 2 à 4 at.% Cu la sensibilité augmente).

Cette amélioration de la sensibilité de SnO_2 à NO_2 grâce à un dopage Cu n'a jamais été présentée dans la littérature à notre connaissance, mais G. Zhang et. al [132] ont montré que l'augmentation de la réponse de SnO_2 dopé Cu à un autre gaz oxydant, NO, est due à la présence d'ions cuivreux Cu^+, qui coexistent avec des ions cuivriques Cu^{2+} (Equation IV-7). Si l'on considère que le monoxyde d'azote (NO) en présence d'oxygène de l'air s'oxyde en dioxyde d'azote (NO_2) (Equation IV-8), nous pouvons dire que le mécanisme de détection de NO_2 est similaire au mécanisme de détection de NO présenté par Zhang.

$$2CuO \rightarrow Cu_2O + 1/2O_2 \qquad \text{Eq. IV-5}$$

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \qquad \text{Eq. IV-6}$$

Comme le présente la Figure IV-13, la sensibilité de toutes les couches minces à 100°C à 10ppm de H_2S est nettement supérieure à la sensibilité à 20ppm de SO_2 et à 1ppm de NO_2 indiquant qu'il n'existe pas de sensibilité croisée à H_2S de la part de ces deux gaz, ce qui permettra de détecter sûrement la présence de H_2S dans un mélange composé de H_2S, SO_2 et NO_2.

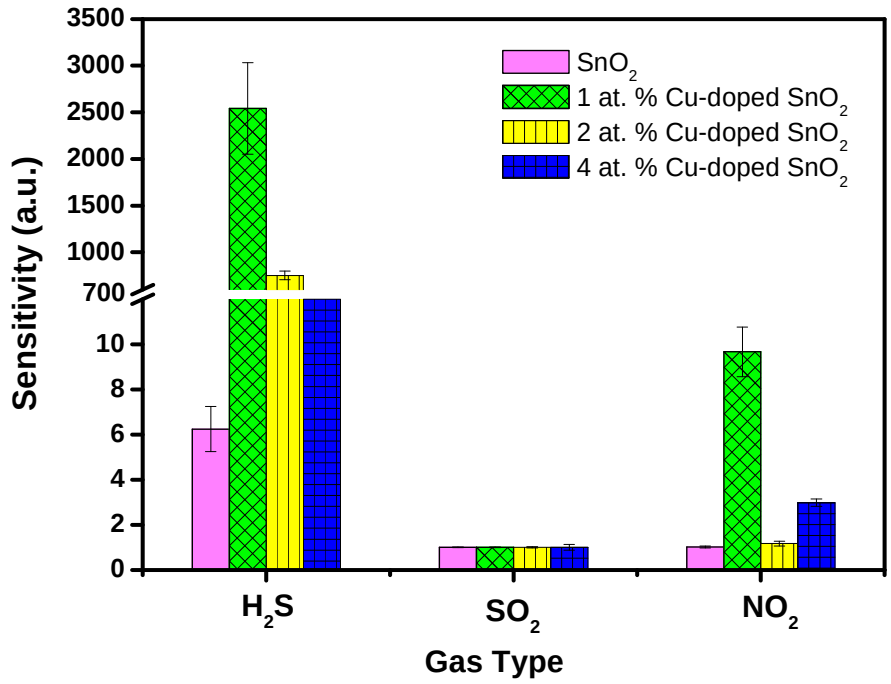


Figure IV-13: Les sensibilités des couches minces de SnO_2 et SnO_2 dopé Cu à 10ppm H_2S, 20ppm SO_2 et 1ppm NO_2 pour une température de 100 °C.

Toutes les mesures sous gaz ont été répétées au moins trois fois afin d'être sûrs de leur reproductibilité. La plus grande erreur estimée est de l'ordre de 7%.

IV.3. CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons d'abord présenté la préparation des couches minces de SnO_2 pur et dopé Cu, leur caractérisation morphologique, et leur performance de détection sous H_2S, SO_2 et NO_2.

En faisant varier les paramètres tels que température, temps et débit, nous avons obtenu des couches minces de différentes morphologies, épaisseurs et tailles de particules, comme l'a montré la microscopie électronique. Nous avons sélectionné les paramètres permettant d'obtenir des couches minces poreuses, de bonne adhérence, et homogènes. La microstructure évaluée par Diffraction de Rayon X et Spectroscopie Raman a montré une structure rutile tétragonale nécessaire pour des propriétés de capteurs de gaz. Les études de Microscopie Electronique et de Diffraction de Rayon X ont donné une estimation de la taille des grains de l'ordre du nanomètre.

Nous avons montré que le dopage Cu a un effet mineur sur la morphologie et la microstructure des couches minces de SnO_2, Par contre, ce dopage a un effet important sur la sensibilité aux basses concentrations de H_2S, ainsi que de NO_2, prouvant notre bon choix de dopant.

La sensibilité à H_2S en fonction de la température est maximale à 100°C, qui a été choisie comme température de fonctionnement. Les couches minces dopées à 1 at.% Cu sont les plus sensibles à H_2S, la sensibilité diminuant avec l'augmentation du dopage. Avoir des capteurs sensibles à une très faible concentration de H_2S est important, compte tenu de la demande de ce genre de capteurs dans la limite de concentration autorisée. De plus, aucune sensibilité croisée entre H_2S et d'autres gaz (SO_2, NO_2) n'a été observée.

En conclusion, notre choix du spray électrostatique assisté par pyrolyse comme technique de dépôt de SnO_2 et SnO_2 dopé Cu avec une morphologie contrôlée, nous permet de proposer la fabrication d'un capteur sélectif, capable de détecter H_2S à partir d'un mélange de H_2S, SO_2 et NO_2.

Un autre avantage de nos couches minces est la faible température de fonctionnement (100°C), comparée à celle nécessaire pour d'autres oxydes métalliques, et qui permet un fonctionnement à faible dépense énergétique.

CHAPTER V:

CAPTEURS DE GAZ A BASE D'OXYDE DE ZINC

V. CAPTEURS DE GAZ A BASE D'OXYDE DE ZINC

V.1. INTRODUCTION

En raison de ses propriétés semi-conductrice, optique et piézoélectrique, ZnO a été utilisé comme capteur de gaz [133] mais aussi dans différentes autres applications telles que les cellules solaires [134,135], les composants guide d'ondes optiques [136], les composants émetteurs de lumière [137], les catalyseurs [138] etc.

Différentes techniques physico-chimiques [139,139-141] plus ou moins sophistiquées et coûteuses ont été utilisées pour la préparation de ZnO [140-143]. Cependant, à notre connaissance, il n'existe pas de publications dans la littérature, décrivant les propriétés de détection de gaz de ZnO déposé à l'aide du Spray Electrostatique assisté par Pyrolyse (ESD). La méthode ESD a été sélectionnée pour déposer des couches minces de ZnO en tenant compte des avantages présentés dans le Chapitre III. Par exemple, le contrôle de la morphologie de surface, qui est particulièrement intéressant dans le cas d'applications de capteurs de gaz [139], où une morphologie poreuse est souhaitée afin d'augmenter l'adsorption des gaz et d'améliorer implicitement la réponse du capteur à un gaz spécifique [6].

L'objectif de ce chapitre est de présenter l'optimisation du processus de dépôt de couches minces de ZnO en utilisant la méthode ESD et en ajustant les paramètres du dépôt (durée et débit de la solution). Des caractérisations structurale et morphologique ont été effectuées à partir de différentes techniques. L'application de couches minces de ZnO en tant que capteur de gaz pour la détection de NO_2, H_2S et SO_2 est également présentée [144].

ZnO est l'un des premiers matériaux utilisé dans la fabrication des capteurs chimiques résistifs [25] pour détecter différents gaz polluants incluant la détection de CO [145], C_2H_5OH [146], H_2 [147], O_2 [41], and O_3 [148]. Cependant, seulement quelques résultats dans la littérature [149,150] décrivent la propriété de détection de ZnO pour NO_2 et H_2S [151]. Il est donc intéressant de présenter la réponse à ces deux gaz en utilisant les couches minces de ZnO préparés à l'aide d'une technique n'ayant pas encore été utilisée dans ce type d'application.

V.2. RESULTATS ET DISCUSSION

V.2.1. Caractérisation morphologique et structurale

V.2.1.1. Microscopie électronique à balayage

Les couches minces de ZnO sont déposées à 350°C. La sélection de la température a été réalisée en accord avec la littérature qui présente un dépôt avec succès de couches poreuses de ZnO à 350°C [86].

A. Influence du débit du précurseur

Tout d'abord, l'influence du débit du précurseur sur la morphologie de la couche est présentée. La morphologie de la couche est étudiée à l'aide du MEB, et des photos de couches minces de ZnO déposés à 350ºC durant 1h avec un débit de 1ml/h et 2ml/h sont présentées sur la Figure V-1a et respectivement la Figure V-1b. Les couches montrent une morphologie poreuse avec des agglomérats sphériques. De plus, lorsqu'on augmente le débit de 1ml/h à 2ml/h, nous notons un accroissement de la taille des agglomérats de 1-2µm à 1-5µm. Ce résultat est en accord avec la formule donnée par Ganán-Calvo (Equation III-1) [139-141]. Les images montrent également que le substrat n'est pas totalement recouvert, spécialement lorsque le débit est faible. Ceci peut être dû à l'évaporation complète du solvant. Pour cette raison un débit élevé, soit 2ml/h est sélectionné pour le dépôt de ces couches lors des études suivantes.

B. Influence de la temp du dépôt

Une autre observation concerne l'augmentation de la durée du dépôt de 1h (Figure V-1b) à 2h (Figure V-1c) qui montre que la couche devient de plus en plus poreuse. Ainsi, pour prendre en compte la porosité de la morphologie et aussi la bonne couverture du substrat, le film présenté sur la Figure V-1c a été sélectionné pour les études de la microstructure et aussi pour l'étude de la sensibilité aux gaz. Ce couche montre une morphologie poreuse, qui consiste en de larges grains sphériques (lesquels sont cependant agglomérés en fines particules) de taille entre 1 à 7µm. Pour assurer la reproductibilité, cinq autres films avec les mêmes conditions de fabrication ont été préparés.

L'épaisseur de la couche mince est évaluée à parir de la reproduction d'une section transversale par microscopie électronique à balayage (Figure V-1d) et elle est estimée à environ 7µm avec une bonne adhérence, une bonne couverture du substrat et sans fissures apparentes.

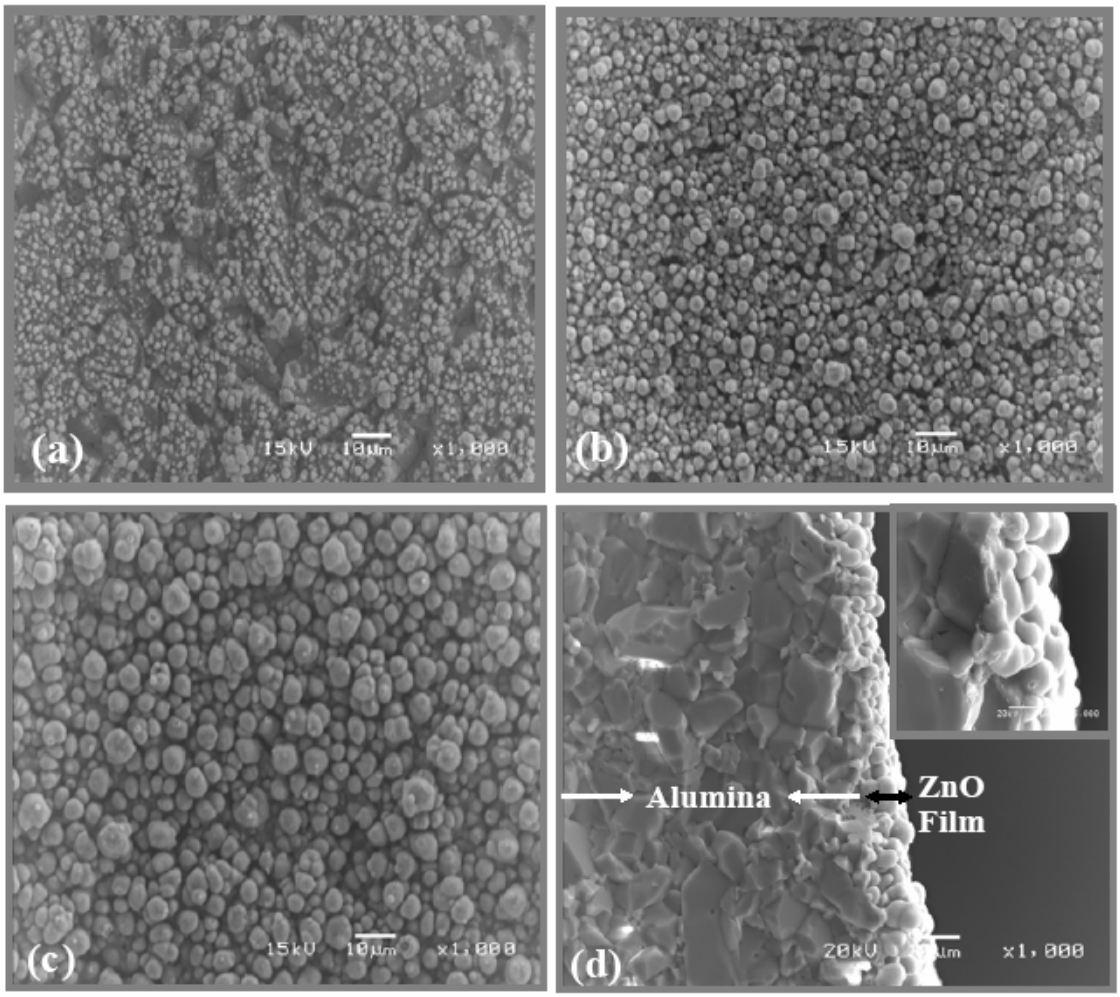


Figure V-1: Image par MEB d'une couche mince de ZnO déposée sur de l'alumine recouverte de Pt à 350ºC avec un débit de (a) 1ml/h pendant 1h; (b) 2ml/h pendant 1h; (c) 2ml/h pendant 2h vue de dessus et (d) 2ml/h durant 2h vue d'une coupe transversale.

Pour permettre l'examen de la composition des films, l'analyse par Dispersion d'Energie de Rayons X (EDX) est réalisée sur une couche de ZnO déposé à 350ºC (2ml/h pendant 2h) et recuit pendant 2h à 600ºC. La Figure V-2 montre le spectre EDX, sur lequel les pics caractéristiques de Zn et O appartenant à la structure de ZnO peuvent être observés. Les autres pics visibles, c'est-à-dire les pics de C et de Cu sont dus à la grille sur laquelle l'échantillon a été posé.

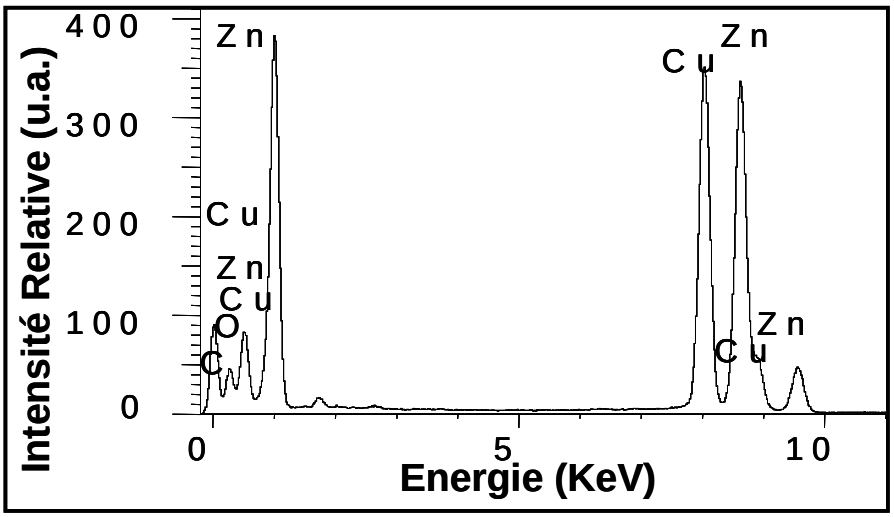


Figure V-2: Spectre par EDX d'une couche mince de ZnO déposée sur de l'alumine recouverte de Pt à 350ºC (2 ml/h durant 2h) et recuite à 600ºC pendant 2h.

V.2.1.2. Diffraction de Rayons X

La composition de couches minces préparés ainsi que l'effet du recuit sur la cristallinité ont été examinés à l'aide de la Diffraction de Rayon X (DRX).

Les spectres de diffraction d'une couche mince de ZnO déposée sur l'alumine recouverte de Pt à 350ºC (2ml/h pour 2h) et recuite durant 2h à 600ºC sont montrées sur la Figure V-3. Tous les pics de diffraction (Figure V-3b) sont correctement positionnés et indiquent une structure hexagonale wurtzite (groupe $P6_3mc$). Certains pics, correspondant à la diffraction des plans (200), (112) et (201) se superposent avec ceux provenant du substrat recouvert de Pt (Figure V-3c). Aucun pic provenant d'impuretés n'a été détecté, ce qui suggère une bonne qualité des couches mince de ZnO.

Les positions des pics sont en bon accord avec les Tables JCPDS 76-0704 (Tableau V-1). Si l'on compare distances obtenues avant et après le recuit, on note dans le second cas que la distance décroît, suggérant une meilleure cristallisation et un accroissement de la taille des aggrégats. En comparant les pics de diffractions obtenus pour un film avant et après recuit à 600ºC dans l'air (Figure V-3b), nous observons qu'après le recuit, l'amplitude des pics croît alors que leur largeur décroît, ce qui traduit une meilleure cristallisation et une augmentation de la taille des grains.

Les tailles des cristallites sont calculées à partir de la formule de Debye-Scherrer (Equation IV-4) en utilisant la largeur totale obtenue à mi-hauteur des pics (110), (002), et (101). Les tailles des particules trouvées varient entre 12 et 18nm pour les films déposés sans recuit et entre 17 et 21nm pour les couches recuits. Ce résultat confirme les précédentes observations sur la croissance de la taille des particules.

A partir de cette étude de DRX, nous avons conclu que les couches mince de ZnO cristallisent dans une phase hexagonale wurzite et que leurs grains ont une taille de l'ordre du nanomètre, propriétés souhaitées pour des applications de capteurs de gaz.

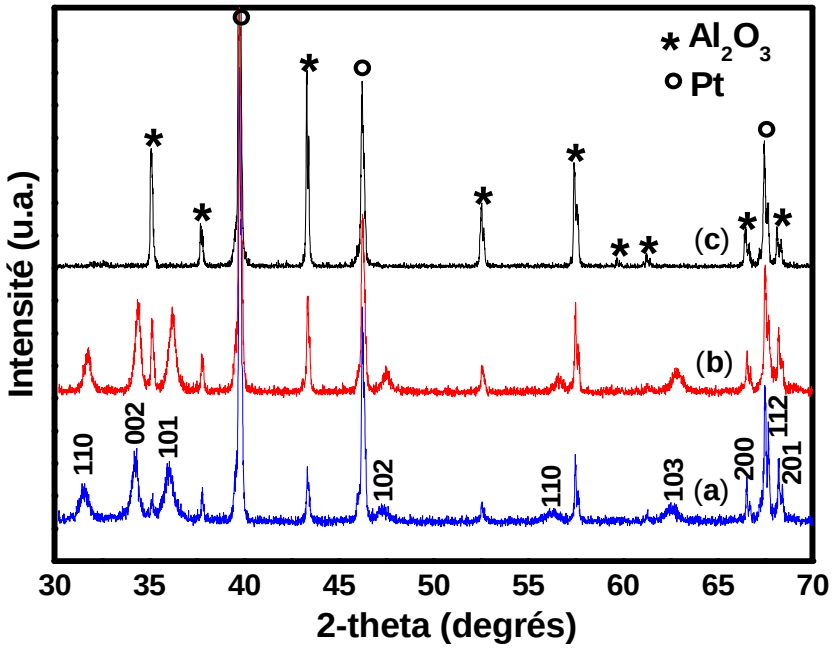


Figure V-3: Spectres par DRX d'une couche mince de ZnO déposée sur de l'alumine recouverte de Pt à 350ºC (2 ml/h durant 2h) et recuite à 600ºC durant 2h.

ZnO déposé par ESD			JCPDS 76-0704
Couche non recuite	Couche recuite		
d-Value(Å)	d-Value(Å)	(hkl)	d (Å)
2.8319	2.8164	100	2.8171
2.6157	2.6047	002	2.6064
2.4901	2.4787	101	2.4784
1.9204	1.9123	102	1.9132
1.6339	1.6272	110	1.6265
1.4838	1.4772	103	1.4790

Tableau V-1: Comparaison entre les valeurs de distances pour une couche mince de ZnO déposée à 350ºC et recuite à 600ºC avec des valeurs de distance prises à partir de JCPDS 76-0704.

V.2.1.3. Spectroscopie Raman

La Figure V-4 présente le spectre Raman d'une couche mince de ZnO déposée à 350ºC (2ml/h durant 2h) et recuite à l'air à 600ºC.

Le ZnO hexagonal appartient au groupe d'espace et la théorie de groupe prévoit l'existence des modes optiques suivants: $\Gamma = 1A_1 (z) + 2B_1 + 1E_1 (x, y) + 2E_2$. Les modes A_1 et E_1 sont polaires et repésentent des phonons optiques transversaux (TO) et (LO) longitudinaux dus aux champs électriques macroscopiques liés aux phonons. Les modes A_1 et E_1 sont actifs en Raman et IR. Les deux modes E_2 inactifs IR et non polaires sont actifs en Raman. Les modes B_1 sont inactifs en IR et Raman [152,153].

Dans les couches mince actuelles, le mode Raman du second degré à 329cm^{-1} résulte des phonons $2E_2$ (E_{2H}-E_{2L}) de ZnO [154]. Le mode à 385cm^{-1} correspond à la symétrie A_1 du mode TO [154]. Le pic le plus important à 437cm^{-1} est assigné au mode phonique E_2 et correspond à la bande caractéristique pour la structure wurtzite hexagonale ZnO [155,156]. Le mode E_2 est très actif en Raman et indique la cristallinité élevée des couches mince. Le mode à 578cm^{-1} est attribué à A_1 (LO) qui est dû aux défauts ponctuels structuraux (vacances d'oxygène, zinc interstitiel, ou porteurs de charge électroniques libres) [154]. Dans ce cas, on ne peut pas exactement dire lesquels de ces défauts sont présents dans la couche mince de ZnO parce qu'aucune mesure spécifique n'a été faite pour caractériser la structure de défaut de ZnO.

La littérature [157] prouve que le mode A_1(LO) peut être observé à différentes fréquences variant de 591 à 574cm^{-1} et dû aux forces à courte portée anisotropes dans le réseau uniaxial de ZnO, par conséquent le résultat obtenu actuellement (574cm^{-1}) est en bon accord avec les données de la littérature.

Par conséquent, les résultats présentés ci-dessus confirment la structure hexagonale wurtzite et la cristallinité des couches mince de ZnO, lesquels sont en accord avec les résultats précédents de DRX.

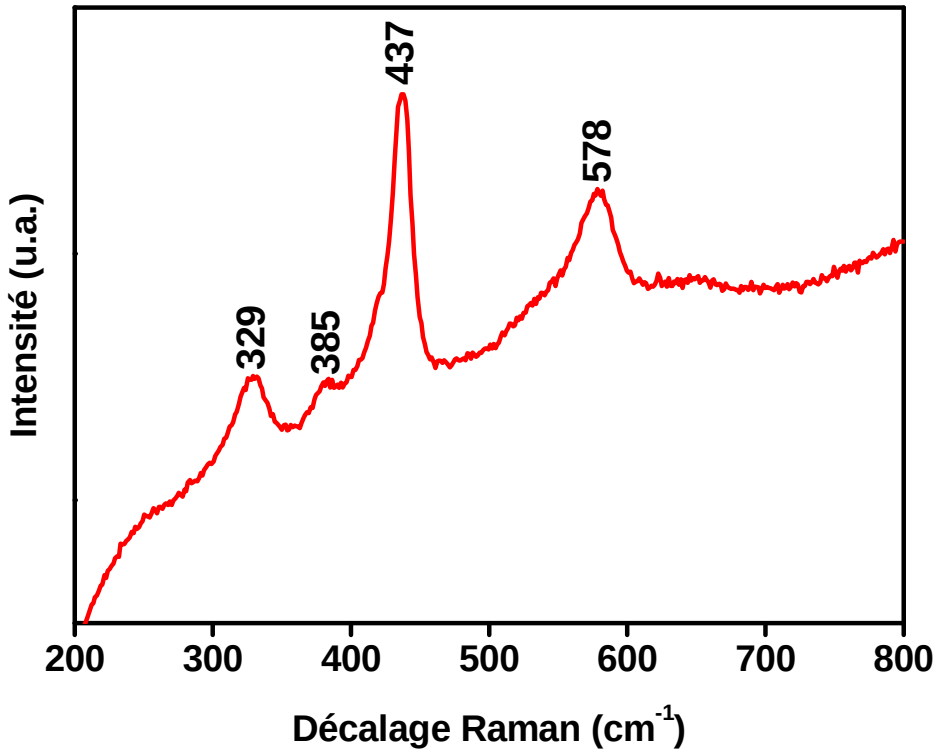


Figure V-4: Spectres Raman à température ambiante d'une couche mince de ZnO déposée sur de l'alumine recouverte de Pt à 350ºC (2 ml/h pour 2h) et recuite à 600ºC à l'air pendant 2h.

