N°d'ordre NNT : 2023ISAL0010

THESE de DOCTORAT DE L'INSA LYON, membre de l'Université de Lyon

Ecole Doctorale 160
Electronique, Electrotechnique, Automatique de Lyon
Spécialité/ discipline de doctorat :
Electronique, micro et nanoélectronique, optique et laser

Soutenue publiquement le 24/02/2023, par :

Antonio Assaf

Étude et optimisation de capteurs d'oxyde d'azote (NO_2) à base de couches sensibles de dioxyde d'étain (SnO_2) pour des applications aux mesures de la qualité de l'air

---

Devant le jury composé de :

Paolo BONDAVALLI	Docteur HDR - Thales Research and Technology	Rapporteur
Adnane ABDELGHANI	Professeur/ INSAT – Université de Carthage	Rapporteur
Sandrine BERNARDINI	Maîtresse de Conférences/ Université Aix-Marseille	Examinatrice
Bassem SALEM	Directeur de Recherche/ CNRS	Co-Encadrant
Bertrand VILQUIN	Maître de Conférence – HDR/ ECL	Co-directeur de thèse
Abdelkader SOUIFI	Professeur des Universités/ INSA-LYON	Directeur de thèse
Marc BENDAHAN	Professeur des Universités/ Université Aix-Marseille	Invité
Stéphane MONFRAY	Principal Engineer/ STMicroelectronics, Crolles	Invité

Cette thèse est accessible à l'adresse : https://theses.insa-lyon.fr/publication/2023ISAL0010/these.pdf
© [A. Assaf], [2023], INSA Lyon, tous droits réservés

ANALYSIS SUMMARY
magister

INSA INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES LYON

TH0933_Antonio_Assaf_Manuscrit

3% Similarities

6% Text between quotes
< 1% similarities between quotation marks
< 1% Language not recognised

Document name: TH0933_Antonio_Assaf_Manuscrit.pdf
Document ID: 3737e42ca7a68538b0e2e7acc0e5c36629bd3aa3
Original document size: 22.6 Mo

Submitter: Mickael Lallart
Submission date: 12/8/2022
Upload type: interface
analysis end date: 12/8/2022

Number of words: 34,885
Number of characters: 232,133

Location of similarities in the document:



Main sources detected

No.	Description	Similarities	Locations	Additional information
1	**1_thesis_dabankah_Thesis_Dabankah.pdf** #17e527 The document is from my group 8 similar sources	1%		Identical words : 1% (340 words)
2	**tel.archives-ouvertes.fr** | Développement d'un capteur de gaz à base de couche hyb... https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01244433/file/these_A_GHADDAB_Boutheina_2012.pdf	< 1%		Identical words : < 1% (194 words)
3	**tel.archives-ouvertes.fr** | FILMS MINCES DE SNO2 (DIOXYDE D'ETAIN) DOPES AU PLAT... https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00010787v2/file/tel-00010802.pdf	< 1%		Identical words : < 1% (94 words)
4	**tel.archives-ouvertes.fr** | Récupération d'énergie à partir de piles à combustible mic... https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02090785/file/these.pdf 1 similar source	< 1%		Identical words : < 1% (64 words)
5	**tel.archives-ouvertes.fr** | Nez électronique communicant pour le contrôle de la quali... https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03228516/file/2020TOU30245a.pdf 1 similar source	< 1%		Identical words : < 1% (46 words)

Sources with incidental similarities

No.	Description	Similarities	Locations	Additional information
1	**Document from another user** #be457e The document is from another group	< 1%		Identical words : < 1% (27 words)
2	**www.techniques-ingenieur.fr** | Capteurs chimiques : Dossier complet | Techniques ... https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/genie-industriel-th6/capteurs-42678210/capt...	< 1%		Identical words : < 1% (26 words)
3	**tel.archives-ouvertes.fr** | Elaboration et caractérisation de AZO 2% en couches minc... https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02879097/file/These_Achaour_Agnaou_Abicha.pdf	< 1%		Identical words : < 1% (25 words)
4	**tel.archives-ouvertes.fr** | Elaboration et caractérisation de nouvelles couches sensib... https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01479075/file/2015TOU30344b.pdf	< 1%		Identical words : < 1% (22 words)
5	**tel.archives-ouvertes.fr** | Développement d'ISFET ultrasensibles et compatibles CMO... https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02402927/file/these.pdf	< 1%		Identical words : < 1% (23 words)

Referenced sources (without similarities detected)

These sources were cited in the paper without finding any similarities.

1 https://changeforblue.com/be/actualite-be/emissions-de-mon-vehicule-nox-co2-de
2 https://www.irceline.be/fr/documentation/faq/quels-sont-les-risques-du-no2-comment
3 https://nanografi.com/blog/sputtering-process-types-and-uses/
4 http://www.techniques
5 http://science.howstuffworks.com/scanning-electron

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	**CHIMIE DE LYON** **https://www.edchimie-lyon.fr** Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr	**M. Stéphane DANIELE** C2P2-CPE LYON-UMR 5265 Bâtiment F308, BP 2077 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69616 Villeurbanne **directeur@edchimie-lyon.fr**
E.E.A	**ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE** **https://edeea.universite-lyon.fr** Sec. : Stéphanie CAUVIN Bâtiment Direction INSA Lyon Tél : 04.72.43.71.70 secretariat.edeea@insa-lyon.fr	**M. Philippe DELACHARTRE** INSA LYON Laboratoire CREATIS Bâtiment Blaise Pascal, 7 avenue Jean Capelle 69621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.88.63 **philippe.delachartre@insa-lyon.fr**
E2M2	**ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION** **http://e2m2.universite-lyon.fr** Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	**M. Philippe NORMAND** Université Claude Bernard Lyon 1 UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX **philippe.normand@univ-lyon1.fr**
EDISS	**INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ** **http://ediss.universite-lyon.fr** Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	**Mme Sylvie RICARD-BLUM** Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires(ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Raulin - 2ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tél : +33(0)4 72 44 82 32 **sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr**
INFOMATHS	**INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES** **http://edinfomaths.universite-lyon.fr** Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr	**M. Hamamache KHEDDOUCI** Université Claude Bernard Lyon 1 Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tél : 04.72.44.83.69 **hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr**
MATERIAUX	**MATÉRIAUX DE LYON** **http://ed34.universite-lyon.fr** Sec. : Yann DE ORDENANA Tél : 04.72.18.62.44 yann.de-ordenana@ec-lyon.fr	**M. Stéphane BENAYOUN** Ecole Centrale de Lyon Laboratoire LTDS 36 avenue Guy de Collongue 69134 Ecully CEDEX Tél : 04.72.18.64.37 **stephane.benayoun@ec-lyon.fr**
MEGA	**MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE** **http://edmega.universite-lyon.fr** Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bâtiment Direction INSA Lyon mega@insa-lyon.fr	**M. Jocelyn BONJOUR** INSA Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69621 Villeurbanne CEDEX **jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr**
ScSo	**ScSo*** **https://edsciencessociales.universite-lyon.fr** Sec. : Mélina FAVETON INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.77.79 melina.faveton@univ-lyon2.fr	**M. Christian MONTES** Université Lumière Lyon 2 86 Rue Pasteur 69365 Lyon CEDEX 07 **christian.montes@univ-lyon2.fr**

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Remerciement

Résumé

Le besoin en capteurs de gaz évolue avec le développement des applications dans les domaines de l'industrie et de l'automobile. Pour répondre à cette demande, les capteurs à base d'oxyde métallique présentent des avantages uniques comme leur faible coût, une grande sensibilité et une intégration facile dans un système portable miniaturisé. Cependant, ces capteurs souffrent d'un coût énergétique élevé du fait de leurs hautes températures de fonctionnement. Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est d'optimiser les capteurs à base de dioxyde d'étain afin d'abaisser leur température de fonctionnement. Le gaz cible dans cette étude est le dioxyde d'azote (NO_2).

D'abord, nous avons optimisé la synthèse des films de SnO_2 élaborés par pulvérisation à radiofréquence de manière à obtenir les caractéristiques morphologiques, stœchiométriques et électriques les plus adaptées à la détection de gaz. Aussi, nous avons également optimisé le dépôt de couches de palladium à la surface des films de SnO_2 par évaporation servant de catalyseurs.

Par la suite, nous avons simulé l'architecture du capteur (électrodes interdigitées + film sensible) à l'aide du logiciel SILVACO TCAD afin d'optimiser la géométrie du capteur. Des capteurs à base de SnO_2 sans catalyseur ont ensuite été développés afin de sélectionner la géométrie optimale pour la détection du NO_2. Le capteur retenu possède une température de fonctionnement optimale de 100°C pour la détection de NO_2, avec une limite de détection de 250 ppb.

Finalement, des capteurs à base de SnO_2 dopé au palladium ont été conçus. Ces capteurs montrent une bonne sensibilité au NO_2 à très basse température (50°C). Ce résultat est l'aboutissement du projet dont l'objectif à terme vise la réalisation de capteurs de gaz à base oxyde métallique à faible consommation d'énergie.

MOTS-CLÉS : Capteurs de gaz, qualité de l'air, SnO_2, NO_2, catalyseurs, basse température.

Abstract

With the developing of industrial and automotive applications, the demand for gas sensors is evolving. In order to meet this demand, metal oxide-based sensors offer unique benefits such as low cost, high sensitivity and simple integration into a miniaturized portable device. However, such sensors suffer from high power consumption due to their high operating temperatures. In this context, the objective of this work is to optimize tin dioxide based sensors in order to reduce their operating temperature. The target gas in this study is nitrogen dioxide (NO_2).

First, we have optimized the deposition of SnO_2 films via PVD RF sputtering to obtain the most suitable morphological, stoichiometric and electrical characteristics for gas sensing. Moreover, we have optimized the deposition of palladium thin layers on the surface of SnO_2 films via thermal evaporation to serve as catalysts.

Next, we have simulated the sensor architecture (interdigitated electrodes + sensitive film) using SILVACO TCAD software to optimize the sensor geometry. SnO_2-based sensors without catalyst were then developed to select the optimal geometry for NO_2 detection. The selected sensor has an optimal operating temperature of 100°C for NO_2 detection, with a detection limit of 250 ppb.

Last, palladium doped-SnO_2 sensors have been developed. These sensors show a good sensitivity to NO_2 at low temperature (50°C). This result is the main outcome of this work, which aims towards developing low power consumption metal oxide gas sensors.

KEYWORDS: Gas sensors, air quality, SnO_2, NO_2, catalysts, low temperature.

Sommaire

Introduction générale *4*

Chapitre 1: Étude bibliographique *6*

1.1 Capteur de gaz chimique **6**
1.1.1 Définition générale 6
1.1.2 Différentes familles de capteur de gaz chimique 7
1.1.3 Performances des capteurs de gaz 7

1.2 Capteurs de gaz à base d'oxyde métallique (MOX) **9**
1.2.1 Historique 9
1.2.2 Capteur de gaz à base de dioxyde d'étain 10
1.2.2.1 Dioxyde d'étain 10
1.2.2.2 Propriétés électriques du film de SnO_2 11
1.2.2.3 Adsorption de l'oxygène à la surface de SnO_2 12
1.2.3 Microstructure 14
1.2.3.1 Adsorption des molécules de gaz sur les joints de grains 14
1.2.3.2 Effet de la microstructure sur la réponse du capteur 16
1.2.4 Les ajouts catalytiques 18
1.2.5 Conception 19
1.2.5.1 Électrodes 20
1.2.5.2 Matériau pour les électrodes 20
1.2.5.3 Configuration des électrodes 20
1.2.5.4 Géométrie des électrodes interdigitées 21
1.2.6 Températures de fonctionnement des capteurs MOX 22

1.3 Capteurs de gaz : transistor à effet de champ (Gaz-FET) **24**
1.3.1 Le FET à grille métallique catalytique 24
1.3.2 Capteurs à grille suspendue 27
1.3.2.1 SGFET 28
1.3.2.2 HSGFET 30
1.3.2.3 CCFET 31
1.3.2.4 HCCFET 32
1.3.2.5 HFGFET 33

1.4 Conclusion et objectifs de la thèse **35**

Chapitre 2: Méthodes et techniques expérimentales *36*

2.1 Techniques de dépôt et de caractérisation **36**
2.1.1 Dépôt de couche mince de SnO_2 36
2.1.1.1 Principe de pulvérisation cathodique RF 37
2.1.1.2 Principe de pulvérisation cathodique magnétron 37
2.1.1.3 Matériel du laboratoire 38
2.1.1.4 Vitesse de dépôt 39
2.1.1.5 Intérêt du procédé de pulvérisation cathodique 40
2.1.2 Évaporation thermique sous vide des catalyseurs 40
2.1.3 Caractérisations chimiques et structurales 42
2.1.3.1 Diffraction des rayons X (DRX) 42
2.1.3.2 Réflectivité des rayons-X en incidence rasante (RRX) 43
2.1.3.3 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) 45
2.1.3.4 Microscopie à force atomique (AFM) 47
2.1.3.5 Microscopie Électronique à Balayage MEB 49
2.1.4 Techniques électriques : Mesure 4 pointes (résistance carré / square resistance) 52

2.2 Conception et fabrication des capteurs **53**
2.2.1 Procédé de photolithographie UV 53

2.2.2 Réalisation du masque 54
2.2.3 Choix du substrat 55
2.2.4 Montage des capteurs en boîtier 55

2.3 Test électrique sous gaz 56
2.3.1 Génération/dilution de gaz 57
2.3.2 Enceinte de mesure 58
2.3.3 Mesures électriques sous gaz 59

2.4 Conclusion 59

Chapitre 3: Optimisation des conditions de dépôt du matériau sensible et des catalyseurs……. 60

3.1 Optimisation des conditions de dépôt du SnO_2 60
3.1.1 Synthèse des films de SnO_2 61
3.1.2 Étude de la puissance RF de pulvérisation et de la pression dans le bâti 62
3.1.2.1 Étude du taux de dépôt 62
3.1.2.2 Effet du taux de dépôt sur les propriétés structurales et électriques du SnO_2 64
3.1.3 Étude du recuit thermique 67
3.1.3.1 Étude de la température de recuit 67
3.1.3.2 Étude du type de recuit et du budget thermique 69
3.1.3.3 Effet des conditions environnementales du recuit sur la composition chimique de SnO_2. 70
3.1.4 Étude du temps de dépôt 75
3.1.4.1 Effet du temps de dépôt sur les propriétés morphologiques du SnO_2 76
3.1.4.2 Effet du temps de dépôt sur les propriétés électriques du SnO_2 79
3.1.5 Ajustement du dépôt de SnO_2 sur le réacteur PVD DP-850 80
3.1.5.1 Préparation des échantillons 80
3.1.5.2 Propriétés structurales, morphologiques et électriques des films de SnO_2 81

3.2 Optimisation des conditions de dépôt des catalyseurs 82
3.2.1 Dépôt des couches de palladium sur la surface des films de SnO_2 83
3.2.2 Morphologie des films Pd-SnO_2 83

3.3 Conclusion 85

Chapitre 4: Simulation, conception, fabrication et caractérisation des capteurs MOX en ambiance contrôlée 86

4.1 Simulation et conception des capteurs MOX 86
4.1.1 Outil SILVACO[110] 87
4.1.2 Design du capteur simulé 88
4.1.3 Simulation des réponses des capteurs 90

4.2 Caractérisation des capteurs MOX en présence de NO_2 92
4.2.1 Méthodologie des tests 92
4.2.2 Démarche pour l'analyse et la comparaison des résultats des différents capteurs 92
4.2.3 Capteur à base SnO_2 sans catalyseurs 94
4.2.3.1 Mécanisme de l'interaction NO_2 - SnO_2 94
4.2.3.2 Design des capteurs 95
4.2.3.3 Réponses au NO_2 des capteurs sans catalyseurs 96
4.2.4 Capteur à base SnO_2 avec catalyseurs palladium Pd 105
4.2.4.1 Design des capteurs 106
4.2.4.2 Réponses des capteurs en présence de NO_2 107
4.2.4.3 Performance des capteurs recouvert de palladium à 50°C 113

4.3 Conclusion 117

Conclusion générale et perpectives 118

Bibliographie 122

Introduction générale

La surveillance de la qualité de l'air constitue aujourd'hui un défi majeur du fait de la progression de la pollution atmosphérique, principalement attribuée aux émissions liées au transports (véhicules personnel, transport routier..) et aux activités indutrielles (usines), qui représentent de véritables risques pour la santé humaine et pour le bien être. Le dioxyde d'azote (NO_2), formé lors des processus de combustion [1] - par exemple dans les moteurs de véhicules thermiques - est un des principaux polluants de l'air. Ce gaz peut provoquer une irritation des yeux, du nez et de la gorge, et peut également provoquer une irritation des poumons par inhalation. En effet, dans les zones où les niveaux de NO_2 sont élevés, le risque de crises d'asthme, ainsi que le nombre d'hospitalisations dues à des problèmes du système respiratoire sont élevés [2]. Les limites d'exposition au NO_2 établies par le NIOSH [3] sont de 5 ppm pour une exposition de 15 minutes et de 3 ppm pour une exposition de 8 heures . Les capteurs de gaz conventionnels à base d'oxyde métallique (MOX) ont été largement étudiés en raison de leurs bonnes performances de détection et de leur faible coût, et font depuis longtemps l'objet d'applications pratiques. Néanmoins, ces capteurs nécessitent un budget énergétique assez élevé, notamment du fait de leur température de fonctionnement (200 °C - 500 °C) [4] [5] .

Dans le contexte de l'Internet des Objets (IoT) et de la demande croissante de mesures de la qualité de l'air en temps réel [6] [7], les technologies à base de capteurs ultra-basse consommation présentent un réel avantage. La température élevée requise pour la mesure de la qualité d'air envisagée constitue le verrou principal, qui limite l'intégration de systèmes complets de détection de gaz, dans des terminaux mobiles. Cette thèse se focalisera précisément sur ce verrou technologique.

Plus précisément, nous visons à optimiser les capteurs MOX à base d'oxyde d'étain (SnO_2), dans le but de réduire leurs températures de fonctionnement. Par ailleurs, l'optimisation de la synthèse du film de SnO_2, ainsi que l'ajout de catalyseurs, permettent d'abaisser la température de fonctionnement des capteurs MOX.

A plus long terme, des transistors à effet de champ sur une technologie FDSOI, combinés aux films sensibles précédemment évoqués, sont envisagés comme transducteurs électrochimiques ultra-sensibles (grâce à un effet d'amplification qu'ils peuvent fournir) et autonomes, pour des applications visant le marché de l'internet des objets.

Ce manuscrit comporte quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous présentons l'état de l'art des capteurs chimiques de gaz, en particulier des capteurs résistifs à base d'oxydes métalliques (MOX) tel que SnO_2. Également, nous présentons l'état de l'art des capteurs de gaz de type Gaz-FET, dont nous citons quelques exemples, ainsi que leur principe de détection et leurs performances.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation et à la description des techniques expérimentales utilisées dans cette thèse et nous décrivons les phénomènes physiques sous-jacents à ces techniques.

Le troisième chapitre est consacré à l'optimisation du procédé de synthèse des films sensibles. Nous étudions dans un premier temps la synthèse des films de SnO_2, en particulier l'influence des conditions de dépôt sur les propriétés morphologiques, chimiques et électriques du SnO_2. Dans un deuxième temps, nous optimiserons la synthèse de la couche catalytique, à savoir le palladium.

Le quatrième chapitre est consacré à la conception du capteur, et aux caractérisations en ambiance contrôlée en présence de NO_2, afin d'optimiser ses performances. Pour cela, le chapitre commencera par une simulation du capteur afin d'optimiser sa géométrie. Ensuite, les capteurs seront fabriqués et évalués expérimentalement sous NO_2.

Chapitre 1: Étude bibliographique

Dans ce chapitre, nous allons exposer l'état de l'art des capteurs utilisés pour la détection de gaz. Tout d'abord, nous présenterons les capteurs de gaz résistifs à base de dioxyde d'étain, leurs principes de fonctionnement. Ensuite, nous nous intéresserons aux capteurs de gaz de type gaz-FET, nous en décrirons plusieurs ainsi que leurs principes de fonctionnement. Enfin, nous aborderons la problématique et l'objectif de cette étude.

1.1 Capteur de gaz chimique

1.1.1 Définition générale

Un capteur chimique est un dispositif qui reçoit un stimulus et le transforme en un signal utile (électrique ou optique). Typiquement, les capteurs chimiques se composent de deux parties principales, un récepteur et un transducteur comme illustré sur le schéma de la figure 1.1. Le récepteur est composé d'un matériau sensible permettant la reconnaissance des molécules de gaz cibles avec lesquelles il interagit. Le transducteur transforme l'interaction entre le gaz cible et l'élément sensible en une quantité mesurable. Cette interaction en général se traduit par une variation des caractéristiques physiques du matériau sensible (conductance, permittivité, température, masse, etc..). Un capteur de gaz chimique est donc capable de fournir des informations sur la présence ou même sur la concentration du gaz cible.

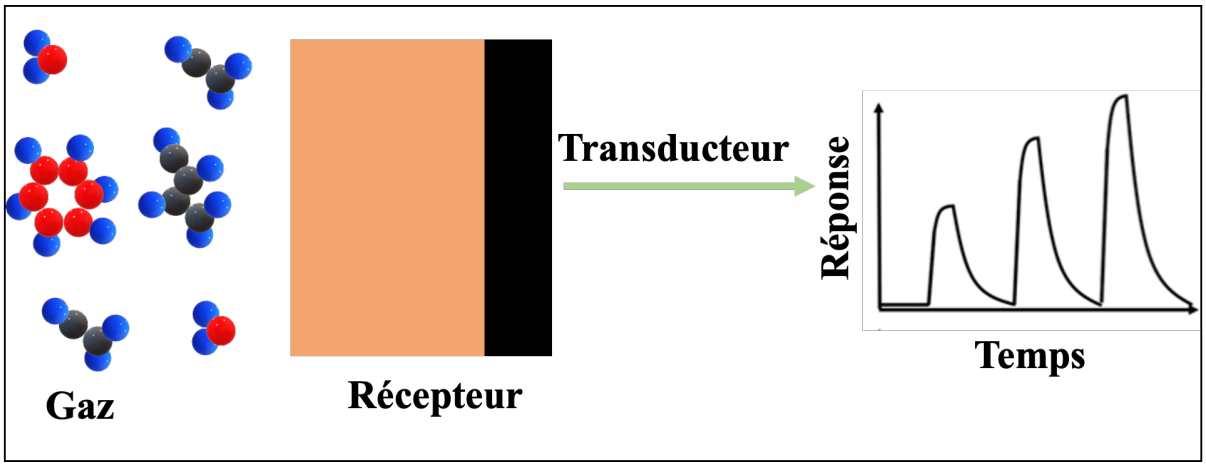

Figure 1.1 : schéma illustrant le principe d'un capteur chimique.

1.1.2 Différentes familles de capteur de gaz chimique

Ils existent plusieurs familles de capteur de gaz chimique, ils sont répartis selon le principe de transduction. On trouve des capteurs optiques, d'autres acoustiques, électriques...
On peut citer :

o Capteurs à fibres optiques : le principe de ces capteurs est basé sur la modification de la propagation de la lumière dans la fibre en présence du gaz cible.[8]

o Capteurs à microbalance à quartz : le principe est basé sur la détection d'une variation de la fréquence de résonance du matériau sensible (piézoélectrique) lorsque des molécules du gaz cible s'adsorbent sur sa surface [9].

o Capteurs à ondes acoustiques de surface : une couche sensible est déposée sur le trajet d'une onde entre deux électrodes. L'adsorption du gaz cible sur cette couche induit une modification de la fréquence de l'onde [8].

On trouve aussi les capteurs résistifs (MOX) à base de semi-conducteur ainsi que les capteurs de type gaz-FET basés sur des transistors à effet de champ. Ces deux types de capteurs seront exploités en détail dans la suite de ce chapitre.

1.1.3 Performances des capteurs de gaz

Un capteur de gaz idéal fournit deux informations nécessaires à la caractérisation d'un composé chimique, en particulier la nature et la concentration de ce composé. Or, plusieurs critères sont à prendre en compte pour définir les performances d'un capteur : sensibilité, sélectivité et stabilité.

- **Sensibilité** : La sensibilité d'un capteur relie les variations de signal du capteur à la concentration du composé cible. Par exemple, dans le cas d'un capteur de gaz résistif à base d'oxyde métallique, la concentration de gaz est reliée à la variation de la résistance du capteur. On parlera dans ce cas d'efficacité de fonctionnement plutôt que de sensibilité du capteur.

Concernant les résultats présentés dans cette thèse, les réponses des capteurs (sensibilités) seront évaluées en utilisant les paramètres qui suivent.

Pour le capteur résistif MOX :

$$r = \frac{RGAZ - RAIR}{RAIR} \times 100 \qquad (1.1)$$

R_{GAZ}

Avec,

r : réponse du capteur (en %).

R_{GAZ} : valeur de la résistance du capteur exposé au gaz cible (en Ω).

R_{AIR} : valeur de la résistance du capteur exposé à l'air (en Ω).

Pour le capteur de type gaz-FET :

$$S = \frac{VgGAZ - VgAIR}{VgAIR} \times 100 \qquad (1.2)$$

Avec,

S : réponse du capteur (%).

Vg_{GAZ} : valeur de la tension seuil de la grille arrière du capteur exposé au gaz cible (en V).

Vg_{AIR} : valeur de la tension seuil de la grille arrière du capteur exposé à l'air (en V).

- **Stabilité** : la notion de stabilité est associée aux dérives temporelles. Ces derniers sont détectées par une évolution de la réponse pour un gaz donné, telle que l'amplitude ou la forme du signal. Les origines de ces dérives peuvent être :
    - Des variations des conditions ambiantes.
    - Les changements d'état de la surface du capteur ou l'instabilité de cette surface.

- **Sélectivité :** c'est la capacité d'un capteur à répondre spécifiquement à un gaz en présence d'autres gaz interférents. La sélectivité est un paramètre important surtout pour des applications en atmosphère réelle car le capteur sera utilisé pour détecter un gaz dans une atmosphère contenant plusieurs gaz.

D'autres paramètres peuvent également être utilisés pour caractériser les performances d'un capteur chimique :

- **Limite de sensibilité :** c'est la concentration minimale détectable du gaz cible, la réponse minimale doit être deux fois supérieure au bruit du signal.

- **Réversibilité :** il s'agit de la capacité du capteur à retrouver ses conditions initiales en absence du gaz cible. Dans le cas d'un non-retour aux conditions initiales, on parle d'empoisonnement du capteur.
- **Temps de réponse :** c'est le temps requis pour atteindre 90 % de la réponse en régime permanent après mise en contact avec le gaz à détecter.
- **Temps de recouvrement :** c'est le temps requis pour revenir à 10 % de la valeur de base du signal après désorption du gaz détecté.
- **Durée de vie:** c'est la période pendant laquelle les caractéristiques du capteur permettent son utilisation avec un degré de précision suffisant.
- **Consommation d'énergie :** c'est la puissance requise pour le fonctionnement du capteur. Cette puissance dépend beaucoup de la température de fonctionnement du capteur. Cependant, il est nécessaire de réduire cette température de fonctionnement pour réduire la puissance consommée par le capteur. La réduction de cette dernière est l'un des objectifs initiaux de cette thèse.

1.2 Capteurs de gaz à base d'oxyde métallique (MOX)

Les capteurs de gaz à base d'oxyde métallique (MOX) appelés également 'chemoresistor' sont basés sur une couche sensible d'oxyde métallique. L'interaction du gaz avec cette couche induit une variation de résistivité dans cette couche. Ces capteurs constituent l'un des groupes de capteurs de gaz les plus étudiés en raison de leurs variétés de matériaux sensibles et de méthodes de préparation. Ces capteurs ont largement attiré l'attention dans les applications de capteurs de gaz atmosphériques en raison de leur simplicité d'utilisation et de fabrication ainsi que par leur faible coût [10][11]. De plus, les capteurs chimiques à base d'oxydes métalliques présentent d'autres avantages tels que : une grande variation de résistivité du film lors de l'exposition à un gaz cible, ainsi qu'un temps de réponse rapide.