V.2.2. Propriétés de détection de gaz

V.2.2.1. Influence de la température de fonctionnement sur la réponse à NO_2

La sensibilité (S) des couches minces de ZnO déposées à 350°C (2ml/h pendant 2h) est d'abord étudiée en fonction de la température de fonctionnement (200-450°C) pour une concentration fixe de NO_2 (1ppm) ou de H_2S (12ppm), comme présenté sur la Figure V-5. La réponse du capteur (S) est définie par le rapport de R_g/R_a pour NO_2 (gaz oxydant) et R_a/R_g pour H_2S (gaz réducteur), où R_a représente la résistance électrique du film sous air synthétique et R_g représente la résistance du film sous l'exposition au gaz.

Comme nous pouvons observer, la réponse à 1ppm de NO_2 présente un maximum à 300°C et, lorsque la température change de 200°C à 300°C, la sensibilité du capteur croît de 1.31 à 1.84, qui correspond au maximum de la réponse. En augmentant la température au-delà de 300°C la sensibilité décroît, atteignant la valeur de 1.28 à 450°C.

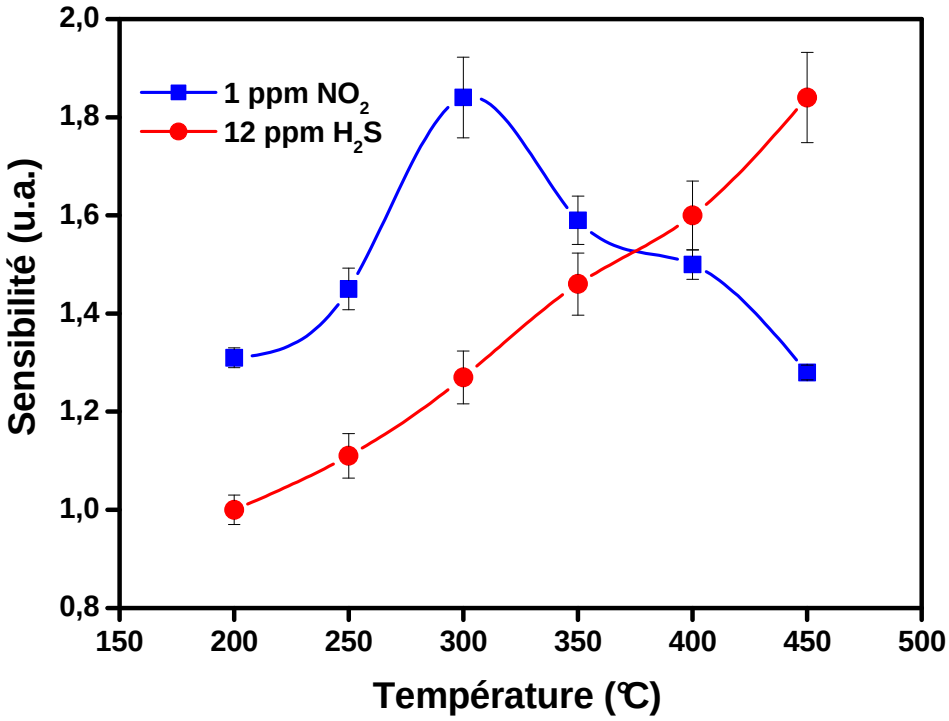


Figure V-5: Sensibilité du capteur de ZnO à 1ppm de NO_2 et 12ppm de H_2S pour différentes températures de fonctionnement.

Le mécanisme de détection de gaz peut être expliqué par une réaction de surface entre l'oxygène et le gaz à détecter.

Dans un premier temps, la molécule d'oxygène est adsorbée sur la surface de ZnO (Equation V-1) et il se crée une liaison avec des électrons de la bande de conduction. En raison de ce phénomène, l'oxygène est absorbé chimiquement et se trouve alors sous les formes O_2^-, O^-, O^{2-} en rapport avec la température de fonctionnement, comme le montre les Equations V-1 à 4 [40-42], la taille des grains ou la porosité des couches [158].

$$O_{2(gas)} \Leftrightarrow O_{2(ads)} \qquad \text{Eq. V-1}$$

$$O_{2(ads)} + e^- \Leftrightarrow O_{2(ads)}^- \qquad T < 100°C \qquad \text{Eq. V-2}$$

$$O_{2(ads)}^- + e^- \Leftrightarrow 2O_{(ads)}^- \qquad T = 100\text{-}300°C \qquad \text{Eq. V-3}$$

$$O_{(ads)}^- + e^- \Leftrightarrow O_{(ads)}^{2-} \qquad T > 300°C \qquad \text{Eq. V-4}$$

Dans une seconde étape, lorsque le couche est exposé à NO_2 (gaz oxydant), les molécules peuvent directement être adsorbées sur la surface en arrachant un électron à la bande de conduction (Equation V-5), ou elles peuvent interagir avec les oxygènes adsorbés à la surface (Equations V-6 à 7) [149,159,160].

$$NO_{2(gas)} + e^- \rightarrow NO_{2(ads)}^- \qquad \text{Eq. V-5}$$

$$NO_{2(gas)} + O_{2(ads)}^- + 2e^- \rightarrow NO_{2(ads)}^- + 2O_{(ads)}^- \qquad \text{Eq. V-6}$$

$$NO_{2(gas)} + O_{(ads)}^- \rightarrow NO_{(ads)}^+ + 2O_{(ads)}^- \qquad \text{Eq. V-7}$$

Comme le montrent ces équations, les électrons de conduction sont piégés pendant la réaction, ce qui explique l'augmentation de la résistance de ZnO durant l'exposition à NO_2. La sensibilité maximale à NO_2 est obtenue à 300°C avec un pic bien marqué. A cette température, les oxygènes ionisés (O^-) sont les espèces prédominantes (Equation V-3), et dans

la réaction avec NO_2, les espèces nitrosyles (NO^+) sont formées conformément à l'Equation V-7, qui semble la plus appropriée.

V.2.2.2. Influence de la température de fonctionnement sur la réponse à H_2S

Concernant la réponse à 12ppm de H_2S (Figure V-5) la sensibilité croît lorsque la température augmente, dans la gamme des températures étudiées, et atteint une valeur maximale de 1.8 à 450°C.

Contrairement à son comportement sous NO_2, on observe une augmentation de la résistance de la couche de ZnO (R_a/R_g) lors de l'exposition à H_2S, qui peut être justifiée par sa réaction avec les oxygènes chemisorbés (Equation V-8), incluant la libération des électrons dans la bande de conduction [40].

$$H_2S_{(gas)} + O^-_{(ads)} \Leftrightarrow H_2SO_{(ads)} + e^- \qquad \text{Eq. V-8}$$

Dayan et al. [147] ont expliqué que les défauts intrinsèques sur la surface de ZnO peuvent également influencer le mécanisme de la détection. Les atomes interstitiels de zinc peuvent s'ioniser avec formation d'électrons induisant une baisse de la résistance (Equation V-9).

$$Zn_i^{\cdot\cdot} + e^- \Leftrightarrow Zn_i^{\cdot} \qquad \text{Eq. V-9}$$

Xu et al. [161] ont décrit un mécanisme plus complexe pour la détection de H_2S dans lequel l'eau, le dioxyde de soufre ainsi que des électrons sont formés (Equations V-10 -12).

$$H_2S_{(gas)} \Leftrightarrow H_2S_{(ads)} + e^- \qquad \text{Eq. V-10}$$

$$H_2S_{(gas)} + O^{x-}_{2(ads)} \Leftrightarrow H_2S_{(ads)} + O_{2(gas)} + xe^- \qquad \text{Eq. V-11}$$

$$2H_2S_{(ads)} + 3O^{x-}_{2(ads)} \Leftrightarrow 2SO_{2(gas)} + 2H_2O + 3xe^- \qquad x = 1, 2 \qquad \text{Eq. V-12}$$

En comparant les valeurs maxima de sensibilité (1.84 pour 1 ppm de NO_2 et 1.8 pour 12 ppm de H_2S) nous pouvons dire que ZnO est plus sensible à NO_2 à des concentrations plus faibles et pour une température de fonctionnement plus faible.

En tenant compte que le maximum de sensibilité (avec un pic) de ZnO est obtenu à 300°C pour 1 ppm de NO_2 et à 450°C pour 12ppm de H_2S (sans pic), la température de fonctionnement optimale est choisie à 300°C pour la suite de cette étude, c'est-à-dire la réponse à SO_2 et l'influence de la concentration de ce gaz sur la sensibilité de la couche.

Les couches de ZnO ont donc été testées à 300°C pour 20ppm de SO_2 mais elles n'ont montré aucune sensibilité.

V.2.2.3. Influence de la concentration du gaz sur la réponse à NO_2

La sensibilité en fonction de la concentration de NO_2 (1 à 5ppm) à 300°C est présentée sur la Figure V-6. Les résultats montrent une augmentation linéaire de la sensibilité (de 1.76 à 3.6), lorsque la concentration du gaz décroît de 1 à 5ppm de NO_2.

V.2.2.4. Influence de la concentration du gaz sur la réponse à H_2S

La sensibilité des couches sont aussi étudiées en fonction de la concentration de H_2S (1-12ppm) à 300°C (Figure V-7). La sensibilité croit légèrement mais linéairement (de 1.02 à 1.24), lorsque la concentration de H_2S augmente de 1 à 12ppm.

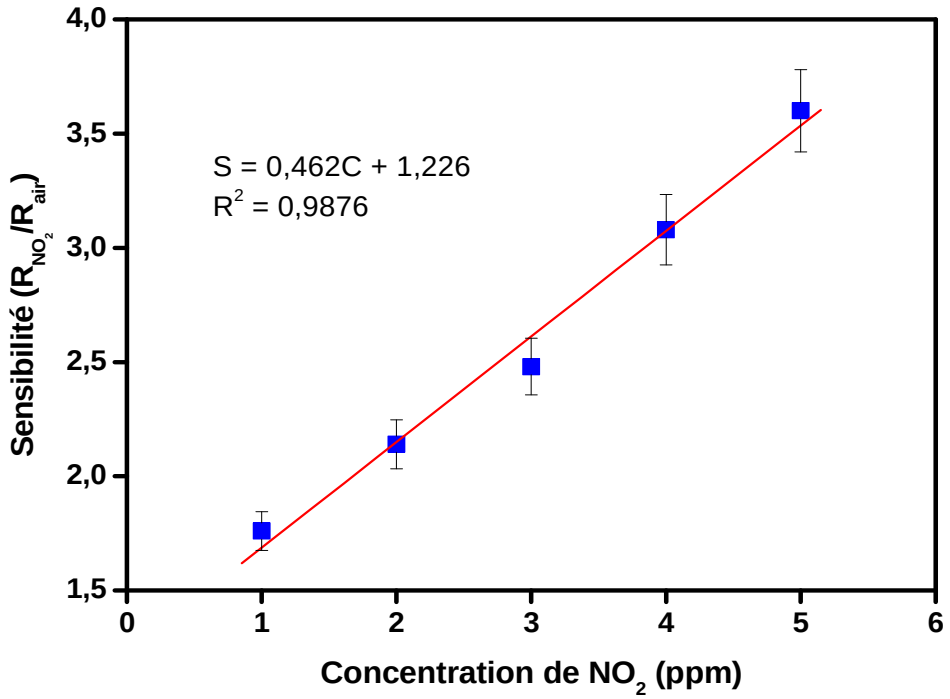


Figure V-6: Sensibilité de ZnO à 300°C pour différentes concentrations de NO_2.

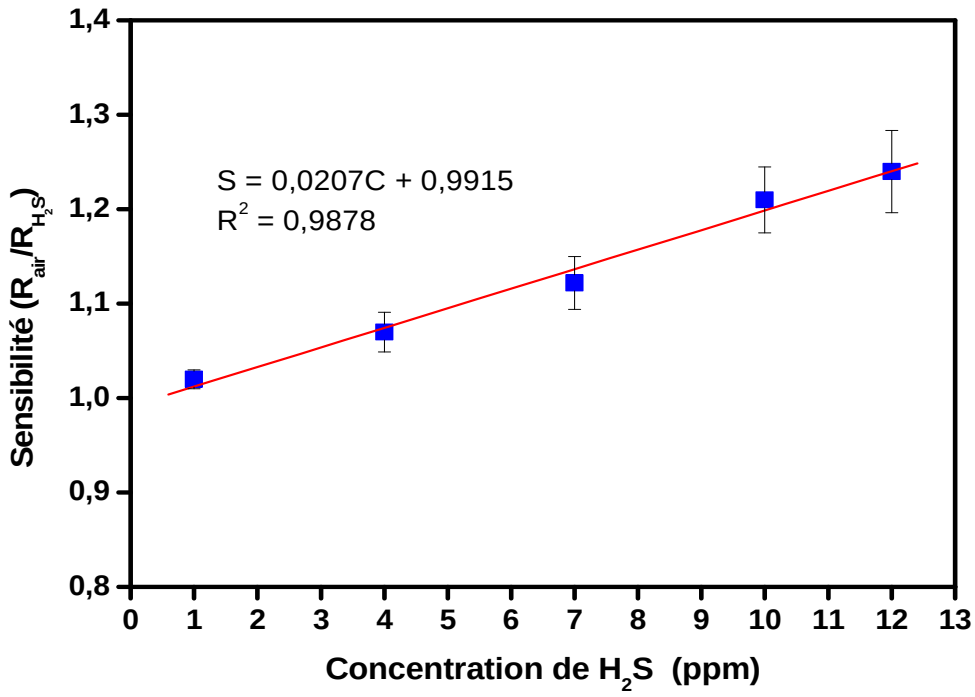


Figure V-7: Sensibilité de ZnO à 300°C pour différentes concentrations de H_2S.

V.2.2.5. Sensibilité croisée du capteur de NO_2 à H_2S et SO_2

En considérant que dans l'atmosphère il existe différents gaz polluants, la possibilité de détecter un gaz spécifique choisi est d'un grand intérêt.

Etant donné que ZnO présente un maximum de sensibilité à 300°C pour NO_2, il est nécessaire de vérifier, dans ces conditions, si une sensibilité croisée existe avec H_2S et SO_2.

La Figure V-8 montre que la sensibilité de la couche de ZnO à 300°C pour 1ppm de NO_2 (1.84) est beaucoup plus élevée que pour 10ppm de H_2S (1.21) et 20ppm de SO_2 (1.02), révélant qu'il n'existe pas vraiment de sensibilité croisée entre NO_2 et les deux autres gaz. Nous pouvons donc dire que les couches de ZnO peuvent être des capteurs sélectifs pour NO_2 lorsqu'il doit être détecté dans un mélange comprenant ces trois gaz.

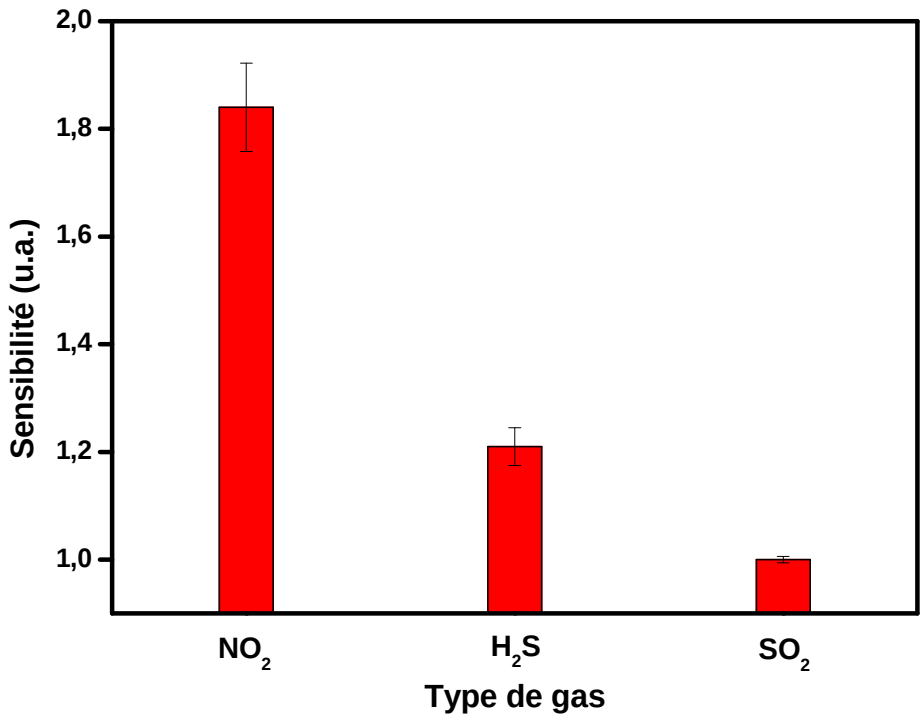


Figure V-8: Sensibilité de ZnO à 1ppm de NO_2, 10ppm de H_2S et 20ppm de SO_2 à une température de fonctionnement de 300°C.

Toutes les mesures de sensibilité aux gaz ont été répétées au moins trois fois pour s'assurer de la reproductibilité. Ainsi, l'erreur de mesure est estimée à un minimum de 1.5%, et ne dépassant pas 5%.

V.3. CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons présenté l'optimisation de la procédure de dépôt des couches minces de ZnO par la technique du Spray Electrostatique assisté par Pyrolyse en étudiant leur caractérisation morphologique, structurale et leur sensibilité aux trois gaz polluants.

Des couches minces d'oxyde de zinc ont été déposées à 350°C en faisant varier les paramètres de la procédure de dépôt tels que durée et débit. La caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage permet de sélectionner les meilleurs paramètres de dépôt pour obtenir des couches de ZnO poreuses, homogènes et complètement recouvertes. La spectroscopie Raman et la Diffraction de Rayons X montrent que les couches obtenues ne présentent pas d'impuretés, qu'elles cristallisent dans une structure hexagonale wurtzite et qu'elles présentent des grains dont la taille est de l'ordre du nanomètre.

Ces couches minces sont capables de détecter des faibles concentrations de NO_2 (1ppm) à une température de fonctionnement de 300°C et la sensibilité des capteurs varie linéairement avec la concentration du gaz. L'étude de la sensibilité croisée pour 12ppm de H_2S montre une réponse plus faible des couches de ZnO à ce gaz comparativement à celle obtenue pour 1ppm de NO_2. De plus, les couches ne montrent aucune réponse à 20ppm de SO_2.

Les résultats de ce travail montrent que le Spray Electrostatique assisté par Pyrolyse est une méthode fiable pour la préparation de couches d'oxyde de zinc nano-poreuses, permettant de détecter de faibles concentrations de NO_2 sans sensibilité croisée à H_2S et SO_2.

CHAPITRE VI:

CAPTEURS DE GAZ A BASE D'OXYDE D'INDIUM

VI. CAPTEURS DE GAZ A BASE D'OXYDE D'INDIUM

VI.1. INTRODUCTION

Les propriétés de transparence dans la région visible et de conductivité électrique élevée font de In_2O_3 un matériau approprié pour la réalisation de cellules solaires [162,163], de dispositifs optoélectroniques [164], d'affichages à cristaux liquides [165], etc. Plusieurs techniques de dépôt ont été employées pour le dépôt de couches minces de In_2O_3, telles que le dépôt par vaporisation chimique [166], par pulvérisation [167,168], par méthode sol-gel [169,170], et par spray électrostatique assisté par pyrolyse [171,172]. A notre connaissance il n'y a aucun article dans la littérature décrivant le dépôt de l'oxyde d'indium en utilisant la technique de spray électrostatique assisté par pyrolyse [173].

Ces dernières années In_2O_3 est devenu un matériau très intéressant pour des applications de capteurs de gaz, notamment pour la détection de l'ozone dans la gamme du ppb [174,175] ou, encore, pour la détection de CO en présence de H_2 avec une haute sélectivité [176]. Plusieurs publications ont présenté In_2O_3 comme détecteur pour NO_2 [32,177-179] et seulement quelques-unes ont montré les propriétés de In_2O_3 pour la détection de H_2S [161,180] ; cependant aucune n'a employé la technique ESD pour le dépôt de couches minces de In_2O_3. Plusieurs auteurs [30,181] ont montré que la réponse de In_2O_3 à NO_2 est améliorée si les couches sont dopées avec SnO_2. Les quantités de dopant présentées dans ces publications varient entre 50 et 65%. Si l'on considère ces quantités élevées de SnO_2, le résultat sera sous forme de mélange au lieu de solution solide. Ainsi, dans cette étude nous avons préféré utiliser de plus petites quantités de dopant, par exemple, 2 at.% de SnO_2.

Dans ce chapitre nous décrivons le dépôt de In_2O_3 et In_2O_3 dopé SnO_2 réalisé en employant la technique d'ESD. La morphologie et la structure des couches minces sont examinées en utilisant différentes techniques de caractérisation. En outre, les réponses à H_2S, SO_2 et NO_2, qui n'ont pas été encore décrites dans la littérature, seront présentées.

VI.2. RESULTATS ET DISCUSSION

VI.2.1. Caractérisation Morphologique et Structurale

VI.2.1.1. Microscopie électronique à Balayage

En se référant aux études précédentes sur l'optimisation du procédé de dépôt de couches minces (Chapitres IV et V), il est évident que des couches avec la morphologie poreuse peuvent être obtenues en utilisant des températures de dépôt entre 350 et 400°C, des débits de solution des précurseurs entre 1 et 2ml/h et un temps de dépôt de 1 à 2h. Par conséquent, nous avons décidé de déposer les couches minces de In_2O_3 à 400 °C (1.5ml/h pendant 1h) et avons obtenu la morphologie désirée. Cinq couches supplémentaires ont été déposées avec ces mêmes paramètres de dépôt pour assurer la reproductibilité de la fabrication.

Nous présentons sur la Figure VI-1a une morphologie typique d'une couche mince d'oxyde d'indium déposée à 400ºC. Après la fabrication, les couches minces ont été recuites à l'air pendant 2h à 500ºC (Figure VI-1b) pour faciliter l'élimination du possible résidu organique (provenant de la solution du précurseur). La littérature montre [182] qu'une température de 500ºC est suffisante pour obtenir des couches cristallines d'oxyde d'indium [183]. Puisque la réponse électrique du capteur d'oxyde d'indium est habituellement étudiée dans l'intervalle de température de 200-500ºC [178, 184, 185], une température de recuit de 500 ºC peut également assurer la morphologie et la stabilité de la microstructure des couches. Des températures de recuit superieur à 500°C n'ont pas été employées afin d'éviter l'augmentation de la dimension des grains [32,186], ou la diminution de la cristallinité [32], qui peut induire alors une diminution de la réponse du capteur de gaz [32,186,187].

La Figure VI-1 revèle que la morphologie de la couche non recuite (Figure VI-1a) ne change pas de manière significative après le traitement thermique à 500ºC (Figure VI-1b) avec seulement une légère augmentation de la dimension particulaire. La Figure VI-1b montre que la couche a une morphologie poreuse. La formation de ce type de morphologie est due au taux important d'évaporation du solvant, qui se produit en partie pendant la montée de la solution vers le substrat, particulièrement pour la température élevée de dépôt, mais aussi en

partie pendant l'impact de la solution sur le substrat chauffé. L'évaporation du solvant a pour conséquence la diminution des gouttelettes, par conséquent, plus la température de dépôt est haute, plus les particules seront petites. En raison du taux élevé d'évaporation du solvant, la limite de Rayleigh est atteinte et les gouttelettes sont modifiées et piégées dans des particules très petites [188].

La couche comporte des aggrégats avec des dimensions entre 5 et 10 μm. Ces aggrégats sont des agglomérations de particules très fines et leur distribution de taille est presque uniforme. L'agglomération de particules peut être due au processus « de recouvrement préférentiel » des gouttelettes, décrit déjà en Chapitre III. Ce processus induit particulièrement l'agglomération des particules quand les gouttelettes entrantes sont petites (température de dépôt élevée). La rugosité de la surface du substrat d'alumine augmente également cette propriété pour former davantage d'agglomérats de particules [189].

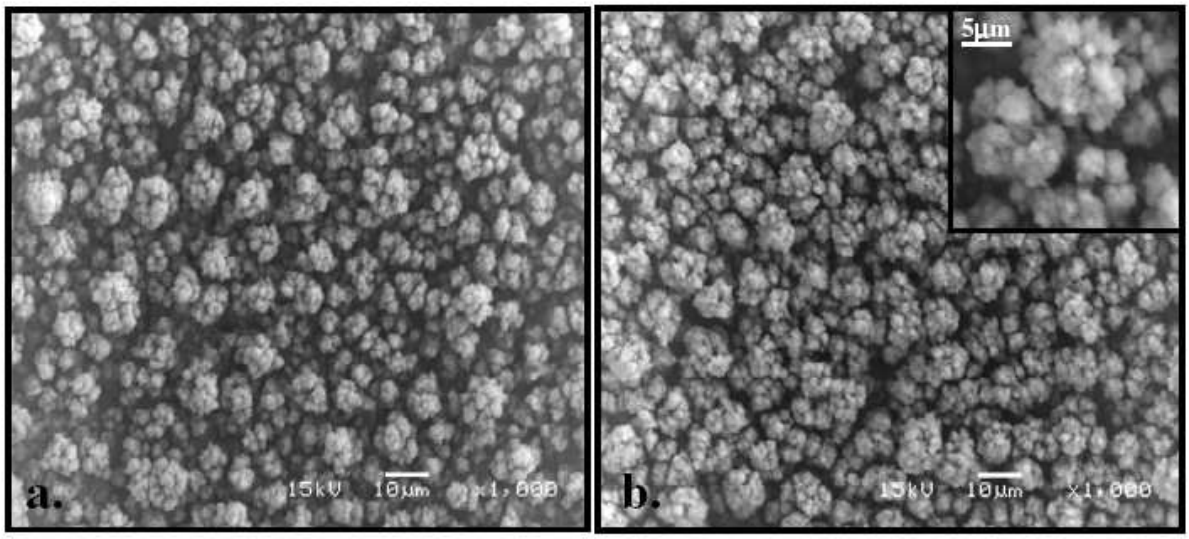


Figure VI-1: Images par MEB d'une couche de In_2O_3 déposée (a) à 400ºC (1.5ml/h pendant 1h) et (b) à 400ºC et recuite dans l'air à 500ºC pendant 2h.