1.2.1 Historique

Les capteurs de gaz à base d'oxyde métallique, appelés MOX, ont été introduits au début des années 1960 par Seiyama : il a utilisé un film mince de ZnO comme couche sensible pour la détection du propane [12]. Au début des années 1970, Taguchi, le fondateur de Figaro Engineering Inc. a breveté le premier dispositif de détection de gaz à base d'oxyde métallique pour des applications de détection domestique, en utilisant le dioxyde d'étain (SnO_2) comme matériau sensible [13]. Ce dispositif est illustré dans la figure 1.2. Il est constitué d'une couche

sensible semi-conductrice (SnO_2), d'un support d'élément sensible et d'une résistance chauffante. Le signal exploité pour la mesure de la réponse de ce capteur est une variation de résistance électrique.

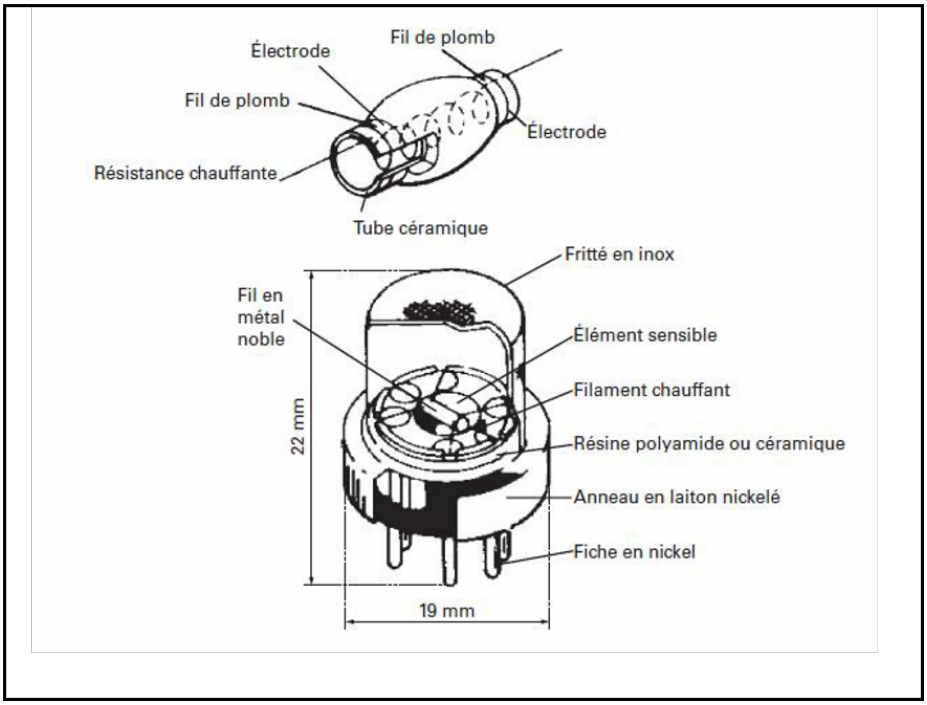

Figure 1.2 : schéma du premier capteur commercialisé à base d'oxyde métallique (Figaro TGS)[13].

1.2.2 Capteur de gaz à base de dioxyde d'étain

Les oxydes métalliques constituent l'une des classes de matériaux les plus courantes, les plus diverses et les plus importantes en raison de leurs propriétés structurelles, physiques et chimiques. Les oxydes métalliques les plus couramment utilisés comme couches sensibles dans les dispositifs MOX sont des oxydes binaires tels que ZnO, TiO_2, SnO_2, etc.[14] .

Le SnO_2 est l'oxyde métallique le plus étudié et est largement utilisé dans les dispositifs commerciaux en raison de sa sensibilité aux différentes espèces de gaz. De plus, les capteurs à base de SnO_2 sont capables de détecter de faibles concentrations de gaz[15].

1.2.2.1 Dioxyde d'étain

Le dioxyde d'étain est un composé inorganique de formule SnO_2. Le dioxyde d'étain (IV) est le matériau le plus étudié dans le domaine de détection de gaz. Le SnO_2 possède des propriétés physiques et chimiques uniques telles qu'une large bande interdite (3,6 eV) et une facilité de synthèse. Sa configuration électronique est [Kr] $4d^{10}$. La forme minérale de SnO_2 est appelée cassitérite, et c'est la principale source d'étain. Elle se cristallise en structure rutile : chaque

atome d'étain est entouré par six atomes d'oxygène disposés de façon octaédrique. Chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain (Figure 1.3) [16] [17].

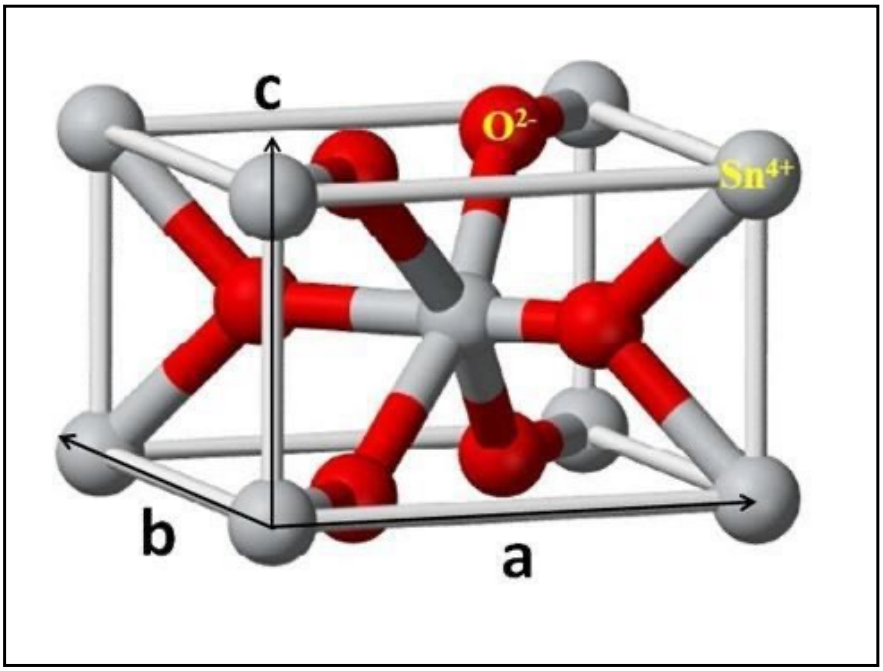

Figure 1.3 : maille élémentaire du SnO_2.

1.2.2.2 Propriétés électriques du film de SnO_2

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur de type n lorsqu'il présente un déficit en oxygène. En effet, la présence de lacunes d'oxygène dans le dioxyde d'étain provoque un écart à la stœchiométrie (SnO_{2-x}) [18]. Cet écart induit la formation d'états donneurs dans la bande interdite caractérisés par l'apparition de niveaux énergétiques proches de la bande de conduction. D'où la formation d'un semi-conducteur de type n.

Pour comprendre comment le gaz affecte les propriétés électriques du SnO_2, prenons le cas le plus simple : l'adsorption d'oxygène. L'oxygène de l'environnement interagit avec les lacunes de surface du SnO_2 Ces molécules d'oxygène agissent comme des accepteurs d'électrons sur la surface du SnO_2 et créent donc des charges fixes positives qui sont équilibrées par des charges négatives sur la surface, ce qui induit une variation de potentiel de surface ainsi qu'une courbure de bande vers le haut [11], comme le montre la figure 1.4. En effet, lorsque les ions oxygène O^- s'adsorbent, la concentration des électrons dans la bande de conduction du SnO_2 diminue, conduisant à la réduction de la conductivité et créant une zone de déplétion pauvre en

électrons. La conductivité au voisinage de la surface est par conséquent faible. Cette interaction est généralement favorisée à des températures comprises entre 300°C et 450 °C [19].

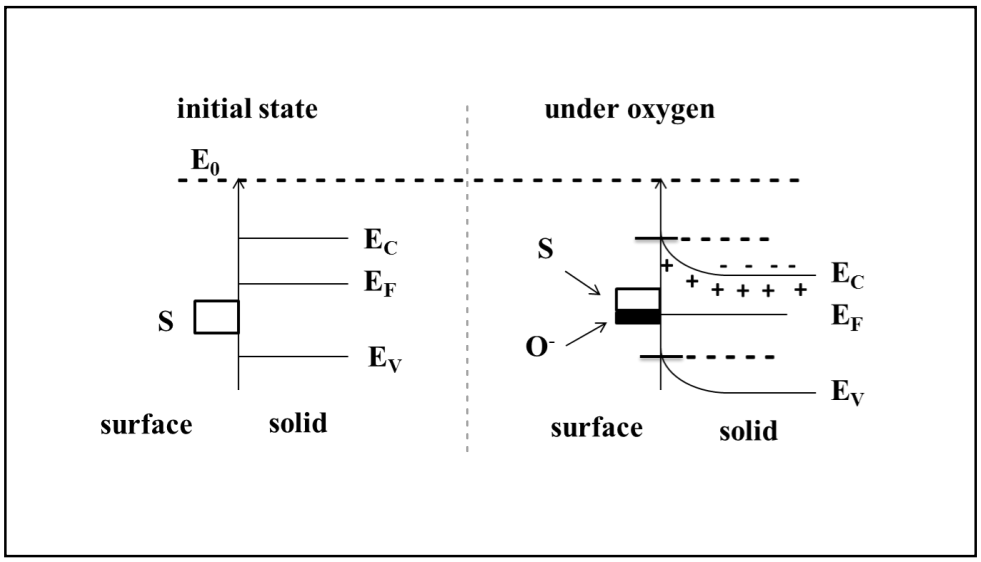

Figure 1.4 : modèle simplifié illustrant : (à gauche) la bande du semi-conducteur à l'état initial ; (à droite) la courbure de bande du semi-conducteur formée lors de l'exposition à O_2. L'adsorption d'oxygène sous forme d'O^- conduit à une courbure de bande. E_C, E_V, E_F et S font respectivement référence à l'énergie du bas de la bande de conduction, du haut de la bande de valence, du niveau de Fermi et de la surface [11].

En revanche, si le gaz est donneur d'électrons, par exemple l'hydrogène, l'adsorption des molécules d'hydrogène va créer une zone d'accumulation d'électrons en surface. Ceci induit une augmentation de conductivité. Dans les deux cas, le transfert d'électrons entre le volume et la surface s'arrêtera lorsque les niveaux de Fermi de la surface et du volume seront égaux. Cependant, ce transfert se traduira par une courbure des niveaux de conduction et de valence afin d'assurer la continuité de ces derniers entre la surface et le volume du solide.

1.2.2.3 Adsorption de l'oxygène à la surface de SnO_2

Dans le cas d'un matériau à base d'oxyde métallique tel que le SnO_2, il a été reporté que la présence d'oxygène est nécessaire à la détection des gaz réducteurs. En effet, les gaz réducteurs réagissent préférentiellement avec l'oxygène chimisorbé et rarement avec le matériau directement [20][21]. L'oxygène adsorbé est donc le précurseur de la détection des gaz réducteurs. La nature et les concentrations de l'oxygène adsorbé sur la surface dépendent principalement de la température de fonctionnement. En effet, en fonction de la température, l'oxygène peut s'adsorber sur la surface du SnO_2 sous plusieurs formes : O_2^-, O^- et O^{2-} [19].

L'évolution de ces espèces à la surface de SnO_2 en fonction de la température est illustrée sur la figure 1.5.

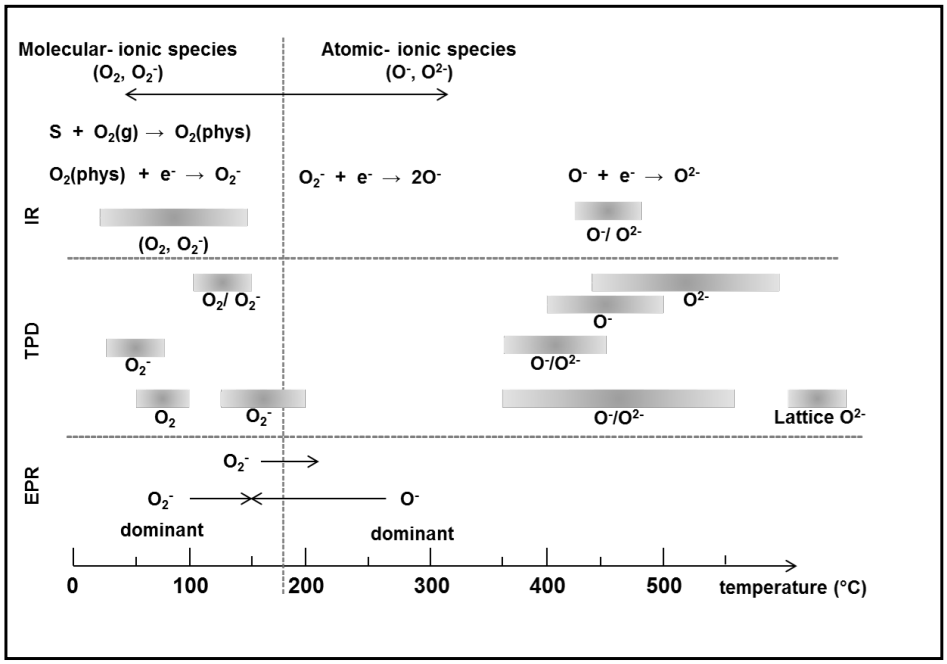

Figure 1.5 : étude montrant les diverses espèces d'oxygène détectées sur la surface du SnO_2 à différentes températures par analyse infrarouge (IR), par désorption programmée en température (TPD) et enfin par résonance paramagnétique électronique (EPR) [19].

Les espèces d'oxygène de la figure 1.5 ont été principalement observées à la surface du SnO_2 en utilisant des techniques spectroscopiques (TPD, EPR et IR) [19].

- Pour 25°C < T (°C) < 200°C : les espèces oxygénées dominantes existent sous forme moléculaire neutre O_2 et ionique O_2^-.
- Pour 200 °C < T (°C) < 400°C : les espèces O^- dominent.
- Pour T (°C) > 400 °C : on trouve préférentiellement les ions O^{2-}.

Ces différents types d'ions oxygène peuvent affecter la réponse du capteur. En revanche, il existe d'autres paramètres qui peuvent affecter cette dernière telle que la microstructure du matériau ainsi que des additifs catalytiques qui jouent un rôle important pour la détection notamment sur la température de fonctionnement du capteur qui nous intéresse particulièrement dans cette thèse.

1.2.3 Microstructure

Généralement, les films de SnO_2 utilisés dans la détection de gaz sont polycristallins. Nous allons tout d'abord expliquer les réactions qui ont lieu entre les gaz cibles et les cristallites de SnO_2. Ensuite l'effet de la microstructure sur la détection du gaz sera détaillé dans le paragraphe suivant.

1.2.3.1 Adsorption des molécules de gaz sur les joints de grains

Lors de l'adsorption d'espèces chargées négativement en surface, O^- par exemple, une zone de déplétion se forme à la surface des grains créant une barrière de potentiel aux joints de grains qui modifie la circulation des électrons entre les grains (voir figure 1.6). Cette résistance de surface causée par cette barrière va dominer la résistance globale du matériau et va entraîner une diminution de la conductivité de l'ensemble du film. Donc, pour résumer le principe de détection : les molécules de gaz vont soit s'adsorber sur les sites vacants du SnO_2, soit elles vont réagir avec l'oxygène adsorbé de l'environnement. Dans les deux cas, la hauteur de cette barrière va changer. Cette variation se traduit par une variation de conductivité mesurable. Pour ces dispositifs, la conductance de la couche sensible est exprimée par l'équation (1.3) :

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{eV}{K_B T}\right) K_B T \qquad (1.3)$$

Avec,

G : conductance de la couche sensible.

G_0 : conductance inter-granulaire obtenue sous air.

eV : énergie de la barrière de potentiel à l'interface entre deux grains voisins (V).

K_B : constante de Boltzman.

T : température absolue (en K)

D'après l'équation 1.3, la conductivité de la couche sensible sous gaz dépend du nombre d'électrons libres, de la conductivité de la couche obtenue sous air, de la mobilité des électrons ($e.V_s$), et de la température de fonctionnement qui non seulement a un rôle dans la détection des espèces gazeuses mais aussi contrôle le nombre d'électrons dans la bande de conduction de SnO_2.

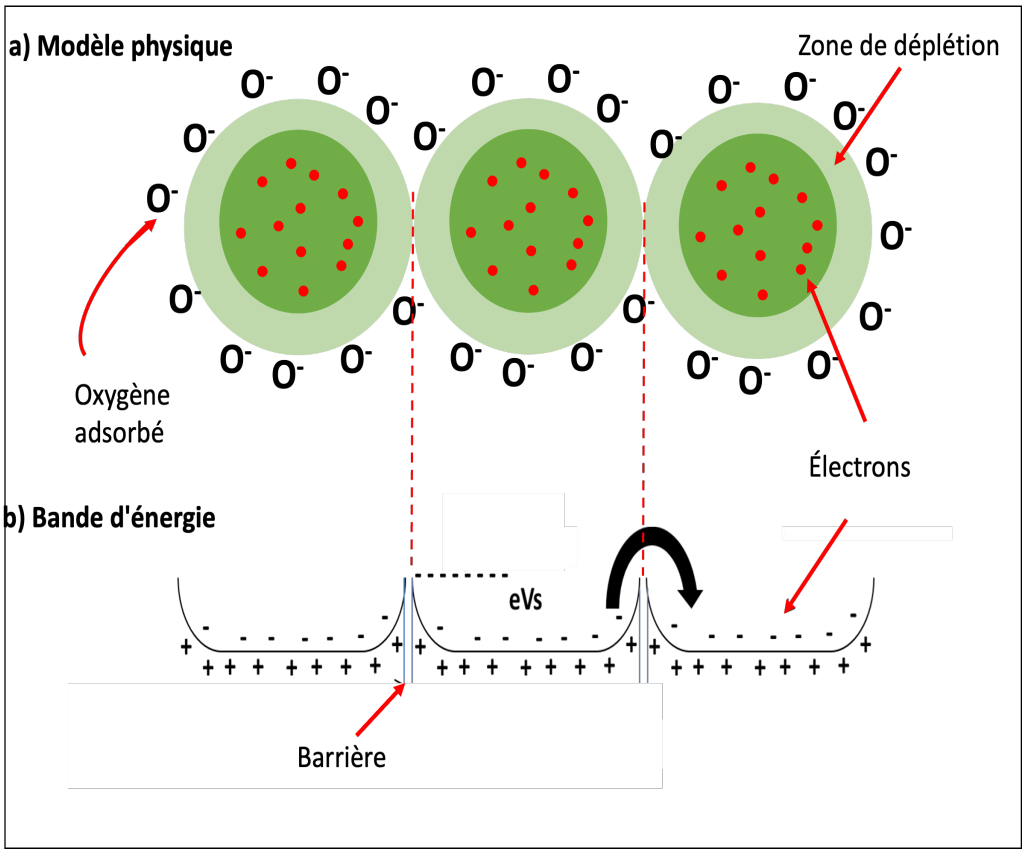

Figure 1.6 : barrière de potentiel (e.Vs) aux joints de grains[19] [22].

1.2.3.2 Effet de la microstructure sur la réponse du capteur

La microstructure du film de SnO_2 (taille des grains, rapport surface/volume, rugosité, ...) joue un rôle important et peut affecter la réponse du capteur. En effet, la hauteur de la barrière de potentiel qui existe aux joints de grains dépend essentiellement de la morphologie du matériau. Les conditions de synthèse du matériau doivent donc être bien choisies pour une meilleure détection.

- **Rugosité**

L'interaction entre un gaz et une couche lisse est différente de celle avec une couche rugueuse [22] . Cette rugosité de surface permet une meilleure détection des gaz. En effet, plus la rugosité de la surface augmente, plus le rapport surface/volume augmente. Ainsi, la zone d'interaction gaz-surface augmente et par conséquent la sensibilité du capteur augmente.

- **Taille des particules :**

Il a été établi que les matériaux constitués de cristallites de très petites dimensions sont plus sensibles aux gaz cibles.[23]. Yamazoe et al. ont étudié l'effet de la taille des grains sur la réponse du capteur. Une sensibilité importante en présence de monoxyde de carbone ou d'hydrogène a été aussi remarquée pour des tailles de grain de l'ordre de 5 nm (figure 1.7b)

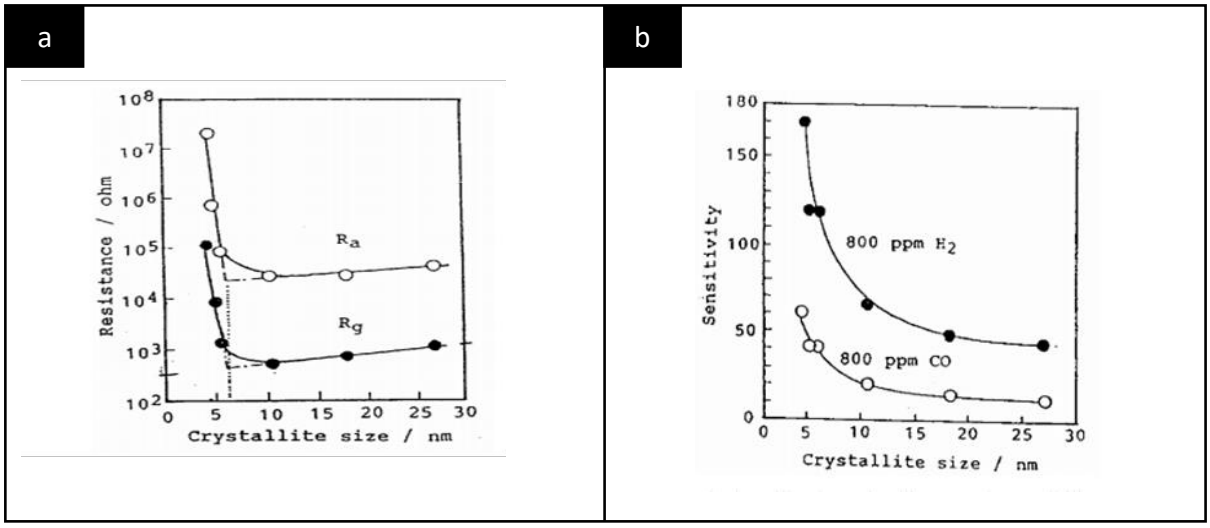

Figure 1.7 : a) résistivité de la couche en fonction de la taille des cristallites sous air et sous gaz en fonction de la taille des cristallites. b) sensibilité de la couche en fonction de la taille des cristallites sous H_2 et sous CO. Les mesures sont réalisées à 300°C. La sensibilité dans cet article est définie comme : S = Ra/Rg [23].

Yamazoe et al.[24] ont établi un modèle afin de montrer l'effet de la taille des particules sur la réponse du capteur. Ils ont présenté une description de l'influence de la taille des grains sur la sensibilité. Ils ont considéré le matériau sensible comme une chaîne de cristallites connectées. Ils ont constaté que la conductivité du film dépend du diamètre D des cristallites et de l'épaisseur de la zone de déplétion L. trois cas sont distingués : (figure 1.8):

▪ Pour D >> 2L : la zone de déplétion est localisée à la surface des amas de grains, et la conductance de l'ensemble est contrôlée par les joints de grain.

▪ Pour D ≥ 2L : le contrôle de la conductance s'effectue au niveau du tunnel entre deux grains dans un amas.

▪ D < 2L : Les grains sont entièrement déplétés et la conductance est contrôlée par les grains.

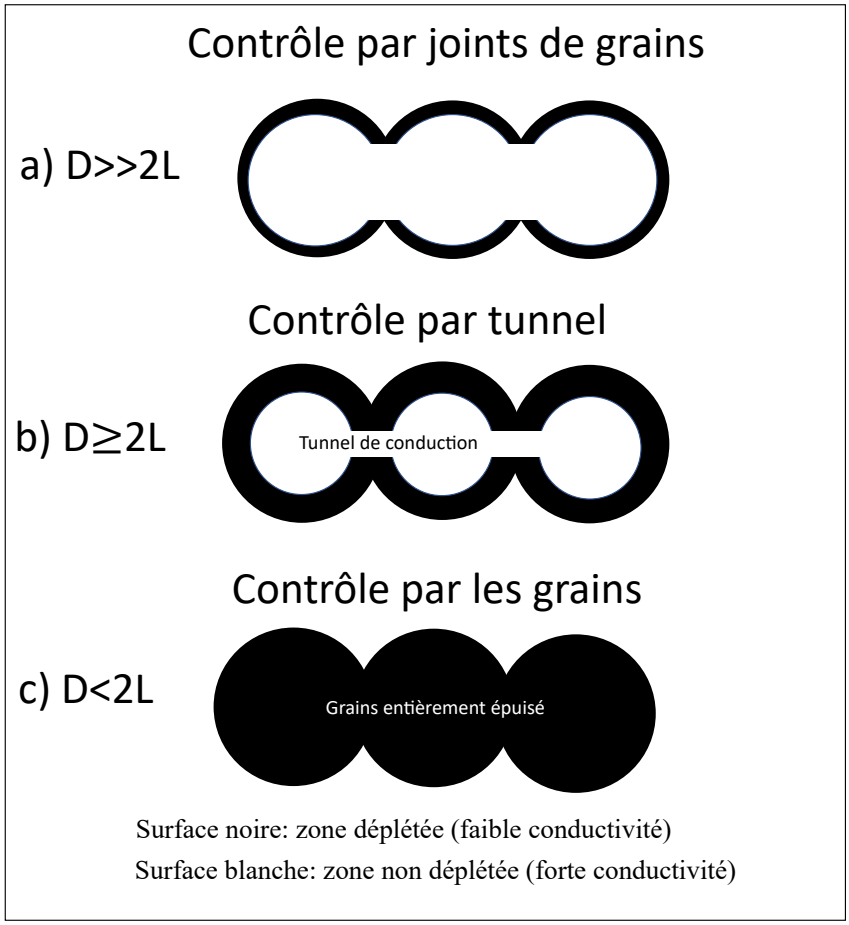

Figure 1.8 : schéma représentant l'effet de la taille des cristallites sur la sensibilité d'un capteur à base d'oxyde métallique : (a) D >> 2L ; (b) D≥2 ; (c) D < 2L reproduit de [24] .

1.2.4 Les ajouts catalytiques

Les ajouts métalliques superficiels peuvent exalter l'interaction de la couche sensible avec le gaz cible, au niveau thermodynamique et cinétique[25]. La présence de dopants permet l'adsorption de l'oxygène de l'air à plus basse température et avec une cinétique plus rapide (Figure 1.9) [10]. Deux mécanismes sont proposés [26]:

o **Par spill-over** (figure 1.10a) : un effet chimique dans lequel le gaz s'adsorbe en premier à la surface du catalyseur pour être activé ou dissocié puis migre vers la surface de SnO_2. Les espèces chimiques résultantes vont réagir avec l'oxygène adsorbé à la surface. La densité des électrons va augmenter ainsi que la conductivité électrique de la surface du semi-conducteur.

o **Par effet électronique** (figure 1.10b) : un échange direct d'électrons entre le catalyseur et la surface de SnO_2. Ceci va provoquer également une variation de conductivité. Cet effet apparaît lors de l'interaction entre un gaz réducteur et un catalyseur oxydé qui se réduit.

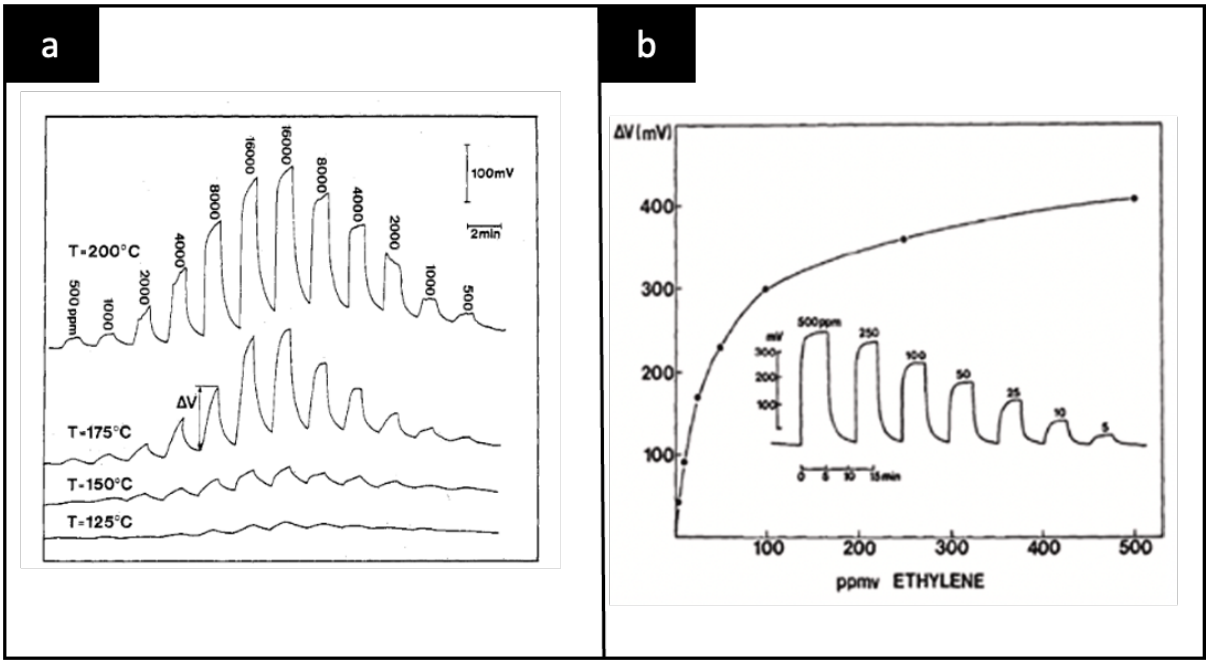

Figure 1.9 : réponse au CO d'une couche de SnO_2 élaborée à 540°C a) SnO_2+ de 3% de palladium b) SnO_2 pur[10].

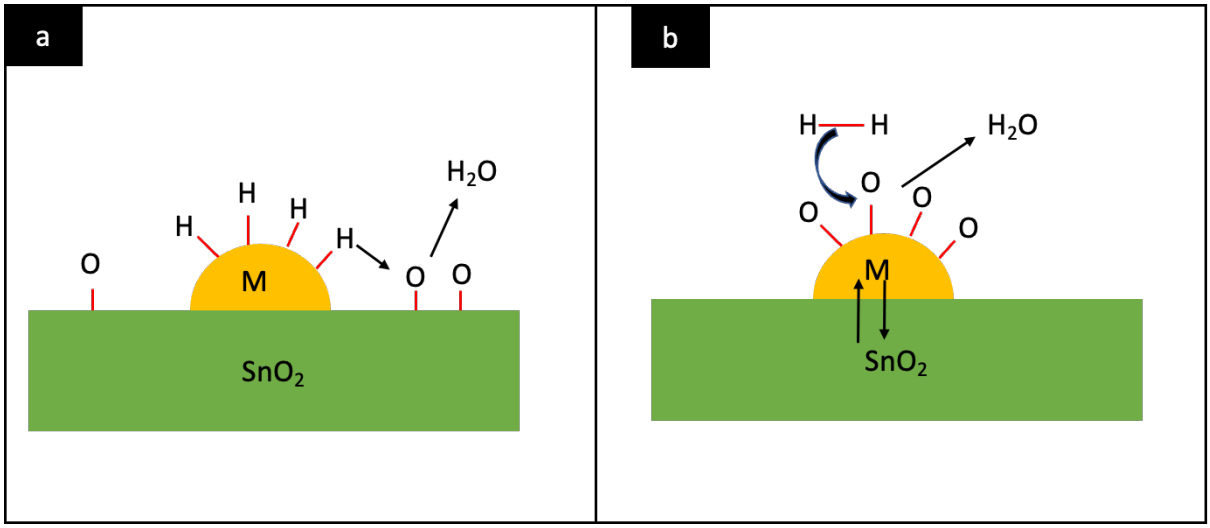

Figure 1.10 : les deux mécanismes impliqués lors de l'interaction d'un gaz avec un dopant superficiel : a) effet "spill-over" ; b) transfert électronique [26].

1.2.5 Conception

Après avoir détaillé l'interaction entre l'oxyde métallique et le gaz cible, nous allons étudier comment ce matériau sensible est mis en œuvre pour fabriquer un capteur de gaz. Un capteur MOX est composé d'une couche sensible constituant la partie qui va interagir avec le gaz environnant, et des électrodes qui permettent les mesures électriques de cette couche sensible. Or, de mauvaises électrodes peuvent conduire à un capteur de mauvaise qualité même si le matériau sensible est bien adapté. Le schéma fonctionnel du capteur est rappelé sur la Figure 1.11.

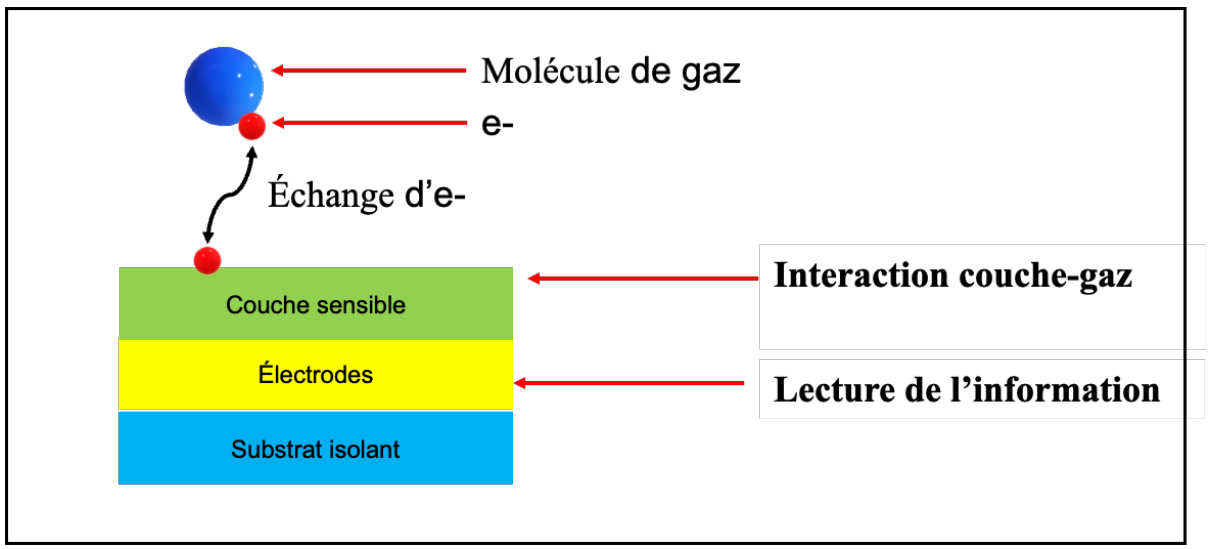

Figure 1.11: schéma fonctionnel d'un capteur de gaz semi-conducteur.

1.2.5.1 Électrodes

Les électrodes utilisées pour les capteurs de gaz doivent avoir des propriétés électriques facilement mesurables. Les conditions suivantes sont donc requises :

- elles doivent être chimiquement et mécaniquement stables sur les substrats.
- leur connexion aux bornes de sortie doit être facile.
- le film sensible ne doit pas être endommagé pendant leur fabrication.
- elles doivent avoir une géométrie adaptée à l'élaboration du capteur.

Les deux paramètres qui entrent en jeu lors de la conception des électrodes sont le matériau des électrodes et la géométrie utilisée.

1.2.5.2 Matériau pour les électrodes

Les matériaux des électrodes doivent être bons conducteurs, et doivent rester stables en fonction de la température et au cours du temps. La réponse du capteur étant une résistance ou une capacitance, les contacts doivent être métalliques [27]. Les choix des métaux possibles sont les suivants : l'aluminium Al, l'or Au, le platine Pt, le chrome Cr. Les électrodes en platine semblent les mieux adaptées pour un capteur de gaz à base de SnO_2 [19], car le platine est très stable dans le temps et en fonction de la température. Il possède effectivement une température d'oxydation très élevée d'environ 650°C. Il permet également de jouer un effet catalyseur pour certains gaz. De plus, le platine est généralement associé à une couche d'accroche en titane (Ti) sur un oxyde en particulier car il ne va pas « mouiller » sur la surface.

1.2.5.3 Configuration des électrodes

Il existe plusieurs configurations pour les électrodes : la configuration à une électrode, à deux électrodes et à quatre électrodes. La configuration la plus utilisée pour des capteurs de gaz de type MOX est celle à deux électrodes, et c'est celle qui sera utilisée dans cette thèse. Dans cette configuration, le matériau sensible est positionné entre deux électrodes métalliques. Toohey [28] a détaillé les types d'électrodes utilisées et les configurations pour les capteurs de gaz à semi-conducteur. La figure 1.12 montre les différentes configurations. Sur la figure 1.12a, l'électrode de Pt est formée sur un cylindre d'alumine, puis le matériau sensible de détection est déposé dessus. Sur la figure 1.12b, l'oxyde semi-conducteur entoure l'électrode en forme de disque. Sur la figure 1.12c, la couche sensible est déposée entre deux électrodes. Enfin sur la figure 1.12d, deux électrodes en forme de peigne, se font face pour créer une géométrie

interdigitée sur le substrat et le matériau sensible est déposé au-dessus. Cette dernière configuration est la plus utilisée pour la conception des capteurs de gaz de type MOX. Elle permet une large zone de contact entre les électrodes dans la zone limitée. C'est la configuration retenue dans ces travaux de thèse.

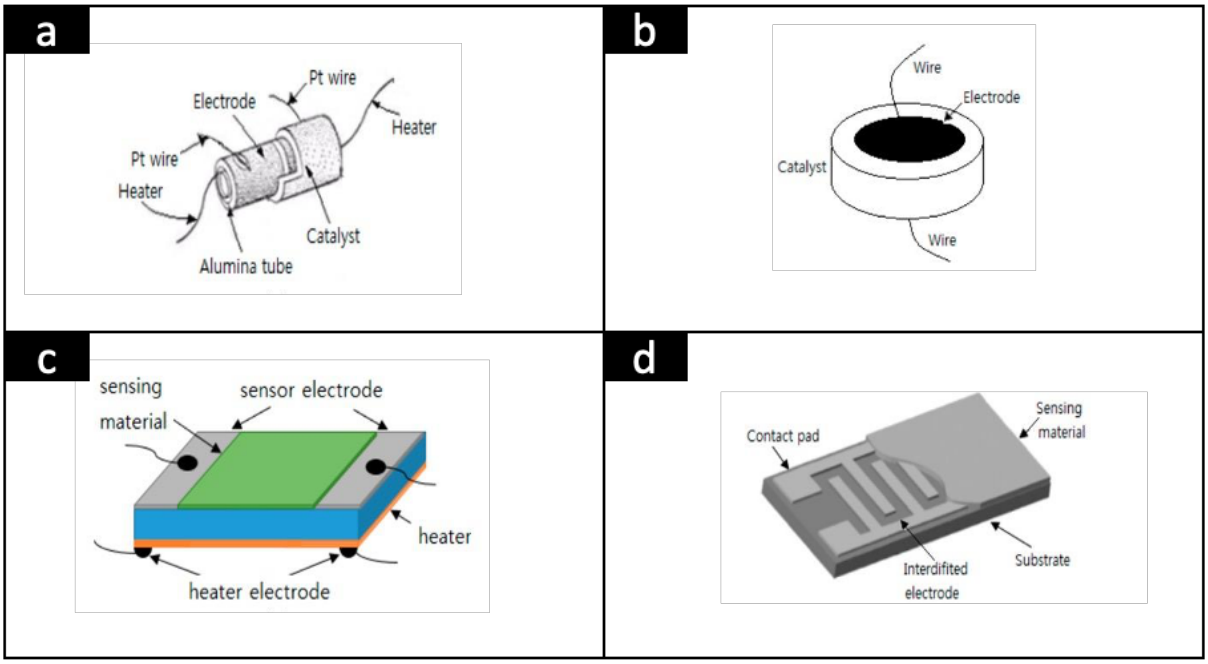

Figure 1.12 : différentes configurations d'électrodes utilisées pour la fabrication des capteurs de gaz a) cylindrique ; b) disque ; c) plateau parallèle ; d) interdigitée[29].

1.2.5.4 Géométrie des électrodes interdigitées

Beaucoup d'études ont été réalisées afin d'étudier l'influence de la géométrie des électrodes interdigitées, comme illustré sur la figure 1.13. Ces études ont porté sur les longueurs des doigts, le nombre de doigts, la distance inter-électrode, le positionnement des électrodes par rapport à la couche sensible[28][30] [31] [32].

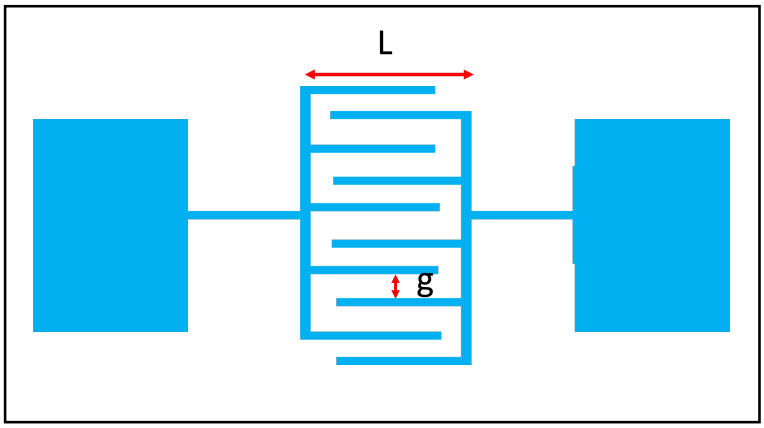

Figure 1.13 : schéma d'électrodes interdigitées.

1.2.6 Températures de fonctionnement des capteurs MOX

L'augmentation de la consommation énergétique des capteurs à base de SnO_2 est surtout corrélée à la hausse de la température de fonctionnement du capteur. Dans le tableau 1.1, nous présentons les différentes températures de fonctionnement de plusieurs capteurs de dioxyde d'azote (NO_2) à base de semi-conducteurs présents dans la littérature. Nous nous intéressons au NO_2 qui constitue le gaz cible de notre étude.

Matériau	Méthode de fabrication	Température de fonctionnement (°C)	Concentration de NO_2 (en ppm)	Année de publication	Réf.
In-SnO_2	Sol-gel	200	500	2007	[33]
CuO	Spray pyrolysis	200	100	2021	[34]
Au-WO_3	Precipitation, Impregnation	250	5	2017	[35]
SnO_2	Electrospinning	300	2	2011	[36]
SnO_2	Flame Spray Pyrolysis	220	5	2004	[37]
Ru-SnO_2	Thermal evaporation	100	200	2005	[38]
Mo-SnO_2	Sputtering	270	10	2002	[39]
Pt-SnO_2	Sputtering	360	3	2000	[40]
ZnO	Solvothermal	200	10	2021	[41]
CeO_2-NiO	Microwave	125	25	2022	[42]
Au-ZnO	Solvothermal	150	5	2017	[43]
Ce-ZnO	Chemical deposition	100	2	2014	[44]
WO_3	Hydrothermal	100	5	2017	[45]
SnO_2	Sputtering	300	10	2019	[46]
MoO_3	Chemical Spray Pyrolysis (CSP) deposition	200	100	2016	[47]
ZnO	Hydrothermal	250	5	2018	[48]
Au-In_2O_3	Sputtering	300	1	2013	[49]
Cu-SnO_2	Precipitation, impregnation	200	5	2022	[50]

Tableau 1.1 : liste des températures de fonctionnement de détection de NO_2 des capteurs de gaz en fonction de l'oxyde métallique et la méthode d'élaboration.

1.3 Capteurs de gaz : transistor à effet de champ (Gaz-FET)

Les capteurs de gaz de type FET utilisent un matériau sensible comme grille ou canal et lorsqu'ils sont exposés au gaz cible, un décalage de tension de seuil ou une variation de courant de drain se produit. Contrairement aux capteurs MOX cités ci-dessus, les capteurs de gaz de type FET sont compatibles avec les circuits CMOS. Par conséquent, les capteurs de gaz de type FET peuvent être facilement intégrés sur une seule puce en technologie CMOS. Ils ont une petite taille par rapport aux capteurs MOX et ils peuvent avoir une sensibilité plus élevée.
Il existe plusieurs types de capteurs gaz-FET, nous allons en citer quelques-uns dans les paragraphes suivants.

1.3.1 Le FET à grille métallique catalytique

En 1975, Lundstrom et al., ont démontré le premier capteur de type MOSFET, pour la détection des molécules de dihydrogène, H_2 [51]. Ils ont utilisé une grille de palladium comme matériau sensible. (Voir figure 1.14a). Le mécanisme de détection de ce capteur peut s'expliquer par les phénomènes physiques et chimiques suivants (figure 1.14b) : les molécules H_2 sont dissociées en atomes d'hydrogène H et adsorbées sur la surface externe de la grille en palladium. Certains de ces atomes d'hydrogène adsorbés réagissent avec les atomes d'oxygène déjà adsorbés sur la surface du Pd pour former des molécules d'H_2O qui se libèrent. D'autres diffusent à travers la grille pour atteindre l'interface grille-oxyde, et forment une couche dipolaire. Cette dernière induit une variation de la tension seuil (ΔV_S) (Fig. 1.14c). Elle est définie comme [51][52] :

$$\Delta V_s = \frac{N.P}{\varepsilon_0} \qquad (1.4) ;$$

Avec,
N : la densité des molécules adsorbés ;
P : le moment dipolaire des molécules adsorbées ;
ε_0 : la permitivité du vide ;
La variation ΔV_s est fonction de la concentration des molécules H_2. Lorsque la densité des molécules adsorbés N augmente, ΔV_s augmente [52] [53][54]. En effet, lorsque la concentration des molécules H_2 augmente, le nombre de molécules d'H_2 dissociées en atomes H qui contribuent au moment dipolaire augmente. Ceci induit une variation ΔV_s plus

importante. La figure 1.14d montre une variation ΔV_s plus importante lorsque le capteur est exposé à 200 ppm d'hydrogène que lorsqu'il est exposé à 50 ppm.

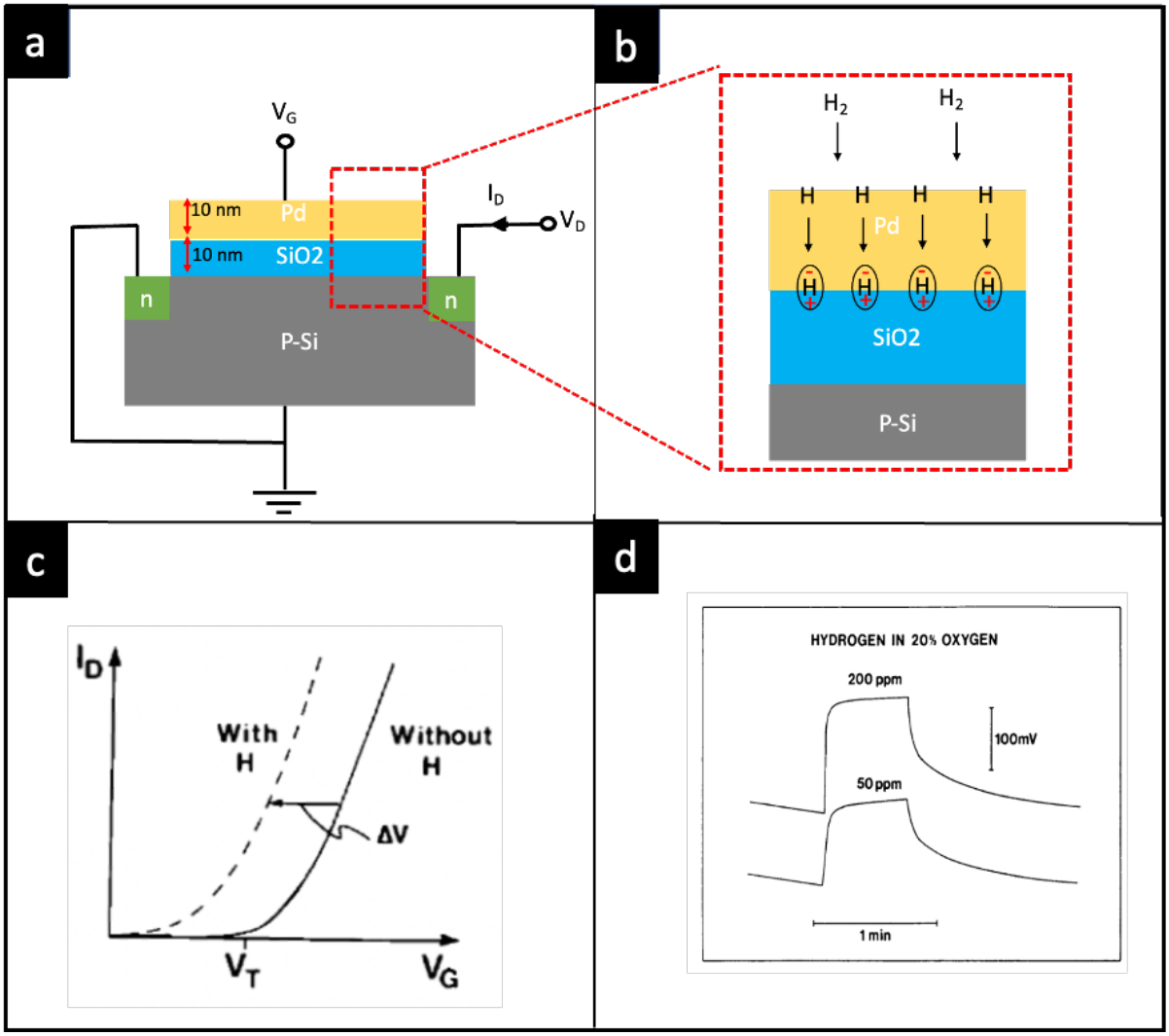

Figure 1.14 : a) structure du capteur FET à grille catalytique, reproduit de[55]; b) schéma illustrant le mécanisme de détection de l'hydrogène et la formation des dipôles sur l'interface métal-oxyde[56]; c) caractéristiques ID-VG du capteur MOS à grille de Pd lorsqu'il est exposé à l'air et lorsqu'il est exposé à H_2 (en pointillé)[55] ; d) réponse du capteur Pd-MOS à des différentes pressions d'hydrogène dans l'air (40 sec d'exposition au H_2). La température du fonctionnement est de 150°C [54].

Beaucoup d'études ont été réalisées sur les capteurs MOS à grille catalytique dans le but de détecter des gaz autres que H_2. Cependant, les gaz cibles détectés contenaient dans leurs compositions de l'hydrogène comme H_2S, C_2H_2. Ackelid et al.[57] en 1986, ont reporté la détection d'éthanol C_2H_5OH par un capteur MOS à grille de Pd. Ils ont mesuré un décalage ΔV_s de 200 mV pour une concentration de 16000 ppm d'éthanol à 200°C. (Figure 1.15b). En effet, le mécanisme de détection de ces molécules de gaz s'explique de la façon suivante : les gaz se déshydrogènent sur la surface externe du métal catalytique et forment des atomes

d'hydrogène sur la surface. Seuls les atomes H peuvent pénétrer le métal pour former une couche dipolaire sur la surface oxyde-métal (Figure 1.15a), induisant par la suite un décalage de tension seuil du capteur. De plus, les auteurs montrent que la température de fonctionnement affecte la sensibilité. En effet, le nombre de molécules dissociées augmente avec la température : la densité d'atomes d'hydrogène augmente, induisant une réponse plus élevée (Figure 1.15b).

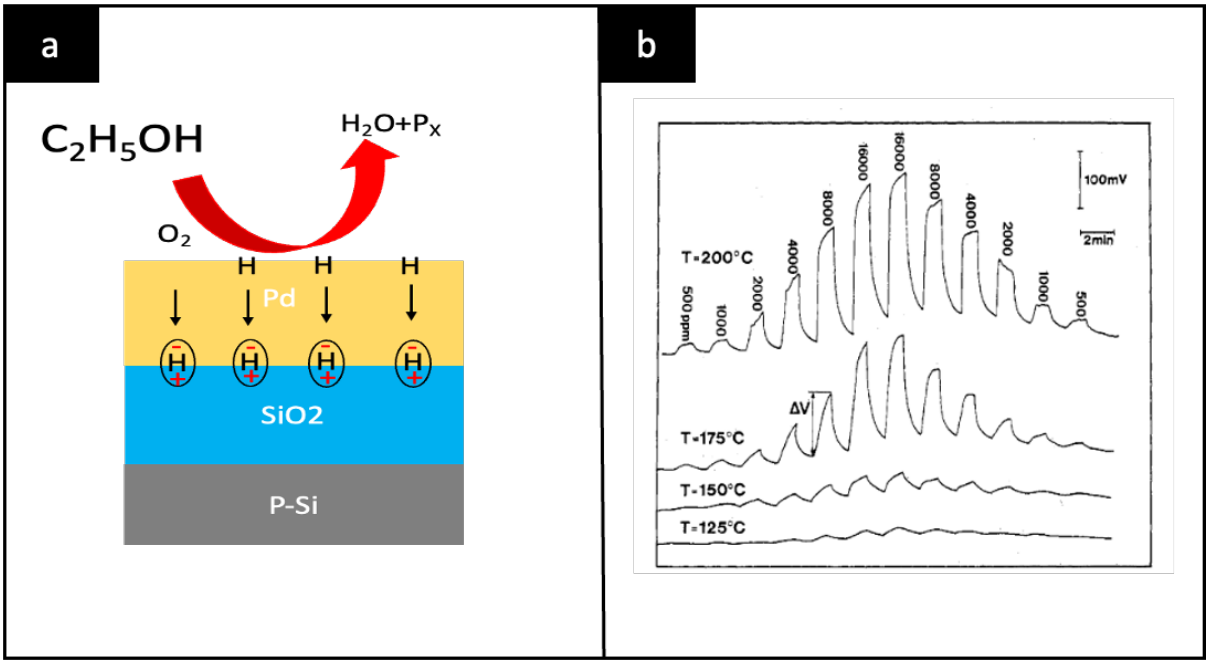

Figure 1.15 : a) schéma illustrant le mécanisme de détection du capteur MOS à grille Pd au gaz C_2H_6O, reproduit de[58]; b) réponse du capteur Pd-MOS en fonction de la concentration d'éthanol (en ppm), et de la température de fonctionnement (°C) [58].

Certaines molécules contenant des atomes d'hydrogène dans leurs compositions telles que les molécules NH_3 ne peuvent, ni se dissocier sur la surface métallique, ni pénétrer la couche métallique pour atteindre l'interface oxyde-métal[59][60]. Ce type de capteur répond donc préférentiellement aux molécules H_2, ou aux gaz contenant de l'hydrogène qui peut se dissocier sur la surface métallique. Afin de résoudre ce problème, et pour détecter des gaz différents, de nouvelles techniques ont été utilisées pour augmenter la sensibilité des capteurs :

- **alliages de métaux :** un capteur ayant une couche mince de platine au-dessus de la couche de Pd a été présenté [59]. Ce capteur induit de nouvelles réactions catalytiques sur la surface externe du Pt. Ces réactions permettent une meilleure sensibilité comparée au MOSFET avec une grille de Pd. De même, Hughes[61] a utilisé un alliage d'Ag-Pt comme grille, il a déposé une couche d'Ag sur la grille en Pt du transistor MOS. Ce capteur a détecté des

molécules H_2, et des gaz mélangés à l'hydrogène. En particulier, ce capteur peut détecter des molécules de NO_2 et des molécules de C_3H_6O uniquement lorsqu'elles sont mélangées avec H_2.

- **formation d'une grille discontinue :** des couches minces sont déposées par évaporation dans le but de former une grille discontinue [62]. Cette discontinuité de grille permet d'obtenir une réponse à une concentration de 450 ppm de NH_3, contrairement aux capteurs cités précédemment. Les molécules NH_3 se dissocient en atomes d'hydrogène formant une couche dipolaire dans les pores, en particulier sur l'interface Pt-oxyde-air, les molécules de monoxyde de carbone (CO) ne pouvant pas pénétrer ces petits pores. Dobos et al.[63] ont pu trouver la solution suivante : déposer la grille de Pd par photolithographie afin de former une couche discontinue avec des pores plus grands, de diamètre compris entre 1 et 3 µm. Cette géométrie génère un faible couplage causé par la discontinuité, mais une sensibilité plus grande aux gaz comme CO. Quand le capteur est exposé à 0,1 Torr de CO, la tension seuil de la grille de Pd est décalée de 75 mV à 180°C[64].