VI.2.1.2. Diffraction de Rayons X

La phase de cristallisation des couches non recuite et l'effet du traitement thermique sur leur cristallinité ont été examinés avec la technique de diffraction de Rayons X. Nous présentons également l'influence du dopant (oxyde d'étain) sur la microstructure.

Les spectres de DRX d'une couches de In_2O_3 déposées à 400ºC et recuites à 500ºC sont présentés sur la Figure VI-2a. Nous avons trouvé que, juste après le dépot, les couches étaient amorphes, mais après le traitement thermique elles sont devenues cristallines. Les pics de diffraction observés sont très hauts indiquant un degré élevé de cristallinité. Les pics principaux sont observés à 4.135Å (211), 2.919Å (222), 2.527Å (400) et 1.787 Å (440). On observe d'autres pics correspondant aux plans (411), (332), (431), (521), (433), (611) et (541) mais leur intensité est inférieure à celle du pic 222. En outre, les pics (400), (411) et (433) sont superposés aux pics du substrat d'alumine (Figure VI-2c). Ces résultats correspondent à ceux de la structure cubique de l'oxyde d'indium (appelé également la structure de terre rare d'oxyde de type C) avec la constante de réseau a = 10.112Å et sont en bon accord avec les données rapportées (JCPDS 06-0416). On n'observe aucun pic d'impuretés.

Le degré de la texture de la couche de In_2O_3 a été calculé comme le rapport I(400)/I(222) des pics les plus intenses dans le spectre de DRX de In_2O_3 et s'est avéré égal à 0.29. Ce résultat suggère que les couches sont aléatoirement orientées sur le substrat et qu'elles n'ont aucune orientation préférentielle [186].

D'autres informations données par le spectre de DRX concernent l'influence du dopant sur la microstructure d'oxyde d'indium. Si nous faisons la comparaison entre les spectres de In_2O_3 et ceux de In_2O_3 dopé SnO_2, aucun décalage dans les positions de pics de In_2O_3 et aucune formation de phase de cristallisation de Sn (oxydes de Sn ou composés ternaires avec Sn) (Figure VI-2 b) n'est montré. Deux types de mécanisme de dopage de In_2O_3 avec SnO_2 sont possibles : A. substitutionnel et B. interstitiel.

Dans le premier cas A., des ions In^{3+} sont remplacés par des ions Sn^{4+} (Equation VI-1), tandis que dans le second cas B. les ions Sn^{4+} occupent les sites interstitiels du réseau de In_2O_3 (Equation VI-2).

A. Substitutionnel:

$$2SnO_2 \xrightarrow{In_2O_3} 2Sn_{In}^{\cdot} + 3O_o^x + \frac{1}{2}O_2 + 2e' \qquad \text{Eq. VI-1}$$

B. Interstitiel:

$$2SnO_2 \xrightarrow{In_2O_3} 2Sn_i^{\cdots\cdot} + 2V_{In}^{'''} + 3O_o^x + 2e' + \frac{1}{2}O_2 \qquad \text{Eq. VI-2}$$

Ou, dans la notation de Kröger-Vink: $Sn_{In}^{\cdot}$ - est un ion Sn dans une site In du réseau, avec une charge positive; O_o^x - est un ion O dans une site O du réseau, avec une charge neutre; $V_o^{\cdot\cdot}$ - est une lacune d'oxygène avec une double charge; $Sn_i^{\cdots\cdot}$ - est un ion Sn interstitiel avec une quadruple charge positive ; $V_{In}^{''''}$ - est une lacune d'ion In, avec une triple charge négative.

Entre les deux mécanismes de dopage présentés, habituellement le dopage substitutionnel est le plus probable parce qu'il est beaucoup difficile d'occuper une position interstitielle. En outre, les défauts sont formés, comme cela est suggéré par l'Equation VI-2, qui est énergétiquement défavorable.

La taille moyenne des cristallites a été calculée avec l'équation de Scherrer [190] en utilisant la largeur à mi-hauteur du pic FWHM de tous les pics exceptés les pics qui recouvrent ceux du substrat. La taille moyenne des cristallites de In_2O_3 et In_2O_3 dopé Sn est d'environ 25 nm avec des particules excédant des tailles de 20 à 31 nanomètres.

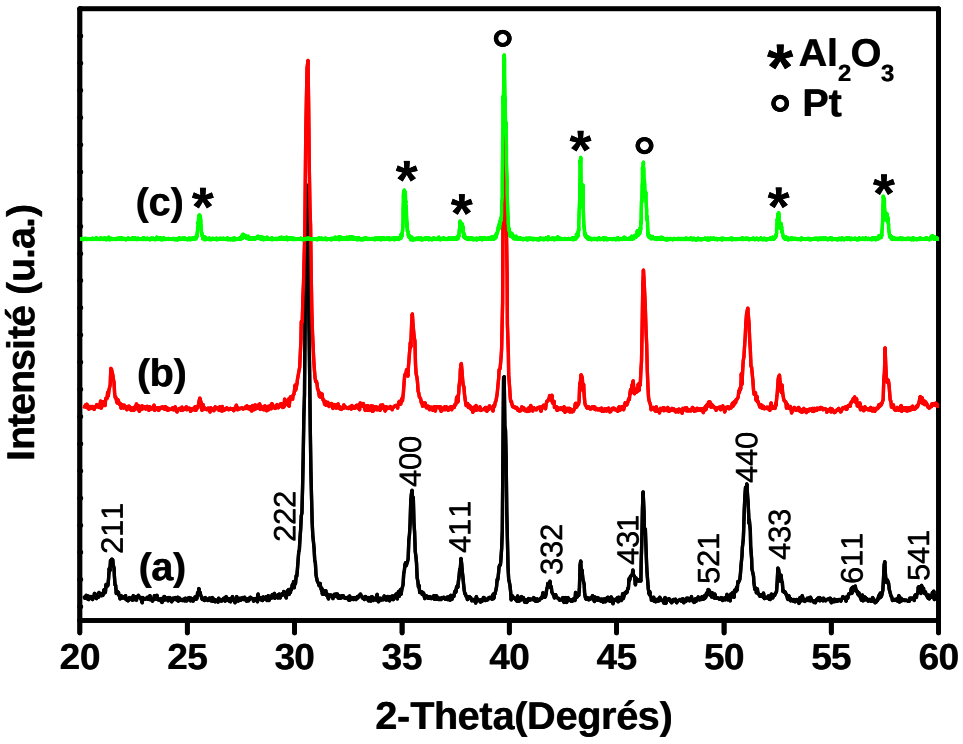


Figure VI-2: Spectres par DRX de (a) In_2O_3 (b) In_2O_3 dopé Sn et (c) Substrat (Pt-Al_2O_3).

En conclusion, les couches minces de In_2O_3 cristallisent dans la phase cubique, qui est la phase plus étudiée dans la littérature pour des applications de capteurs de gaz. Le dopage étain n'a qu'un effet mineur sur la microstructure, sans qu'aucune phase d'étain ou de modification de la taille des particules, soit observée.

VI.2.1.3. Microscopie électronique à Transmission et Analyse en Dispersion d'Energie de Rayons X

Les micrographes électroniques de transmission de In_2O_3 (Figure VI-3a) montrent une forme irrégulière des grains. La distribution de grandeurs de cristallite est presque uniforme avec une taille de grain d'environ 25 nm, qui est en accord avec les résultats obtenus par l'évaluation par DRX (20-31 nm). Des particules montrant une taille d'environ 50 nm sont parfois observées.

La taille des grains dépend principalement du débit de solution du précurseur et de ses propriétés, particulièrement, la conductivité (Equation III-1).

L'image de MET (Figure VI-3b) indique les franges de réseau pour un grain de In_2O_3, montrant la phase nanocristalline de la couche. L'une des franges principales des réseaux observées sur la FigureVI-3b appartient aux plans (222) du réseau nanocristallin cubique de In_2O_3.

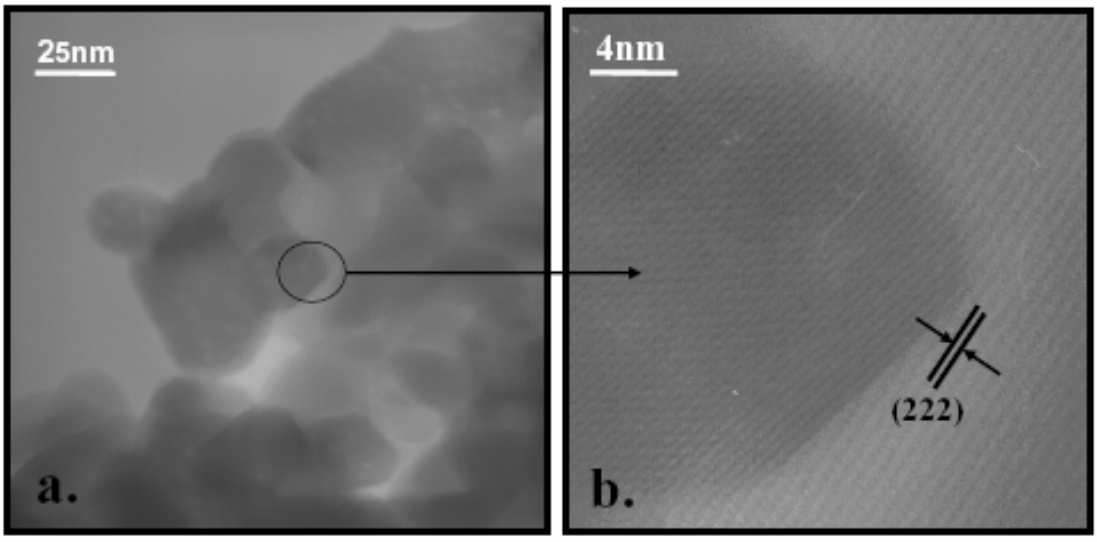


Figure VI-3: Images de MET d'une couche mince de In_2O_3 avec grandissement (a) bas et (b) haute.

Nous pouvons conclure que les couches minces de In_2O_3 sont cristallisées dans la phase cubique et comportent des cristallites dans la gamme des nanomètres. Ces résultats sont en bon accord avec les données de DRX.

Pour confirmer la composition des couches, l'analyse par Dispersion d'Energie de Rayons X a été employée (Figure VI-4). Les pics associés aux éléments In et O sont bien présents. Les autres pics associés aux éléments C et Au correspondent au support utilisé. Aucun pic de Cl, qui pourrait être dû à la solution de précurseur, n'est détecté dans le spectre d'EDX, suggérant la pureté des couches.

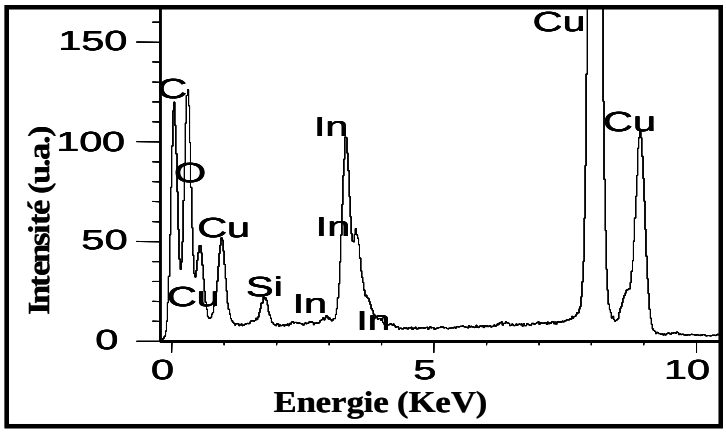


Figure VI-4: Spectres d'EDX des couches de In_2O_3 déposées à 400ºC (1.5 ml/h pour 1h) et recuites dans l'air à 500ºC pendant 2h.

VI.2.1.4. Spectroscopie Raman

Le spectre Raman d'une couche mince de In_2O_3 déposée à 400ºC et recuite à 500ºC est montré sur la Figure VI-5a. La structure cubique de In_2O_3 appartient à la structure d'oxydes de terres rares de type C et pour ce type de structure l'analyse de groupe prévoit $4A_g$ (Raman) + $4E_g$ (Raman) + $14T_g$ (Raman) + $5A_u$ (inactif) + $5E_u$ (inactif) + $16T_u$ (I. R.) [191]. Des pics Raman caractéristiques d'In_2O_3 sont obtenus respectivement à 135, 307, 365, 496 et 627 cm^{-1} (Figure VI-5). Tous les modes actuels correspondent à la position de bande rapportée dans la littérature pour l'oxyde d'indium cubique [192,193].

L'influence de l'étain sur la microstructure de In_2O_3 a été également étudiée. En comparant le spectre Raman de In_2O_3 (Figure VI-5a) avec celui de In_2O_3 dopé Sn (Figure VI-

5b), nous pouvons observer qu'après le dopage l'intensité du pic est plus petite et leur largeur plus grande. Ces observations suggèrent une diminution de la cristallinité et de la taille de grain. On voit également que les pics ne sont pas décalés et qu'il n'y a pas de phase supplémentaire d'oxyde d'étain, confirmant qu'aucune phase séparée n'est formée. Le petit pic, qui apparaît à 419cm^{-1} dans le spectre de In_2O_3 dopé Sn, est dû au substrat d'alumine comme indiqué sur la figure.

Les études Raman confirment les résultats de DRX, c'est-à-dire, la cristallisation de In_2O_3 en structure cubique sans d'autres phases dues au dopage. En outre, la technique Raman fournit une information supplémentaire comparée à la DRX, soit, une petite diminution de la taille de grain pour les couches de In_2O_3 dopé Sn.

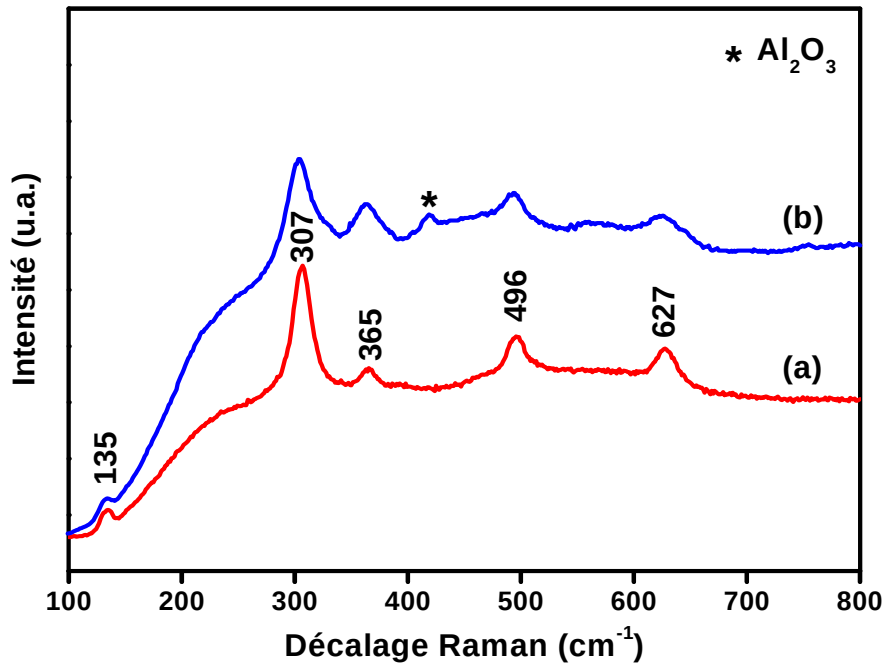


Figure VI-5: Spectres Raman d'une couche de (a) In_2O_3 et (b) In_2O_3 dopé Sn déposés à 400ºC (1.5 ml/h pour 1h) et recuits dans l'air à 500 ºC pendant 2h.

VI.2.2. Propriétés de détection de gaz

VI.2.2.1. Influence de la température de fonctionnement sur la réponse à H_2S

Pour déterminer la température correspondant au maximum de sensibilité à H_2S, les couches minces ont été exposées à 10ppm de H_2S de 100 à 300°C, par paliers de 50°C. Lors d'une journée de mesure, la température était gardée constante, et nous avons renouvelé plusieurs fois dans la journée le cycle [30mn 10ppm de H_2S- 30mn de air synthétique]. Au début de chaque journée de mesures, les échantillons ont été soumis à une régénération sous air synthétique de 60mn. Le même procédé journalier a été utilisé jusqu'à ce que toutes gammes de température aient été étudiées.

La sensibilité (R_{air}/R_{H_2S}) de H_2S en fonction de la température est montrée sur la Figure VI-6. Puisque des différences de sensibilité entre les cycles successifs de gaz sont observées, nous présentons seulement trois cycles significatifs.

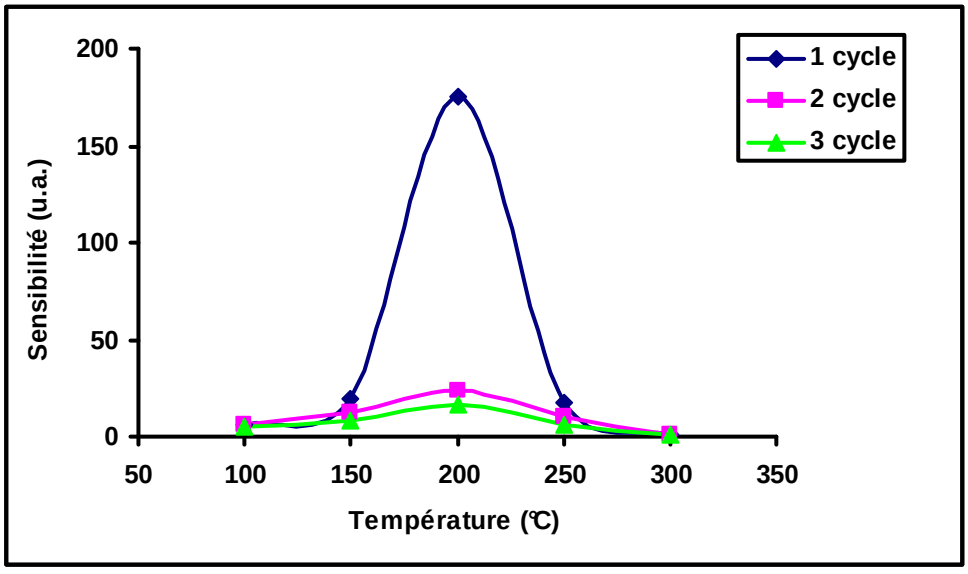


Figure VI-6: Sensibilité de In_2O_3 à 10ppm de H_2S en fonction de la température de fonctionnement.

Pour le premier cycle d'exposition de gaz, la réponse pour 10ppm de H_2S présente un maximum à 200°C. Quand la température change de 100°C à 200°C, la sensibilité du capteur augmente de 6.4 à 175, qui est le maximum. Si l'on augmente la température au-delà de 200°C, la sensibilité diminue, pour atteindre une valeur de 1.15 à 300°C. Dans la littérature [180] le maximum de sensibilité pour H_2S en utilisant des couches minces de In_2O_3 est donné entre 200 et 250°C, ce qui est en bon accord avec les résultats actuels. Le mécanisme de détection de H_2S est semblable à celui présenté pour ZnO au Chapitre V (Equations V-10 à 12).

Les deux autres cycles présentés sur la Figure VI-6 montrent le même comportement que le premier cycle, mais leur sensibilité est bien inférieure à celle trouvée précédemment. Par exemple, une comparaison des sensibilités à 200°C, indique que le premier cycle a une sensibilité maximim de 175, alors que le troisième a seulement une valeur de 17. Ce comportement peut être dû à la régénération incomplète de la résistance de la couche mince (R_{air}), influençant de cette façon la sensibilité (R_{air}/R_{H_2S}) du prochain cycle. Lorsque la régénération est complète (durant la nuit), la réponse de H_2S est reproductible, et les cycles montrent presque les mêmes sensibilité et comportement.

La Figure VI-7 montre la sensibilité de In_2O_3 dopé Sn à 10ppm de H_2S. Pour le premier cycle de l'exposition de gaz, la réponse présente un maximum pour 200°C. Quand la température change de 100°C à 200°C, la sensibilité du capteur augmente de 1.7 à 8.3, qui est le maximum. En augmentant la température au-delà de 200°C la sensibilité diminue, atteignant une valeur de 1.06 à 300°C. Si on compare la sensibilité à 200°C pour le premier cycle de l'exposition de gaz et les deux autres cycles, on voit clairement que la sensibilité est nettement inférieure, soit, 8.3 pour le premier cycle et 2.6 pour le dernier.

De plus, on observe que le maximum de sensibilité pour les deuxième et troisième cycles est décalé à 250°C, comparé au premier cycle où le maximum se trouve à 200°C. Ce décalage est attribué à une régénération incomplète de la résistance des couches minces. En étudiant ce phénomène après chaque cycle, nous avons remarqué que la sensibilité devient de plus en plus faible et que la sensibilité maximale est décalée à 250°C où la régénération est meilleure (en raison de la température plus élevée). La sensibilité correspondant à 250°C, pour les trois cycles, a des valeurs plus resserrées qu'à 200°C.

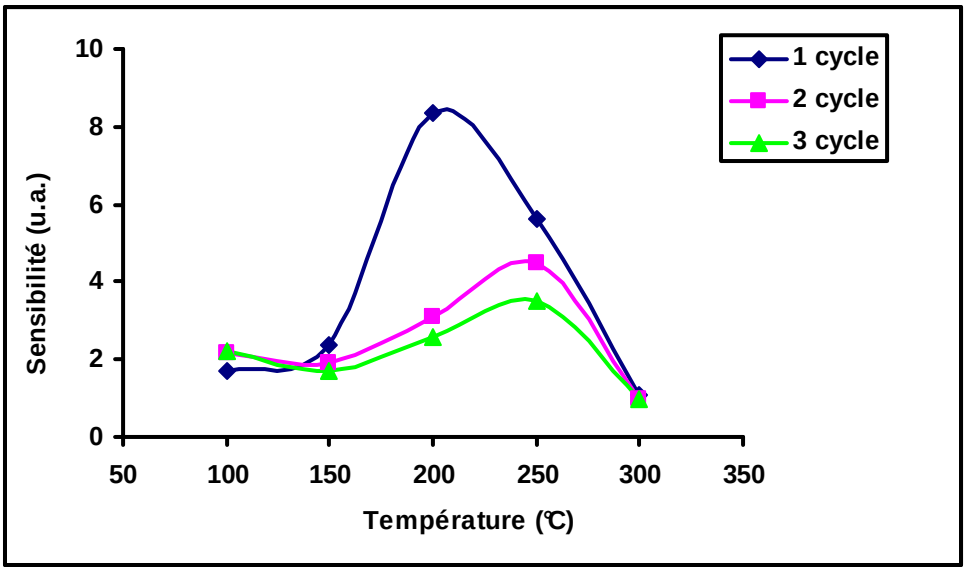


Figure VI-7: Sensibilité de In_2O_3 dopé Sn à 10ppm de H_2S en fonction de la température de fonctionnement.

Le même comportement a été également observé pour la couche mince de In_2O_3 pour (Figure VI-6). Mais la sensibilité de In_2O_3 est beaucoup plus importante que celle de In_2O_3 dopé Sn. Nous pouvons conclure que le dopant n'a pas amélioré la sensibilité à H_2S, et qu'au contraire il l'a diminuée (Figure VI-7).

Puisque les couches de In_2O_3 présentent la sensibilité la plus élevée pour H_2S à 200°C, cette température a été choisie pour étudier l'influence de la concentration de H_2S sur la sensibilité et l'évaluation de la réponse du capteur à SO_2 et NO_2.

VI.2.2.2. Influence de la concentration gazeuse sur la réponse à H_2S

La sensibilité des couches de In_2O_3 non-dopé et celle de In_2O_3 dopé Sn en fonction de la concentration de H_2S (1-10 ppm) à 200°C a été étudiée (Figures VI-8 et VI-9). Pour toutes les couches minces, la sensibilité augmente quand la concentration du gaz augmente de 1 à 7ppm de H_2S. Cependant lorsqu'on augmente la concentration au-delà de 7ppm les couches montrent un comportement opposé. Pour expliquer ce résultat, on suppose premièrement, que la couche commence à saturer à 7ppm de H_2S. D'autres auteurs [180] rapportent qu'une saturation de couches de In_2O_3 commence pour une concentration de 20ppm de H_2S. Dans

une deuxième étape, une désorption possible des molécules de gaz peut expliquer en partie nos résultats.

Pour In_2O_3 non dopé et In_2O_3 dopé Sn, on observe les mêmes différences de sensibilité entre le premier et les deux derniers cycles d'exposition de gaz.

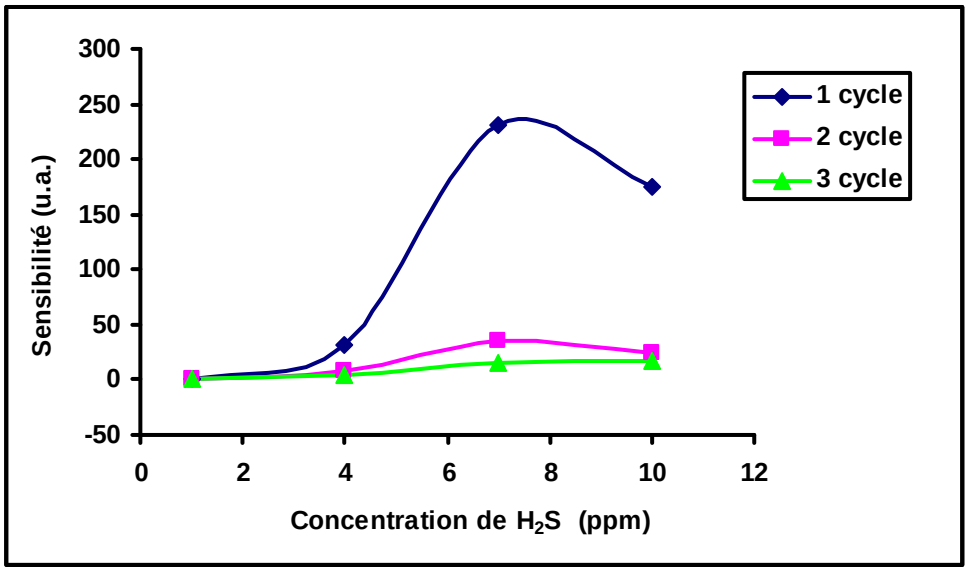


Figure VI-8: Sensibilité de In_2O_3 en fonction de la concentration de H_2S pour une température de fonctionnement de 200°C.

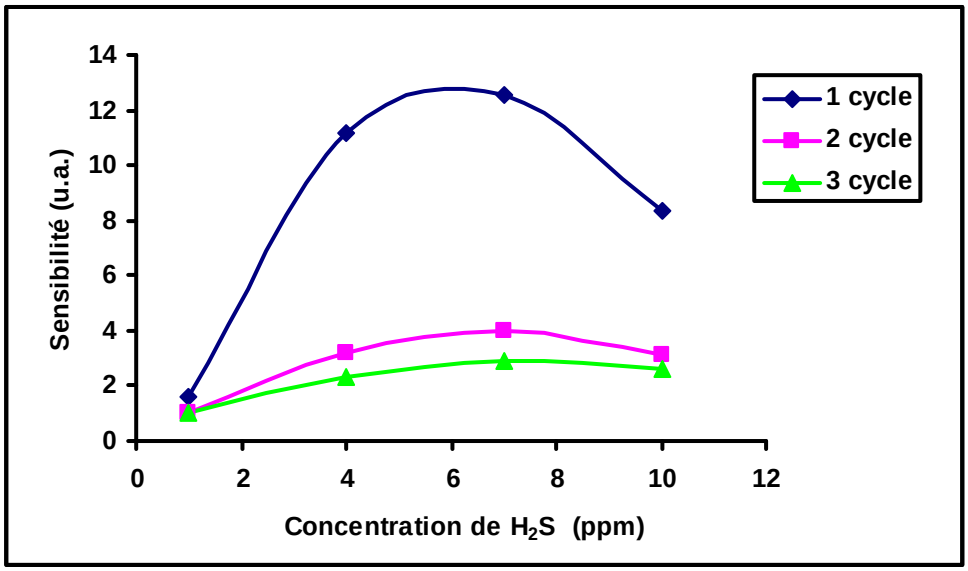


Figure VI-9: Sensibilité de In_2O_3 dopé Sn en fonction de la concentration de H_2S pour une température de fonctionnement de 200°C.

VI.2.2.3. Sensibilité croisée

A. Réponse des capteurs à SO_2

La réponse de In_2O_3 et In_2O_3 dopé Sn à 20ppm de SO_2 à 200°C est montrée sur la Figure VI-10 sur laquelle on peut observer une amélioration de la sensibilité pour les couches dopées.

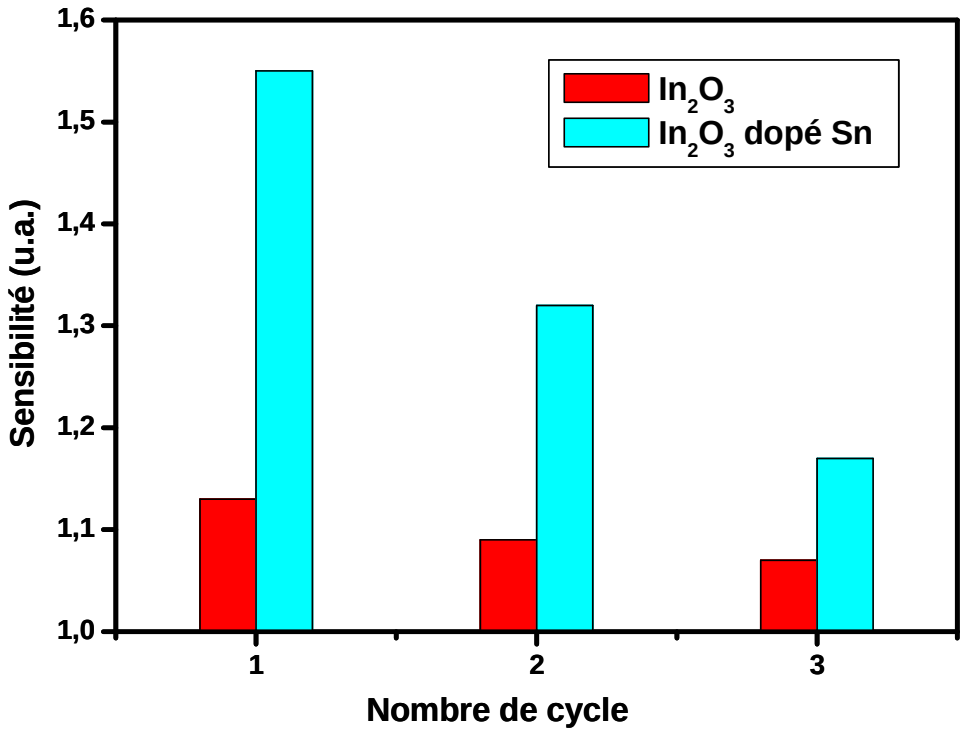


Figure VI-10: Sensibilité de In_2O_3 et In_2O_3 dopé Sn à 20ppm SO_2 pour une température de fonctionnement de 200°C.

B. Réponse de capteurs à NO_2

La sensibilité de In_2O_3 et In_2O_3 dopé Sn à 1ppm de NO_2 à 200°C est présentée sur la Figure VI-11. La sensibilité est améliorée pour les couches dopées, ce qui a été également rapporté dans la littérature [30,114,181]. Le mécanisme de détection pour NO_2 est semblable à celui présenté pour ZnO en Chapitre V (Equations V-5 à 7).

On observe les mêmes différences de réponse à SO_2 et NO_2 entre le premier et les deux cycles suivants d'exposition de gaz comme pour H_2S.

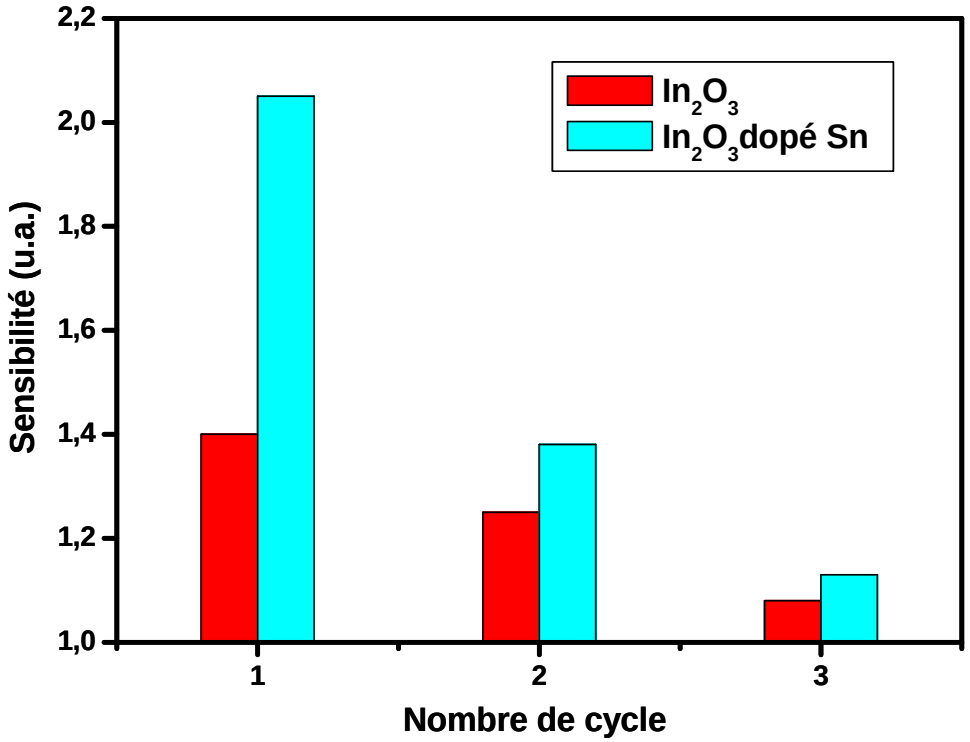


Figure VI-11: Sensibilité de In_2O_3 et In_2O_3 dopé Sn à 1ppm NO_2 pour une température de fonctionnement de 200°C.

C. Sensibilité croisée du capteur de H_2S à NO_2 et SO_2

La Figure VI-12 présente la réponse du premier cycle de In_2O_3 et In_2O_3 dopé Sn à 10ppm de H_2S, 20ppm de SO_2 et 1ppm de NO_2. Il est évident que les couches de In_2O_3 non dopé et dopé Sn présentent une sensibilité à H_2S beaucoup plus grande que la sensibilité pour les deux autres gaz, indiquant une sensibilité croisée négligeable. Cependant, on observe également que les couches de In_2O_3 non dopé sont plus sensibles à H_2S, tandis que les couches de In_2O_3 dopé Sn sont plus sensibles à SO_2 et NO_2. En raison des sensibilités très basses des couches dopées à SO_2 et NO_2, ce comportement n'influencera pas la sensibilité croisée.

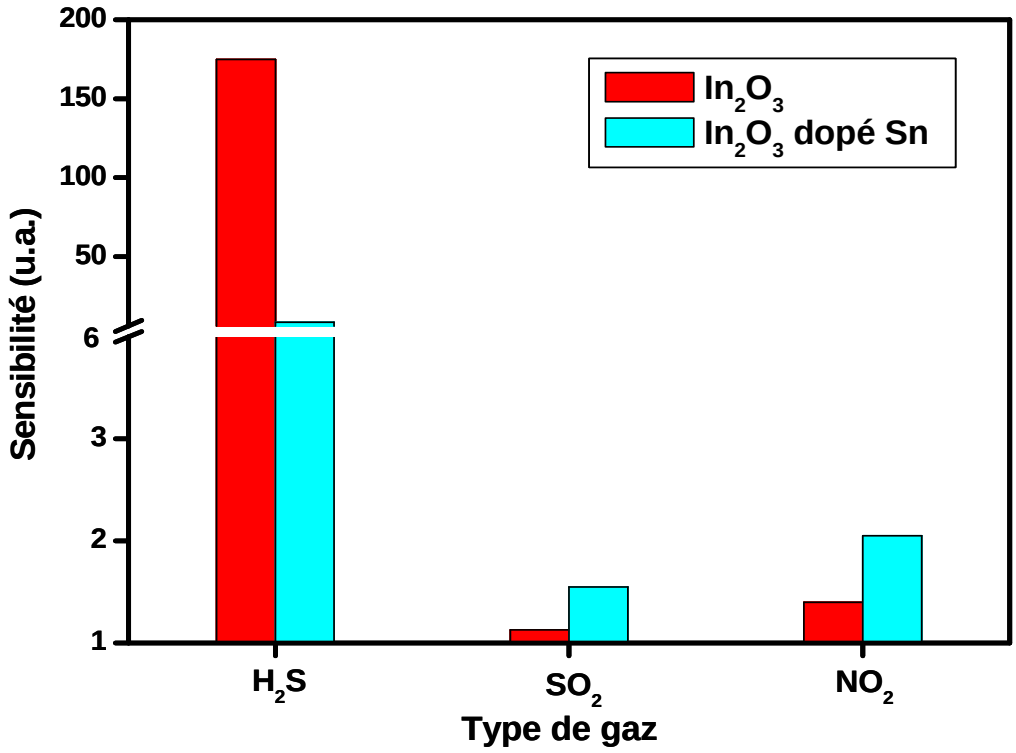


Figure VI-12: Sensibilité de In_2O_3 et In_2O_3 dopé Sn à 10ppm de H_2S, 20ppm de SO_2 et 1ppm de NO_2 à la température de fonctionnement de 200 °C.

VI.3. CONCLUSION

Des couches minces poreuses de In_2O_3 et In_2O_3 dopé Sn pour capteurs de gaz ont été déposées à 400°C en utilisant la technique simple et efficace de Spray électrostatique assisté par pyrolyse. Les analyses de diffraction de Rayons X et Spectroscopie Raman montrent que les couches de In_2O_3 sont cristallisées dans la phase cubique et qu'aucune modification de la microstructure n'est observée après le procédé de dopage (phases de Sn ou impuretés).

En comparant avec d'autres capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs, nos couches (particulièrement celles de In_2O_3 non dopé) peuvent détecter de basses concentrations de H_2S (10 ppm) à une basse température de fonctionnement (200°C). Malheureusement, la réponse à H_2S n'est pas entièrement reproductible en utilisant les conditions expérimentales présentées, puisqu'après chaque cycle successif d'exposition de gaz la sensibilité diminue considérablement. Cependant, si la régénération est complète, la reproductibilité est améliorée, mais demande un temps important.

La réponse de H_2S étudiée en fonction de la concentration indique que les couches commencent à saturer à 7ppm, ainsi pour des concentrations de gaz plus élevées que 7ppm, une désorption des molécules de gaz peut être prise en considération.

Le dopage de In_2O_3 avec Sn produit une importante baisse de sensibilité à H_2S, alors qu'une petite augmentation dans la sensibilité à SO_2 et à NO_2 est observée.

La réponse des couches minces à H_2S est la plus élevée à 200°C, avec une sensibilité croisée négligeable pour les deux autres gaz étudiés. Cependant le problème de la reproductibilité doit être résolu, en changeant la méthode de travail ou peut-être en modifiant la morphologie, la microstructure ou en ajustant le type ou la quantité de dopant.

CHAPITRE VII:

CAPTEURS DE GAZ A BASE D'OXYDE DE TUNGSTENE

VII. CAPTEURS DE GAZ A BASE D'OXYDE DE TUNGSTENE

VII.1. INTRODUCTION

Le capteur à base d'oxyde de tungstène a été cité la première fois par Shaver, qui a observé que la résistance de WO_3 change en présence d'hydrogène [194]. Au fil du temps, WO_3 s'est avéré être un matériau attrayant pour des applications de capteurs de gaz, principalement employé pour la détection de NO_2 [195-197], mais également pour la détection d'autres gaz, tels que H_2S [198] , SO_2 [199] , O_2 [200] etc. Diverses méthodes ont été utilisées pour améliorer la sensibilité de WO_3 aux gaz, visant particulièrement la modification de la morphologie et de la microstructure (taille de grain, épaisseur de la couche mince, phase), ceci en employant différentes techniques de dépôt, ou différents matériaux pour le dopage.

Plusieurs techniques ont été employées pour déposer des couches minces de WO_3 telles que le dépôt par vapeur chimique [201], la méthode sol-gel [195,202], la pulvérisation [203,204], et la méthode de déposition par spray assisté par pyrolyse [205,206]. Dans ce chapitre, la technique de spray électrostatique assisté par pyrolyse est rapportée pour la première fois pour le dépôt de couches minces de WO_3 [207]. Cette méthode a été choisie pour la préparation de WO_3 car elle permet une commande facile de la morphologie et de la composition de la couche mince.

Puisque les précurseurs de WO_3 sont particulièrement instables, nous en avons examiné plusieurs afin d'obtenir des couches minces de bonne qualité. Après le choix du précurseur approprié, les couches minces ont été déposées en changeant la température. Leur morphologie et leur microstructure ont été évaluées en utilisant différentes techniques: MEB, MET, DRX, et Spectroscopie Raman. La réponse des capteurs de WO_3 aux différents gaz polluants étudiés (H_2S, SO_2 et NO_2) a été présentée en fonction de la température, ainsi qu'en fonction de la concentration des gaz.

VII.2. RESULTATS ET DISCUSSION

VII.2.1. Choix du précurseur

En raison de l'instabilité des précurseurs de WO_3, nous en avons testé plusieurs afin d'obtenir des couches de bonne qualité, en modifiant plusieurs paramètres expérimentaux (débit de la solution du précurseur, distance entre le substrat et l'aiguille et temps de dépôt) [208].

Tout d'abord, le précurseur d' ***éthoxyde de tungstène*** a été employé. Il présente l'avantage d'être disponible dans le commerce et, d'ailleurs, les couches minces de WO_3 obtenues sont pures comme le montre l'analyse par DRX (Figure VII-1 a). Ce précurseur a l'inconvénient d'être cher et sensible à l'humidité.

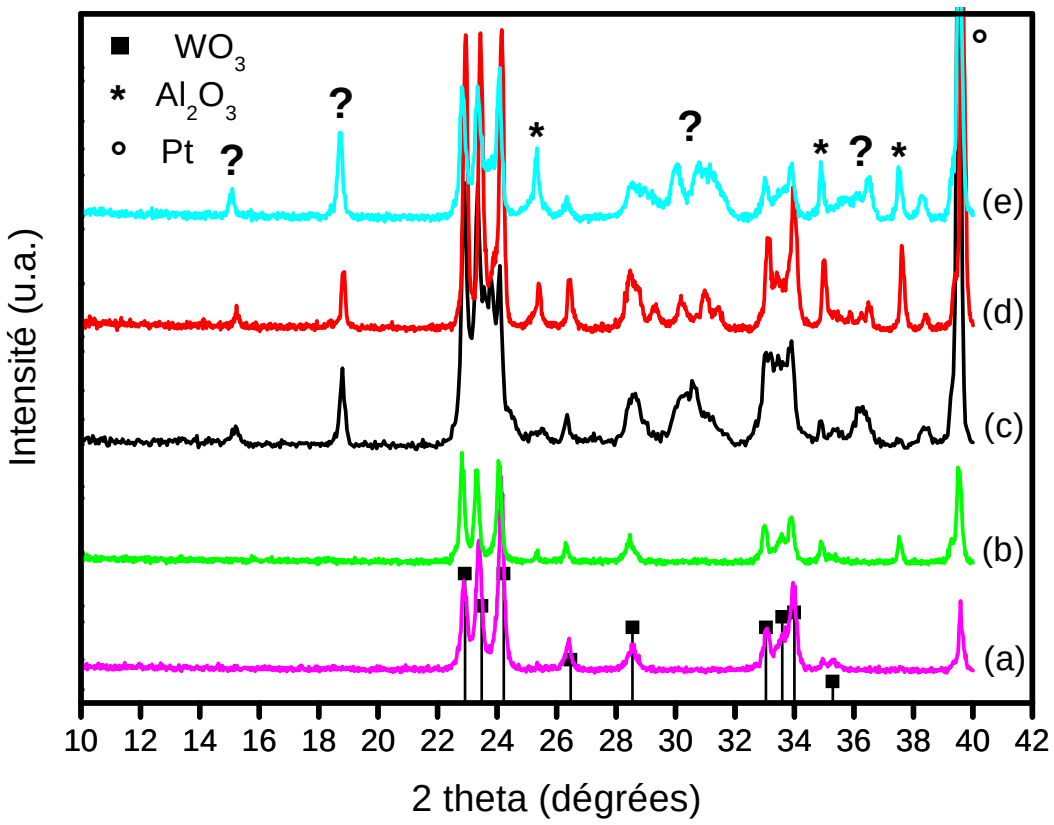


Figure VII-1: Spectres par DRX de WO_3 obtenu en utilisant différentes solutions de précurseurs: (a) $W(EtOH)_6$ (b) PTA (c) WCl_6 (d) $WOCl_4$ (e) $(NH_4)_2WO_4$.

Nous avons ensuite travaillé avec l'***acide peroxotungstique (PTA).*** Puisque ce matériau n'est pas disponible dans le commerce nous avons dû le préparer selon l'organigramme présenté Chapitre III (Figure III-7). Par évaporation de la solution d'acide peroxotungstique, nous avons obtenu différentes poudres selon la température d'évaporation. Quand la solution a été lentement séchée à la température ambiante ***(*20-25°C),** des poudres blanches cristallines sont obtenues ($WO_3 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$) (Figure VII-2), comme décrit dans la littérature [209]. Cette poudre ne s'est pas dissoute dans l'éthanol, ainsi nous n'avons pu la pulvériser pour obtenir des couches minces de WO_3.

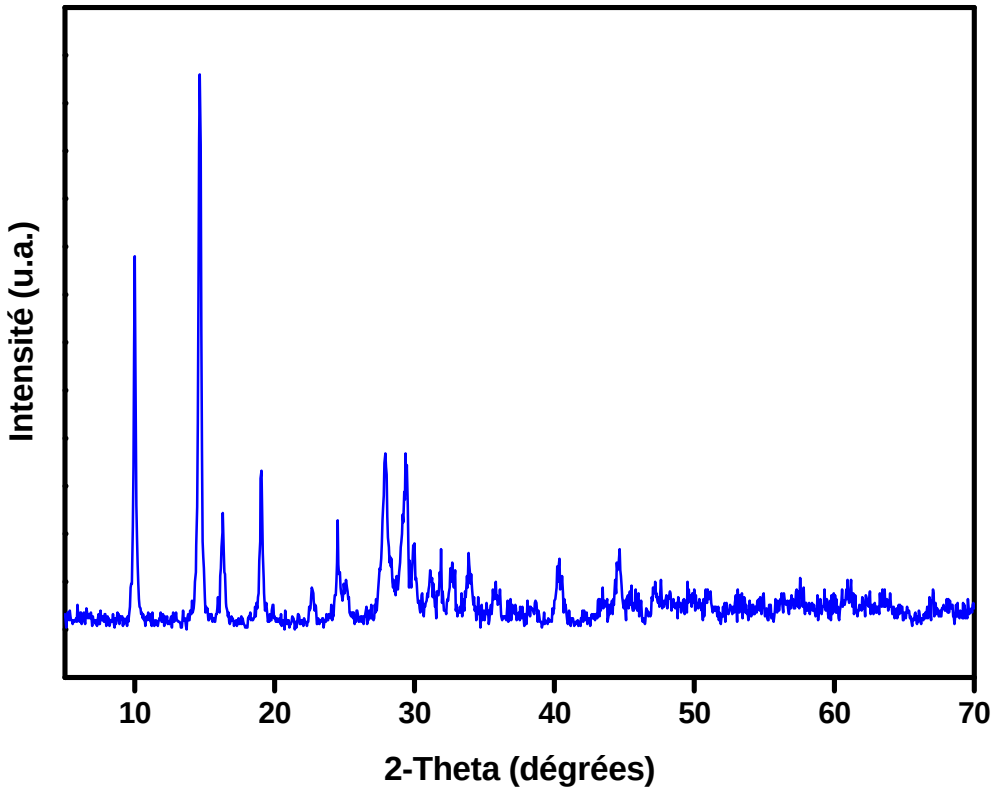


Figure VII-2: Spectres par DRX de poudre de $WO_3 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ obtenue en séchant la solution de PTA à la température ambiante.

La solution de PTA a été également évaporée à **60°C** et l'oxyde orthorhombique de tungstène hydraté ($WO_3 \cdot 1/3H_2O$) a été obtenu comme observé dans les spectres de DRX (Figure VII-3) [210]. Ce composé est une poudre cristalline jaune insoluble dans l'éthanol, et donc, non approprié pour obtenir des couches minces de WO_3 avec la technique d'ESD.

Si on utilise une évaporation rapide de la solution (**90°C**), nous obtenons une poudre amorphe jaune-orange, soluble dans l'alcool. En pulvérisant cette solution, des couches pures de WO_3 sont obtenues (Figure VII-1b).