Dans ce type de capteur, l'humidité affecte la sensibilité. En effet, les molécules d'eau H_2O se dissocient et s'adsorbent sur la surface du métal, formant avec les oxygènes chimisorbés des groupements OH. Lorsque les molécules H_2 sont injectées vers la surface du capteur, elles sont dissociées et adsorbées sous forme d'atomes H. Ces derniers vont réagir avec les groupements OH, afin de former des molécules d'H_2O. Ce mécanisme va induire une diminution du nombre de dipôles formés et ainsi une diminution du décalage ΔV[65].

1.3.2 Capteurs à grille suspendue

Comme la capacité de détection du capteur FET à grille catalytique est limitée par la taille des molécules du gaz cible, un capteur de gaz FET à grille suspendue SGFET possédant un gap d'air a été proposé. Ce gap d'air permet aux molécules de gaz cible de n'importe quelle taille d'atteindre l'interface matériau sensible-oxyde et, ainsi d'affecter les mesures électriques [66] [67]. Le capteur SGFET souffre cependant de difficultés liées aux problématiques de fabrication ainsi qu'au faible couplage causé par le gap d'air. D'autres types de capteurs à grille suspendue ont donc été développés. On trouve par exemple les capteurs SGFET hybrides [68] [69][69][70], les capteurs de gaz FET à couplage capacitif (CCFET) conçus pour abaisser la tension de fonctionnement et augmenter la sensibilité du FET en améliorant le couplage de grille[71], les CCFET hybrides à grille flottante (HCCFET) utilisant la technologie flip-chip et enfin les capteurs à grille suspendue horizontale (HFGFET) [72]. Les architectures et le

principe de fonctionnement de ces différents types de capteurs sont détaillés dans les sections suivantes.

1.3.2.1 SGFET

Le premier capteur à grille suspendue SGFET a été proposé par Janata [73][74][75]. Le matériau sensible couvre la grille, et tous deux sont suspendus au-dessus de la couche d'oxyde, séparés par un gap d'air. (Voir figure 1.16a). Lorsque le capteur est exposé au gaz cible, les molécules de gaz se dissocient et s'adsorbent sur le matériau sensible. Ceci va induire une variation de potentiel du matériau sensible, qui se traduit par une variation d'énergie d'extraction de la couche sensible $\Delta\Phi$. Cette variation de potentiel s'ajoute à la tension de la grille : $V'_G = V_G + \Delta\Phi$ (voir figure 1.16b). Cette variation affecte le nombre de porteurs libres dans le canal du transistor [73].

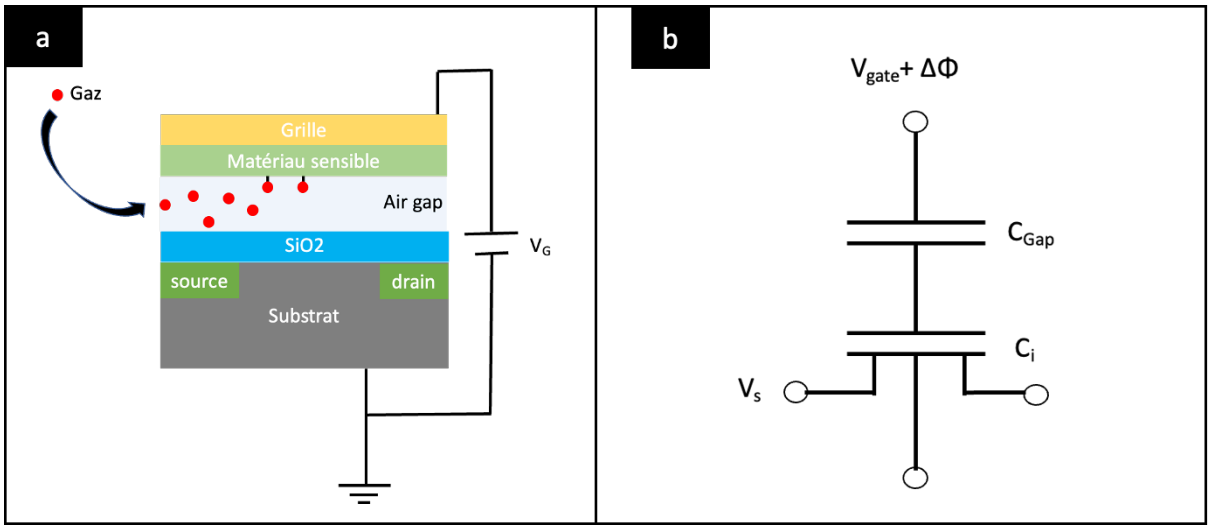

Figure 1.16 : schéma illustrant : a) la structure du capteur SGFET ; b) le circuit équivalent du capteur SGFET[70].

En effet, ce capteur est basé sur le principe de fonctionnement de la structure MIS (métal-isolant-semiconducteur)[76]. Voir les diagrammes d'énergies de la Figure 1.17.

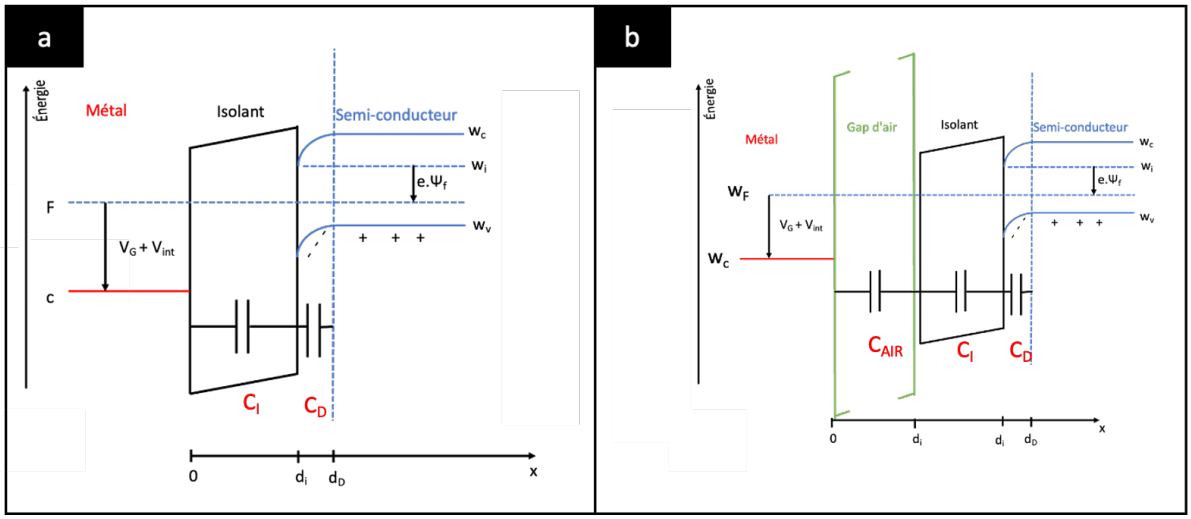

Figure 1.17 : diagramme de bande de : a) MIS. ; b) SGFET[76].

Contrairement à la structure MIM (métal-isolant-métal), la capacité C_D de la zone de déplétion du semiconducteur n'est pas négligeable. Cependant, pour une tension $V > V_S$, C_D est considéré constante [76]. Cette capacité constante s'additionne à la capacité de l'isolant. Par conséquent, une variation de potentiel entre le niveau de Fermi W_F du semiconducteur et l'énergie de conduction W_C du métal (exprimée par la somme de la tension de grille appliquée V_G, et du potentiel interne V_{int}) va affecter la capacité de l'isolant C_I. Cette dernière entraîne une variation de la concentration en porteurs libres dans le canal du semiconducteur, facilement mesurable. La tension seuil (V_S) de la structure MIS conventionnelle peut être exprimée comme suit[77] :

$$V_S = 2\varphi_B + \Phi_{ms} - \frac{1}{C.d}\int_0^d x\rho(x)dx + \frac{QD}{C} \qquad (1.5)$$

Où :

φ_B : différence de potentiel entre le niveau d'énergie intrinsèque et le niveau de Fermi du semi-conducteur,

Φ_{ms}: différence d'énergie d'extraction entre le métal et le semi-conducteur $\Phi m - \Phi s$,

C : capacité totale entre le métal et le semi-conducteur,

d : distance entre le métal et le semi-conducteur,

ρ: densité de charges dans l'isolant,

Q_D : concentration de charges de la zone de déplétion du semi-conducteur.

En revanche, dans le capteur SGFET, la tension de seuil peut également être exprimée en remplaçant C de l'équation 1.5 par la capacité totale, cette dernière est la somme de la capacité de l'isolant et de la capacité du gap d'air placées en série[76] (figure 1.17b) et est équivalent à :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_A} + \frac{1}{C_I} \qquad (1.6)$$

Lorsque le gaz cible réagit avec la couche sensible du capteur de gaz SGFET, Φ_{ms} change, induisant une variation de la tension seuil V_S.

Le matériau sensible des capteurs SGFET est souvent endommagé, soit durant la fabrication de la grille, soit durant la formation du gap d'air [78]. En plus, la tension seuil est instable et cela peut être attribué au fait que la couche d'oxyde de métal est exposée à l'air[79].

1.3.2.2 HSGFET

Afin de résoudre les problèmes du capteur SGFET, un capteur à grille suspendue hybride a été introduit. Dans ce capteur, la grille et le matériau sensible sont montés sur le transistor FET en utilisant la technologie 'flip-chip'[68][69][70]. Ce capteur est composé d'un substrat, de la structure source-canal-drain, d'une grille montée, et d'un gap d'air qui sépare le substrat de la grille. Grâce à ce montage, plusieurs matériaux sensibles peuvent être adaptés à ce type de capteur[68] [78]. Le fait que le matériau sensible soit fabriqué séparément du FET va réduire la contamination de ce dernier [68].La structure du HSGFET est similaire à celle de SGFET avec deux anneaux de garde métalliques formés sur la couche de passivation (présentés en rouge sur le schéma de la figure 1.18). Ces anneaux qui entourent la région du canal, ont comme rôle de réduire le courant de fuite à la surface de la couche de passivation en appliquant un potentiel constant aux anneaux.

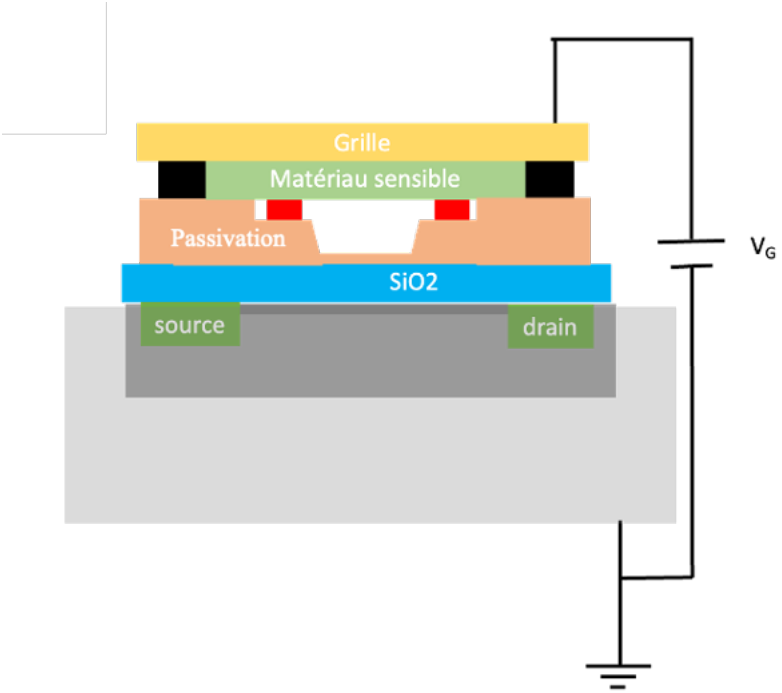

Figure 1.18 : schéma illustrant : a) la structure du capteur HSGFET ; b) le circuit équivalent du capteur SGFET [80].

Le désavantage des deux capteurs SGFET et HSGFET est leur faible sensibilité due à la présence du gap d'air. Dans[78], le gap d'air a été diminué afin d'augmenter la sensibilité. Or en diminuant ce gap, la vitesse de diffusion des molécules de gaz cible diminue et le temps nécessaire aux molécules de gaz pour atteindre la région de la couche de détection devient plus long.

1.3.2.3 CCFET

Un capteur de gaz CCFET a été ensuite introduit pour résoudre le problème du faible couplage de grille dû à la présence du gap d'air [71]. Le capteur CCFET possède également un gap d'air, mais contrairement au capteur de gaz SGFET, une partie de la grille est en contact avec l'oxyde de grille, comme illustré sur la figure 1.19. Le capteur de gaz CCFET est composé d'un transistor à effet de champ (FET), et d'un condensateur. L'une des deux plaques du condensateur est recouverte d'un matériau sensible aux gaz tel Pt, Pd, ou des oxydes métalliques comme le SnO_2 ou Ga_2O_3. Cette plaque possède un potentiel flottant et est connectée à l'électrode de la grille du FET. La seconde plaque du condensateur possède un potentiel défini et joue le rôle de la masse du transistor.

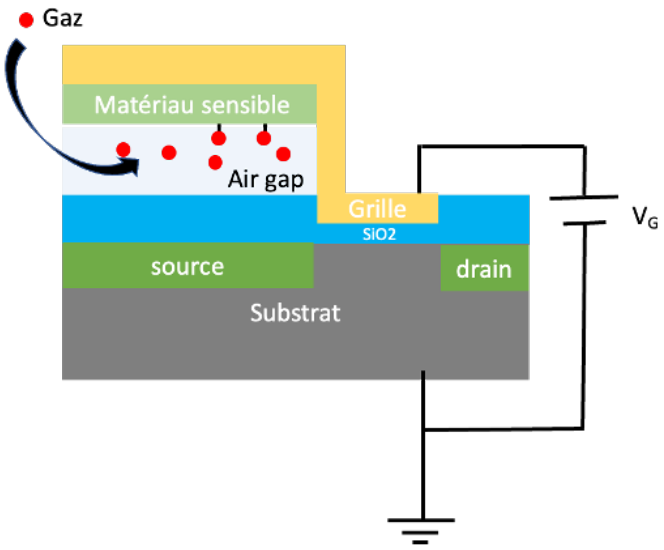

Figure 1.19 : schéma illustrant la structure du capteur CCFET reproduit de[71].

Une fois le gaz injecté, une variation d'énergie d'extraction se produit due à la chimisorption des molécules. Cela va induire une variation du potentiel du matériau sensible, donc une variation du potentiel de l'électrode flottante V_F. Cette dernière étant l'électrode du transistor FET, toute variation ΔV_F induit une modulation du courant drain du transistor [71]. Contrairement aux capteurs de gaz SGFET ou HSGFET, il n'existe pas un gap d'air entre le canal et la grille du FET. Il n'est donc pas nécessaire d'appliquer une grande tension de fonctionnement au capteur de gaz CCFET pour atteindre un couplage élevé.

1.3.2.4 HCCFET

Un CCFET hybride à grille flottante (HCCFET) a été introduit pour éliminer la contamination durant la fabrication et réduire la consommation d'énergie [81][80][82]. La structure du capteur HCCFET est très similaire au capteur de gaz CCFET. La différence est que la grille est montée sur le FET en utilisant la technologie 'flip-chip'. Ce capteur a une grille flottante enterrée et protégée par une couche de passivation comme le montre la figure 1.20. Ceci réduit la dérive du signal et empêche la contamination du transistor. Comme le CCFET, le HCCFET comporte deux anneaux de garde déposés sur la surface de la couche de passivation, dont le rôle est de réduire le courant de fuite.

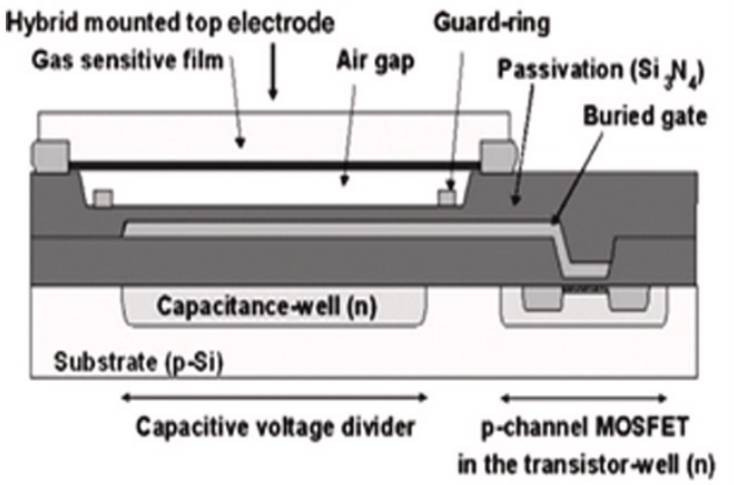

Figure 1.20 : schéma illustrant la structure du capteur HCCFET [80].

1.3.2.5 HFGFET

Pour surmonter les inconvénients des capteurs de gaz de type FET abordés ci-dessus, un capteur de gaz FET à grille suspendue horizontale a été proposé[72].

Les figures 1.21a et 1.21b montrent respectivement une image MEB prise de dessus, et un schéma qui illustre la structure du capteur de gaz HFGFET.

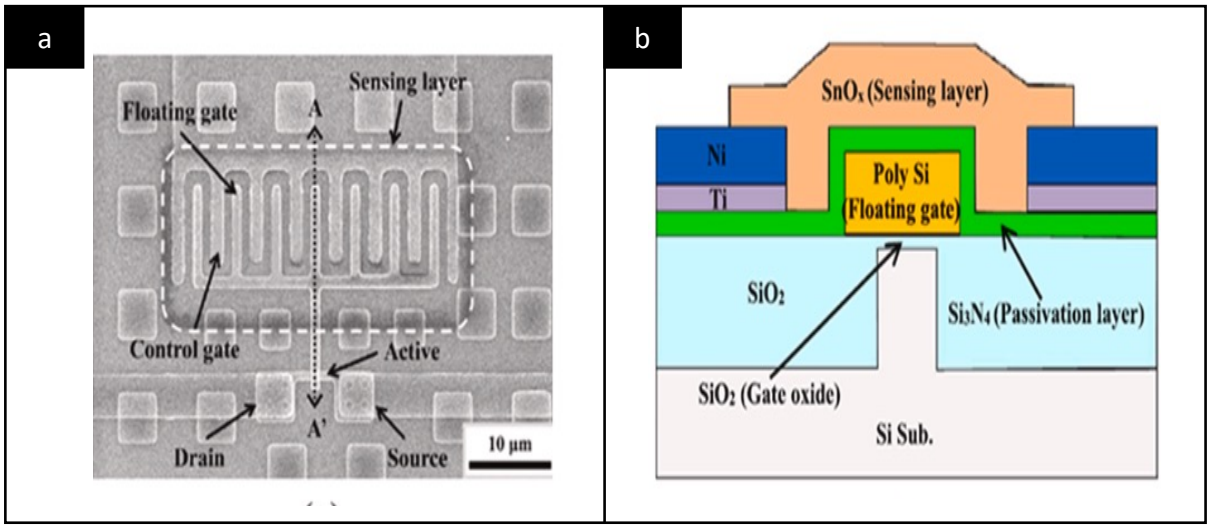

Figure 1.21 [72] : a) image MEB du capteur de gaz HFGFET montrant la structure des grilles interdigitées; b) schéma illustrant la structure du capteur de gaz HFGFET.

Ce capteur se caractérise par la structure horizontale des deux grilles interdigitées, la grille de contrôle (CG) et la grille flottante (FG), contrairement aux capteurs SGFET et CCFET. La grille de contrôle en Ni/Ti est directement connectée à la couche sensible, tandis que la grille flottante formée de poly-Si est séparée de la couche sensible par une couche de passivation en Si_3N_4. Le matériau sensible couvre partiellement à la fois CG et FG ainsi que l'espace entre les

deux. Cette structure interdigitée des grilles permet un couplage plus élevé que celui des grilles des capteurs de gaz SGFET et CCFET qui sont séparées par un gap d'air. De plus, contrairement au capteur FET à grille métallique catalytique, les différents gaz cibles de toutes tailles moléculaires peuvent être détectés par le capteur de gaz HFGFET.

Plusieurs types d'oxydes métalliques ont été adoptés pour les capteurs de gaz HFGFET. Le premier HFGFET dispose d'un film de SnO_2 comme film sensible. Ce capteur a servi à la détection du NO_2 [82]. Le film d'SnO_2 dans cette étude possède une épaisseur de 200 nm et a été déposé par pulvérisation cathodique à radio fréquence. Ce capteur possède une température de fonctionnement optimal de 180°C.

Par la suite, un capteur HFGFET disposant d'un film mince d'oxyde de zinc (ZnO) déposé par ALD a été conçu [83] . Ce capteur répond à sept gaz cibles (NO_2, H_2S, NH_3, SO_2, CO_2, CH_4 et C_3H_8). Il a montré une haute sélectivité au NO_2 et au H_2S. Les températures de fonctionnement optimales pour la détection de NO_2 et H_2S sont de 180 °C et 150 °C, respectivement. Toutefois, la température de fonctionnement de ces capteurs gaz-FET est élevée tout comme dans le cas des capteurs MOX, ce qui engendre un coût énergétique élevé.

1.4 Conclusion et objectifs de la thèse

Dans ce chapitre nous avons tout d'abord abordé les capteurs de gaz de type résistif (MOX) à base de SnO_2, les propriétés physico-chimiques, les propriétés électriques du composé SnO_2, son utilisation en tant que capteur de gaz, le principe de détection envers les gaz environnants, ainsi que la conception du capteur de gaz. D'une autre part, plusieurs capteurs de type gaz-FET ont déjà été étudiés. Leurs architectures ainsi que leurs principes de fonctionnement ont été détaillés. Ces capteurs sont compatibles avec les circuits CMOS. Ils peuvent donc être facilement intégrés sur une seule puce en technologie CMOS. Les capteurs gaz-FET à grille catalytique sont limités par la détection de petites molécules telles que l'hydrogène. En effet, les molécules adsorbées doivent traverser la grille pour atteindre l'interface grille-oxyde afin de former une couche dipolaire et donc induire une variation de la tension de seuil. Les capteurs gaz-FET à grille suspendue sont mieux que les capteurs à grille catalytique du fait qu'ils sont capables de détecter des molécules de plus grande taille, mais certains souffrent d'une faible sensibilité due au faible couplage grâce à l'existence d'un espace d'air entre la grille et la couche sensible. Cependant, ces capteurs, malgré leurs avantages tels que leur petite taille et leur compatibilité avec les circuits CMOS, souffrent, comme les capteurs MOX, d'un coût énergétique élevé dû à la température de fonctionnement élevée.

La température de fonctionnement élevée présente un inconvénient majeur pour le fonctionnement des capteurs à base de dioxyde d'étain. L'abaissement de la température de fonctionnement des capteurs présente le premier et principal objectif de ce travail de thèse. Des études approfondies sur la microstructure et les additifs catalytiques seront réalisées pour atteindre cet objectif. Dans cette étude, nous nous intéresserons à la détection du dioxyde d'azote, NO_2. Nous optimiserons donc le dépôt du matériau sensible (film SnO_2 + catalyseurs) ainsi que la géométrie du capteur MOX dans le but d'abaisser sa température de fonctionnement. Le capteur sera simulé en amont de sa réalisation via les outils de TCAD (Technology Computer Aided Design) de marque SILVACO, afin de comprendre l'impact de la géométrie de l'électrode sur le comportement électrique du capteur. Enfin, des mesures de variation de la résistivité sous flux de NO_2 permettront d'optimiser les paramètres de fonctionnement de notre capteur et de valider la pertinence de notre approche.

Chapitre 2: Méthodes et techniques expérimentales

Ce chapitre est composé de trois parties distinctes. Dans la première partie, nous présentons la technique de dépôt du matériau sensible SnO_2, la technique de dépôt des catalyseurs métalliques ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées dans cette étude afin d'optimiser le matériau pour réduire la température du fonctionnement du capteur. Dans une deuxième partie nous détaillerons les techniques de conception et de fabrication des capteurs MOX. Et enfin dans une troisième partie, nous décrirons les bancs de test des capteurs en environnement contrôlé.

2.1 Techniques de dépôt et de caractérisation

Il existe au moins deux grandes familles de techniques pour la croissance de couches minces en phase vapeur : la croissance par voie physique, soit la PVD ' Physical Vapor Deposition', et la croissance par voie chimique, soit la CVD 'Chemical Vapor Deposition'. Dans nos travaux, seule la technique PVD a été utilisée.

Les techniques de PVD sont classées selon trois catégories :

- PVD utilisant un effet thermique : évaporation.
- PVD utilisant un effet mécanique : pulvérisation.
- PVD combinant les deux effets : arc cathodique à basse pression.

Dans cette thèse, deux techniques de PVD ont été utilisées : la pulvérisation cathodique utilisée pour le dépôt des couches minces de SnO_2, et l'évaporation thermique utilisée pour le dépôt des catalyseurs métalliques déposés à la surface du SnO_2, ainsi que pour la conception des électrodes métalliques.

2.1.1 Dépôt de couche mince de SnO_2

Les dépôts par pulvérisation cathodique sont généralement réalisés sous vide ($P < 10^{-1}$ mbar). Un bâti de pulvérisation cathodique est constitué d'une chambre à vide secondaire, d'une cible (matériau à déposer) et d'un porte-substrat. De plus, des débitmètres de gaz, des capteurs de pression ainsi que des générateurs nécessaires à la création de la décharge électrique équipent

la machine. Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique. On cite les principaux types de pulvérisation[84]: pulvérisation DC, pulvérisation RF, pulvérisation Magnétron et pulvérisation réactive. Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur la pulvérisation cathodique RF et la pulvérisation magnétron, inspiré de l'article d'Alain BILLARD et al. [85] .

2.1.1.1 Principe de pulvérisation cathodique RF

Le principe de la pulvérisation cathodique consiste à générer un plasma constitué d'ions, d'atomes ainsi que d'électrons. Le flux d'espèces ioniques dans le plasma permet de pulvériser la cible et d'arracher des atomes ou des molécules de celle-ci. En effet, le principe se base sur la création d'un champ électrique alternatif à haute fréquence par l'application d'une tension alternative entre la cible (cathode) et le substrat (anode). Ce champ électrique permet l'ionisation du gaz neutre (l'argon dans notre cas) en formant un plasma composé principalement d'ions Ar^+ qui vont bombarder la cible, provoquant la pulvérisation d'atomes ou d'agrégats d'atomes de la cible. Ces derniers se condensent pour former une couche sur le substrat placé en vis-à-vis dans notre cas.

2.1.1.2 Principe de pulvérisation cathodique magnétron

Alors que dans la pulvérisation cathodique simple, seul un champ électrique est appliqué, dans la pulvérisation magnétron, un champ magnétique additionnel est généré par un magnétron disposé derrière la plaque cathodique. La superposition des champs électrique et magnétique entraîne la déflexion des porteurs de charge, qui ne se déplacent plus parallèlement aux lignes de champ électrique, mais suivent une trajectoire en spirale (voir figure 2.1). Cela prolonge leur parcours et augmente le nombre d'impacts par électron, offrant ainsi un taux de dépôt plus élevé.

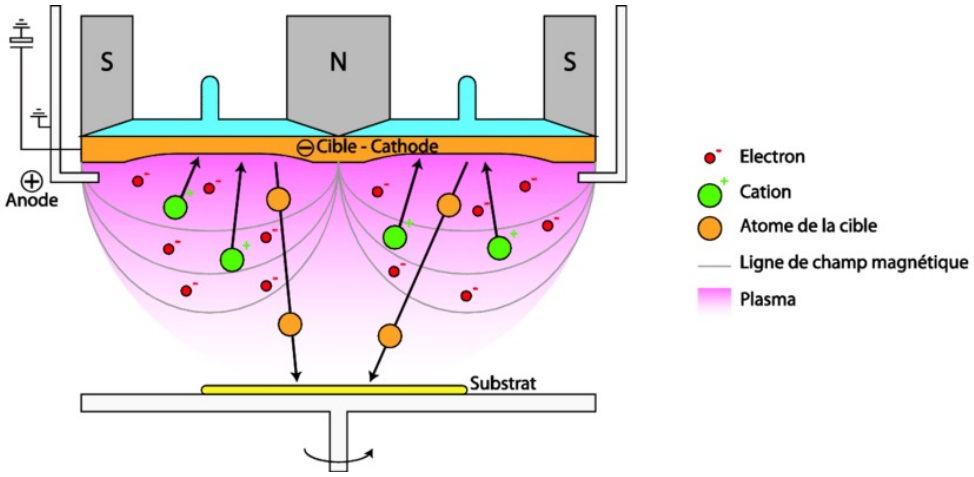

Figure 2.1: Principe de la pulvérisation cathodique magnétron[86].