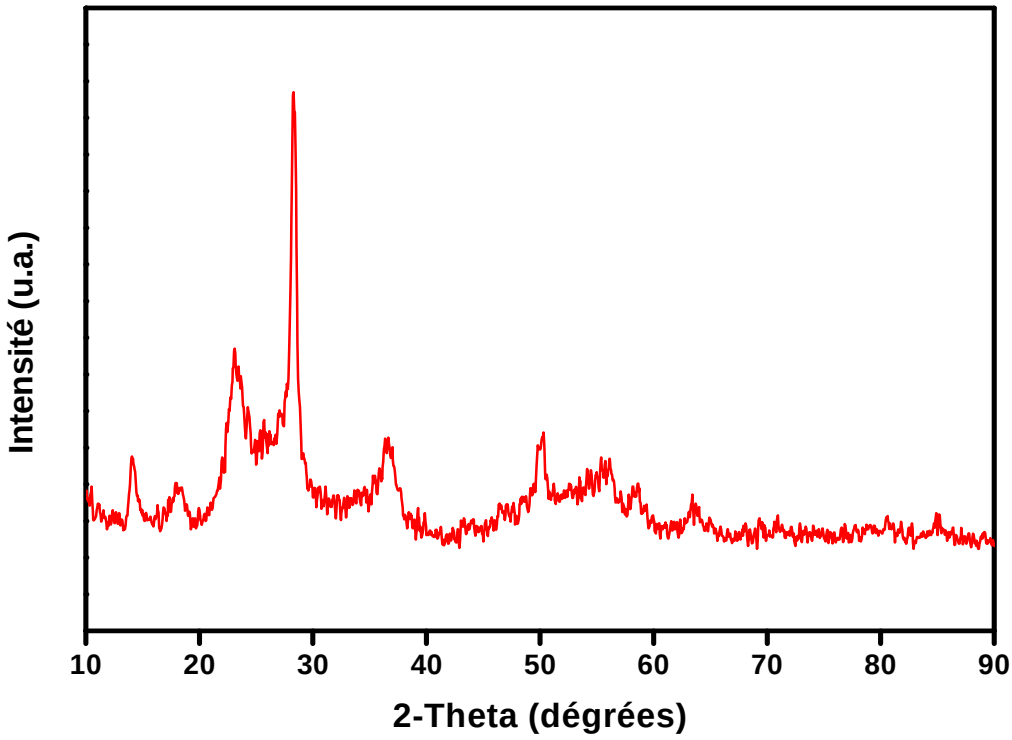


Figure VII-3: Spectres par DRX de poudre de $WO_3 \cdot 1/3H_2O$ obtenue en séchant la solution de PTA à 60°C.

Le précurseur d'acide peroxotungstique qui permet le dépôt de couches minces pures de WO_3 n'est pas disponible dans le commerce. Ce pourrait être un précurseur bon marché, mais il doit être fabriqué et le procédé de préparation n'est pas facilement contrôlable, et donc demande beaucoup d'étude pour arriver au résultat. Nous avons observé que cette poudre, initialement soluble dans l'éthanol, est devenue insoluble, ce qui est probablement dû à l'adsorption de l'eau de l'atmosphère, qui modifie sa composition chimique.

Les ***chlorures de tungstène***, ***oxochlorure de tungstène*** et ***tungstate d'ammonium*** ont été également examinés. Ils sont sensibles à l'humidité, particulièrement le premier qui est plus réactif et très rapidement réduit par les dissolvants organiques, donnant des solutions bleues de W^{5+}. Par conséquent d'autres processus chimiques doivent être appliqués pour stabiliser la solution (suivant les indications du Chapitre III.2.4).

En outre, en pulvérisant ces trois solutions, nous avons observé le phénomène suivant: en contact avec l'aiguille métallique ou d'autres pièces métalliques de la seringue, la couleur de la solution change de incolore à bleue (W^{6+} est réduit à W^{5+}). Les mesures par DRX montrent que les couches minces de WO_3 contiennent des impuretés (Figure VII-1 c, d, e). Ainsi, nous avons décidé de ne pas utiliser ces solutions de précurseur pour le dépôt de WO_3, considérant que les couches obtenues ne sont pas pures.

En tenant compte des avantages et des inconvénients des précurseurs utilisés, nous pensons que l'ethoxyde de tungstène est le plus approprié pour la préparation des couches minces de WO_3, étant donné sa pureté et sa disponibilité commerciale.

VII.2.2. Caractérisation Morphologique et Structurale

VII.2.2.1. Microscopie électronique à Balayage et Analyse en Dispersion d'Energie de Rayons X

Puisque la température est, la plupart du temps, le paramètre influençant la morphologie des couches minces, nous l'avons fait varier entre 200 et 400°C afin d'obtenir des couches minces poreuses de WO_3.

La Figure VII-4 montre les différences dans la morphologie des couches minces de WO_3 déposées à différentes températures de substrat s'étendant dans la gamme de 200 à 400ºC. Quatre types de morphologie de couches minces sont obtenus par la méthode ESD selon la température de dépôt et ils sont décrits par Chen et autres [83] comme : dense, dense avec des particules incorporées, poreuse en surface avec un fond dense, et couches poreuses de type fractal.

La couche mince déposée à 200ºC (Figure VII-4a) est dense. Cette morphologie peut être obtenue si le solvant n'est pas complément évaporé quand les gouttelettes arrivent sur le substrat. Le film montre des fissures, qui peuvent être dues au processus de séchage à l'air.

Quand la couche mince est déposée à 300ºC (Figure VII-4b) la morphologie change en dense avec des particules incorporées, principalement de grandes particules (5-10µm), qui sont uniformément distribuées. Les particules semblent être incrustées dans une matrice dense

et aucune fissure n'est observée dans ce cas. Nous supposons que les gouttlettes arrivant sur le substrat sont encore humides et ceci est dû à l'évaporation inachevée du dissolvant.

A une température de dépôt de 350ºC (Figure VII-4c) la morphologie indique une couche poreuse avec une couche inférieure dense. Cette couche comporte des particules avec des diamètres de 1-5µm et des aggrégats (10µm) qui sont des agglomérations de très petites particules.

Si le dépôt a lieu à 400ºC (Figure VII-4d) des couches minces très poreuses sont formées, dues à l'évaporation complète du dissolvant avant l'arrivée à la surface du substrat. La couche comporte des agglomération de particules très fines, qui sont attribuées au « recouvrement préférentiel » des gouttelettes d'aérosol [189]. Ce type de morphologie est préféré pour des applications de détection de gaz, mais, malheureusement, cette couche présente une adhérence pauvre au substrat.

Nous pouvons conclure qu'en augmentant la température de dépôt, la porosité augmente, alors que la dimension des grains diminue. Etant donné l'influence de la température de dépôt sur la morphologie des couches minces, il est clair que, quand la température varie entre 200ºC et 400ºC, la morphologie des couches minces change de dense à très poreuse de type fractal. Un compromis entre la porosité et l'adhérence a été adopté, et les couches minces déposée à 350°C (Figure VII-4c) ont été choisies pour l'étude de la sensibilité aux gaz. Pour assurer la reproductibilité, 5 couches minces ont été préparées en utilisant les paramètres de dépôt choisis.

La Figure VII-5 montre le spectre de Dispersion d'Energie de Rayons X d'une couche mince de WO_3 déposée à 350ºC et recuite à 500ºC pendant 2h dans l'air. On observe seulement des pics associés aux éléments de tungstène (W) et d'oxygène (O), confirmant la composition sans aucune impureté de la couche mince.

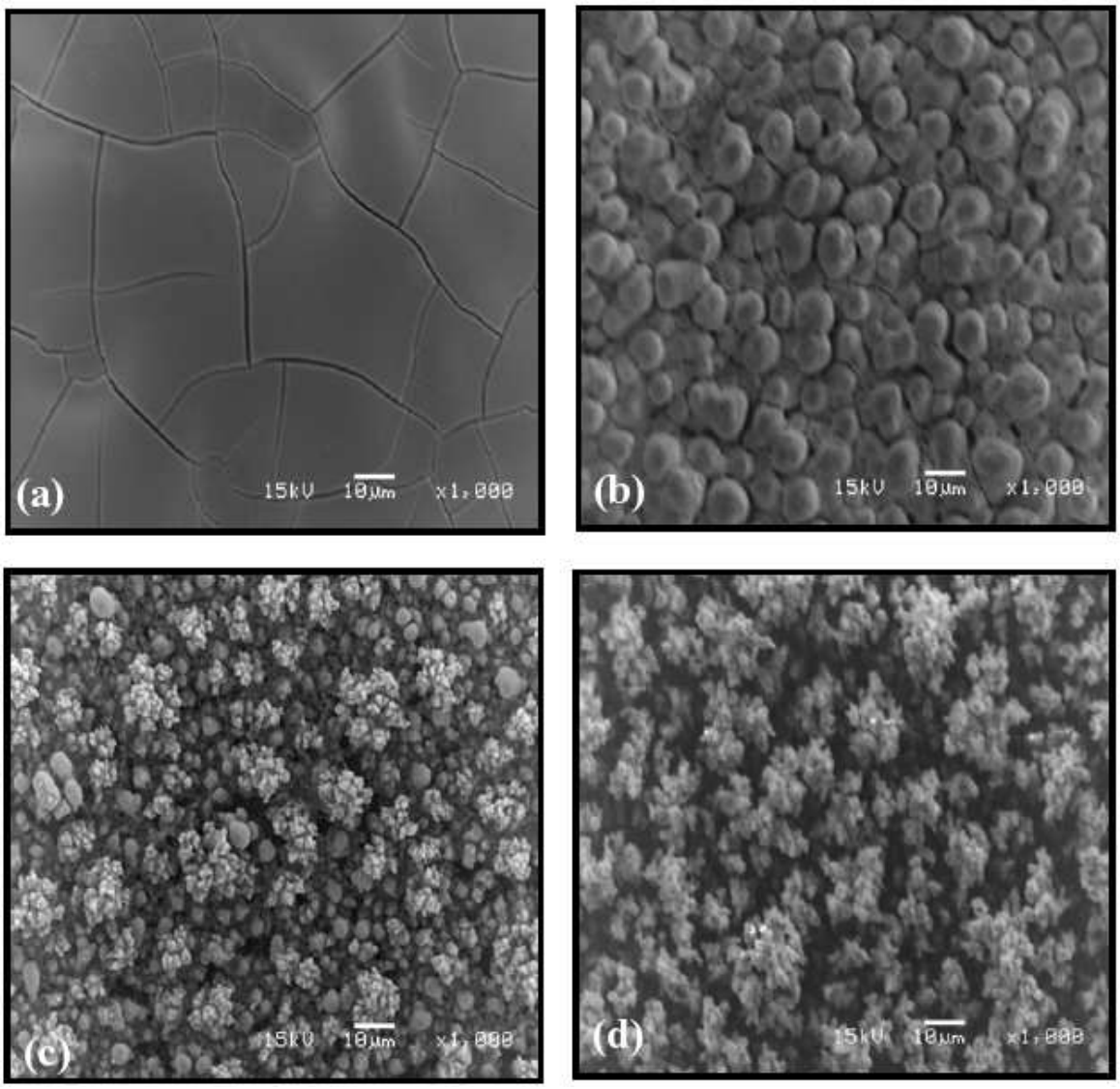


Figure VII-4: Images par MEB des couches minces de WO_3 déposées à 1ml/h pour 1h en utilisant différentes températures de dépôt: (a) 200 °C, (b) 300 °C, (c) 350 °C, (d) 400 °C.

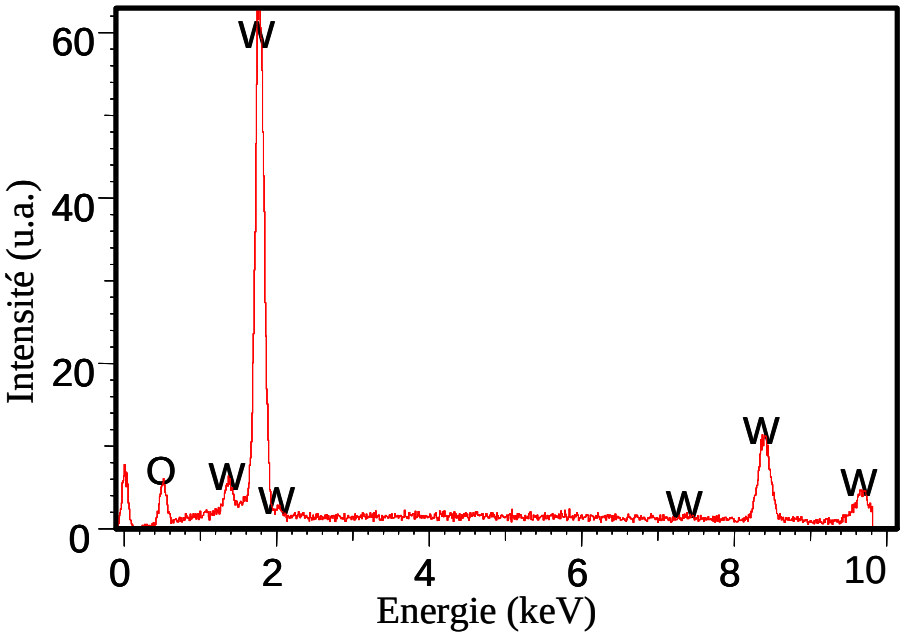


Figure VII-5: Spectres par EDX d'une couche mince de WO_3 déposée à 350 °C (1ml/h pendant 1h) et recuite dans l'air à 500 °C pendant 2h.

VII.2.2.2. Diffraction de Rayons X

La composition de phase des couches minces non-recuites et l'effet du traitement thermique sur la cristallinité des couches minces ont été examinés par DRX. Les couches minces non-recuites montrent une couleur noire et, après le traitement thermique, (lorsque les restes organiques de la solution de précurseur sont enlevés), la couleur change en vert jaunâtre, ce qui est spécifique à WO_3.

Les spectres de Diffraction de Rayons X d'une couche mince de WO_3 déposée à 350°C (FigureVII-6a) et recuite à 500°C (FigureVII-6b) sont comparés avec le spectre du substrat (Figure VII-6c). Nous pouvons observer qu'après le recuit les couches minces deviennent plus cristallines avec trois pics prédominants: (200), (020) et (002). Les constantes du réseau ont été calculées à partir des positions des pics de diffraction: a = 7.678Å, b = 7.548Å, et c = 7.342Å, ce qui est en bon accord avec le JCPDS 72-0677 pour WO_3 monoclinique.

Trois pics distincts de DRX pour la forme monoclinique ont été rapportés dans la littérature à 2θ = 23.14°, 23.70°, et 24.40° correspondant à d = 0.385, 0.375, 0.364 nm [211]. Ces pics correspondent à des pics de diffraction (200), (020), et (002). Les autres pics présents dans ce spectre peuvent être assignés à la structure monoclinique de WO_3. Nous n'avons pas observé de pics qui correspond à des impuretés, ce qui suggère une bonne qualité des couches minces. La phase monoclinique, qui est la phase stable à la température ambiante, présente une structure pseudocubique avec une légère déformation du réseau cubique de ReO_3. La structure cristalline est caractérisée par des atomes de tungstène, entourés par six atomes d'oxygène formant un octaèdre tordu.

La taille des cristallites a été calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer (Equation IV-4) pour les pics (200), (020) et (002). Nous avons trouvé une valeur de l'ordre de 25-30 nm.

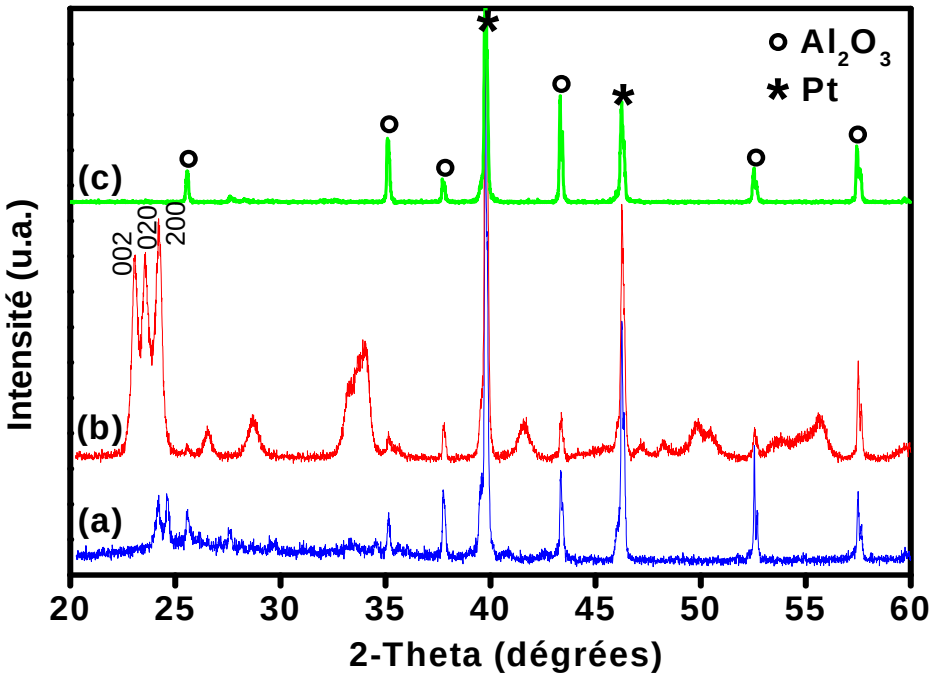


Figure VII-6: Spectres de DRX des couches minces de (a) WO_3 déposées à 350℃ (1ml/h pendant 1h) et (b) recuites dans l'air à 500℃ pendant 2h, (c) substrat.

En conclusion, nous trouvons que les couches minces de WO_3 sont cristallisées dans la phase monoclinique, qui est la phase la plus stable à la température ambiante. En outre, les couches ne présentent pas d'impuretés et comportent des cristallites de la taille du nanomètre.

VII.2.2.3. Microscopie Electronique à Transmission

La Figure VII-7 montre une image de MET d'une couche mince de WO_3 déposée à 350ºC et recuite à 500ºC pendant 2h sous air. Les photographies de MET nous permettent de mettre en évidence que les cristallites sont dans la gamme du nanomètre, ce qui est raisonnablement en accord avec les résultats obtenus à partir de l'évaluation à l'aide de DRX.

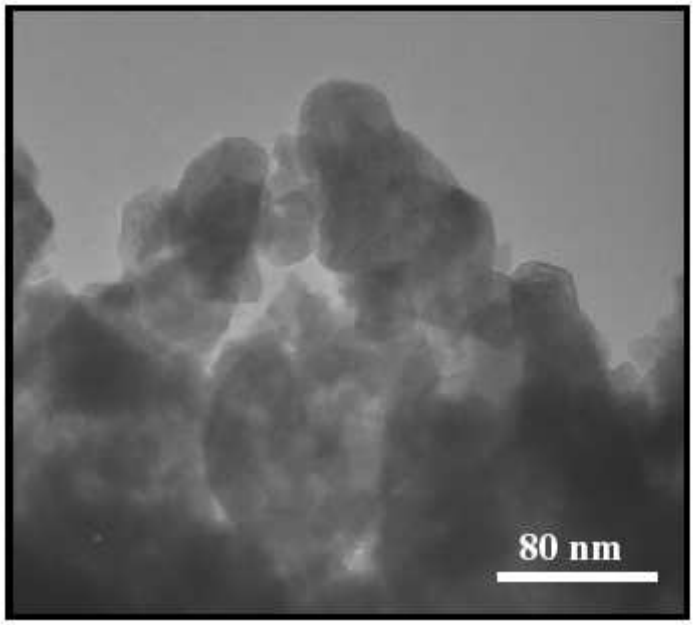


Figure VII-7: Images de MET d'une couche de WO_3 déposée à 350 ℃ (1ml/h pendant 1h) et recuite dans l'air à 500 ℃ pour 2h.

VII.2.2.4. Spectroscopie Raman

La Figure VII-8 montre les spectres Raman d'une couche mince de WO_3 déposée à 350°C (Figure VII-8a) et recuite à 500°C dans l'air pendant 2h (Figure VII-8b). L'intensité des pics pour les couches minces non-recuites est faible et augmente après le traitement thermique indiquant que la cristallinité est améliorée et que la taille des grains a augmenté. La phase monoclinique appartenant au groupe d'espace $P2_1/n$ (C_{2h}^5) présente 96 modes parmi lesquels 48 sont Raman actifs. Les modes à basse fréquence, 136cm^{-1} et 187cm^{-1} sont attribués au mode de vibration des chaînes de $(W_2O_2)_n$ [210]. Le pic à 273cm^{-1} correspond au mode élastique des ions oxyde W-O-W, alors que les pics à 716cm^{-1} et 810cm^{-1} sont assignés au mode transversal W-O-W [212].

Les liaisons les plus longues W-O-W correspondent au pic à 716cm^{-1}, tandis que les liaisons les plus courtes W-O-W sont responsable du pic à 810cm^{-1}.

Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs publiées dans la littérature pour la phase monoclinique de WO_3 [210,213] et également avec les résultats à l'aide d'analyse DRX.

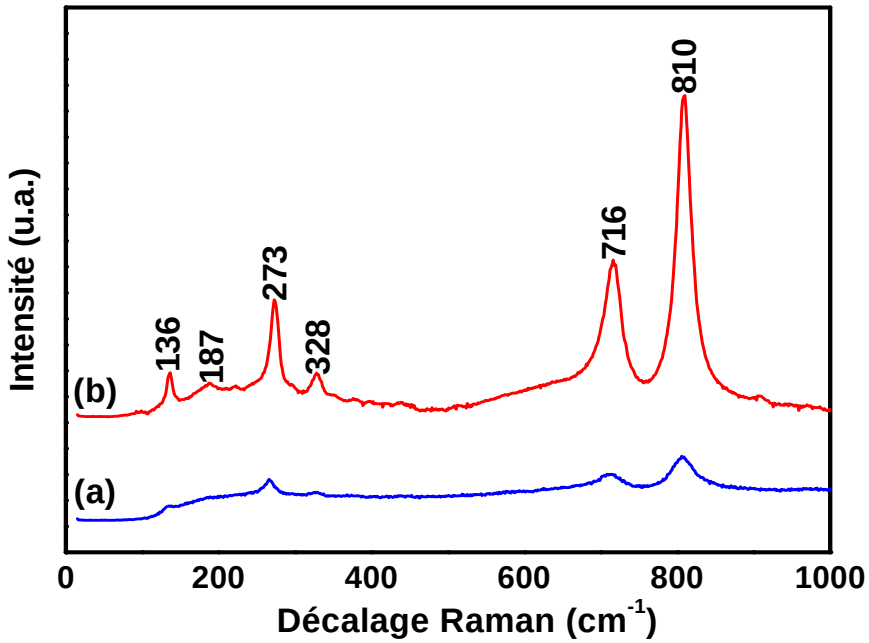


Figure VII-8: Spectres de Raman d'une couche mince de (a) WO_3 déposée à 350 ℃ (1ml/h pendant 1h) et (b) la même couche mais recuite dans l'air à 500 ℃ pendant 2h.

VII.2.3. Propriétés de détection de gaz

VII.2.3.1. Influence de la température de fonctionnement sur la réponse à H_2S

Pour déterminer la température correspondant au maximum de sensibilité pour H_2S, les couches minces ont été exposées à 10ppm de H_2S, avec une température variant de 100 à 300°C, par paliers de 50°C. La même concentration de gaz a été également choisie par d'autres auteurs [198,214].

Lors d'une journée de mesure, la température était gardée constante, et nous avons renouvelé plusieurs fois dans la journée le cycle [30mn 10ppm de H_2S-30mn d'air synthétique]. Au début de chaque journée de mesures, les échantillons ont été soumis à une régénération sous air synthétique de 60mn. Le même procédé a été employé chaque jour jusqu'à ce que la gamme complète des températures soit explorée.

Sur la Figure VII-9, nous présentons la variation de la sensibilité à H_2S (R_{air}/R_{H_2S}) en fonction de la température des couches minces de WO_3.

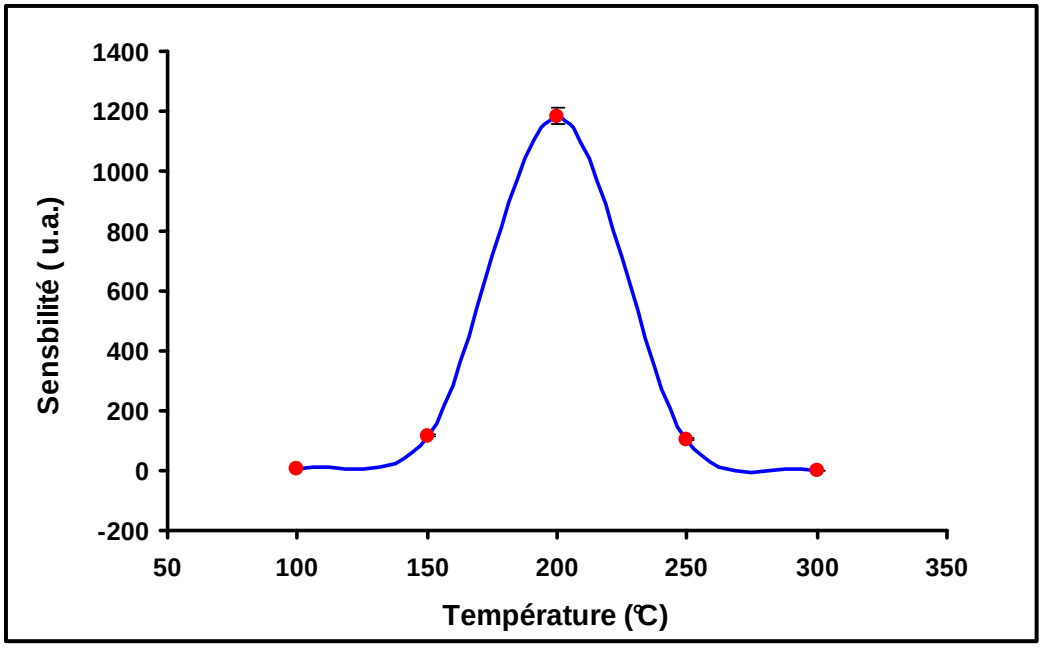


Figure VII-9: La sensibilité de WO_3 à 10ppm de H_2S en fonction de la température de fonctionnement.

La réponse à 10ppm de H_2S présente un maximum à 200°C: quand la température change de 100°C à 200°C, la sensibilité augmente de 6 à 1180, valeur qui représente par ailleurs la sensibilité maximale. Si la température augmente à plus de 200°C, la sensibilité décroît jusqu'à la valeur 1 pour une température de 300°C. La même température (200°C), correspondant au maximum de sensibilité à H_2S, a été rapportée dans la littérature [215] aussi.

Le maximum de réponse pour H_2S obtenu en utilisant les couches minces de WO_3 déposées avec la technique ESD est plus important que pour des couches minces préparées par d'autres méthodes [214]. Par contre, Solis [198] a présenté un capteur à base de WO_3 qui présente une sensibilité plus élevée que notre couche mince, cependant la régénération de la résistance à sa valeur initiale n'était possible qu'en appliquant une impulsion de chauffage à 250°C, ce qui représente un fort désavantage.

Le mécanisme de détection de H_2S est basé sur la réaction entre l'oxygène adsorbé et le gaz. Dans la première étape l'oxygène moléculaire est adsorbé sur la surface de WO_3 captant des électrons de la bande de conduction et donc l'oxygène est chimisorbé sous forme de O_2^- et O^- dépendant principalement de la température de fonctionnement, comme il est montré par les Équations VII-1 et VII-3.

Dans une deuxième étape H_2S réagit avec les différents types de l'oxygène. De cette façon les réactions suivantes se produisent pour les températures inférieures à 100°C:

$$O_{2(g)} \leftrightarrow O^-_{2(ads)} \qquad T< 100°C \qquad \text{Eq. VII-1}$$

$$2H_2S_{(g)} + 3O^-_{2(ads)} \leftrightarrow 2H_2O + 2SO_2 + 3e^- \qquad \text{Eq. VII-2}$$

Où (g) représente la phase gazeuse et (ads) les espèces adsorbées. En raison de l'interaction de H_2S avec l'oxygène adsorbé (O_2^-), les électrons sont introduits dans la bande de conduction (Equation VII-2) améliorant la sensibilité. Nous pouvons voir que des électrons, de l'eau et du sulfure d'oxygène sont également formés.

Pour les températures entre 100 et 300°C, le mécanisme de détection de H_2S peut être expliqué en utilisant les réactions suivantes (Equations VII-3 et VII-4):

$$O^-_{2(ads)} + e^- \leftrightarrow 2O^-_{(ads)} \qquad T = 100 \text{ -}300°C \qquad \text{Eq. VII-3}$$

$$H_2S_{(ads)} + O^-_{(ads)} \leftrightarrow H_2O + S + e^- \qquad \text{Eq. VII-4}$$

Nous pouvons voir que des électrons sont formés sans compter l'eau et le soufre.

Comme suggéré dans la littérature [214] un autre mécanisme peut jouer un rôle dans la détection de H_2S, qui est la réaction de H_2S avec l'oxygène du réseau de WO_3 (Equation VII-5). Cette réaction mène à la formation de lacunes additionnelles d'oxygène.

$$3WO_3 + 7H_2S \rightarrow 3WS_2 + SO_2 + 7H_2O \qquad \text{Eq. VII-5}$$

La réduction de W^{6+} à W^{4+} sur la surface de la couche et la libération d'oxygène introduisent des électrons dans la bande de conduction et augmentent de cette façon la sensibilité.

Puisque la couche présente la sensibilité maximum à 200°C nous pouvons supposer que le mécanisme de détection présenté par les Equations VII-3 et VII-4 est le mécanisme le plus justifié.

Étant donné les résultats obtenus, la température de fonctionnement a été choisie à 200°C pour l'étude de la réponse du capteur en fonction de la concentration du gaz mais également pour évaluer la sensibilité croisée du capteur aux autres gaz, SO_2 et NO_2.

A 200°C, après le passage de l'air synthétique, la régénération de la résistance de la couche est complète et la sensibilité montre la même valeur après chaque cycle d'exposition, ce qui signifie que la réponse est reproductible.

VII.2.3.2. Influence de la concentration gazeuse sur la réponse à H_2S

La réponse de WO_3 à différentes concentrations de H_2S (1, 4, 7, 10ppm) a été étudiée. Durant une journée de mesures, l'échantillon étudié a été exposé plusieurs fois à la concentration choisie, chaque exposition étant suivie d'une régénération par l'air synthétique. Ce procédé a été répété quotidiennement jusqu'à ce que toute la gamme de concentrations soit étudiée.

La relation entre la réponse du capteur et la concentration en gaz a été évaluée à 200°C en variant la concentration entre 1 et 10ppm de H_2S (Figure VII-10).

Deux régions de comportement peuvent être distinguées : dans le premier (entre 1 et 7ppm) la sensibilité augmente lentement de 6 à 283, alors qu'entre 7 et 10ppm de H_2S la sensibilité augmente beaucoup plus rapidement, de 283 à 1180.

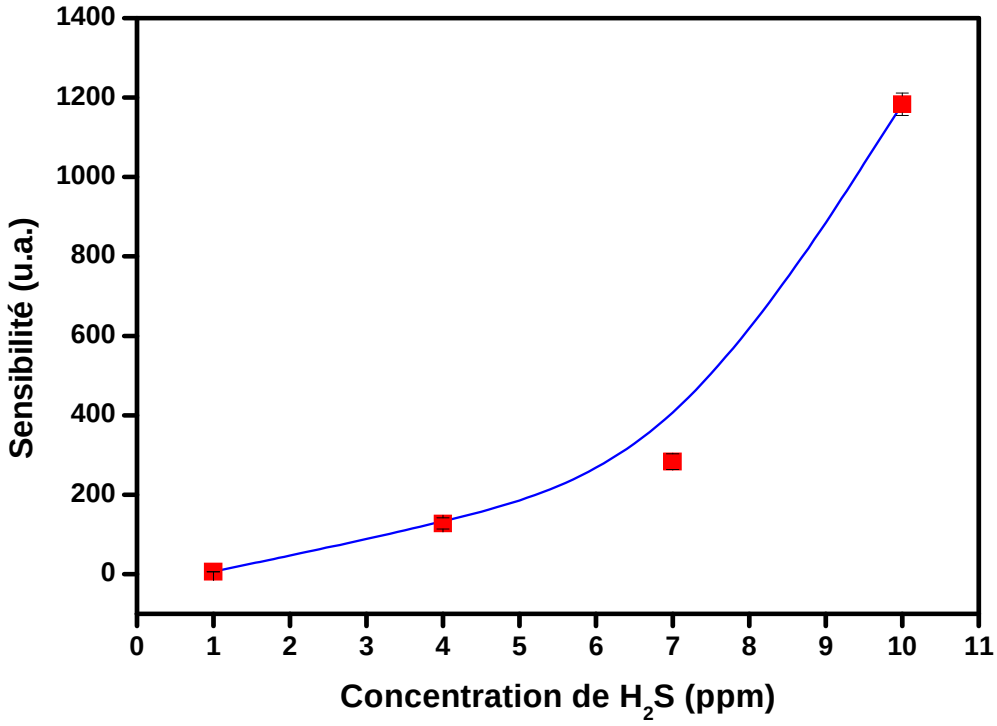


Figure VII-10: La sensibilité de WO_3 en fonction de la concentration de H_2S pour une température de fonctionnement de 200°C.

VII.2.3.3. Influence de la température de fonctionnement sur la réponse à NO_2

La dépendance de la sensibilité (R_{NO_2}/R_{air}) à NO_2 avec la température est montrée sur la Figure VII-11. Nous voyons que la réponse pour 1ppm de NO_2 présente un maximum à 150°C : quand la température change de 50°C à 150°C, la sensibilité augmente de 2.8 à 29.4, valeur qui représente le maximum de sensibilité. Si la température dépasse 150°C, la sensibilité décroît jusqu'à 2.5 pour une température de 250°C. Dans la littérature, le maximum de sensibilité à NO_2 est trouvé entre 100 et 300°C et typiquement autour de 150°C, comme a été rapporté par Blo et al. [195].

Le mécanisme de détection de NO_2 est semblable à celui présenté pour ZnO en chapitre V (Equations V- 5 à V-7). En outre, on considère également que pour de basses températures de fonctionnement NO_2 adsorbé sur la surface de WO_3 forme des groupes nitrites (ONO^-) qui

se dissocient dans le type nitrosylique (NO^-, NO^+) [216]. Ainsi, la réponse du capteur est liée à la réaction catalytique de WO_3 avec NO_2 absorbé: le dégagement des électrons de la surface augmente la sensibilité de la couche mince.

Les paramètres importants qui influencent les propriétés d'un capteur peuvent être reliés à sa morphologie et sa microstructure. La structure poreuse augmente l'adsorption des molécules de gaz, améliorant ainsi la sensibilité. La dimension des grains joue également un rôle très important dans la sensibilité au gaz: quand la dimension des grains diminue, la sensibilité augmente.

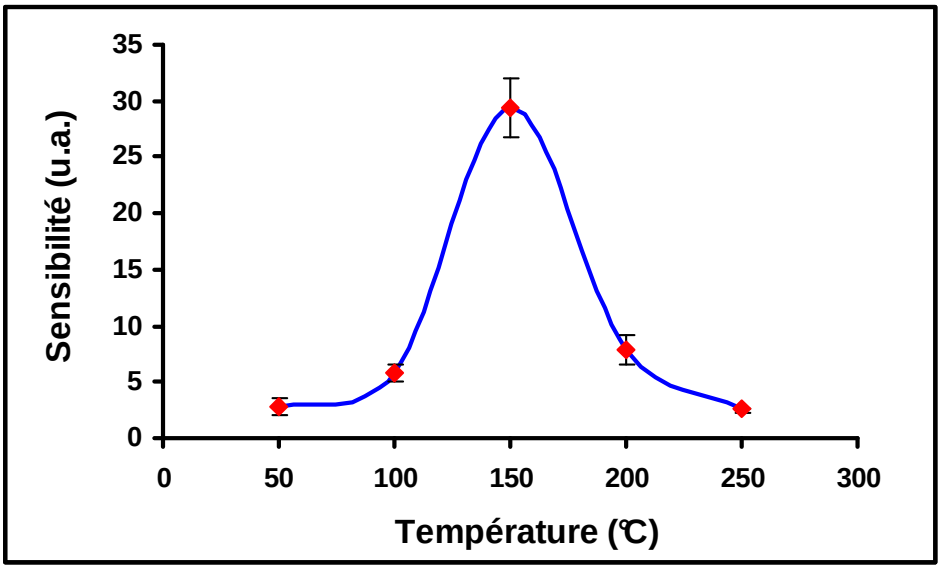


Figure VII-11: La sensibilité de WO_3 à 1ppm de NO_2 en fonction de la température de fonctionnement.

Tenant compte de ces résultats, la température optimale de 150°C a été choisie pour l'étude de l'influence de la concentration.

VII.2.3.4. Influence de la concentration gazeuse sur la réponse à NO_2

La relation entre la réponse du capteur de gaz et la concentration a été évaluée à 150°C en changeant la concentration de NO_2 (Figure VII-12). Nous avons observé que la sensibilité augmente linéairement de 5 à 29.4 en changeant la concentration de gaz de 0.25 à 1ppm de NO_2.

La réponse à NO_2 de couches minces de WO_3 déposée par ESD est beaucoup plus importante à une température de fonctionnement inférieure à celle utilisée pour d'autres couches minces déposées par d'autres techniques.

Par exemple, Kawasaki et al. [217] ont préparé les couches minces en utilisant la technique de dépôt par laser pulsé et la sensibilité maximum rapportée était 17 pour 200ppm de NO_2 à 300°C. En outre WO_3 thermiquement évaporé a montré une sensibilité de 3.3 pour 10ppm de NO_2 à 300°C [116].

L'inconvénient de nos couches minces pour la détection de NO_2 est l'interférence forte avec H_2S. À la même température (150°C) les couches montrent une sensibilité plus élevée pour H_2S que pour NO_2 (Figure VII-9). Habituellement, les autres auteurs n'ont pas étudié l'interférence de NO_2 avec H_2S, et les couches de WO_3 étaient principalement utilisées pour la détection de NO_2 sans précautions au sujet de la présence de H_2S.

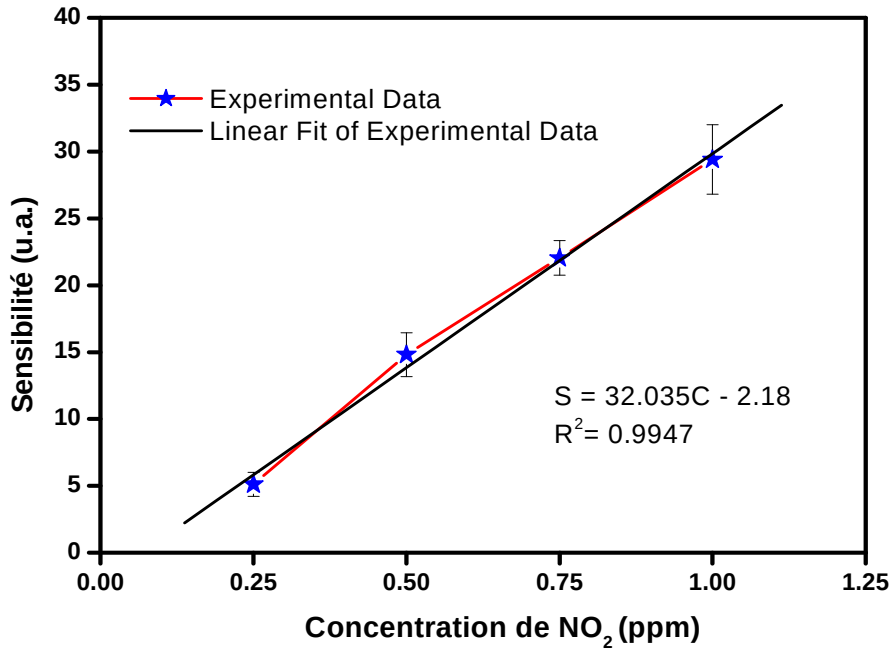


Figure VII-12: La sensibilité de WO_3 en fonction de la concentration de NO_2 pour une température de fonctionnement de 150°C.

VII.2.3.5. Sensibilité croisée du capteur H_2S à NO_2 et SO_2

Si l'on prend en compte que dans l'atmosphère différents gaz sont présents simultanément, il est d'un grand intérêt de disposer d'un capteur spécifique. C'est pourquoi nous avons voulu "tester" si notre capteur de H_2S réagissait aussi à d'autres gaz: SO_2 et NO_2 et ceci à 200°C (température à laquelle la sensibilité de H_2S est maximum).

Sur la Figure VII-13 la sensibilité de WO_3 à 10ppm de H_2S (1183) est beaucoup plus élevée que la sensibilité à 20ppm de SO_2 (1.91) ou encore à 1ppm de NO_2 (7.8), ce qui montre qu'il n'y a aucune sensibilité croisée, permettant ainsi d'évaluer de manière sûre la présence de H_2S dans un mélange composé de H_2S, SO_2 et NO_2

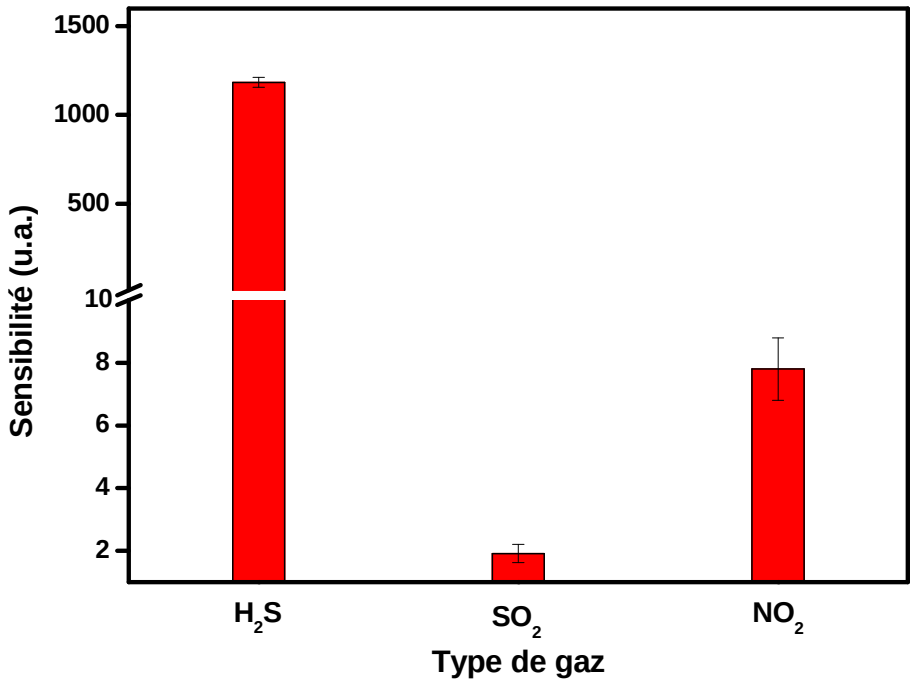


Figure VII-13: La sensibilité de WO_3 à 10ppm de H_2S, 20ppm de SO_2 et 1ppm de NO_2 pour une température de fonctionnement de 200°C.

Toutes les mesures ont été répétées plusieurs fois afin d'assurer la reproductibilité. En outre, l'évaluation moyenne des erreurs de mesure présente un minimum de 1.5% et un maximum d'environ 7%.

VII.3. CONCLUSION

Dans ce chapitre l'optimisation du dépôt de couches minces de WO_3 en employant la technique de spray électrostatique assisté par pyrolyse est présentée. Plusieurs précurseurs ont été utilisés pour le dépôt de ces couches minces. Le meilleur choix correspond à l'ethoxyde de tungstène afin d'obtenir des couches minces de WO_3 pures et de bonne qualité. Les études par Microscopie Electronique à Balayage ont indiqué que différentes morphologies de couche mince s'étendant de dense à poreux prouvent être obtenues en changeant la température de dépôt. Des conditions appropriées pour les couches minces poreuses et adhérentes ont été choisies pour la détection de gaz polluants. Les méthodes de Diffraction de Rayon X, Analyse en Dispersion d'Energie de Rayons X et de Spectroscopie Raman ont indiqué que les couches minces de WO_3 sont cristallisées dans la phase monoclinique, et qu'aucune impureté n'a été détectée, de plus les photographies de Microscopie Electronique à Transmission montrent une taille de grains de l'ordre du nanomètre.

En comparant les réponses aux trois gaz, les couches minces de WO_3 ont montré une sensibilité élevée pour les basses concentrations de H_2S (10ppm) et ceci à une basse température de fonctionnement (200°C). Par ailleurs, à cette température, les couches minces ne présentent aucune sensibilité croisée à 20ppm de SO_2 et à 1ppm de NO_2.

Les couches minces détectent également des quantités très faibles de NO_2 (moins de 1ppm) à basse température de fonctionnement (150°C). Les résultats obtenus sont meilleurs que d'autres résultats présentés dans la littérature pour un capteur de NO_2 mais malheureusement le capteur présente une interférence importante de la réponse à NO_2 avec celle à H_2S.

Dans ce chapitre nous avons démontré que la technique avancée de dépôt de spray électrostatique assisté par pyrolyse, peut être employée pour le dépôt de couches minces poreuses de WO_3, qui sont extrêmement sensibles à H_2S à basse température de fonctionnement sans sensibilité croisée à SO_2 et NO_2. En outre, les couches peuvent détecter une concentration très basse de NO_2 à basse température de fonctionnement.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le but de ce travail était de déposer et caractériser des couches minces d'oxydes métalliques semi-conducteurs (l'oxyde d'étain, l'oxyde de zinc, l'oxyde d'indium et l'oxyde de tungstène) et d'étudier leur fonctionnement pour la détection de trois gaz polluants atmosphériques : H_2S, SO_2, gaz réducteurs et NO_2, gaz oxydant.

Les principaux polluants présents dans l'atmosphère ainsi que leurs impacts négatifs sur l'environnement et sur la santé ont été décrits. En pratique, pour détecter ces gaz polluants, des systèmes existent, cependant ils sont lourds, chers et lents. Comme alternative, des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques, qui sont petits, simples, peu coûteux et qui présentent un fonctionnement fiable pour la détection de gaz, sont fabriqués et employés.

En se basant sur la littérature, plusieurs types de matériaux sensibles ont été choisis pour leur affinité à détecter au moins l'un des gaz étudiés. Le fait que la réponse d'un capteur à un gaz cible peut être améliorée par le dopage avec une petite quantité de dopant, l'oxyde de cuivre a été choisi pour le dopage des couches minces de SnO_2 et l'oxyde d'étain pour le dopage de couches minces de In_2O_3, afin d'améliorer leur sensibilité à H_2S, respectivement, à NO_2.

La première partie de ce travail a été consacrée au processus de dépôt des couches minces en utilisant une technique nouvelle, innovatrice, rentable, qui est la méthode de Dépôt par Spray Electrostatique assisté par pyrolyse (ESD) et à la caractérisation de leur morphologie et leur microstructure à l'aide de différentes techniques.

La préparation des couches a été optimisée en faisant varier les paramètres de dépôt, comme la température, le temps et le débit. Il a été observé que la température est le facteur qui influence surtout la morphologie de la couche permettant un dépôt de couches denses à poreuses-fractales. Le temps de dépôt influence l'épaisseur de la couche mince, la porosité et la converture du substrat, tandis que le débit de la solution du précurseur a un impact direct sur la taille des grains.

L'analyse morphologique par Microscopie Electronique à Balayage a permis de choisir les paramètres de dépôt nécessaires pour obtenir des couches poreuses, adhérentes et homogènes, appropriées pour la détection des gaz.

La microstructure, évaluée par Diffraction de Rayons X et Spectroscopie Raman, a révélé que les couches d'oxyde d'étain cristallisent dans une structure rutile tétragonale. En outre, aucune phase de cuivre n'est formée durant le processus de dopage, et aucune modification importante de la microstructure n'a été détectée. Les couches minces d'oxyde de zinc cristallisent dans la phase wurtzite hexagonale et l'oxyde de tungstène dans la structure monoclinique. Les couches d'oxyde d'indium adoptent la phase cubique et le dopage avec l'oxyde d'étain produit une petite modification sur la microstructure avec une petite diminution de la taille des grains. De plus, il a été noté qu'il n'y avait aucune deuxième phase détectée dans les couches déposées.
Tous les échantillons sont cristallisés dans la structure adéquate, principalement citée dans la littérature pour des applications de capteur de gaz.

Les techniques de caractérisation mentionnées ci-dessus nous ont permis de calculer les tailles des cristallites, qui ont été trouvées pour tous les oxydes non dopés et dopés dans la gamme du nanomètre, résultats en bon accord avec l'évaluation par Microscopie Electronique à Transmission.

Les études effectuées avec la méthode d'Analyse en Dispersion d'Energie de Rayons X ont confirmé la composition des couches minces avec une très bonne pureté.

Nous pouvons conclure de cette première partie que nous avons déposé avec succès des couches minces d'oxydes métalliques semiconducteurs avec une morphologie souhaitée et une microstructure appropriée pour les applications de détection de gaz, même si certaines d'entre elles (WO_3 et In_2O_3) ont été, pour la première fois, déposées en utilisant la méthode de Spray Electrostatique assisté par pyrolyse et ont exigé une étude aprofondie.

Dans la deuxième partie de cette thèse les réponses des à H_2S, SO_2 et NO_2 des couches minces ont été étudiées.

Nous avons d'abord évalué les réponses des couches minces à H_2S en fonction de la température de fonctionnement. La réponse maximale obtenue pour SnO_2 a été obtenue à 100°C, pour ZnO à 450°C et pour WO_3, In_2O_3 à 200°C, ces résultats étant en bon accord avec la littérature.

Exceptées les couches minces de ZnO, toutes les autres couches présentent une température de fonctionnement assez basse pour la détection de H_2S, ce qui est un avantage en particulier pour réduire la consommation d'énergie du capteur. Parmi les couches étudiées celle de SnO_2 dopée 1at.% Cu est la plus sensible à H_2S, suivie par WO_3, In_2O_3 et ZnO. Ce résultat valide la sélection du cuivre comme dopant pour obtenir un capteur spécifique capable de détecter H_2S avec une très haute sensibilité.

Après la sélection de la température optimale de fonctionnement, les réponses des couches minces en fonction de la concentration de gaz ont été étudiées. Nous observons une amélioration de la sensibilité quand la concentration du gaz augmente, hormis les couches minces de In_2O_3, qui présentent pour la détection de H_2S un comportement opposé à partir de 7ppm. Ce phénomène peut être dû à la saturation des couches ou à la désorption des molécules du gaz.

De plus, l'évaluation de la sensibilité croisée du capteur de H_2S à SO_2 et à NO_2 (à la température optimale de fonctionnement) montre que toutes les couches minces ne présentent pas d'interférence avec ces deux gaz, leur réponse à H_2S étant beaucoup plus élevée qu'à SO_2 ou NO_2.

D'autre part, l'affinité des couches minces à la détection de SO_2 a été étudiée et nous avons trouvé qu'aucune couche mince n'est sensible à ce gaz, montrant toutes une réponse négligeable. Ces résultats expliquent pourquoi il y a si peu de publications dans la littérature sur les oxydes métalliques consacrés à la détection de SO_2.