2.1.1.3 Matériel du laboratoire

Pour des raisons techniques concernant les machines, nous avons utilisé deux réacteurs PVD différents, que nous décrirons dans ce paragraphe. Les deux réacteurs PVD sont l'AC-450 par Alliance Concept ® à l'INL (figure 2.2a) et la DP 850 par Alliance Concept ® au LTM (figure 2.2b).

- **AC-450 par Alliance Concept ® :**. Cet équipement est composé d'une chambre circulaire de diamètre 450 mm**,** un sas, un générateur RF et un générateur DC, quatre porte-cibles au-dessous du porte-substrat, des arrivées de gaz : Ar, O_2, Ar/O_2. Ce réacteur est équipé d'un magnétron. Le générateur RF permet généralement des dépôts de matériaux isolants ou conducteurs. Le DC ne permet que des dépôts de métaux. La distance cible/substrat est de 8 cm.

- **DP 850 par Alliance Concept ®** : Cet équipement est composé d'une chambre circulaire de diamètre 850 mm, un sas, Il comprend deux générateurs RF et deux générateurs DC, quatre porte-cibles au-dessous du porte-substrat Pour tous les dépôts effectués, la distance entre la cible et le substrat est de 9 cm.

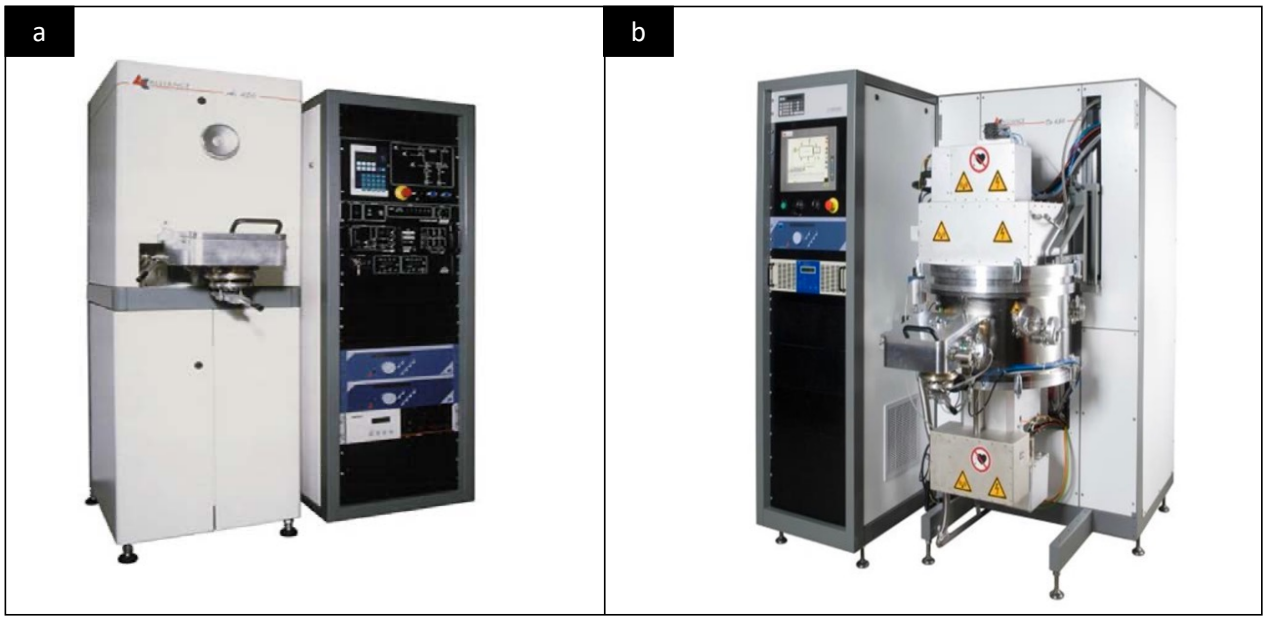

Figure 2.2: a) Bâti de pulvérisation de l'INL : AC-450 par Alliance Concept ®. b) Bâti de pulvérisation du LTM : DP-850 par Alliance Concept ®.

2.1.1.4 Vitesse de dépôt

La vitesse de dépôt dépend de la vitesse de pulvérisation, de la dispersion de la vapeur d'atomes pulvérisée, et de la pression dans le bâti. C'est donc essentiellement, pour un matériau donné, une fonction de la vitesse de pulvérisation et de la distance entre la cible et le substrat. La vitesse de pulvérisation peut s'exprimer par la relation (2.1) détaillée dans les articles de S. Swann[87] et de Frantz[88]:

$$V_{pulvérisation} \propto J_{Ar^+} \times Y \qquad (2.1)$$

avec,

$\propto$: La relation de proportionnalité.

J_{Ar^+} : Le flux d'ions d'argon.

Y : Le rendement de pulvérisation cathodique ; $Y = \frac{\text{Nombre d'atomes pulvérisés}}{\text{Nombre d'ions incidents}}$.

La vitesse de pulvérisation dépend essentiellement des paramètres électriques de la décharge. A pression constante, le flux d'ions J_{Ar^+} est proportionnel à l'intensité électrique dissipée sur la cible, et le rendement de pulvérisation cathodique Y augmente linéairement avec la tension de polarisation de la cible. D'où la relation :

$$V_{pulvérisation} \alpha \text{ Puissance de pulvérisation.} \qquad (2.2)$$

En plus, l'usure de la cible peut causer une dérive de tension, une légère décroissance de la tension (et donc de Y). Le maintien d'une tension constante conduit à une augmentation plus prononcée de l'intensité et donc de J_{Ar^+}. Par conséquent, il est préférable de réguler l'intensité ou la puissance plutôt que la tension de décharge[85], Dans ce travail de thèse, la puissance est le paramètre d'entrée utilisé pour contrôler le plasma.

2.1.1.5 Intérêt du procédé de pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique présente plusieurs avantages[89][90][91]:

- Basse température du substrat.
- Taux de dépôt élevé.
- Bonne adhérence des films sur les substrats.
- Uniformité d'épaisseur.
- Bonne reproductibilité.
- Bonnes stabilité et contrôlabilité.
- Production de films de bonne qualité.
- Les alliages et les composés de matériaux peuvent être pulvérisés facilement.
- Pulvérisation d'une cible électriquement isolante.

2.1.2 Évaporation thermique sous vide des catalyseurs

Des films minces de palladium ou de platine, ayant des épaisseurs qui varient entre 0,3 et 3 nm, ont été déposés par évaporation thermique. Ils jouent un rôle catalytique et aident à réduire la température de fonctionnement du capteur et à diminuer le coût énergétique du capteur. Le principe de l'évaporation thermique repose sur deux processus :

- L'évaporation d'un matériau cible chauffé par effet Joule sous vide.
- La condensation de la matière évaporée sur le substrat.

La disposition des particules déposées dépend d'une part de la distance entre le substrat et le creuset, et d'autre part de la température du substrat. L'évaporation est une technique de dépôt de films minces. L'équipement est composé d'une chambre mise sous vide afin de prévenir toute contamination des couches et d'augmenter le libre parcours moyen des espèces évaporées. Un creuset en matériau réfractaire placé dans la chambre contient le matériau à déposer. Le creuset est chauffé par effet Joule. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple. Le porte substrat subit une rotation pendant le dépôt afin d'obtenir des films homogènes. Le schéma de l'évaporateur sous vide est représenté sur la Figure 2.3.

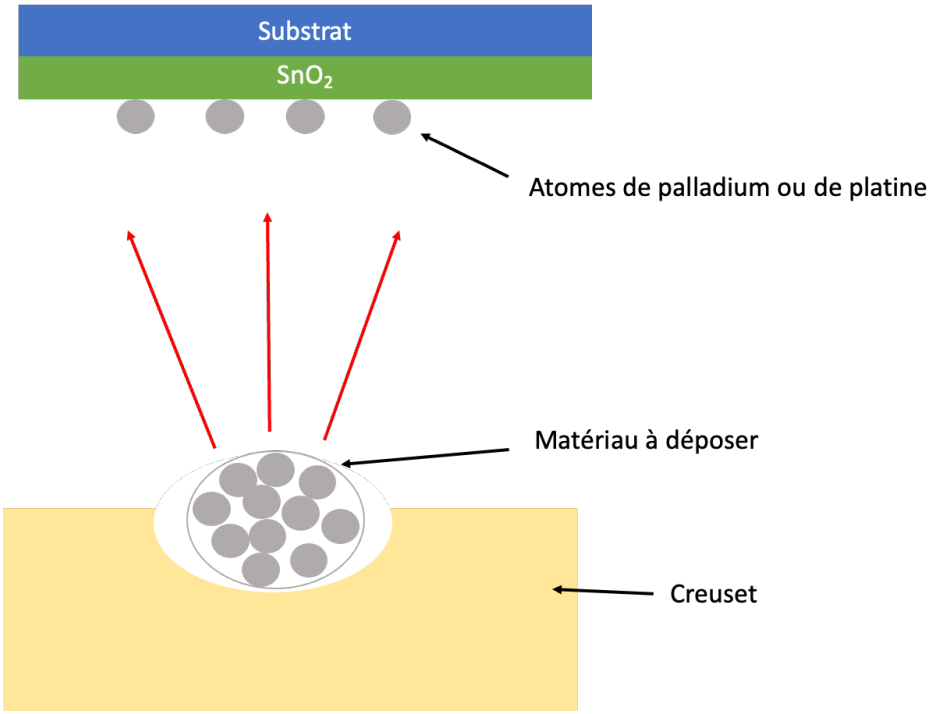

Figure 2.3: Schéma descriptif de l'évaporation thermique sous vide.

Dans notre cas, les métaux à déposer, pour le platine comme pour le palladium, sont placés dans un creuset en tungstène dont la température de fusion est supérieure à la température des métaux cibles sous un vide secondaire de l'ordre de 10^{-8} mbar. La vitesse de dépôt est de 0,1 nm/s pour les deux métaux. Le contrôle de la vitesse de dépôt et de l'épaisseur des couches, se fait à l'aide d'une microbalance à quartz. Lors du dépôt, les atomes s'évaporent et se propagent dans toutes les directions. Certains vont se condenser sur les parois de la chambre, d'autres sur le substrat formant le film mince, et enfin certains atomes se condensent sur le quartz, permettant ainsi d'obtenir une mesure de l'épaisseur déposée.

2.1.3 Caractérisations chimiques et structurales

2.1.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (ou XRD pour X-Ray Diffraction) découverte par le physicien allemand Wilhelm Conrad Röntgen en 1895[92], est une technique d'analyse non destructive utilisée pour identifier principalement les structures cristallines présentes dans un matériau à analyser[93][94]. Elle donne des informations sur la cristallinité et l'orientation cristalline de la couche, la taille des grains ou encore les paramètres de maille des cristaux. La diffraction X est le résultat de l'interférence des ondes diffusées par les nuages électroniques de chaque atome organisé suivant la structure périodique du cristal de la phase analysée (figure 2.4a). Son principe repose sur la loi de Bragg (2.3) :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \qquad (2.3)$$

Avec,

d_{hkl} : La distance interréticulaire entre deux plans cristallins de la même famille.

θ : l'angle d'incidence du rayon incident.

n : l'ordre de diffraction.

λ : la longueur d'onde du faisceau.

En effet, lorsque cette loi est satisfaite, il y a formation d'interférences constructives entraînant l'apparition d'un pic de Bragg à l'angle θ correspondant à un plan cristallin. Les pics obtenus par la diffraction des rayons X donnent alors des informations sur la structure cristalline du solide étudié. Ainsi, l'étude des spectres permet de déterminer les phases cristallines par identification des pics.

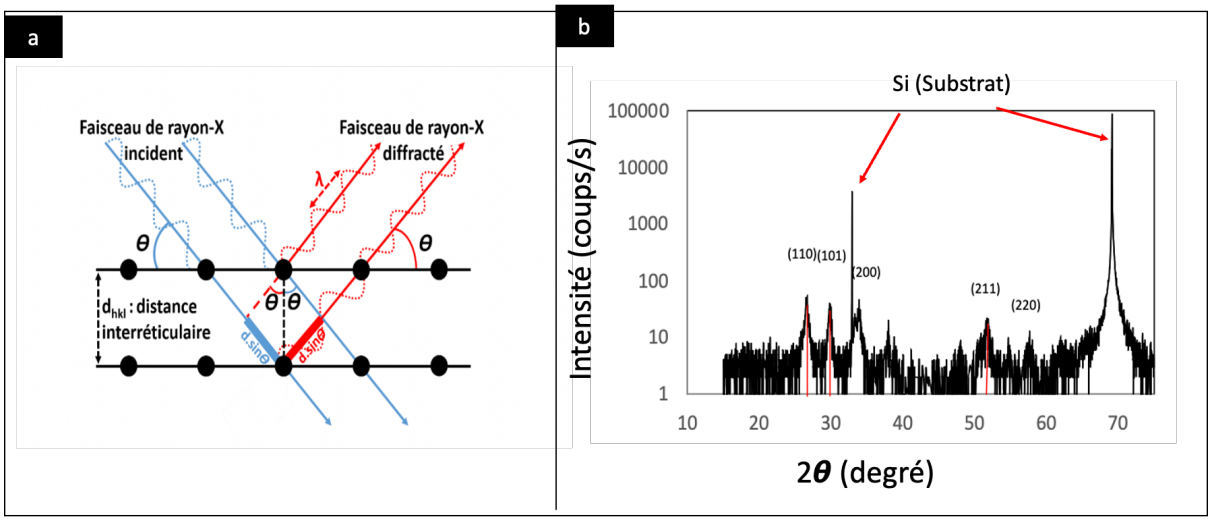

Figure 2.4 : Schéma de la diffraction des rayons X pour une structure atomique périodique. b) Diffractogramme d'un échantillon de SnO_2 déposé par PVD sur un substrat de SiO_2/Si dans le cadre de cette thèse.

Cette technique a été utilisée dans cette thèse afin de déterminer d'une part l'évolution de la cristallinité des échantillons en fonction des paramètres de dépôt du SnO_2, d'autre part les températures de cristallisation par recuit, et enfin de confirmer l'obtention effective de cristallites de dioxyde d'étain par pulvérisation cathodique. Les diffractogrammes ont été réalisés dans un large domaine angulaire (15°-70°) avec un pas de 0,02° et un temps de comptage de 1,2 secondes par pas. La longueur d'onde de la source RX monochromatée est de 1,5406 Å (raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre). Le diffractogramme de la figure 2.4b montre les pics de diffraction d'un de nos échantillons polycristallins de SnO_2 d'épaisseur 300 nm déposé par pulvérisation cathodique et recuit à une température de 450°C. Ces résultats sont en accord avec la bibliographie[95].

2.1.3.2 Réflectivité des rayons-X en incidence rasante (RRX)

Cette technique permet de déterminer l'épaisseur des films minces déposés sur un substrat dans une gamme d'épaisseur de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres. Son principe est décrit comme suit : lorsqu'une onde plane se propageant dans l'air, d'indice de réfraction n = 1, rencontre la surface d'un milieu d'indice de réfraction n'< n, elle subit une réflexion totale, à condition que l'onde incidente soit suffisamment rasante.

Au-delà de l'angle de réflexion totale Θ_c (l'angle critique Θ_c correspondant à la pénétration des rayons X dans l'échantillon), l'intensité réfléchie par l'échantillon oscille autour d'une valeur moyenne qui décroît rapidement quand l'angle augmente. Ces oscillations, appelées franges de Kiessig [95], proviennent des interférences entre les ondes réfléchies sur les faces limites de la

couche (air-couche et couche-substrat dans notre cas). Nous pouvons déterminer l'épaisseur de la couche déposée à partir de la période de modulation de ces franges par la relation 2.4 :

$$e = \frac{\lambda}{\Delta 2\Theta} \qquad (2.4)$$

Où,

λ : la longueur d'onde du faisceau incident

$\Delta 2\Theta$: la différence angulaire entre deux franges consécutives (en radian).

Dans cette expression, l'absorption par l'échantillon est négligée.

Le graphe de la figure 2.5 représente les ondes réfléchies détectées. Les mesures ont été enregistrées dans un petit domaine angulaire (0° - 3°) avec un pas de 0,01°. La transformée de Fourier du spectre mesuré donne l'épaisseur du SnO_2 : 100 nm dans le cas de cet échantillon.

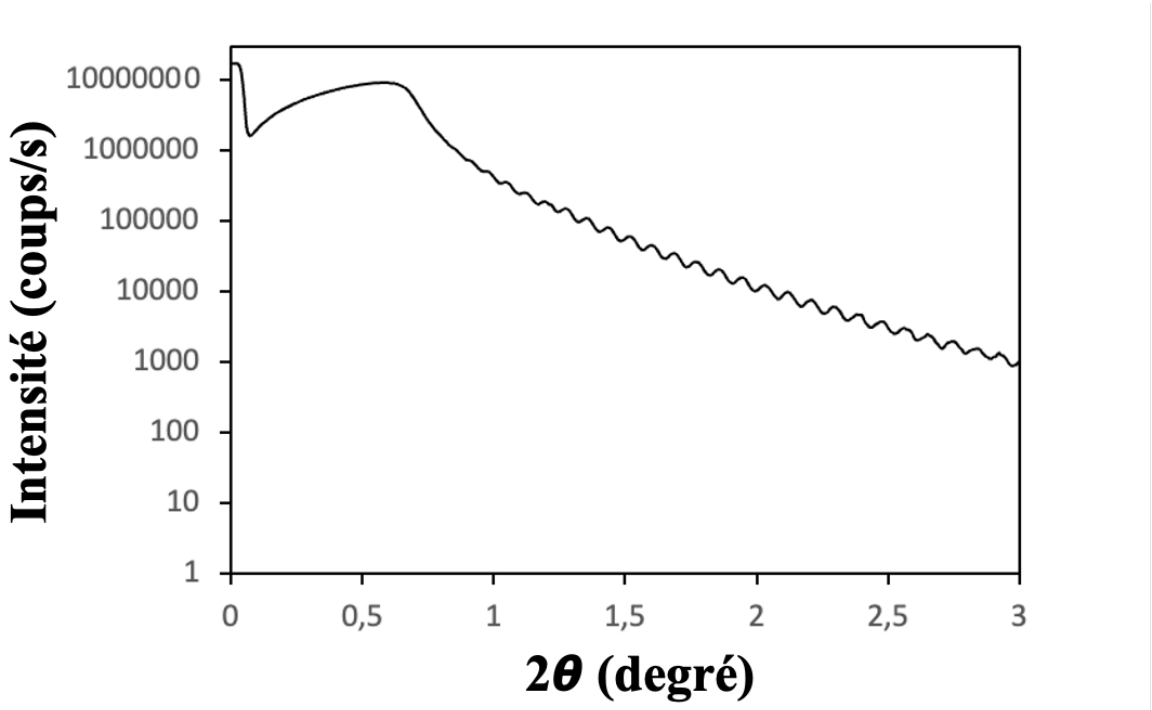

Figure 2.5: Les franges de Kiessig d'un échantillon SnO_2.

2.1.3.3 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse de la surface[96][97] . C'est une méthode non destructive qui permet la quantification des éléments chimiques présents à la surface de l'échantillon. La profondeur sondée dépend de l'angle d'analyse et est comprise entre 5 et 10 nm.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X et la surface de l'échantillon à étudier. Lorsque l'énergie de ce faisceau est supérieure à l'énergie des électrons de cœur dans un atome, il y aura absorption et les électrons de cœur seront arrachés et émis par effet photoélectrique avec une énergie cinétique exprimée dans l'équation suivante :

$$E_C = h\nu - E_l - \emptyset_{det} \qquad (2.5)$$

Avec,

E_c : l'énergie cinétique du photoélectron émis (énergie mesurée),

hν: l'énergie des photons X (énergie calculée),

E_l : l'énergie de liaison atomique d'un niveau de cœur d'un élément donné et le travail de sortie du détecteur.

Cette technique permet d'identifier les atomes présents à la surface d'un matériau ainsi que le pourcentage relatif d'atomes présents. De plus, l'énergie de liaison E_l est spécifique à chaque élément et elle est influencée par les liaisons entre l'atome et ses proches voisins. Ceci permet de déterminer l'environnement proche de ces éléments. Le principe de l'XPS est schématisé sur la figure 2.6. Une chambre d'analyse XPS est composée de : un bâti sous ultravide, une source de photons X et un spectromètre de photoélectrons X.

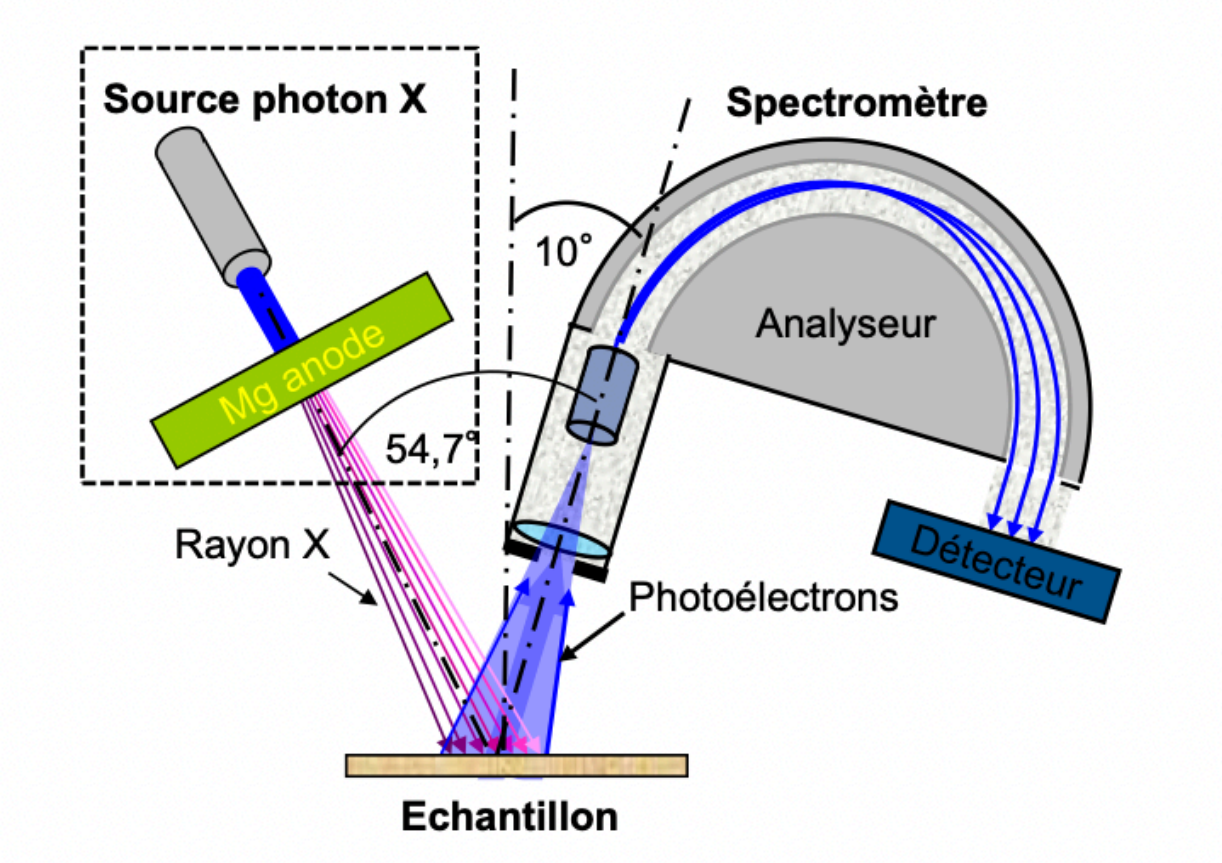

Figure 2.6 : Schéma de principe de l'analyse XPS.

Une pompe ionique et une pompe à sublimation de titane assurent le vide (10^{-10} Pa) dans le bâti. L'émission des photons X est obtenue par bombardement des électrons (énergie de l'ordre de 10 keV) avec une anode de magnésium. L'équipement utilisé est un RVX1000, conçu et commercialisé par Revera Inc. Les analyses XPS dans cette étude ont été réalisées afin d'étudier la stœchiométrie de nos films de SnO_2 dans le but d'optimiser le dépôt de SnO_2. La figure 2.7 montre un exemple d'une mesure XPS sur un échantillon de SnO_2 quantifiant les éléments étain et oxygène.

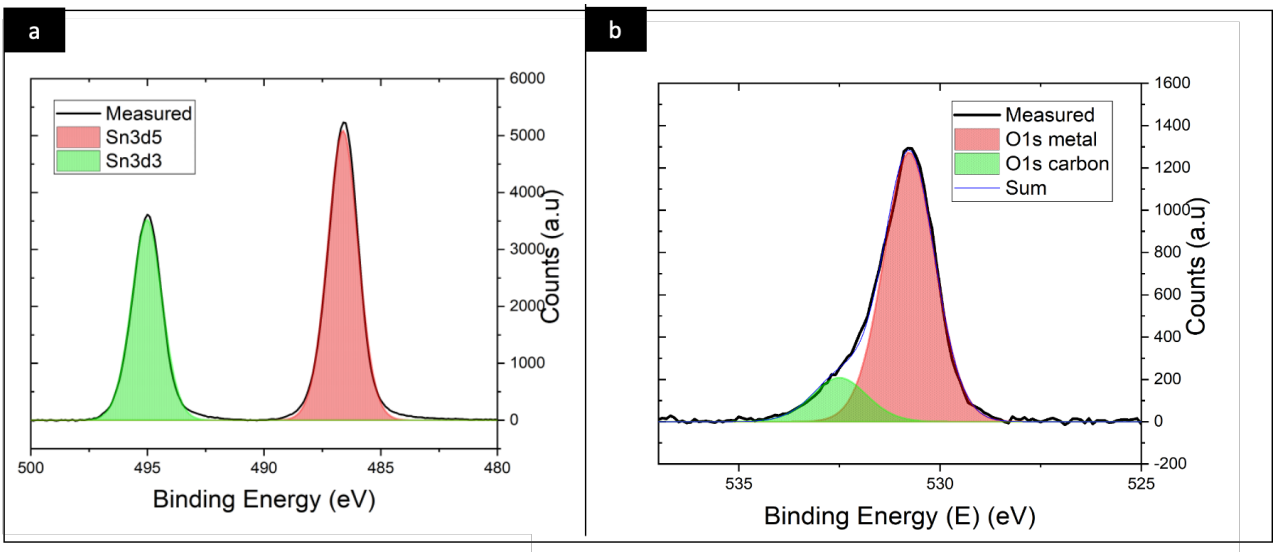

Figure 2.7: les éléments a) étain, b) oxygène d'un échantillon de SnO_2.

2.1.3.4 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique, AFM (Atomic Force Microscopy) est une technique pour étudier la surface d'un échantillon. Cette technique a été développée par Binnig et al.[98]. Le principe de l'AFM repose sur la mise en interaction d'une pointe avec l'échantillon à sonder (voir figure 2.8). Il se base sur la mesure de la force qui s'établit entre la pointe et les atomes de la surface de l'échantillon situés directement en-dessous. Ces forces dépendent de la distance pointe-échantillon et peuvent modifier la hauteur du levier ainsi que la réflexion du laser sur une diode depuis ce levier. Les variations de déflexion du laser détectées sur la diode sont proportionnelles aux forces existantes entre la surface et la pointe. La mesure de ces forces d'interaction génère une image tridimensionnelle de la surface de l'échantillon balayé par la pointe AFM, permettant ainsi de déterminer la valeur de l'écart-type de la rugosité de la surface, appeler RMS (Root Mean Square). Grâce à cette technique, nous pouvons par exemple avoir des informations sur la taille latérale des grains de nos films polycristallins de SnO_2.