Ensuite, nous présentons les réponses des couches minces à NO_2. Toutes les couches sont capables de détecter ce gaz mais la sensibilité la plus haute est obtenue pour les couches minces de WO_3, qui sont capables de détecter une concentration très basse de NO_2 (moins de 1ppm) à une température de fonctionnement basse (150°C). Malheureusement, ces capteurs présentent une interférence avec la réponse à H_2S et doivent être employés avec des conditions prudemment choisies. La sensibilité des couches minces de In_2O_3 à NO_2 est

améliorée par le dopage avec l'oxyde d'étain, confirmant le choix dans cette étude, mais comme pour les couches de WO_3, SnO_2 et SnO_2 dopées Cu, l'interférence avec la réponse à H_2S n'empêche pas l'emploi de ces couches pour une détection spécifique de NO_2 dans une atmosphère complexe. Les couches minces de ZnO sont les seules qui présentent une sensibilité plus importante à NO_2 qu'à H_2S et SO_2 (à 300°C), même si leur réponse à NO_2 est inférieure à celle de WO_3.

Dans ce travail nous avons montré qu'une technique simple, rentable, et flexible peut être utilisée avec succès pour déposer des couches minces d'oxydes métalliques semi-conducteurs nano-poreuses, homogènes et sans impurités, pour des applications de détection gazeuse. Nous avons aussi démontré qu'une sélection adéquate de matériaux permet de fabriquer des capteurs qui peuvent spécifiquement détecter les concentrations basses de H_2S et de NO_2, sans sensibilité croisée avec les autres gaz étudiés. De plus, les températures de détection obtenues sont inférieures à celle des autres capteurs, permettant ainsi une réduction de consommation d'énergie.

En se basant sur les résultats récapitulés dans le Tableau 1, nous pouvons proposer la réalisation d'une matrice miniaturisée de capteurs fabriqués en utilisant la technique ESD et comprenant des couches de SnO_2 dopé 1at.% Cu (100°C), WO_3 (200°C), ZnO (450°C) principalement consacrés à la détection de H_2S et des films de WO_3 (150°C) et de ZnO (300°C) pour la détection de NO_2. Même si chacun des capteurs présente une sensibilité croisée, la différence de leurs réponses aux gaz, exploitées par une procédure d'apprentissage appropriée, peut mener à une détection sélective et à une quantification d'un mélange de H_2S/NO_2.

Type de Couches Minces	**Paramètres de Dépôt** T (°C)	D (ml/h)	t (h)	**Processus de Fabrication** **ESD**	**Température de fonctionnement** (°C)	**Réponse à H_2S** 10 ppm	**Réponse à NO_2** 1 ppm	**Réponse à SO_2** 20 ppm	**Reproductibilité**
SnO_2						6.2	1.0	1	
1% Cu-SnO_2	400	2	1	Très facile		**2540**	9.7	1	Bonne
2% Cu-SnO_2				Pas cher	100	750	1.2	1	
4% Cu-SnO_2						135	3	1	
ZnO	400	2	2	Très facile	300	1.3	1.8	1	Bonne
				Pas cher	450	1.8	1.3	-	
In_2O_3	400	1.5	1	Très facile		175	1.4	1.1	Mauvaise
Sn-In_2O_3				Très cher	200	8.3	2.0	1.6	
WO_3	350	1	1	Difficile	150	200	**30**	-	Bonne
				Très cher	200	1200	8	**2**	
				Expensive	200	1200	8	**2**	

Tableau 1: Résultats récapitulés concernant le dépôt des couches minces et leur performance en détection de gaz polluants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] DO J.-S., SHIEH R.-Y., Electrochemical nitrogen dioxide gas sensor based on solid polymeric electrolyte. Sensors and Actuators B: Chemical, 1996, vol. 37, p. 19-26.

[2] HOHERÁKOVÁ Z., OPEKAR F., Au/PVC composite-a new material for solid-state gas sensors: Detection of nitrogen dioxide in the air. Sensors and Actuators B: Chemical, 2004, vol. 97, p. 379-386.

[3] HORRILLO M. C., FERNÁNDEZ M. J., FONTECHA J. L. et al., Optimization of SAW sensors with a structure ZnO-SiO_2-Si to detect volatile organic compounds. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006, vol. 118, p. 356-361.

[4] IONESCU R., HOEL A., GRANQVIST C. G. et al., Low-level detection of ethanol and H_2S with temperature-modulated WO_3 nanoparticle gas sensors. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, vol. 104, p. 132-139.

[5] TANIGUCHI I., VAN LANDSCHOOT R. C., SCHOONMAN J., Fabrication of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ thin films by electrostatic spray deposition. Solid State Ionics, 2003, vol. 156, p. 1-13.

[6] CHEN C. H., KELDER E. M., SCHOONMAN J., Unique porous $LiCoO_2$ thin layers prepared by electrostatic spray deposition. Journal Material Science, 1996, vol. 31, p. 5437-5442.

[7] LIDE D. R., Handbook of Chemistry and Physics. Crc Press Llc; 77 edition; 1997.

[8] DARA S. S., Textbook of Environmental Chemistry and its Pollution Control. Second Edition ed. Chad & Co. Ldt., New Delhi; 1997.

[9] Air Pollution at street level in European cities, European Environmental Agency (EEA), Copenhagen, ISBN 92-9167-815-5. 2007.

[10] Air pollution by ozone in Europe in Summer 2006, European Environmental Agency (EEA), Copenhagen, ISBN 978-92-9167-922-5. 2007.

[11] Analysis of greenhouse gas emissions trends and projections in Europe 2003, European Environmental Agency (EEA), Copenhagen, ISBN 92-9167-696-9. 2004.

[12] http://epa.gov/air/urbanair/. 2006.

[13] WANG Y., YAN H., WANG E., Solid polymer electrolyte-based hydrogen sulfide sensor. Sensors and Actuators B: Chemical, 2002, vol. 87, p. 115-121.

[14] KROLL A. V., SMORCHKOV V. I., NAZARENKO A. Y., Electrochemical sensors for hydrogen and hydrogen sulfide determination. Sensors and Actuators B: Chemical, 1994, vol. 21, p. 97-100.

[15] TAO W. H., TSAI C. H., H_2S sensing properties of noble metal doped WO_3 thin film sensors fabricated by micromashining. Sensors and Actuators B: Chemical, 2002, vol. 81, p. 237-247.

[16] Air quality guidelines for Europe, World Health Organization (WHO) Regional Publications, ISBN 92-890-1358-3. 2000.

[17] European Environment Outlook, European Environmental Agency (EEA), Copenhagen, ISBN 92-9167-769-8. 2005.

[18] The European Environment, European Environmental Agency (EEA), Copenhagen, ISBN 92-9167-776-0. 2005.

[19] Emissions of acidifying substances (CSI 001), European Environment Agency (EEA), Copenhagen. 2006.

[20] STETTER J. R., PENROSE W. R., YAO S., Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS. Journal of the Electrochemical Society, 2003, vol. 150, p. S11-S16.

[21] STETTER J. R., PENROSE W. R., Understanding chemical sensors and chemical sensors arrays (electronic noses): past, present and future. Sensors Update, 2002, vol. 10, p. 189-229.

[22] SIMON I., BARSAN N., BAUER M. et al., Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001, vol. 73, p. 1-26.

[23] YAMAZOE N., Towards innovation of gas sensor technology. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, vol. 108, p. 2-14.

[24] BRATTAIN J. B. W. H., Surface properties of germanium. Bell System Technical Journal, 1952, vol. 32, p. 1.

[25] SEIYAMA T., KATO A., FUJUSHI K. et al., A new detector for gaseous components using semiconductor thin film. Analytical Chemistry, 1962, vol. 32, p. 1502-1503.

[26] Taguchi, N. Japanese Patent. [S45-38200]. 1962.

[27] KOROTCENKOV G., Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, vol. 107, p. 209-232.

[28] WATSON J., IHOKURA K., COLES G. S. V., The tin dioxide gas sensor. Measurement Science and Technology, 1993, vol. 4, p. 711-719.

[29] WILLIAMS G., COLES G. S. V., NO_x response of tin dioxide based gas sensors. Sensors and Actuators B: Chemical, 1993, vol. 15-16, p. 349-353.

[30] IVANOVSKAYA M., BOGDANOV P., FAGLIA G. et al., The features of thin films and ceramic sensors at the detection of CO and NO_2. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, vol. 68, p. 344-350.

[31] SAFONOVA O. V., DELABOUGLISE G., CHENEVIER B. et al., CO and NO_2 gas sensitivity of nanocristalline tin dioxide thin films doped with Pd, Ru and Rh. Materials Science and Engineering C, 2002, vol. 21, p. 105-11.

[32] STEFFES H., IMAWAN C., SOLZBACHER F. et al., Fabrication parameters and NO_2 sensitivity of reactively RF-sputtered In_2O_3 thin films. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, vol. 68, p. 249-253.

[33] MORRISON S. R., Selectivity in semiconductor gas sensors. Sensors and Actuators B: Chemical, 1987, vol. 12, p. 425-440.

[34] IVANOVSKAYA M., KOTSIKAU D., FAGLIA G. et al., Gas-sensitive properties of thin films heterojunction structures based on Fe_2O_3-In_2O_3 nanocomposites. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003, vol. 93, p. 422-430.

[35] VASILIEV R. B., RUMYANTSEVA M. N., PODGUZOVA S. E. et al., Effect of interdiffusion on electrical and gas sensor properties of CuO\SnO_2 heterostructure. Materials Science and Engineering B, 1999, vol. 57, p. 241-246.

[36] YUANDA W., MAOSONG T., XIUULI H. et al., Thin films sensors of SnO_2-CuO-SnO_2 sandwich structure to H_2S. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001, vol. 79, p. 187-191.

[37] ZHAO Y., FENG Z.-C., LIANG Y., Pulsed laser deposition of WO_3-base film for NO_2 gas sensor application. Sensors and Actuators B: Chemical, 2002, vol. 66, p. 171-173.

[38] RUIZ A., DEZANNEAU G., ARBIOL J. et al., Study of the influence of Nb content and sintering temperature on TiO_2 sensing films. Thin Solid Films, 2003, vol. 436, p. 90-94.

[39] LALAUZE R., LE THIESSE J. C., PIJOLAT C. et al., SnO_2 gas sensor. Effect of SO_2 treatment on the electrical properties of SnO_2. Solid State Ionics, 1984, vol. 12, p. 453-457.

[40] ARSHAK K., GAIDAN I., Development of a novel gas sensor based on oxide thick films. Materials Science and Engineering B, 2005, vol. 118, p. 44-49.

[41] CHAABOUNI F., ABAAB M., REZIG B., Metrological characteristics of ZNO oxygen sensor at room temperature. Sensors and Actuators B: Chemical, 2004, vol. 100, p. 200-204.

[42] YU-DE W., ZHAN-XIAN C., YANG-FENG L. et al., Electrical and gas-sensing properties of WO_3 semiconductor material. Solid State Electronics, 2001, vol. 45, p. 639-644.

[43] YAMAZOE N., FUCHIGAMI J., KISHIKAWA M. et al., Interactions of tin oxide surface with O_2, H_2O and H_2. Surface Science, 1979, vol. 86, p. 335-344.

[44] YAMAZOE N., KUROKAWA Y., SEIYAMA T., Effects of additives on semiconductor gas sensor. Sensors and Actuators, 1983, vol. 4, p. 283-289.

[45] HEILING A., BARSAN N., WEIMER V. et al., Gas identification by modulating temperatures of SnO_2-based thick film sensors. Sensors and Actuators B: Chemical, 1997, vol. 43, p. 45-51.

[46] TAKADA T., FUKUNAGA T., MAEKAWA T., New method for gas identification using a single semiconductor sensor. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, vol. 66, p. 22-24.

[47] XU C., TAMAKI J., MIURA N. et al., Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO_2-based elements. Sensors and Actuators B: Chemical, 1991, vol. 3, p. 147-155.

[48] CARBOT A., ARBIOL J., MORANTE J. R. et al., Analysis of the nobel metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO_2 sol-gel nanocrystals for gas sensor. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, vol. 70, p. 87-100.

[49] BARSAN N., KOZIEJ D., WEIMAR U., Metal oxide-based gas sensor research: How to? Sensors and Actuators B: Chemical, 2006, vol. 121, p. 18-35.

[50] RELLA R., SERRA A., SICILIANO P. et al., Tin oxide-based gas sensor prepared by the sol-gel process. Sensors and Actuators B: Chemical, 1997, vol. 44, p. 462-467.

[51] PARK S.-S., HACKENZI J. D., Thickness and microstructure effects on alchol sensing of tin oxide thin films. Thin Solid Films, 1996, vol. 274, p. 154-159.

[52] LANTTO V., RANTALA T. T., RANTALA T. S., Atomistic understanding of semiconductor gas sensors. Journal of the European Ceramic Society, 2001, vol. 21, p. 1961-1965.

[53] Finklea HO. Semiconductors Electrodes. In: Elsevier, ed. Amsterdam: 1988:224-226.

[54] LEGORE L. J., LAD R. J., MOULZOLF S. C. et al., Defect and morphology of tungsten trioxide thin films. Thin Solid Films, 2002, vol. 406, p. 79-86.

[55] GERAND B., NOWOGROCKI G., GUENOT J. et al., Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide. Journal of Solid State Chemistry, 1979, vol. 29, p. 429-434.

[56] SIEDLE A., WOOD T. E., BROSTROM M. L. et al., Solid state polymerization of molecular metal oxide clusters: aluminium 12-tungstophosphate. Journal American Chemistry Society, 1989, vol. 111, p. 1665-1669.

[57] BALAZSI CS., FARKAS-JAHNKE M., KOTSIS I. et al., The observation of cubic tungsten trioxide at high-temperature dehydratation of tungstinc acid hydrate. Solid State Ionics, 2001, vol. 141-142, p. 411-416.

[58] VOGT T., WOODWARD P. M., HUNTER B. A., The high-temperature phases of WO_3. Journal of Solid State Chemistry, 1999, vol. 144, p. 209-215.

[59] KEHL W. L., HAY R. G., WAHL D., The structure of tetragonal tungsten trioxide. Journal of Applied Physics, 1952, vol. 23, p. 212-215.

[60] SALJE E., The orthorhombic phase of WO_3. Acta Crystallographica, 1977, vol. B 33, p. 574-577.

[61] WOODWARD P. M., SLEIGHT A. W., VOGT T., Structure refinement of triclinic tungsten trioxide. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1995, vol. 56, p. 1305-1315.

[62] LOOPSTRA B. O., RIETVELD H., Further refinement of the structure of WO_3. Acta Crystallographica, 1969, vol. B 25, p. 1420-1421.

[63] DIEHL R., BRANDT G., SALJE E., The crystal structure of triclinic WO_3. Acta Crystallographica, 1978, vol. B 34, p. 1105-1111.

[64] YE Z. Z., LU J.-G., CHEN H.-H. et al., Preparation and characteristics of p-type ZnO films by DC reactive magnetron sputtering. Journal of Crystal Growth, 2003, vol. 253, p. 258-264.

[65] WANG Z. L., Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. Journal of Physics: Condensed Matter, 2004, vol. 16, p. R829-R858.

[66] JAFFE E., HESS A. C., Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure. Physical Review B, 1993, vol. 48, p. 7903-7909.

[67] KARZEL H., POTZEL W., KOFFERLEIN M. et al., Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. Physical Review B, 1996, 11425-11438.

[68] SHANNON R. D., New high pressure phases having the corundum structure. Solid State Communications, 1966, vol. 4, p. 629-630.

[69] YU D., YU S.-H., ZHANG S. et al., Metastable Hexagonal In_2O_3 nanofibres templated from InOOH nanofibres under ambient pressure. Advanced Functional Materials, 2003, vol. 13, p. 497-501.

[70] ERRICOA L. A., RENTERIA M., BIBILONIB A. G. et al., Electric-field gradients at 181Ta impurity sites, in Ho_2O_3 and Eu_2O_3 bixbyites. Physica B, 2007, vol. 389, p. 124-129.

[71] CHEN C. H., BUYSMAN A. A. J., KELDER E. M. et al., Fabrication of $LiCoO_2$ thin film cathodes for rechargeable lithium battery by electrostatic spray pyrolysis. Solid State Ionics, 1995, vol. 80, p. 1-4.

[72] CHEN C. H., KELDER E. M., SCHOONMAN J., Electrode and solid electrolyte thin films for secondary lithium-ion batteries. Journal of Power Sources, 1997, vol. 68, p. 377-388.

[73] WILHELM O., PRATSINIS S. E., PEREDNIS D. et al., Electrospray and pressurized spray deposition of yttria-stabilized zirconia films. Thin Solid Films, 2005, vol. 497, p. 121-129.

[74] TANIGUCHI I., VAN LANDSCHOOT R. C., SCHOONMAN J., Electrostatic spray deposition of $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ and $La_{0.9}S_{r0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.87}$ thin films. Solid State Ionics, 2003, vol. 160, p. 271-279.

[75] LU J., CHU J., HUANG W. et al., Microstructure and electrical properties of Pb(Zr, Ti)O_3 thick film prepared by electrostatic spray deposition. Sensors and Actuators A: Phyisical, 2003, vol. 185, p. 2-6.

[76] NOMURA M., MEESTER B., SCHOONMAN J. et al., Preparation of thin porous titania films on stainless steel substrates for heat exchange (HEX) reactors. Separation and Purification Technology, 2003, vol. 32, p. 387-395.

[77] KIM S. G., KIM J. Y., KIM H. J., Deposition of MgO thin films by modified electrostatic spray pyrolysis method. Thin Solid Films, 2000, vol. 376, p. 110-114.

[78] GOURAI H., LUMBRERAS M., VAN LANDSCHOOT R. C. et al., Elaboration and characterization of SnO_2-Mn_2O_3 thin layers prepared by electrostatic spray deposition. Sensors and Actuators B: Chemical, 1998, vol. 47, p. 189-190.

[79] MATEI GHIMBEU C., VAN LANDSCHOOT R., SCHOONMAN J. et al., Preparation and characterization of SnO_2 and Cu-doped SnO_2 thin films using

electrostatic spray deposition (ESD). Journal of the European Ceramic Society, 2007, vol. 27, p. 207-213.

[80] LEEUWENBURGH S. C. G., WOLKE J. C. G., SCHOONMAN J. et al., Deposition of calcium phosphate coatings with defined chemical properties using the electrostatic spray deposition technique. Journal of the European Ceramic Society, 2006, vol. 26, p. 487-493.

[81] AVSEENKO N. V., MOROZOVA T. Y., ATAULLAKHANOV F. I. et al., Immobilization of Proteins in Immunochemical Microarrays Fabricated by Electrospray Deposition. Analytical Chemistry, 2001, vol. 73, p. 6047-6052.

[82] BUCHKO C. J., CHEN L. I., SHEN Y. et al., Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. Polymer, 1999, vol. 40, p. 7397-7407.

[83] CHEN C. H., Thin-Film Components for Lithium-Ion Batteries. PhD thesis, ISBN 90-5651-059-2, Delft University of Technology, The Netherlands, 1998.

[84] Hartman, R. Electrohydrodynamic atomization in the cone-jet mode. PhD Thesis, Delft University of Technology, The Netherlands, 1-5. 1998.

[85] JAWOREK A., KRUPA A., Classifications of the modes of EHD spraying. Journal of Aerosol Science, 1999, vol. 30, p. 873-893.

[86] CHI D. H., BINH L. T. T., BINH N. T. et al., Band-edge photoluminescence in nanocrystalline ZnO:In films prepared by electrostatic spray deposition. Applied Surface Science, 2006, vol. 252, p. 2770-2775.

[87] CLOUPEAU M., PRUNET-FOCH B., Electrostatic spraying of liquids: Main functioning modes. Journal of Electrostatics, 1990, vol. 25, p. 165-184.

[88] SCHOONMAN J., Nanostructured materials in solid state ionics. Solid State Ionics, 2000, vol. 135, p. 5-19.

[89] OZKAN E., LEE S.-H., LIU P. et al., Electrochromic and optical properties of mesoporous tungsten oxide films. Solid State Ionics, 2002, vol. 149, p. 139-146.

[90] BAKER A. P., HODGSON S. N. B., EDIRISINGHE M. J., Production of tungsten oxide coatings, via sol-gel processing of tungsten anion solutions. Surface and Coatings Technology, 2002, vol. 153, p. 184-193.

[91] ZAYIM E. O., LIU P., LEE S.-H. et al., Mesoporous sol-gel WO_3 thin films via poly(styrene-co-allyl-alcohol) copolymer templates. Solid State Ionics, 2003, vol. 165, p. 65-72.

[92] NISHIO K., TSUCHIYA T., Electrochromic thin films prepared by sol-gel process. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001, vol. 68, p. 279-293.

[93] AMELINCKS S., VAN DYCK D., VAN LANDUYT J., VAN TENDELOO G. Electron Microscopy: Principles and Fundamentals. VCH. Weinheim, 1997.

[94] TUNSTALL D. P., PATOU S., LIU R. S. et al., Size effects in the NMR of SnO_2 powders. Materials Research Bulletin, 1999, vol. 34, p. 1513-1520.

[95] PARK N.-G., KANG M. G., RYU S. et al., Photovoltaic Characteristics of Dye-Sensitized surface-modified nanocrystalline SnO_2 solar cells. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, vol. 161, p. 105-110.

[96] YADAVA Y. P., DENICOLÓ D., ARIAS A. C. et al., Preparation and Characterization of transparent conducting thin oxide thin film electrodes by chemical vapour deposition from reactive thermal evaporation of $SnCl_2$. Materials Chemistry and Physics, 1997, vol. 48, p. 263-267.

[97] CHI L.-L., CHOU J. K., CHUNG W.-Y. et al., Study on extended gate field effect transistor with tin oxide sensing membrane. Materials Chemistry and Physics, 2000, vol. 63, p. 19-23.

[98] CASSIA-SANTOS M. R., SOUSA V. C., OLIVEIR M. M. et al., Recent research developments in SnO_2 based varistors. Materials Chemistry and Physics, 2005, vol. 90, p. 1-9.

[99] BECK K., KUNZELMANN T., VON SCHICKFUS M. et al., Contactless surface acoustic wave gas sensor. Sensors and Actuators B: Chemical, 1999, vol. 76, p. 103-106.

[100] HONG H. S., KIM J. W., JUNG S. J. et al., Suppression of NO and SO_2 cross-sensitivity in electrochemical CO_2 sensors with filter layers. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, vol. 113, p. 71-79.

[101] MATSUURA Y., TAKAHATA K., IHOKURA K., Mechanism of gas sensitivity change with time of SnO_2 gas sensors. Sensors and Actuators B: Chemical, 1988, vol. 14, p. 223-232.

[102] ROSENTAL A., TARRE A., GERST A. et al., Atomic-layer chemical vapor deposition of SnO_2 for gas sensing applications. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001, vol. 77, p. 297-300.

[103] SANTOS J., SERRINI P., O'BEIRN B. et al., A thin film SnO_2 gas sensor selective to ultra-low NO_2 concentrations in air. Sensors and Actuators B: Chemical, 1997, vol. 43, p. 154-160.

[104] SUPOTHINA S., Gas sensing properties of nanocrystalline SnO_2 thin films prepared by liquid flow deposition. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003, vol. 93, p. 526-530.

[105] SHUKLA S., LUDWIG L., PARRISH C. et al., Inverse-catalyst-effect observed for nanocrystalline-doped tin oxide sensor at lower operating temperatures. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, vol. 104, p. 223-231.

[106] TIBURCIO-SILVER A., SANCHEZ-JUAREZ A., SnO_2 thin films as gas sensors. Materials Science and Engineering B, 2004, vol. 110, p. 268-271.

[107] TAMAKI J., MAEKAWA T., MIURA N. et al., CuO-SnO_2 element for highly sensitive and selective detection of H2S. Sensors and Actuators B: Chemical, 1992, vol. 9, p. 197-203.

[108] NIRANJAN R. S., PATIL K. R., SAINKAR R. S. et al., High H_2S-sensitive copper-doped tin oxide thin film. Materials Chemistry and Physics, 2002, vol. 80, p. 250-256.

[109] VASILIEV R. B., RUMYANTSEVA M. N., YAKOVLEV N. V. et al., CuO/SnO_2 thin film heterostructures as chemical sensors to H_2S. Sensors and Actuators B: Chemical, 1998, vol. 50, p. 186-193.

[110] KOROTCENKOV G., BRINZARI V., SCHWANK J. et al., Peculiarities of SnO_2 thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001, vol. 77, p. 244-252.

[111] COBIANU C., SAVANIU C., SICILIANO P. et al., SnO_2 sol-gel derived thin films for integrated gas sensors. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001, vol. 77, p. 496-500.

[112] RELLA R., SICILIANO P., CAPONE S. et al., Air quality monitoring by means of sol-gel integrated tin oxide thin films. Sensors and Actuators B: Chemical, 1999, vol. 58, p. 283-288.

[113] LARCIPRETE R., BORSELLA E., DE PADOVA P. et al., Organotin films deposited by laser-induced CVD as active layers in chemical gas sensors. Thin Solid Films, 1998, vol. 323, p. 291-295.

[114] SBERVEGLIERI G., FAGLIA G., GROPPELLI S. et al., Methods for the preparation of NO, NO_2 and H_2 sensors based on tin oxide thin films, grown by means of the r.f. magnetron sputtering technique. Sensors and Actuators B: Chemical, 1992, vol. 8, p. 79-88.

[115] DOLBEC R., EL KHAKANI M. A., SERVENTI A. M. et al., Influence of the nanostructural characteristics on the gas sensing properties of pulsed laser deposited tin oxide thin films. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003, vol. 93, p. 566-571.

[116] LEE D.-S., KIM Y. T., HUH J.-S. et al., Fabrication and characteristics of SnO_2 gas sensor array for volatile organic compounds recognition. Thin Solid Films, 2002, vol. 416, p. 271-278.