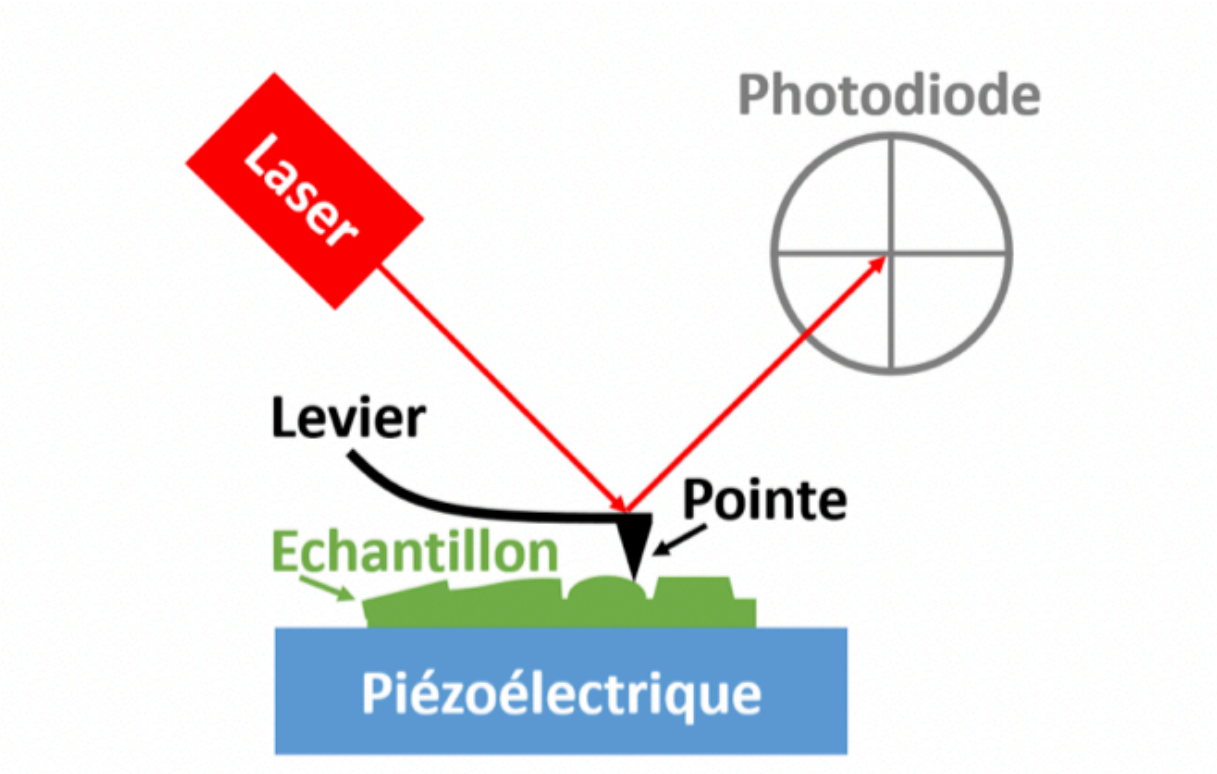

Figure 2.8 : Représentation schématique d'un microscope à force atomique en mode contact.

Trois modes de fonctionnement de l'AFM se distinguent :

- **Le mode contact :** La pointe est en contact permanent avec la surface de l'échantillon. La force établie entre la pointe et la surface de l'échantillon est répulsive. Ce mode permet une meilleure résolution verticale ainsi que des vitesses de balayage élevées. Le désavantage de ce mode est que la pointe et l'échantillon peuvent être détériorés durant la mesure.
- **Le mode contact intermittent ou 'mode tapping'** : Le micro-levier oscille à une fréquence fixe (~100 kHz) avec une amplitude comprise entre 20 et 100 nm. Dans ce mode, la pointe ne touche pas la surface de façon continue, mais de façon alternée, lorsque son mouvement l'amène en contact avec l'échantillon, modifiant ainsi la fréquence appliquée au micro-levier. L'avantage de ce mode est de pouvoir obtenir d'excellentes résolutions verticales en éliminant les effets de frottement présents dans le mode contact. Ainsi, il permet de préserver l'échantillon et la pointe.
- **Le mode non-contact :** Le micro-levier oscille à sa fréquence de résonance avec une petite amplitude d'oscillation et sans toucher la surface. La pointe est alors soumise aux forces attractives de la surface, principalement les forces de Van Der Walls déformant le levier. L'avantage de cette technique est que les risques de détérioration de l'échantillon et de la pointe sont très réduits. Cependant, l'inconvénient majeur est la lenteur de la mesure.

L'AFM que nous avons utilisé dans cette thèse est de la marque "Bruker Dimension Icon". Les images AFM ont été acquises en mode tapping. La figure 2.9 montre l'exemple d'une image AFM (en 2D et en 3D) d'une couche mince de SnO_2 d'épaisseur 72 nm offrant des informations sur les tailles des grains et sur la rugosité de surface.

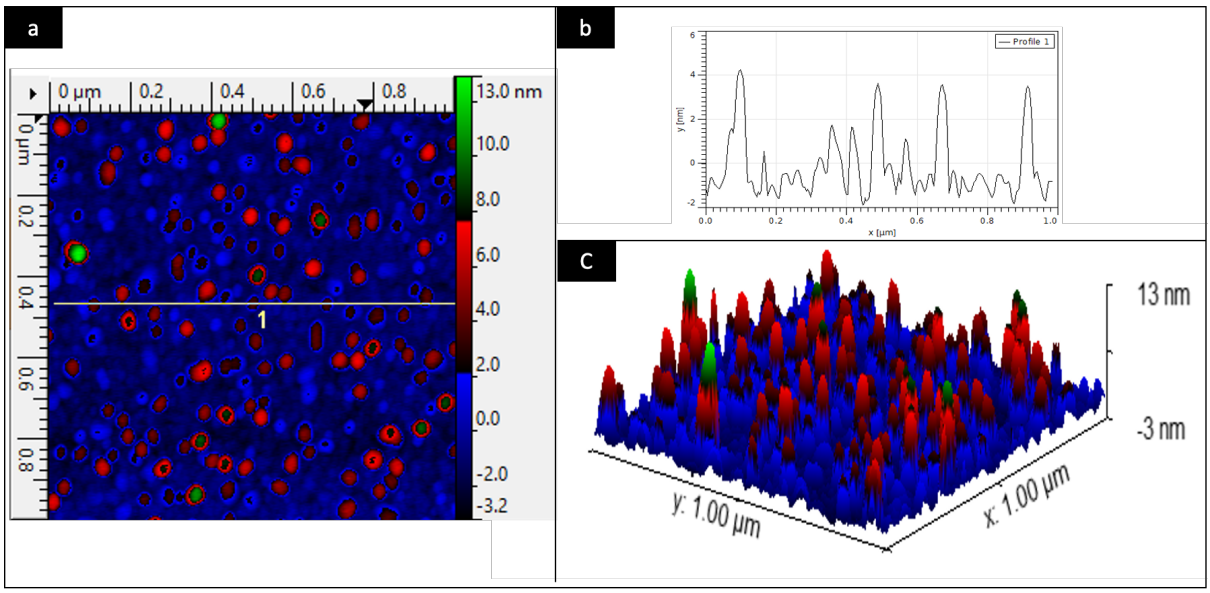

Figure 2.3: a) image AFM, b) profil, c) image en 3d d'un film de SnO_2 d'épaisseur 72 nm préparé par la DP 850.

2.1.3.5 Microscopie Électronique à Balayage MEB

Le microscopie électronique à balayage[99] permet l'obtention des images de haute résolution (proche du nanomètre). Son principe est basé sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon. Cette interaction entraîne l'émission d'électrons secondaires et rétrodiffusés. Le faisceau d'électrons va balayer l'échantillon et les électrons émis seront détectés par un analyseur afin de construire l'image. Le volume d'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon prend la forme d'une poire de diffusion (voir figure 2.10).

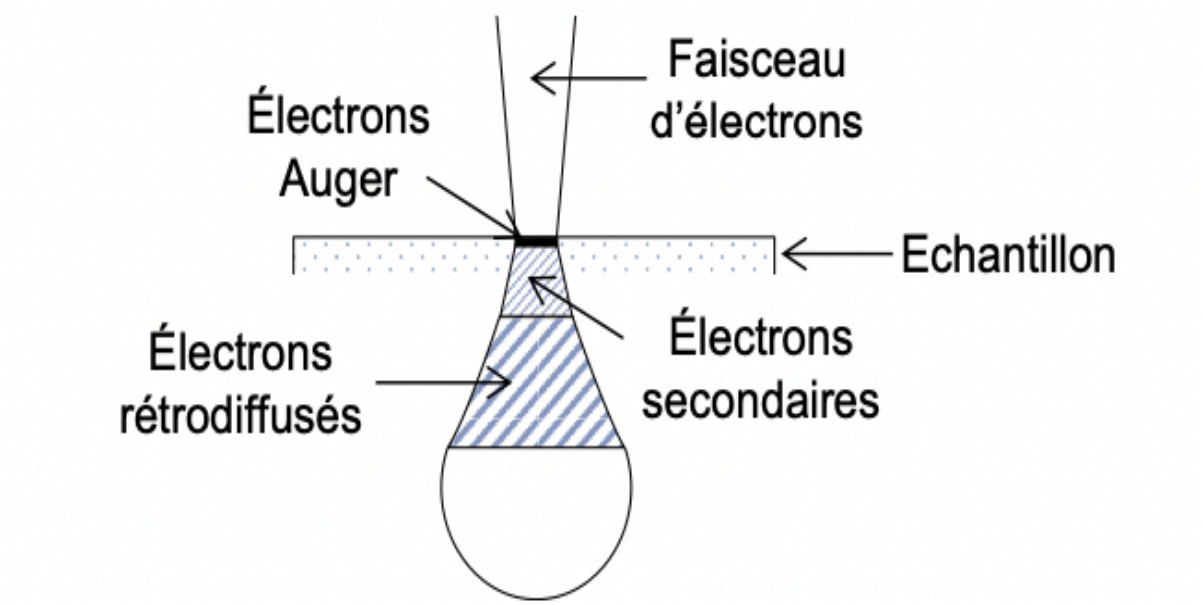

Figure 2.2.4 : Poire de diffusion entre les électrons primaires et l'échantillon à analyser.

Les collisions inélastiques entre les électrons primaires du faisceau et les électrons des atomes de l'échantillon génèrent des électrons secondaires. Ces derniers ont une énergie inférieure à l'énergie des électrons primaires incidents. En revanche, les collisions élastiques entre les électrons primaires et les noyaux des atomes de l'échantillon génèrent des électrons rétrodiffusés. Ces électrons rétrodiffusés ont une énergie proche de celle des électrons incidents.

Cette technique permet d'observer deux contrastes majeurs, topographique et chimique. En effet, les deux types d'électrons émis contribuent au contraste topographique tandis que le contraste de composition est seulement influencé par les électrons rétrodiffusés, surtout pour des faisceaux incidents ayant des énergies supérieures à 10 keV. Il est possible de paramétrer le détecteur d'électrons afin de filtrer le type d'électrons à analyser : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés ou une combinaison des deux.

Le principe de l'équipement MEB est schématisé sur la Figure 2.11. L'image se fait sous vide secondaire (~10^{-6} Torr) grâce à une pompe turbo-moléculaire. Le faisceau d'électrons est obtenu en appliquant une différence de potentiel de l'ordre de 6,5 kV entre une cathode métallique (en forme de pointe très fine) et une anode. Les électrons arrachés sont ensuite accélérés grâce à une tension d'accélération appliquée entre la cathode et une seconde anode. Puis, le faisceau d'électrons traverse des lentilles électromagnétiques et des lentilles de focalisation. Ces lentilles permettent de focaliser le faisceau avec précision. Enfin, les électrons

secondaires et rétrodiffusés sont collectés par des détecteurs. Le balayage de l'échantillon permet l'obtention du cliché de la zone analysée.

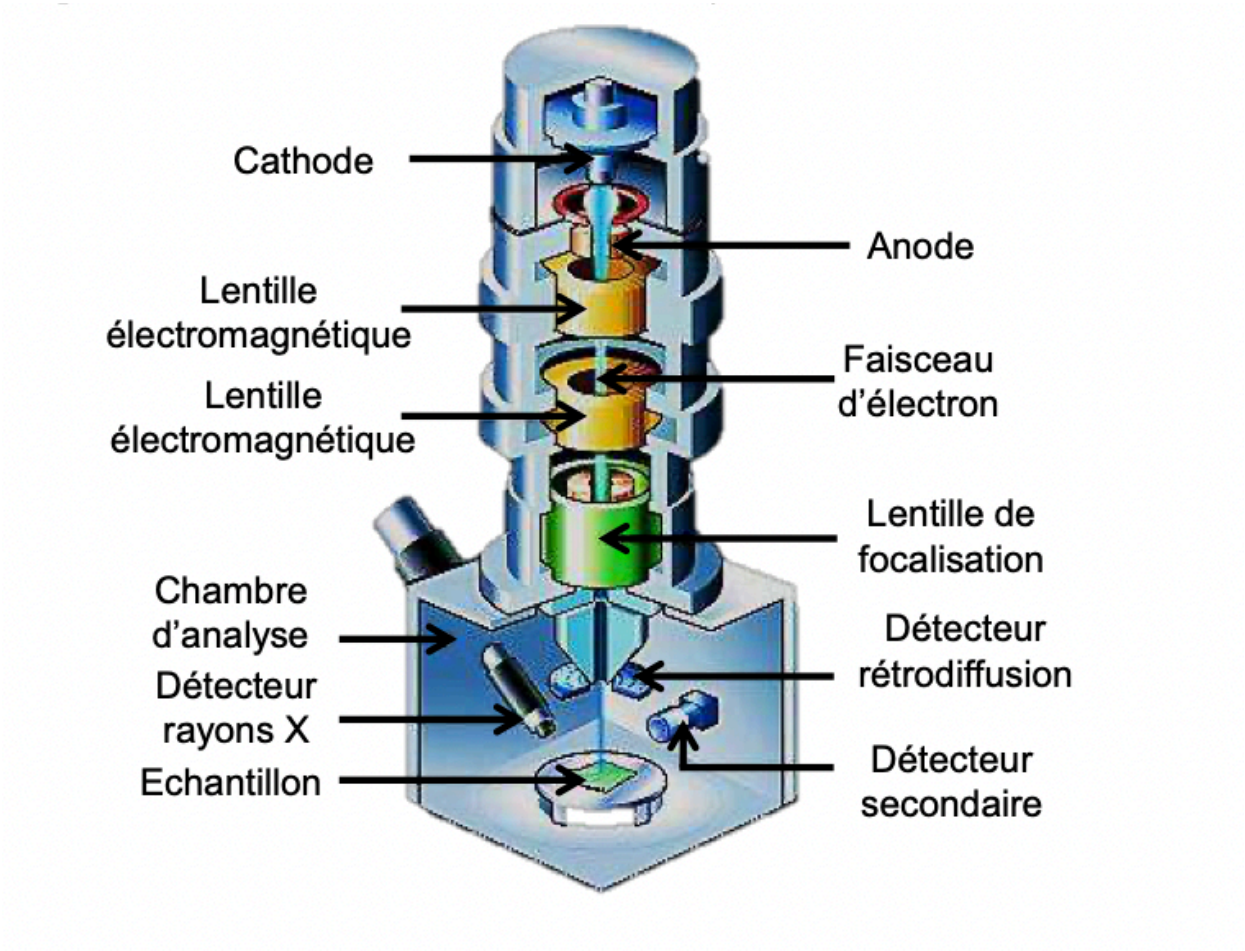

Figure 2.2.5 : Schéma de principe d'un MEB, d'après [100].

L'équipement utilisé est un MEB Hitachi 4800. Il permet d'obtenir une image avec une résolution théorique d'un nanomètre pour des tensions d'accélération de l'ordre de 15 kV et avec une distance de travail entre l'échantillon et le système optique de l'ordre de 4,5 mm. Les figures 2.12a et 2.12b représentent les clichés MEB montrant les particules de palladium sur la surface de SnO_2 déposées par évaporation thermique en couche d'épaisseurs différentes : 0,3 et 1 nm.

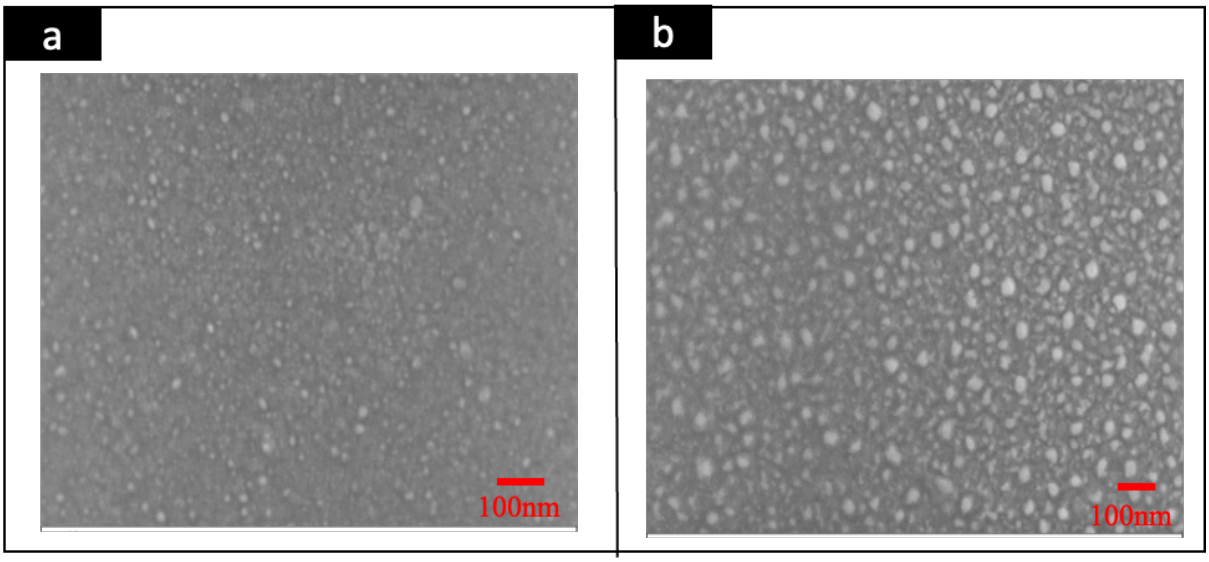

Figure 2.6: cliché MEB des particules de Pd déposées sur des échantillons de SnO_2 avec différentes épaisseurs de Pd a) 0,3 nm de Pd. b) 1 nm de Pd.

2.1.4 Techniques électriques : Mesure 4 pointes (résistance carré / square resistance)

Des caractéristiques électriques ont été effectuées pour étudier la résistivité de nos films de SnO_2 afin d'optimiser les paramètres de dépôt de ces derniers. Des mesures en courant continu sont réalisées en utilisant un dispositif de mesure composé de 4 pointes métalliques alignées. Ces mesures permettent de déterminer la résisitivité de la surface du matériau et nous permet ensuite de vérifier que celui-ci se comporte bien comme une résistance en régime statique dans des conditions de fonctionnement normales (densité de courant, température, ...).

Le schéma de la figure 2.13 dresse le principe de cette technique. Les 4 pointes sur l'échantillon assurent les contacts électriques, d'où l'avantage de cette technique : il n'y a pas besoin de fabriquer des électrodes. En effet, un courant est injecté entre les plots 1 et 4 (soit I_{14}) et nous mesurons la tension entre les plots 2 et 3. Le rapport $\frac{V23}{I14} \times \mathbf{K}$ donne la résistance carrée R_{SH} (Ω) de la couche entre les pointes 2 et 3[101], où K est une constante.

La résistivité électrique ρ est ensuite obtenue à partir de la relation de l'équation 2.7 :

$$\rho = R \times t \qquad (2.7)$$

Avec,

R : la résistance carrée.

t : l'épaisseur de la couche.

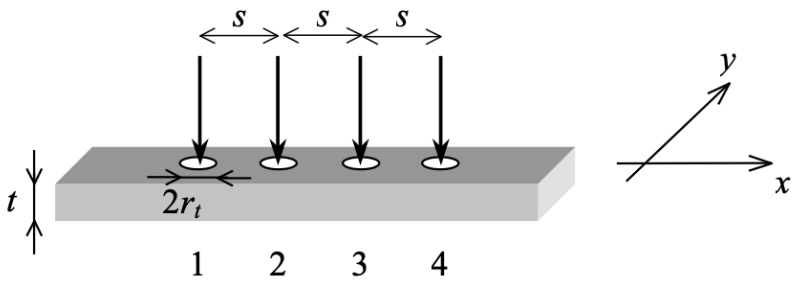

Figure 2.7 : Schéma de principe de la technique 4 pointes (r_t : rayon d'une pointe, s : distance entre deux pointes, et t : épaisseur de la couche).

2.2 Conception et fabrication des capteurs

Dans le cadre de cette thèse, le procédé de fabrication des capteurs a été réalisé dans la salle blanche de la PTA au LTM-Grenoble. Comme décrit dans le chapitre 1, un capteur de gaz résistif est composé d'un substrat support, d'électrodes et d'un matériau sensible au gaz. Les aspects techniques de la fabrication du capteur sont décrits dans ce paragraphe.

2.2.1 Procédé de photolithographie UV

La conception des capteurs (électrodes + matériau sensible) fait appel à la « photolithographie UV » dont le principe consiste dans un premier temps à déposer une résine photosensible par centrifugation pour former un film uniforme et mécaniquement adhérent que l'on vient sécher puis insoler par exposition à un faisceau UV au travers d'un masque. Il existe trois types de résine : des résines négatives, positives et réversibles. Ces dernières sont des résines positives qui, à la suite d'une seconde insolation et d'un recuit supplémentaire, se comportent comme des résines négatives. L'avantage de ces résines est d'inverser le profil des motifs de résine afin d'obtenir un dépôt local en utilisant un "lift-off". Les différentes étapes du procédé de lithographie avec une résine réversible sont schématisées sur la figure 2.14. La résine utilisée est l'AZ5214, le développeur est 'AZ Developer', dilué dans l'eau distillée à un ratio de 1:1, le lift-off est effectué dans l'acétone. Les résidus d'acétones sont nettoyés juste après l'étape de lift-off avec de l'isopropanol.

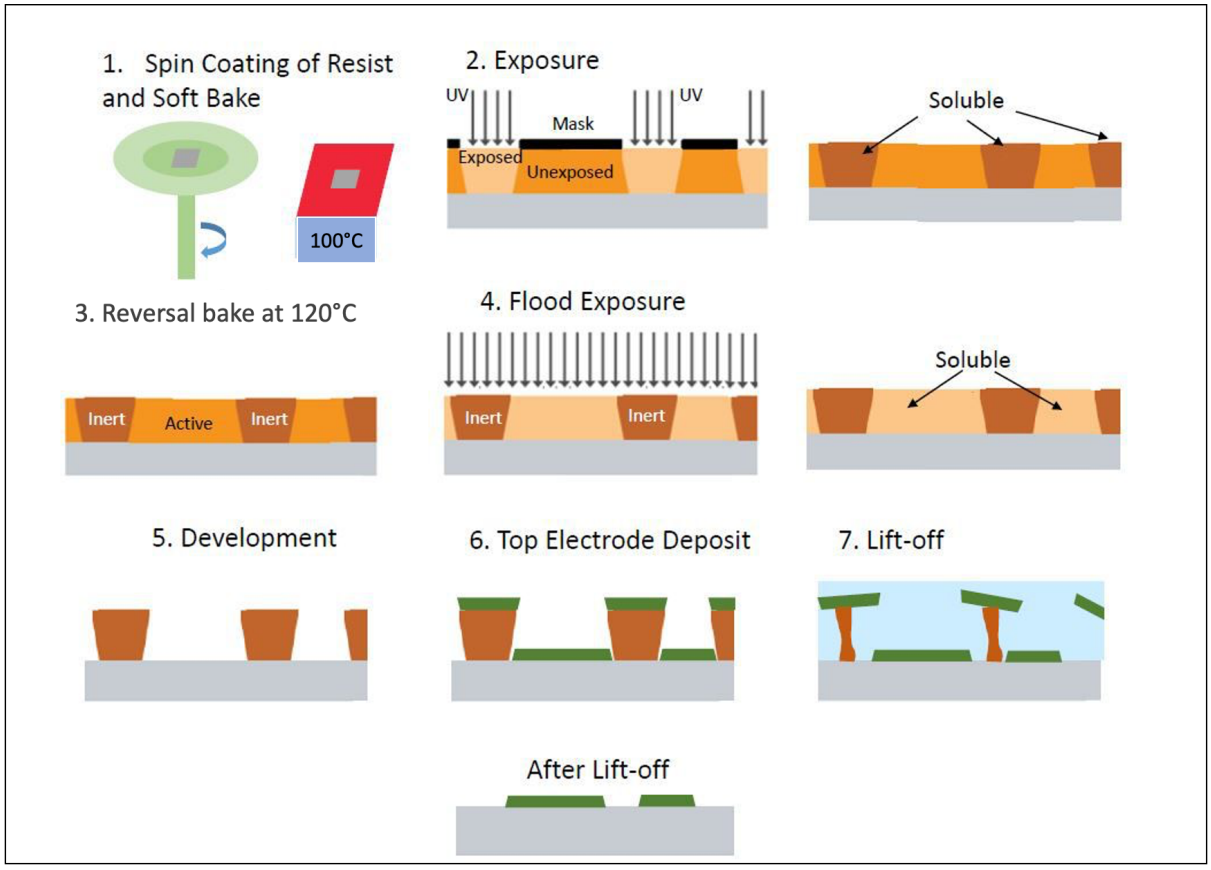

Figure 2.14 : Procédure de photolithographie UV utilisant une résine réversible [102].

2.2.2 Réalisation du masque

Le dessin du masque chrome-verre a été réalisé en utilisant le logiciel klayout, il comporte deux niveaux : le niveau #1 pour la réalisation des électrodes, et le niveau #2 pour définir les zones où seront déposés les matériaux sensibles (SnO_2 + Pd).

- Niveau 1: le masque niveau 1 est composé de quatre cellules élémentaires de neuf dispositifs. Les neufs dispositifs par cellule présentent des géométries différentes comme illustré sur la figure 2.15a. Chaque dispositif est formé de deux contacts placés en forme de peignes (inter-digités). Chaque côté comporte dix doigts de longueur L variable (200µm, 500µm, 1000µm) et avec une distance inter-électrodes G variable (5µm, 10µm, 20 µm). De manière à avoir toutes les combinaisons possibles, les longueurs L et les distances inter-électrodes G sont combinés ensembles selon les neufs combinaison G×L possibles.
- Niveau 2 : ce niveau a été dessiné pour définir la zone de dépôt du film sensible, il est présenté dans la figure 2.15b. Il couvre la zone des peignes. Il est représenté par le rectangle rouge de la figure 2.15b.