[117] RUMYANTSEVA M., LABEAU M., DELABOUGLISE G. et al., Copper and nickel doping effect on interaction of SnO_2 films with H_2S. Journal of Materials Chemistry, 1997, vol. 7(9), p. 1785-1790.

[118] RUMYANTSEVA M. N., LABEAU M., SENATEUR J. P. et al., Influence of copper on sensor properties of tin dioxide films in H2S. Materials Science and Engineering B, 1996, vol. 41, p. 228-234.

[119] CHEN C. H., KELDER E. M., JAK M. J. G. et al., Electrostatic spray deposition of thin layers of cathode materials for lithium battery. Solid State Ionics, 1996, vol. 86-88, p. 1301-1306.

[120] YU K. N., XIONG Y., LIU Y. et al., Microstructural change of nano-SnO_2 grain assemblages with the annealing temperature. Physical Review B, 1997, vol. 55, p. 2666-2671.

[121] ABELLO L., BOCHU B., GASKOV A. et al., Structural characterization of nanocrystalline SnO_2 by X-ray and Raman Spectroscopy. Journal of Solid State Chemistry, 1998, vol. 135, p. 78-85.

[122] SUN S. H., MENG G. W., ZHANG G. X. et al., Raman scattering study of rutile SnO_2 nanobelts synthesized by thermal evaporation of Sn powders. Chemical Physics Letters, 2003, vol. 376, p. 103-107.

[123] LIU Y., ZHENG C., WANG W. et al., Synthesis and characterization of rutile SnO_2 nanorods. Advanced Materials, 2001, vol. 13, p. 1883-1887.

[124] CHEN D., SHEN G., TANG K. et al., Large-scale synthesis of CuO shuttle-like crystals via a convenient hydrothermal decomposition route. Journal of Crystal Growth, 2003, vol. 254, p. 225-228.

[125] YU T., ZHAO X., SHEN Z. X. et al., Investigation of individual CuO nanorods by polarized micro-Raman scattering. Journal of Crystal Growth, 2004, vol. 268, p. 590-595.

[126] PAGNIER T., BOULOVA M., GALERIE A. et al., Reactivity of SnO_2-CuO nanocristalline materials with H_2S: a coupled electrical and Raman spectroscopic study. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, vol. 71, p. 134-139.

[127] KONG X., LI Y., High sensitivity of CuO modified SnO_2 nanoribbons to H_2S at room temperature. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, vol. 105, p. 449-453.

[128] CHOWDHURI A., SHARMA P., GUPTA V. et al., H_2S gas sensing mechanism of SnO_2 films with ultrathin CuO dotted islands. Journal of Applied Physics, 2002, vol. 92, p. 2172-2180.

[129] ZHOU X. Z., Study on sensing mechanism of CuO-SnO_2 gas sensor. Materials Science and Engineering B, 2003, vol. 99, p. 44-47.

[130] DEVI G. S., MANORAMA S., RAO V. J., High sensitivity and selectivity of an SnO_2 sensor to H_2S at around 100 °C. Sensors and Actuators B: Chemical, 1995, vol. 28, p. 31-37.

[131] LIU J., HUANG X., YE G. et al., H_2S detection sensing characteristic of CuO/SnO_2 sensor. Sensors, 2003, vol. 3, p. 110-118.

[132] ZHANG G., LIU M., Effect of particle size and dopant on properties of SnO_2-based gas sensors. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, vol. 69, p. 144-152.

[133] SHEN W., ZHAO Y., ZHANG C., The preparation of ZnO based gas-sensing thin films by ink-jet printing method. Thin Solid Films, 2005, vol. 483, p. 382-387.

[134] BAXTER J. B., AYDIL E. S., Dye-sensitized solar cells based on semiconductor morphologies with ZnO nanowires. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, vol. 90, p. 607-622.

[135] ALTAMIRANO-JUÁREZ D. C., TORRES-DELGADO G., JIMÉNEZ-SANDOVAL S. et al., Low-resistivity ZnO:F:Al transparent thin films. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004, vol. 82, p. 35-43.

[136] IBANGA E. J., LE LUYER C., MUGNIER J., Zinc oxide waveguide produced by thermal oxidation of chemical bath deposited zinc sulphide thin films. Materials Chemistry and Physics, 2003, vol. 80, p. 490-495.

[137] CHIOU W.-T., WU W.-Y., TING J.-M., Growth of single crystal ZnO nanowires using sputter deposition. Diamond and Related Materials, 2003, vol. 12, p. 1841-1844.

[138] HEIGHT M. J., PRATSINIS S. E., MEKASUWANDUMRONG O. et al., Ag-ZnO catalysts for UV-photodegradation of methylene blue. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, vol. 63, p. 305-312.

[139] SHAN F. K., SHIN B. C., JANG S. W. et al., Substrate effects of ZnO thin films prepared by PLD technique. Journal of the European Ceramic Society, 2004, vol. 24, p. 1015-1018.

[140] RYU H.-W., PARK B.-S., AKBAR S. A. et al., ZnO sol-gel derived porous film for CO gas sensing. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003, vol. 96, p. 717-722.

[141] SBERVEGLIERI G., GROPPELLI S., NELLI P. et al., A novel method for the preparation of NH_3 sensors based on ZnO-In thin films. Sensors and Actuators B: Chemical, 1995, vol. 25, p. 588-590.

[142] CHAABOUNI F., ABAAB M., REZIG B., Effect of the substrate temperature on the properties of ZnO films grown by RF magnetron sputtering. Materials Science and Engineering B, 2004, vol. 109, p. 236-240.

[143] PARAGUAY D. F., MIKI-YOSHIDA M., MORALES J. et al., Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour. Thin Solid Films, 2000, vol. 373, p. 137-140.

[144] MATEI GHIMBEU C., SCHOONMAN J., LUMBRERAS M. et al., Electrostatic spray deposited zinc oxide films for gas sensor applications. Applied Surface Science, 2007, vol. 253, p. 7483-7489.

[145] CHANG J. F., KUO H. H., LEU I. C. et al., The effects of thickness and operation temperature on ZnO:Al thin film CO gas sensor. Sensors and Actuators B: Chemical, 2002, vol. 84, p. 258-264.

[146] XIANGFENG C., DONGLI J., DJURISIC A. B. et al., Gas-sensing properties of thick film based on ZnO nano-tetrapods. Chemical Physics Letters, 2005, vol. 4001, p. 426-429.

[147] DAYAN N. J., SAINKAR S. R., KAREKAR R. N. et al., Formulation and characterization of ZnO: Sb thick-film gas sensors. Thin Solid Films, 1998, vol. 325, p. 254-258.

[148] BENDER M., GAGAOUDAKIS E., DOULOUFAKIS E. et al., Production and characterization of zinc oxide thin films for room temperature ozone sensing. Thin Solid Films, 2002, vol. 418, p. 45-50.

[149] SHISHIYANU S. T., SHISHIYANU T. S., LUPAN O. I., Sensing characteristics of tin-deoped ZnO thin films as NO_2 gas sensors. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, vol. 107, p. 379-386.

[150] WANG C., CHU X., WU M., Detection of H_2S down to ppb levels at room temperature using sensors based of ZnO nanorods. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006, vol. 113, p. 320-323.

[151] HU Y., ZHOU W., HAN Q. et al., Sensing properties of CuO-ZnO heterojunction gas sensors. Materials Science and Engineering B, 2003, vol. 99, p. 41-43.

[152] ASHKENOV N., MBENKUM B. N., BUNDESMANN C. et al., Infrared dielectric function and phonon modes of high-quality ZnO films. Journal of Applied Physics, 2003, vol. 93, p. 126-133.

[153] LU H.-Y., CHU S.-Y., CHENG S.-H., The vibrational and photoluminescence properties of one-dimensional ZnO nanowires. Journal of Crystal Growth, 2005, vol. 274, p. 506-511.

[154] UMAR A., KIM S. H., LEE Y.-S. et al., Catalyst-free large-quantity synthesis of ZnO nanorods by vapour-solid growth mechanism: Structural and optical properties. Journal of Crystal Growth, 2005, vol. 282, p. 131-136.

[155] ZENG J. N., LOW J. K., REN Z. M. et al., Effect of deposition conditions on optical and electrical properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition. Applied Surface Science, 2006, vol. 197-198, p. 362-367.

[156] ROY C., BYRNE S., MCGLYNN E. et al., Correlation of Raman and X-ray diffraction measurements of annealed pulsed laser deposited ZnO thin films. Thin Solid Films, 2003, vol. 436, p. 273-276.

[157] ALIM K. A., FONOBEROV V. A., BALANDIN A. A., Origin of the optical phonon frequency shifts in ZnO quantum dots. Applied Physical Letters, 2005, vol. 86, p. 1-3.

[158] COMINI E., FERRONI M., GUIDI V. et al., Nanostructured mixed oxides compounds for gas sensing applications. Sensors and Actuators B: Chemical, 2002, vol. 84, p. 26-32.

[159] SAYAGO I., GUTIERREZ J., ARES L. et al., The interaction of different oxidising agents on the doped tin oxide. Sensors and Actuators B: Chemical, 1995, vol. 24-25, p. 512-515.

[160] SICILIANO P., Preparation, Characterization and applications of thin films for gas sensors prepared by cheap chemical method. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, vol. 70, p. 153-164.

[161] XU J., WANG X., SHEN J., Hydrothermal synthesis of In_2O_3 for detecting H_2S in air. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006, vol. 115, p. 642-646.

[162] HARA K., SAYAMA K., ARAKAWA H., Semiconductor-sensitized solar cells based on nanocrystalline In_2S_3/In_2O_3 thin films electrodes. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000, vol. 62, p. 441-447.

[163] SCHAFER D. E., Application of metal-organic chemical vapor deposition techniques to $CdTe/In_2O_3$: Sn thin films solar cells. Solar Cells, 1987, vol. 21, p. 454.

[164] MENG Y., YANG X. L., CHEN H. X. et al., A new transparent conductive thin film In_2O_3: Mo. Thin Solid Films, 2001, vol. 394, p. 218-222.

[165] SMITH J. F., ARONSON A. J., CHEN D. et al., Reactive magnetron deposition of transparent conductive films. Thin Solid Films, 1980, vol. 72, p. 469-474.

[166] GIRTAN M., FOLCHER G., Structural and optical properties of indium oxide thin films prepared by an ultrasonic spray CVD process. Surface and Coatings Technology, 2003, vol. 172, p. 242-250.

[167] TANAKA S., ESAKA T., High NO_x sensitivity of oxide thin films prepared by RF sputtering. Materials Research Bulletin, 2000, vol. 35, p. 2491-2502.

[168] YEOM H. Y., POPOVICH N., CHASON E. et al., A study of the effect of process oxygen on stress evolution in d.c. magnetron-deposited tin-doped indium oxide. Thin Solid Films, 2002, vol. 411, p. 17-22.

[169] DAOUDI K., SANDU C. S., TEODORESCU V. S. et al., Rapid thermal annealing procedure for densification of sol-gel indium tin oxide thin films. Crystal Engineering, 2002, vol. 5, p. 187-193.

[170] SHUKLA S., SEAL S., LUDWIG L. et al., Nanocrystalline indium oxide-doped tin oxide thin film as low temperature hydrogen sensor. Sensors and Actuators B: Chemical, 2004, vol. 97, p. 256-265.

[171] PRINCE J. J., RAMAMURTHY S., SUBRAMANIAN B. et al., Spray pyrolysis growth and material properties of In_2O_3 films. Journal of Crystal Growth, 2002, vol. 240, p. 142-151.

[172] ROZATI S. M., GANJ T., Transparent conductive Sn-doped indium oxide thin films deposited by spray pyrolysis technique. Renewable Energy, 2004, vol. 29, p. 1671-1676.

[173] MATEI GHIMBEU C., SCHOONMAN J., LUMBRERAS M., Porous indium oxide films deposited by electrostatic spray deposition technique. Ceramics International, 2006.

[174] ATASHBAR M. Z., GONG B., SUN H. T. et al., Investigation on ozone-sensitive In_2O_3 thin films. Thin Solid Films, 1999, vol. 334, p. 222-226.

[175] TAKADA T., SUZUKI K., NAKANE M., Highly sensitive ozone sensor. Sensors and Actuators B: Chemical, 1993, vol. 13, p. 404-407.

[176] YAMAURA H., JINKAWA T., TAMAKI J. et al., Indium oxide-based gas sensor for selective detection of CO. Sensors and Actuators B: Chemical, 1996, vol. 36, p. 325-332.

[177] EPIFANI M., CPONE S., RELLA R. et al., In_2O_3 thin films obtained through a chemical complexation based sol-gel process and their application as gas sensor devices. Journal of Sol-Gel Science technology, 2003, vol. 26, p. 741-744.

[178] IVANOVSKAYA M., GURLO A., BOGDANOV P., Mechanism of O_3 and NO_2 detection and selectivity of In_2O_3 sensors. Sensors and Actuators B, 2001, vol. 77, p. 264-267.

[179] STARKE T. K. H., COLES G. S. V., FERKEL H., High sensitivity NO_2 sensors for environmental monitoring produced using laser ablated nanocrystalline metal oxides. Sensors and Actuators B: Chemical, 2002, vol. 85, p. 238-245.

[180] NIU X., ZHONG H., WANG X. et al., Sensing properties of rare earth oxide doped In_2O_3 by sol-gel method. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006, vol. 115, p. 434-438.

[181] FRANCIOSO L., FORLEO A., CAPONE S. et al., Nanostructured In_2O_3 sol-gel thin films as material for NO_2 detection. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006, vol. 114, p. 646-655.

[182] CHUNG W.-Y., SAKAI G., SHIMANOE K. et al., Preparation of indium oxide thin film by spin-coating method and its gas-sensing properties. Sensors and Actuators B: Chemical, 1998, vol. 46, p. 139-145.

[183] DAOUDI K., CANUT B., BLANCHIN M. G. et al., Tin-doped indium oxide thin films deposited by sol-gel dip-coating technique. Materials Science and Engineering C, 2002, vol. 21, p. 313-317.

[184] CANTALINI C., WLODARSKI W., SUN H. T. et al., NO_2 response of In_2O_3 thin film gas sensors prepared by sol-gel and vacuum thermal evaporation techniques. Sensors and Actuators B, 2000, vol. 65, p. 101-104.

[185] DOLL T., FUCHS A., EISELE I. et al., Conductivity and work function ozone sensors based on indium oxide. Sensors and Actuators B: Chemical, 1998, vol. 49, p. 63-67.

[186] KOROTCENKOV G., BRINZARI V., CERNEAVSCHI A. et al., The influence of film structure on In_2O_3 gas response. Thin Solid Films, 2004, vol. 460, p. 315-323.

[187] GURLO A., IVANOVSKAYA M., BARSAN N. et al., Grain size control in nanocrystalline In_2O_3 semiconductor gas sensor. Sensors and Actuators B: Chemical, 1997, vol. 44, p. 327-333.

[188] RAYLEIGH L. F., On instability of jets. Proc London Math Soc, 1878, vol. 11, p. 4-13.

[189] CHEN C. H., KELDER E. M., VAN DER PUT P. J. J. M. et al., Morphology control of thin $LiCoO_2$ films fabricated using electrostatic spray deposition (ESD) technique. Journal of Materials Chemistry, 1996, vol. 6(5), p. 765-771.

[190] CHAUDRA BOSE A., RAMAMOORTHY R., RAMASAMY S., Formability of metastable tetragonal solid solution in nanocrystalline NiO-ZrO_2 powders. Materials Letters, 2003, vol. 44, p. 203-207.

[191] WHITE W. B., KERAMIDAS V. G., Vibrational spectra of oxides with C-type rare earth oxide structure. Spectrochemica Acta, 1972, vol. 28A, p. 501-509.

[192] ROJAS-LOPEZ M., NIETO-NAVARRO J., ROSENDO E. et al., Raman scattering study of photoluminiscent spark-processed porous InP. Thin Solid Films, 2000, vol. 379, p. 1-6.

[193] VIGREUX C., BINET L., GOURIER D., Formation by laser impact of conducting - Ga_2O_3-In_2O_3 solid solution with composition gradients. Journal of Solid State Chemistry, 2001, vol. 157, p. 94-101.

[194] SHAVER P. J., Activated tungsten oxide gas detectors. Applied Physical Letters, 1967, vol. 11, p. 255-257.

[195] BLO M., CAROTTA M. C., GALLIERA S. et al., Synthesis of pure and loaded powders of WO_3 for NO_2 detection through thick film technology. Sensors and Actuators B: Chemical, 2004, vol. 103, p. 213-218.

[196] CHOI G.-Y., SAKAI G., SHIMANOE K. et al., Wet process-based fabrication of WO_3 thin film for NO_2 detection. Sensors and Actuators B: Chemical, 2004, vol. 101, p. 107-111.

[197] HE X., LI J., GAO X. et al., NO_2 sensing characteristics of WO_3 thin film microgas sensor. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003, vol. 93, p. 463-467.

[198] SOLIS J. L., SAUKKO S., KISH L. B. et al., Nanocrystalline tungsten oxide thick-film with high sensitivity to H_2S at room temperature. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001, vol. 77, p. 316-321.

[199] SHIMIZU Y., MATSUNAGA N., HYODO T. et al., Improvement of SO_2 sensing properties of WO_3 by noble metal loading. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001, vol. 77, p. 35-40.

[200] NAKAGAWA H., YAMAMOTO N., OKAZARI S. et al., A room-temperature operated hydrogen leak sensor. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003, vol. 93, p. 468-474.

[201] TÄGTSTRÖM P., JANSSON U., Chemical vapour deposition of epitaxial WO_3 films. Thin Solid Films, 1999, vol. 352, p. 107-113.

[202] PATRA A., AUDDY K., GANGULI D. et al., Sol–gel electrochromic WO_3 coatings on glass. Materials Letters, 2004, 1059-1063.

[203] LEMIRE C., LOLLMAN D. B. B., AL MOHAMMAD A. et al., Reactive R.F. magnetron sputtering deposition of WO_3 thin films. Sensors and Actuators B: Chemical, 2002, vol. 84, p. 43-4.

[204] STANKOVA M., VILANOVA X., LLOBET E. et al., Influence of the annealing and operating temperatures on the gas-sensing properties of rf. sputtered WO_3 thin-film sensors. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, vol. 105, p. 271-277.

[205] PATIL P. S., NIKAM S. B., KADAM L. D., Influence of substrate temperature on properties of sprayed WO_3 thin films. Materials Chemistry and Physics, 2001, vol. 69, p. 77-8.

[206] SIVAKUMAR R., MOSES EZHIL RAJ A., SUBRAMANIAN B. et al., Preparation and characterization of spray deposited n-type WO_3 thin films for electrochromic devices. Materials Research Bulletin, 2004, vol. 39, p. 1489.

[207] MATEI GHIMBEU C., VAN LANDSCHOOT R. C., SCHOONMAN J. et al., Tungsten trioxide thin films prepared by electrostatic spray deposition technique. Thin Solid Films, 2007, vol. 515, p. 5498-5504.

[208] MATEI GHIMBEU C., VAN LANDSCHOOT R. C., SCHOONMAN J. et al., Electrostatic spray deposition of tungsten oxide. International conference on materials science and engineering, Brasov-Romania, ISBN: 973-635-454-7, 2005.

[209] OKAMOTO H., YAMANAKA K., KUDO T., Protonic conduction and electrochromism of amorphous peroxopolytungstic acid. Material Research Bulletin, 1986, vol. 21, p. 551-557.

[210] PECQUENARD B., LECACHEAUX H., LIVAGE L. et al., Orthorhombic WO_3 formed via Ti-stabilized $WO_3 \cdot 1/3H_2O$ phase. Journal of Solid State Chemistry, 1998, vol. 135, p. 159-168.

[211] MOULZOLF S. C., LEGORE L. J., LAD R. J., Heteroepitaxial growth of tungsten oxide films on sapphire for chemical gas sensors. Thin Solid Films, 2001, vol. 400, p. 56-63.

[212] HABAZAKI H., HAYASHI Y., KONNO H., Characterization of electrodeposited WO3 films and its application to electrochemical wastewater treatment. Electrochemica Acta, 2002, vol. 47, p. 4181-4188.

[213] BOULOVA M., LUCAZEAU G., Crystallite nanosize effect on the structural transitions of WO_3 studied by Raman Spectroscopy. Journal of Solid State Chemistry, 2002, vol. 167, p. 425-434.

[214] REYES L. F., HOEL A., SAUKKO S. et al., Gas sensor response of pure and activated WO_3 nanoparticle films made by advanced reactive gas deposition. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006, vol. 117, p. 128-134.

[215] BARRET E. P. S., GEORGIADES G. C., SERMON P. A., The mechanism of operation of WO_3-based H_2S sensors. Sensors and Actuators, 1990, vol. B1, p. 116-120.

[216] ARAI H., TOMINAGA H., An infrared study of nitric oxide adsorbed on rhodium-alumina catalyst. Journal of Catalysis, 1976, vol. 43, p. 131-142.

[217] KAWASAKI H., UEDA T., SUDA Y. et al., Properties of metal doped tungsten oxide thin films for NO_x gas sensors grown by PLD method combined with sputtering process. Sensors and Actuators B: Chemical, 2004, vol. 100, p. 266-26.

Préparation et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques pour la détection de gaz polluants atmosphériques

La demande de capteurs de gaz performants simples, petits, et de faible coût est d'un grand intérêt si l'on prend en considération les problèmes de santé et d'environnement. C'est pourquoi nous avons décidé de développer la fabrication de couches minces d'oxydes métalliques semiconducteurs, qui présentent une bonne affinité vis-à-vis de beaucoup de gaz polluants, mais qui, cependant, présentent un problème de sensibilité croisée et, qui, aussi, doivent fonctionner à températures élevées. Ces couches minces (SnO_2, SnO_2 dopé cuivre, WO_3, In_2O_3, In_2O_3 dopé étain, ZnO) ont été déposées sur des plaquettes d'alumine recouvertes partiellement de platine à l'aide d'une nouvelle technique de dépôt: le Spray Electrostatique assisté par pyrolyse, qui permet une grande flexibilité des paramètres (température, temps, vitesse du débit,…). Les Microscopies Electroniques à Balayage et à Transmission ont révélé une nanostructure homogène dont la morphologie présente la porosité désirée. Les analyses par Dispersion et Diffraction de Rayons X, ainsi que la Spectroscopie Raman ont montré que ces couches minces ont obtenu la cristallinité désirée, ainsi qu'une bonne pureté, pour l'emploi en capteurs de gaz. Nous avons alors évalué les performances des couches minces pour la détection de différents gaz polluants de nature réductrice ou oxydante: H_2S, SO_2, NO_2. De toutes les compositions étudiées, c'est l'oxyde d'étain dopé de 1% de cuivre (Cu-SnO_2) qui s'est montré le plus sensible pour la détection de H_2S, à basse température, sans présenter de sensibilité croisée aux deux autres gaz. Les couches minces d'oxyde de tungstène (WO_3) présentent la meilleure sensibilité pour NO_2, à 150°C, de toutes les compositions. Malheureusement, la réponse à NO_2 interfère avec la réponse à H_2S. Pour lever cette ambiguïté, on peut utiliser des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO), qui présentent une très grande sensibilité à NO_2, par rapport à SO_2 et H_2S. Enfin, nous avons trouvé que toutes les compositions de couches minces étaient pratiquement insensibles à SO_2. Sur la base de ces résultats, nous pouvons proposer la conception d'une matrice miniaturisée de capteurs permettant de détecter et de quantifier un mélange des gaz H_2S/NO_2.

Mot clés: Capteurs de gaz, Spray électrostatique, couches minces, Pollution, H_2S, NO_2, SO_2.

Preparation and Characterization of Metal Oxide Semiconductor Thin Films for the detection of pollutant atmospheric gases

The demand of simple, small, low cost and performing gas sensors for the detection of pollutant gases is of great interest taking into consideration the health and environmental problems. For this purpose we decided to develop thin films of metal oxide semiconductors which present a good affinity to many pollutant gases, but which, however, present a problem of cross-sensitivity and, additionally, which must work at elevated temperatures. These thin films (SnO_2, Cu-doped SnO_2, WO_3, In_2O_3, Sn-doped In_2O_3 and ZnO) have been deposited on partially-Pt coated alumina using a novel innovative technique, i.e., Electrostatic Spray Deposition allowing easy deposition parameter (temperature, flow rate, time, etc.) variations. Homogeneous, nanostructured films with desired porous morphology have been obtained as revealed by Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy techniques. The microstructure studied using Energy Dispersive X-ray Analysis, X-ray Diffraction, respectively, Raman spectroscopy methods showed that we have successfully obtained the desired crystallinity and a good purity of the films for gas sensor use. The sensing performance of the films to different oxidizing and reducing pollutant gases (H_2S, SO_2, and NO_2) has been yet evaluated. From all the studied films, the 1% Cu-doped SnO_2 ones prove to be the most sensitive for the detection of H_2S at low operating temperatures and furthermore present no cross-sensitivity for the two other gases. WO_3 films present the highest sensitivity to NO_2 at 150°C compared with all the other oxide films, but unfortunately the NO_2 response interferes with the H_2S response. To avoid this ambiguity, we can use ZnO films, which present a very high sensitivity to NO_2 compared to SO_2 and H_2S response. Additionally, all the films were almost insensitive to SO_2. On the base of these results we can propose the concept of a competitive miniaturized sensor array dedicated to detect and to quantify a H_2S/NO_2 mixture.

Key words: Gas Sensors, Electrostatic Spray Deposition, Thin films, Pollution, H_2S, NO_2, SO_2.