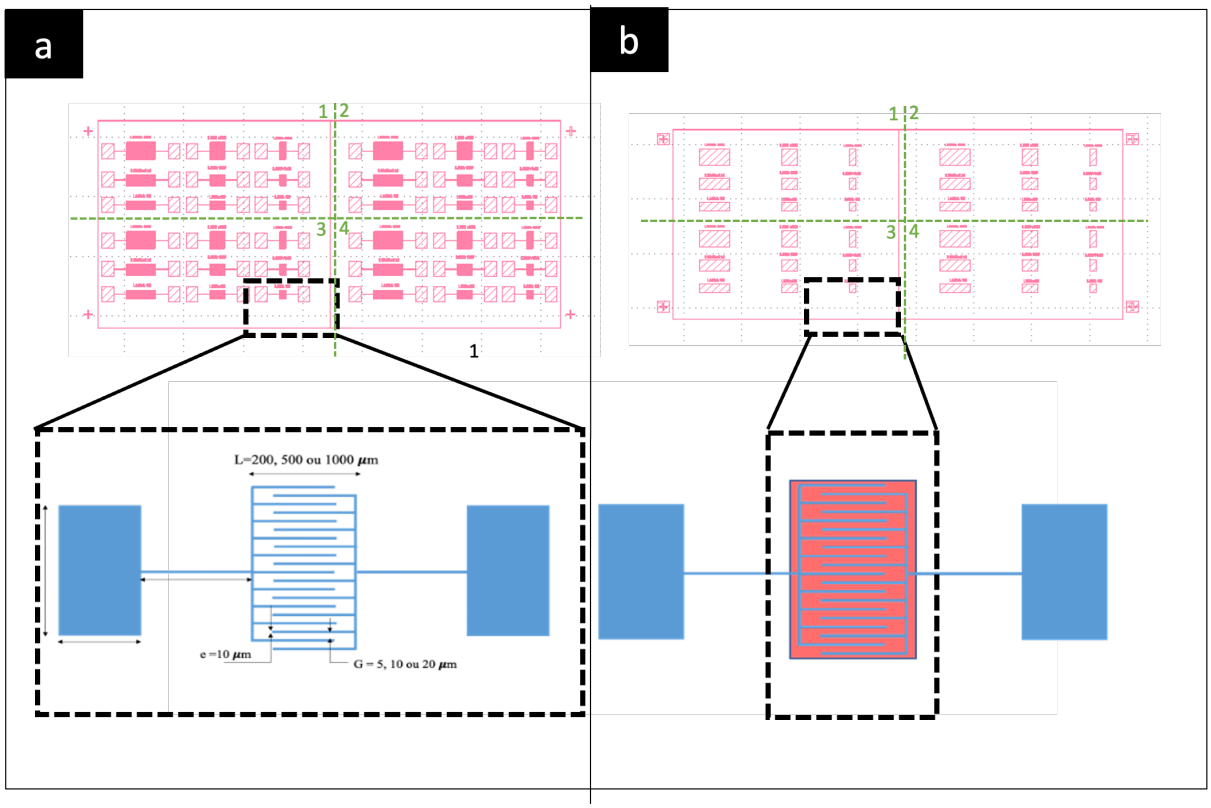

Figure 2.15 : Masque niveau#1 dédié pour les électrodes, il est formé de 2 x 10 doigts. b) Masque niveau#2 dédié à la zone du matériau sensible.

2.2.3 Choix du substrat

Le support de base est un « wafer » de silicium 4'' oxydé. L'épaisseur du silicium est de 500 µm afin d'assurer de bonnes performances mécaniques. La couche d'oxyde de silicium SiO_2 possède une épaisseur de 500 nm. Cette couche a comme rôle d'isoler électriquement les capteurs.

2.2.4 Montage des capteurs en boîtier

Une étape finale très importante consiste au montage en boîtier des capteurs sur des supports en céramique (alumine). Le choix des boîtiers en alumine est lié à leurs bonnes tenues à hautes températures (dans notre cas, une température maximale de 200°C) et leurs bonnes propriétés d'isolation électrique. Un exemple de support en alumine utilisé est présenté sur la figure 2.16a. En effet, les pads des capteurs sont de petites dimensions de l'ordre de $400\ \mu m \times 500\ \mu m$. Ceci rend les mesures électriques difficiles à effectuer (la position des pointes en tungstène sur les pads des électrodes). Pour cette raison, nous avons monté les capteurs sur des substrats en alumine avec des pads de dimensions plus grandes : $2\ mm \times 1{,}5\ mm$. Les capteurs sont ensuite montés sur ces supports. Jusqu'à 18 capteurs peuvent être intégrés sur nos supports alumine.

Une dernière étape correspond au ‘wire bonding’ : la prise de contact sur les pads à l’aide de fils d’or. La figure 2.16b correspond aux capteurs montés et connectés.

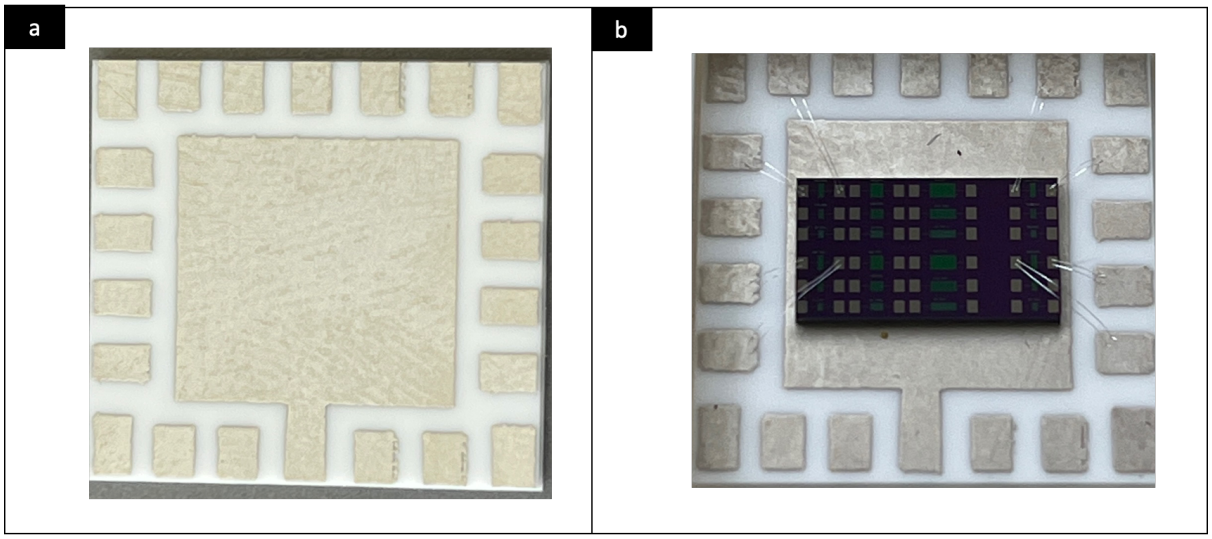

Figure 2.16: a) substrat en céramique vierge, b) dispositifs finals comportant 18 capteurs.

2.3 Test électrique sous gaz

Les mesures électriques de nos capteurs ont été effectuées à l’Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP) sur un banc de test électrique sous gaz en ambiance contrôlée. Le banc utilisé est constitué principalement : d’une armoire gaz, d’un système de génération et de dilution de gaz, d’une enceinte de mesure, des circuits électroniques de polarisation et des circuits électroniques pour contrôler la température de mesure et l’hygrométrie et enfin des appareils de mesure et d’acquisition des données des capteurs étudiés. Le banc de test sous gaz est schématisé dans la figure 2.17.

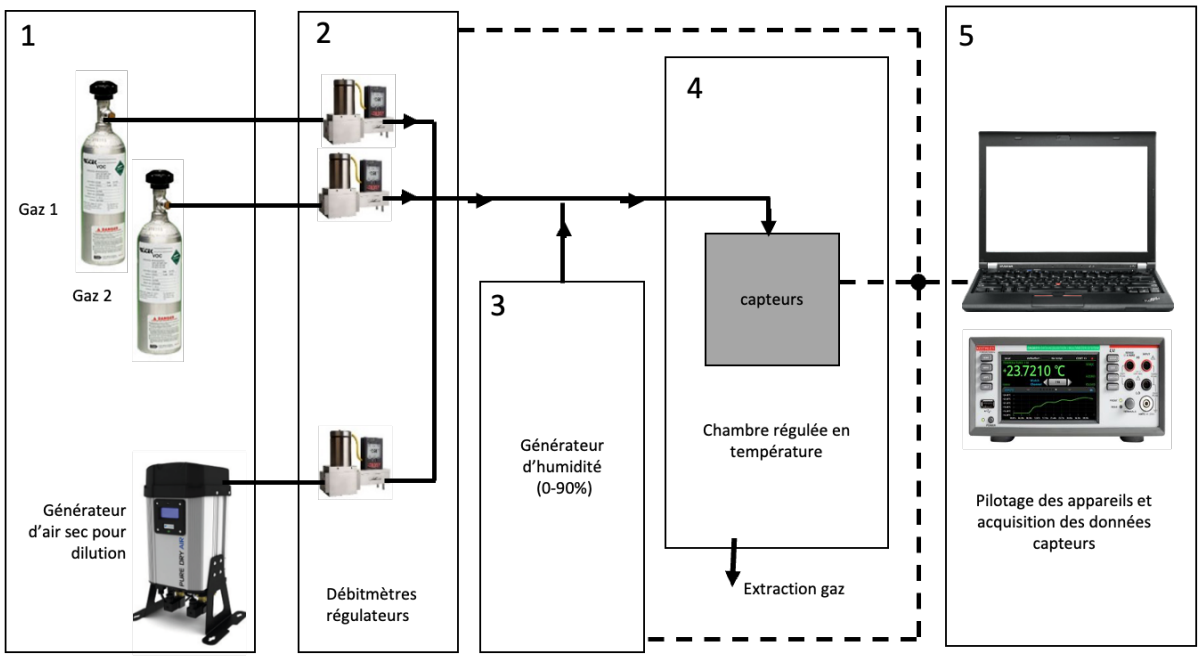

Figure 2.17 : Schéma représentant le banc de calibration capteurs de gaz, composé de 5 parties : 1 – Armoire gaz -2- Système de dilution des gaz-3- Générateur d'humidité -4 – Chambre de calibration régulée en température -5- Système de pilotage des appareils et acquisition des données.

2.3.1 Génération/dilution de gaz

Le NO_2 gazeux entrant dans l'enceinte de mesure est généré à l'aide d'un diluteur de gaz d'Omicron Technologies relié à une bouteille de NO_2 et un générateur d'air . Le contrôleur de génération de gaz dispose de deux arrivées pour les gaz polluants et d'une arrivée d'air sec pour la dilution. L'air humide est assuré par un générateur d'humidité. Les voies de dilution et de gaz sont ensuite mélangées en sortant du contrôleur de génération. Ainsi, la concentration en NO_2 dans la chambre d'exposition est calculée par la relation suivante :

$$[NO_2]_{\text{enceinte}} = \frac{[NO_2]_{\text{bouteille}} \times \text{Débit}_{\text{gaz}}}{\text{Débit}_{\text{total}}} \qquad (2.8)$$

Avec,

$[NO_2]_{\text{enceinte}}$: concentration en NO_2 dans la chambre d'exposition ;

$\text{Débit}_{\text{gaz}}$: débit de NO_2 ;

$\text{Débit}_{\text{total}}$: débit total d'air entrant dans la chambre d'exposition (somme du débit de gaz et de dilution) ;

$[NO_2]_{\text{bouteille}}$: concentration de la bouteille de NO_2.

Le générateur de gaz Omicron est contrôlé par ordinateur à l'aide d'un programme géré par labVIEW, il suffit donc d'introduire les paramètres de génération : la concentration de gaz, débit total, le temps d'exposition, et le taux d'humidité (voir figure 2.18). Dans cette étude, les concentrations de NO_2 varient entre 0,25 ppm et 10 ppm. En outre, le NO_2 a été mélangé uniquement avec de l'air sec, sans ajout d'humidité.

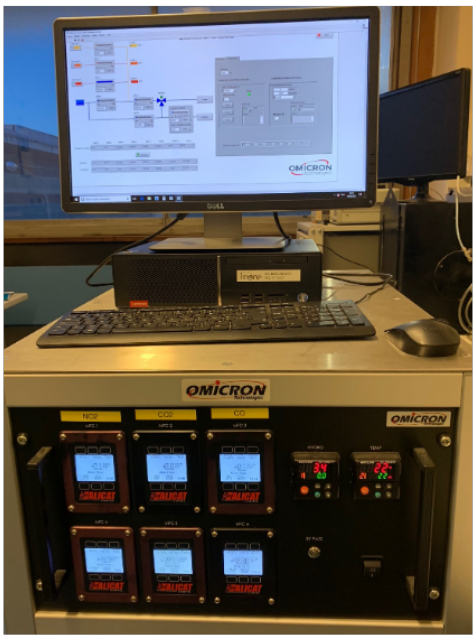



Figure 2.18: Le banc de génération/dilution de gaz ainsi que l'armoire gaz.

2.3.2 Enceinte de mesure

L'enceinte de mesure (figure 2.19) permet de mesurer la conductivité des capteurs dont on peut faire varier la température jusqu'à 400 °C afin d'évaluer les phénomènes d'adsorption-désorption des gaz environnants. Le contact sur les électrodes du capteur est assuré par des pointes en tungstène doré. Le flux de gaz est envoyé directement sur le capteur placé dans l'enceinte.

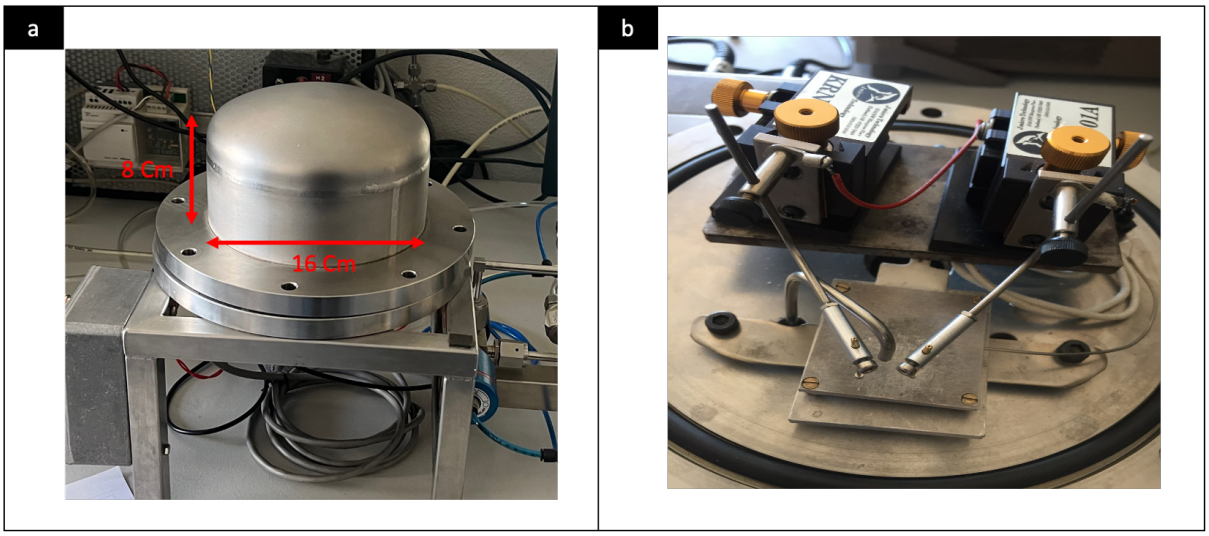

Figure 2.19 : Enceinte de mesure électrique des capteurs sous gaz : a) Image de l'extérieur montrant les dimensions de l'enceinte. b) Image de l'intérieur de l'enceinte.

2.3.3 Mesures électriques sous gaz

L'ensemble des appareils de mesures est connecté à un ordinateur via une carte GPIB. La commande des appareils se fait grâce à des programmes développés dans le langage de programmation HP VEE. Afin de comparer les réponses de nos capteurs à différentes températures et différentes concentrations en présence de NO_2 (cas d'un gaz oxydant), nous utiliserons la formule suivante :

$$r = \frac{\text{Rgaz}-\text{Rair}}{\text{Rair}} \qquad (2.9)$$

Où R_{air} et R_{gaz} représentent respectivement la résistance du capteur sous air ou sous gaz.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord décrit les procédés de dépôt des films sensibles : Le procédé de pulvérisation magnétron qui vise la synthèse des films de SnO_2, et l'évaporation thermique qui vise le dépôt des films de catalyseur (Pd). Une brève description a été également réalisée sur les techniques de caractérisation des matériaux (XRD, XPS, AFM, SEM, 4 pointes). Ensuite, le processus de conception des capteurs a été décrit. Enfin, le banc de mesure en environnement contrôlé a été décrit. Le chapitre suivant sera consacré à l'étude et à l'optimisation des films sensibles (SnO_2) et des films catalytiques (Pd).

Chapitre 3: Optimisation des conditions de dépôt du matériau sensible et des catalyseurs

La détection d'un gaz repose sur les mécanismes de chimisorption des molécules, ayant lieu sur la surface du matériau sensible (oxyde métallique). L'efficacité de ces réactions est corrélée à la méthode de synthèse du matériau utilisé. En particulier, la sensibilité du capteur dépend des paramètres de dépôt du matériau. La taille des grains, la composition chimique du matériau, la rugosité de la surface sont des facteurs déterminants pour le niveau de sensibilité du capteur [103][104][105].

D'autre part, des additifs métalliques éventuellement présents à la surface du matériau sensible peuvent jouer un rôle de catalyseur. Ces derniers permettent de réduire la température de fonctionnement du capteur [106][107][58]. Néanmoins, la quantité et la microstructure de ces additifs métalliques sont des facteurs importants dans le processus de détection. Ces grains métalliques déposés sur la surface de SnO_2 doivent être petits et dispersés pour une meilleure détection. Il est donc important de maîtriser le dépôt du film et des additifs catalytiques afin de réduire la température de fonctionnement du capteur de gaz.

Dans une première partie, nous présenterons les résultats des caractérisations des films minces de SnO_2 déposés par pulvérisation cathodique réactive radiofréquence. Nous décrirons l'influence des conditions de dépôt sur les caractéristiques morphologiques et électriques ainsi que sur la composition chimique du SnO_2.

Dans une deuxième partie, nous étudierons les ajouts catalytiques, en particulier de très fines couches de palladium déposées par évaporation thermique sur le film de SnO_2.

3.1 Optimisation des conditions de dépôt du SnO_2

Dans le but d'optimiser la microstructure de SnO_2, des films minces de SnO_2 ont tout d'abord été déposés avec le réacteur PVD AC450 (Alliance Concept ®) de l'INL, en faisant varier les paramètres de dépôts. La cible est une céramique de SnO_2 stœchiométrique brasée sur un support de cuivre et fournie par NEYKO VACUUM&MATERIALS. Le disque est d'une grande pureté (99,99%) et a un diamètre de 10,16 cm (4 pouces) pour une épaisseur de 3 mm. Après le dépôt, des caractérisations structurales, morphologiques et électriques ont été réalisées dans le but d'optimiser les paramètres afin d'obtenir un meilleur matériau.

Dans un second temps, du fait d'une panne du réacteur PVD AC450 les dépôts de SnO_2 ont été réalisés avec le réacteur PVD DP-850 (Alliance Concept ®) du LTM. Du fait du changement de bâti de dépôt, un ajustement des paramètres de dépôt sur le réacteur DP-850 a dû être opéré pour s'approcher au mieux des propriétés morphologiques, électriques, et chimiques obtenues avec le réacteur AC450.

3.1.1 Synthèse des films de SnO_2

Des couches minces d'oxyde d'étain sont déposées en pulvérisant une cible de SnO_2 dans le réacteur PVD AC450 de l'INL sur des substrats de silicium recouverts de 300 nm de silice. Ces substrats sont immergés pendant une minute successivement dans un bain d'acétone puis dans un bain d'éthanol afin de les nettoyer. Les substrats possèdent une surface de 2 $\times$ 1 cm^2 (figure 3.1). Les dépôts de SnO_2 sont réalisés à température ambiante. De ce fait ils sont compatibles avec les procédés Back-End-Off-Line (BEOL) sur CMOS, ce qui nous permettra, en perspective, de les intégrer dans le Back-End-Off-Line d'un transistor FDSOI. Cette limitation de température du procédé vise à éviter d'endommager les transistors MOS qui seront utilisés pour la transduction dans les capteurs Gaz FETs.

Les films minces de SnO_2 étant déposés par pulvérisation cathodique, plusieurs paramètres d'élaboration sont étudiés afin de trouver les meilleures conditions pour l'obtention de caractéristiques optimales en application « capteurs de gaz ». Les paramètres étudiés sont les suivants :

- La puissance RF appliquée à la cible,
- La pression du gaz plasmagène à l'intérieur du bâti,
- La durée du dépôt.

Par la suite, les conditions de recuit thermique des films de SnO_2 amorphes ont été étudiées dans le but d'obtenir une cristallinité optimale pour les applications visées.

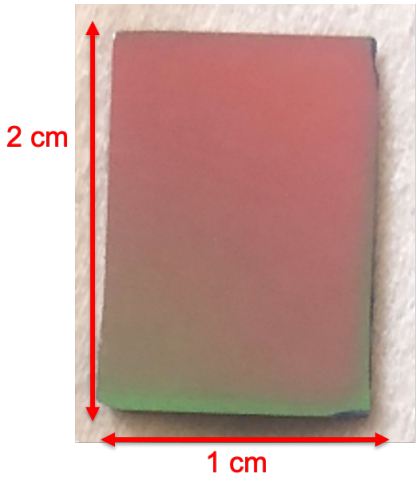

Figure 3.1: Film de SnO_2 d'épaisseur 80 nm déposé à température ambiante sur un substrat SiO_2/Si.

3.1.2 Étude de la puissance RF de pulvérisation et de la pression dans le bâti

Dans le but de déterminer la puissance RF de pulvérisation et la pression optimales dans le bâti, une série de films minces de SnO_2 est fabriquée en faisant varier ces deux paramètres et en bloquant les autres paramètres tel que le débit d'argon (Ar), et la durée de dépôt. Les paramètres d'élaboration des films sont donnés dans le tableau 3.1 ci-dessous.

Puissance RF de dépôt (watt)	53, 100
Pression (mbar)	$5\times 10^{-2},\ 5\times 10^{-3}$
Temps de dépôt (s)	300
Débit d'argon (sccm)	50

Tableau 3.1: Paramètres de dépôt des couches minces de SnO_2.

3.1.2.1 Étude du taux de dépôt

La pression dans le bâti et la puissance RF de pulvérisation ont un effet direct sur la vitesse de dépôt. Celle-ci augmente avec la puissance RF de pulvérisation et vice-versa. De plus, en accroissant la pression dans le bâti, les collisions entre les molécules de SnO_2 pulvérisées et les molécules environnantes se trouvant entre la cible et le substrat augmentent. Ceci induit une

diminution de la vitesse de dépôt. Cette dernière est déterminée en utilisant la relation suivante :

$$V = \frac{e}{t} \qquad (3.1)$$

Avec,

e : l'épaisseur du film de SnO_2 mesurée par RRX.

t : le temps de dépôt (consigne).

Les vitesses de dépôt correspondant aux puissances et aux pressions appliquées sont représentées par le tableau et l'histogramme de la figure 3.2. Pour une pression de 5×10^{-3} mbar et une puissance de 100 W, la vitesse de dépôt de SnO_2 est de 0,58 nm/s. Pour une même pression de 5×10^{-3}mbar et une puissance de 53 W, la vitesse de dépôt est plus petite et correspond à 0,19 nm/s. Enfin pour une pression de 5×10^{-2} mbar et une puissance de 100 W, la vitesse de dépôt est de 0,38 nm/s.

a

Puissance (watt)	Pression (mbar)	Vitesse de dépôt (nm/s)
100	5×10^{-3}	0,58
53	5×10^{-3}	0,19
100	5×10^{-2}	0,38

b

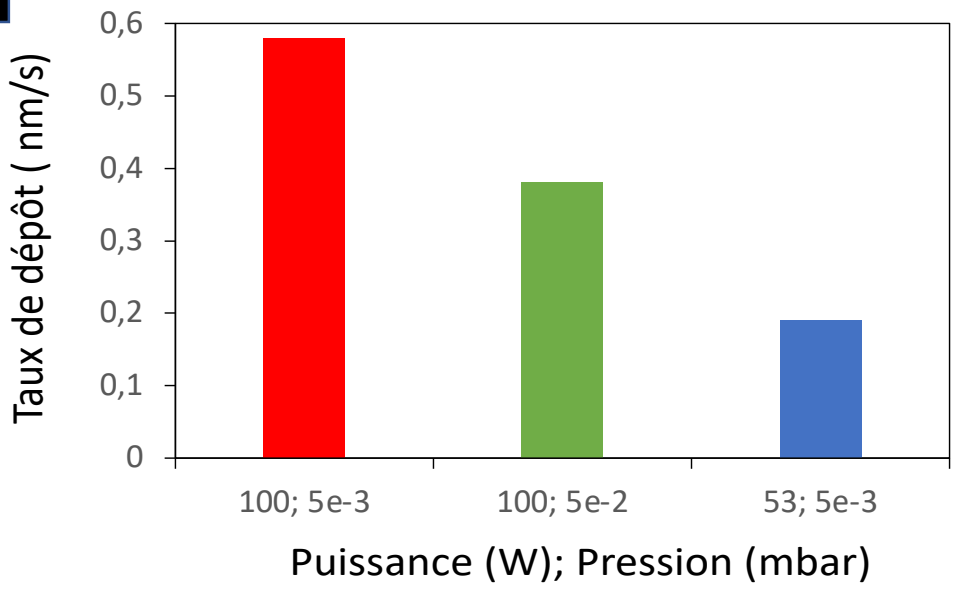

Figure 3.2:a) tableau représentant les vitesses de dépôt des films de SnO_2, calculées en fonction des puissances et pressions appliquées. b) histogramme représentant les vitesses de dépôt en fonction des puissances et pressions appliquées.

3.1.2.2 Effet du taux de dépôt sur les propriétés structurales et électriques du SnO_2

Connaissant les vitesses de dépôt en fonction des paramètres de dépôt choisis, trois échantillons ont été préparés. Les paramètres de dépôt de ces films sont présentés dans le tableau 3.1. Pour cette étude, le temps de dépôt a été ajusté afin d'obtenir trois films d'épaisseur identique (100 nm). Ceci nous permet de comparer leurs propriétés structurales et électriques.

Un recuit thermique de cristallisation est appliqué sur ces films dans un four tubulaire sous air à une température de 450°C pour une durée de 30 minutes.

Propriétés Structurales

Les diagrammes de diffraction de rayons X de la figure 3.3 montrent que le film de SnO_2 déposé à la vitesse la plus élevée est amorphe. En revanche, les films déposés à des vitesses plus basses montrent une structure polycristalline. En effet, le graphe de la figure 3.3a correspondant à l'échantillon déposé avec la vitesse de dépôt la plus élevée (0,58 nm/s) est amorphe. Seul le pic de diffraction du silicium (le substrat) est détecté. En revanche, les diffractogrammes des figures 3.3b et 3.3c - films déposés avec des vitesses plus basses, de 0,19 nm/s et 0,38nm/s respectivement - montrent un aspect polycristallin, avec la présence de trois pics de diffraction correspondant aux familles des plans (110), (200) et (211) du SnO_2. Ces pics peuvent être indexés sur la base d'une structure de type cassitérite. Les résultats sont en bonne adéquation avec la structure des films de SnO_2 présentée dans la littérature[108].

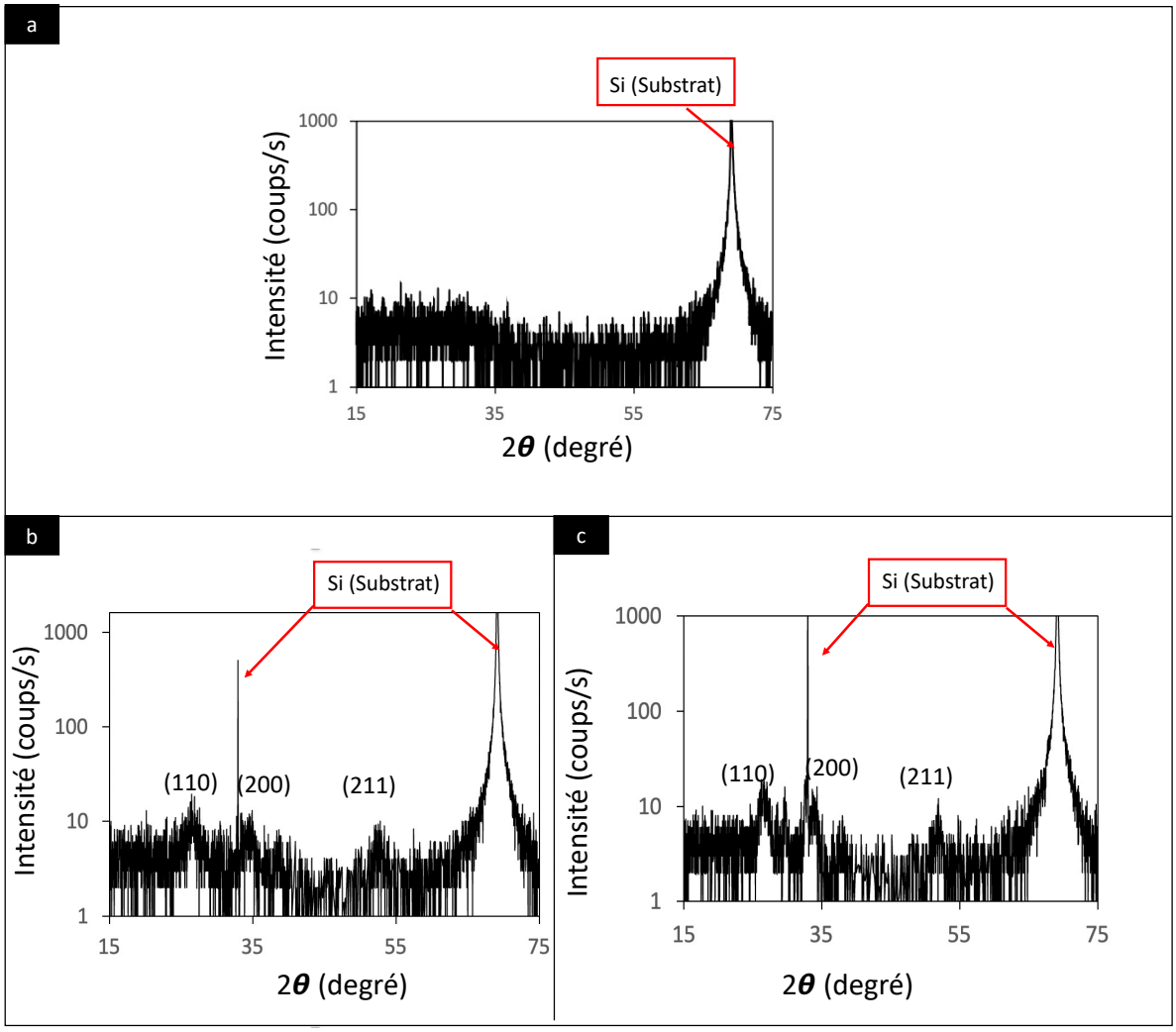

Figure 3.3: Spectres de diffraction de rayons X des couches de SnO_2 en fonction des vitesses de dépôt.a) $V_{dépôt}$ = 0,58 nm/s. b) $V_{dépôt}$ = 0,19 nm/s. c) $V_{dépôt}$= 0,38 nm/s.

Propriétés électriques

Des mesures quatre pointes ont été réalisées afin d'étudier le comportement électrique des échantillons, en particulier la résistivité de surface des films de SnO_2. Le tableau 3.3 présente les résistivités des films déposés en fonction des puissances et pressions utilisées pour les dépôts.

Le film déposé à une vitesse élevée (0,58 nm/s) est très résistif, avec une résistivité de 9×10^1 ohm. cm. En revanche, les films déposés à des vitesses plus faibles (0,19 nm/s et 0,38 nm/s) sont conducteurs avec une résistivité de l'ordre de 10^{-1} - 10^{-2} ohm.cm.

Puissance (watt)	Pression (mbar)	Vitesse de dépôt (nm/s)	Résistivité (ohm.cm)
100	5×10^{-3}	0,58	9×10^1
52	5×10^{-3}	0,19	5×10^{-1}
100	5×10^{-2}	0,38	1×10^{-2}

Tableau 3.3: Résistivité des couches de SnO_2 en fonction de la puissance et de la pression.

D'après les propriétés morphologiques et électriques obtenues, on constate que les échantillons déposés avec une vitesse élevée de 0,58 nm/s ne présentent pas les propriétés appropriées pour les applications capteurs de gaz. Les films sont effectivement amorphes et présentent des résistivités de surface élevées. En revanche, les échantillons déposés avec des vitesses plus faibles sont polycristallins et conducteurs, ce qui correspond aux propriétés structurales et électriques souhaitées pour notre étude. De plus, ces deux derniers échantillons montrent très peu de différences au niveau des propriétés électriques et structurales, la puissance et la pression finalement retenues pour la suite des dépôts des films de SnO_2 sont les suivantes :

Puissance = 100 watts	**Pression = 5×10^{-2} mbar**

Le choix de ces paramètres est également lié au fait que la vitesse est doublée par rapport aux dépôts réalisés avec une puissance de 52 watts et une pression de 5×10^{-3}mbar. Les temps de dépôt sont de ce fait plus rapides pour des propriétés quasi-identiques.

3.1.3 Étude du recuit thermique

Dans ce paragraphe, le recuit thermique est évalué afin d'être optimisé. Les températures de recuit sont limitées à 450°C maximum afin de rester compatibles avec les procédés BEOL sur CMOS.

Dans un premier temps, la température de recuit a été modifiée afin de déterminer la température optimale pour la formation des cristallites. Dans un second temps le type de recuit a été évalué dans le but d'une part de réduire le budget thermique et d'autre part d'étudier l'effet de l'environnement de recuit sur la composition chimique du matériau (stœchiométrie). En effet, pour des applications 'capteurs', le dioxyde d'étain doit présenter un déficit en oxygène, soit une composition SnO_X (avec x<2)[18]. La composition chimique, en particulier le rapport O/Sn des films SnO_2 sera étudiée par XPS en fonction des paramètres de recuit thermique.

3.1.3.1 Étude de la température de recuit

Trois échantillons identiques de SnO_2 ont été déposés à température ambiante pour cette étude. Des recuits à différentes températures ont alors été effectués dans un four tubulaire sous air pour une durée de trente minutes. Les paramètres de dépôt et les températures de recuit sont décrits dans le tableau 3.4.

Puissance de dépôt (watt)	100
Pression (mbar)	5×10^{-2}
Température de recuit (°C)	250, 350 et 450
Épaisseur du film (nm)	100

Tableau 3.4: Paramètres de dépôt et de recuit des couches minces de SnO_2.

3.1.3.1.1 Effet de la température de recuit sur les propriétés structurales du SnO_2

Les diagrammes de diffraction de rayons X des figures 3.3a et 3.3b montrent que les films qui ont subi un recuit dans un four tubulaire à une température respective de 250°C et de 350°C pour une durée de 30 min restent amorphes. Cependant le spectre de diffraction de la figure 3.3c correspondant à l'échantillon recuit à 450 °C montre la formation de cristallites.

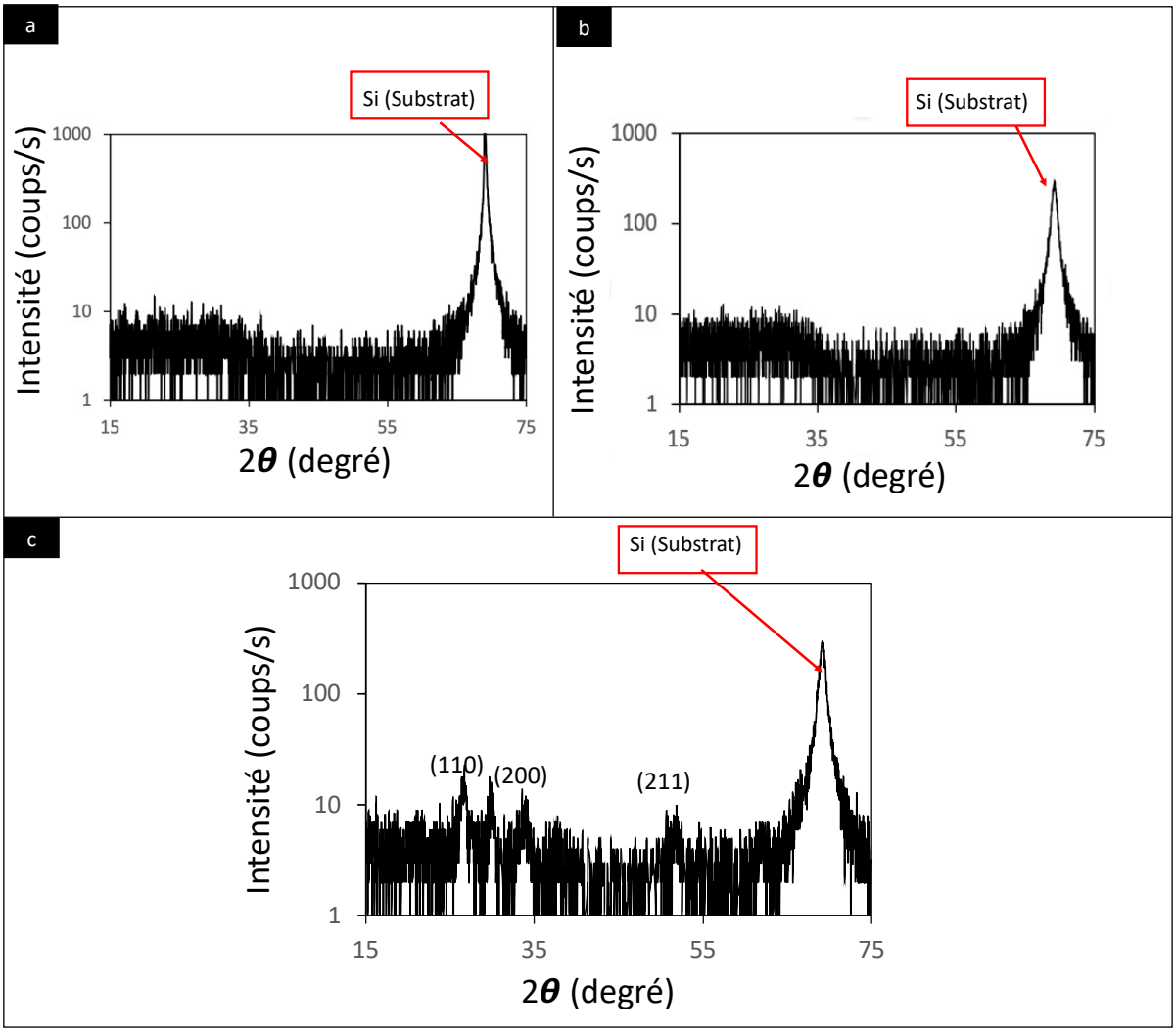

Figure 3.3: Diffractogrammes des films SnO_2 (e= 100 nm) recuits sous air pendant 30 min à, a) 250°C, b) 350°C. c) 450°C.

3.1.3.2 Étude du type de recuit et du budget thermique

Dans ce paragraphe le temps et les conditions environnementales de recuit thermique ont été évaluées.

3.1.3.2.1 Effet du budget thermique sur les propriétés structurales

Une série d'échantillons de SnO_2 a été réalisée pour cette étude. Certains échantillons ont été recuits dans un four tubulaire sous air pour une durée de 30 min. D'autres échantillons ont été recuits dans un four de recuit rapide (RTA, Rapid Thermal Annealing) pour une durée de 10 min sous différentes ambiances (vide primaire « 10^0 mbar », mélange N_2/O_2 :80% / 20%, et N_2 à pression atmosphérique). Les paramètres de dépôt et de recuit sont décrits dans le tableau 3.5.

Puissance de dépôt (watt)	100
Pression (mbar)	5×10^{-2}
Température de recuit (°C) / durée (min) / rampe (°C/min)	450 /10 / 30
Ambiance	Vide primaire (10^{-1} mbar), N_2/O_2, N_2
Épaisseur du film (nm)	100

Tableau 3.5: Paramètres de dépôt et de recuit des couches minces de SnO_2 en modifiant le type de recuit.

Les diagrammes de diffraction X de la figure 3.4 concernent l'échantillon recuit par RTA à 450°C pour une durée de 10 min dans un environnement : N_2 + O_2 (figure 3.4a) et un échantillon recuit par le four tubulaire à 450°C pour une durée de 30 min sous air (figure 3.4b). Il n'y a pas de différence significative au niveau des propriétés structurales des films de SnO_2.

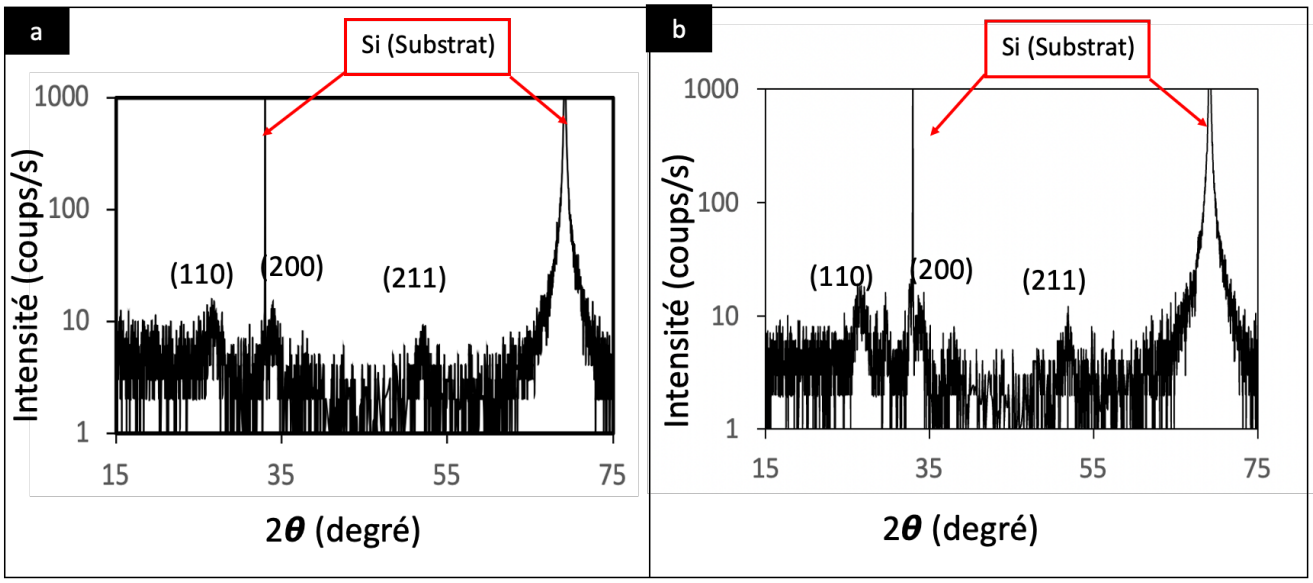

Figure 3.4 : Spectres DRX des films de SnO_2 pour des recuits à 450 °C: a) par RTA pour une durée de 10 min b) par four tubulaire pour une durée de 30 min.

3.1.3.3 Effet des conditions environnementales du recuit sur la composition chimique de SnO_2

Afin d'étudier l'effet des recuits sur la composition chimique des films, des analyses XPS ont été réalisées avec deux objectifs :

- Vérifier que les couches de SnO_2 sont sous-stœchiométriques (déficit d'oxygène). Obtention de films SnO_x avec $x < 2$.
- Connaitre l'effet des conditions de recuit thermique sur la composition chimique du matériau.

Des échantillons ont été réalisés pour cette étude. Deux paramètres ont été étudiés : l'ambiance des recuits et la profondeur des films (voir tableau 3.6).

Puissance de dépôt (watt)	100
Pression (mbar)	5×10^{-2}
Température de recuit (°C) / durée (min) / rampe (°C/min)	450 / 10 / 30
Ambiance	Vide primaire (10^{-1} mbar), N_2/O_2, N_2
Épaisseur du film (nm)	100

Tableau 3.6: Paramètres de dépôt et de recuit des couches minces de SnO_2, en fonction du type de recuit.

Les premières analyses XPS présentées sur la figure 3.5 indiquent que nos échantillons SnO_2 sont riches en oxygène. Pour rappel, les paramètres de dépôt et de recuit sont donnés dans le tableau 3.6. La figure 3.5 montre tout d'abord que l'ambiance de recuit et/ou le type de recuit n'a pas d'effet sur la composition chimique des films, en particulier sur la concentration en éléments oxygène et étain, que le recuit soit fait sous air, sous azote, ou sous un mélange d'azote et oxygène. De plus, nous avons remarqué que la surface de tous les films de SnO_2 analysés est contaminée par le carbone comme le montre la figure 3.5.

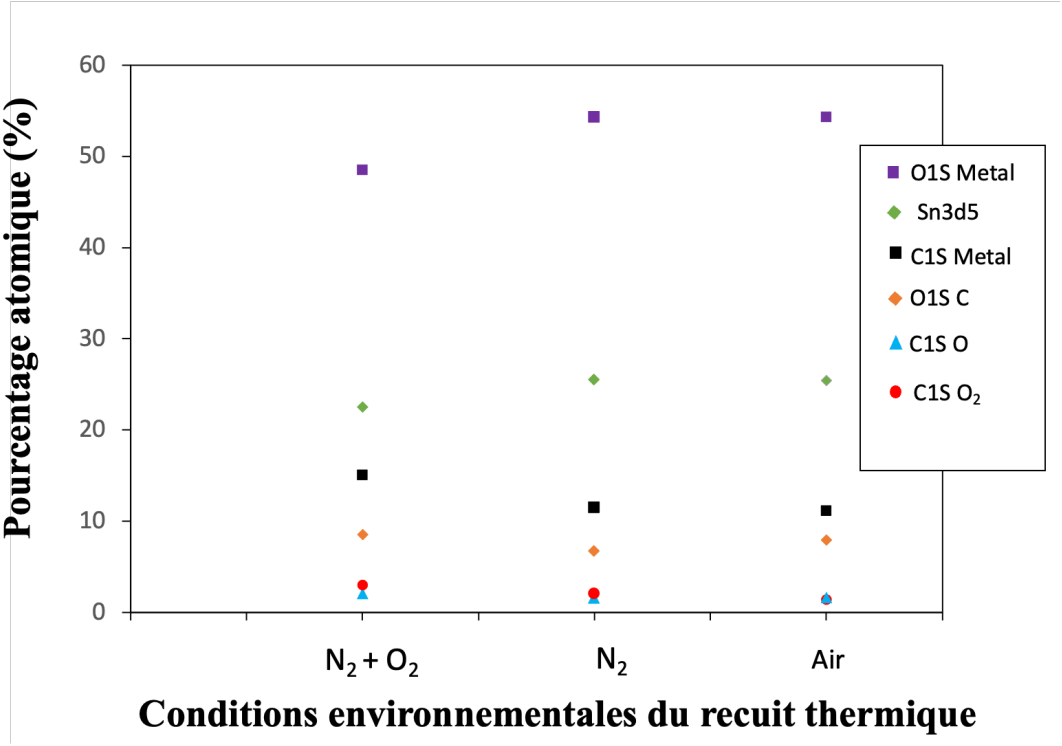

Figure 3.5: Concentration atomique des films de SnO_2 en fonction de l'ambiance des recuits thermiques.

Le rapport moyen O / Sn de la figure 3.6 est de 2,12 ce qui indique que les film de SnO_2 sont sur-stœchiométriques en oxygène alors que nous visions des matériaux sous-stœchiométriques. Ces premières mesures ne reflètent cependant pas le pourcentage stœchiométrique nominal des couches de SnO_2 en volume, mais uniquement en surface. En effet, une mesure XPS du rapport O / Sn nous a montré un taux d'oxygène élevé. Cette concentration élevée en oxygène peut est probablement dû d'une part à la contamination de carbone (et d'oxygène lié à ce carbone) mis en évidence par les mesures XPS, et d'autre part aux conditions de stockage des échantillons à l'air ambiant.

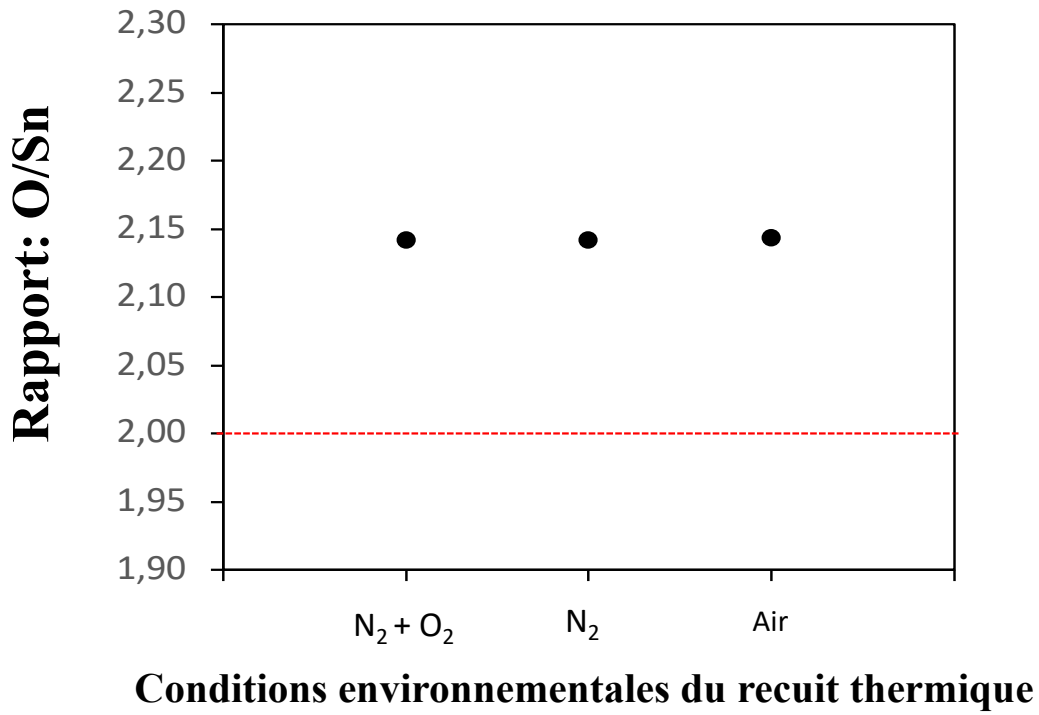

Figure 3.6 : Le rapport *O1s metal* / Sn3*d*5 en fonction de l'ambiance des recuits thermiques.

Des analyses XPS en résolution angulaire ont ensuite été réalisées afin de comparer les contributions d'oxygène en surface et en volume. La figure 3.7 montre qu'en augmentant l'angle d'incidence, la contamination en carbone est plus importante en surface qu'en volume. De la même manière, sur la figure 3.8, le ratio O/Sn en surface augmente par rapport à ce même ratio en volume. En effet, l'XPS ne sonde que 7 nm en profondeur au mieux, donc ces mesures sont limitées à la surface des films.

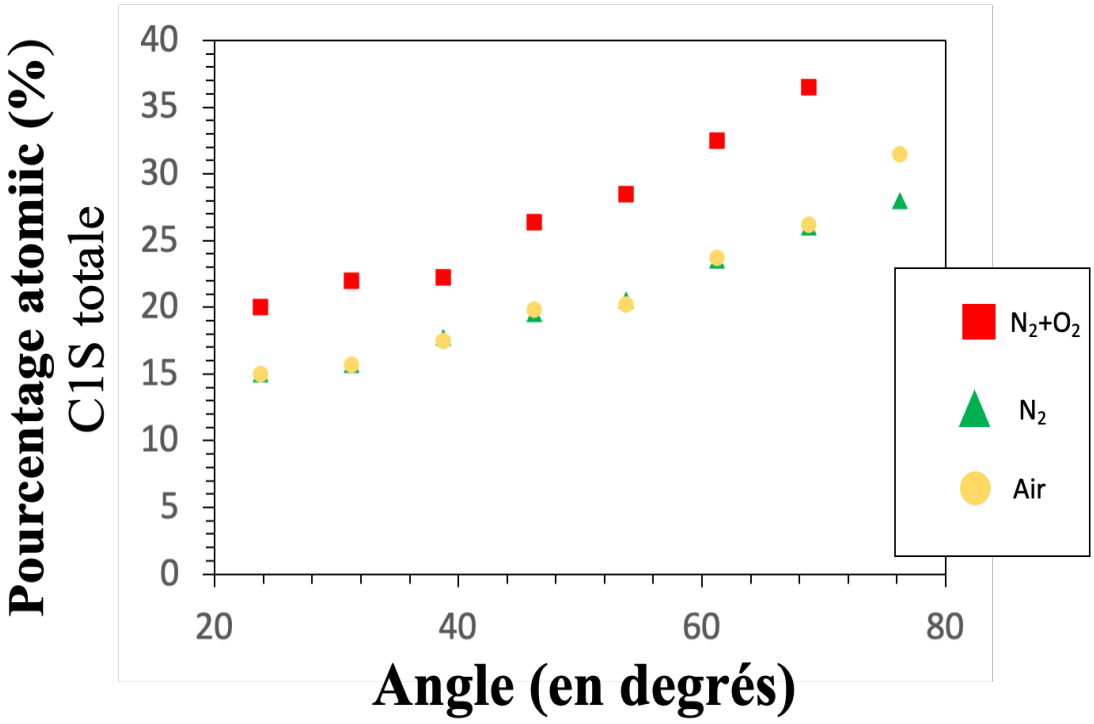

Figure 3.7 : pourcentage atomique des atomes de carbone par rapport aux atomes d'étain des trois films de SnO_2 recuit sous différentes conditions environnementales en fonction des angles d'incidence.

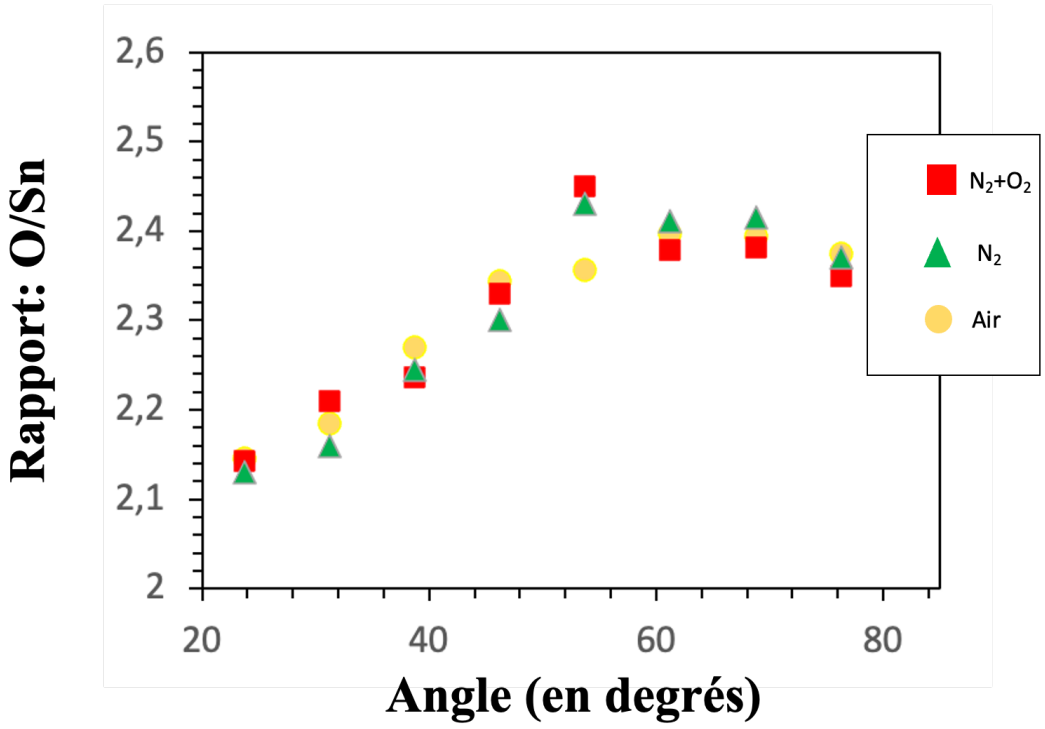

Figure 3.8 : Rapport O / Sn des échantillons SnO_2 en résolution angulaire.

Pour plus de précision, ces analyses XPS ont été affinées avec des mesures complémentaires en utilisant une gravure de surface par un faisceau d'ions Ar^+. Cette technique permet de déterminer plus précisément les profils de concentration en profondeur pour l'oxygène et pour l'étain en s'affranchissant de la contamination de la surface en atomes de carbone. Les conditions de gravure utilisées sont pour le faisceau d'ions Ar^+ : une tension accélératrice de 1 kV et un courant de 1 µA, permettant d'obtenir un taux de gravure d'environ 1,85 nm/min. Des spectres XPS ont ensuite été réalisés toutes les 6 minutes, ce qui correspond à un pas d'environ 11,1 nm. Les échantillons analysés sont les couches SnO_2 de 100 nm d'épaisseur ayant subi des recuits sous air (30 min, four tubulaire) et des recuits RTA 10 min sous N_2 ou (N_2 + O_2). Les rapports O/Sn en fonction de la profondeur ont ainsi pu être mesurés plus précisément comme illustré sur la figure 3.9.

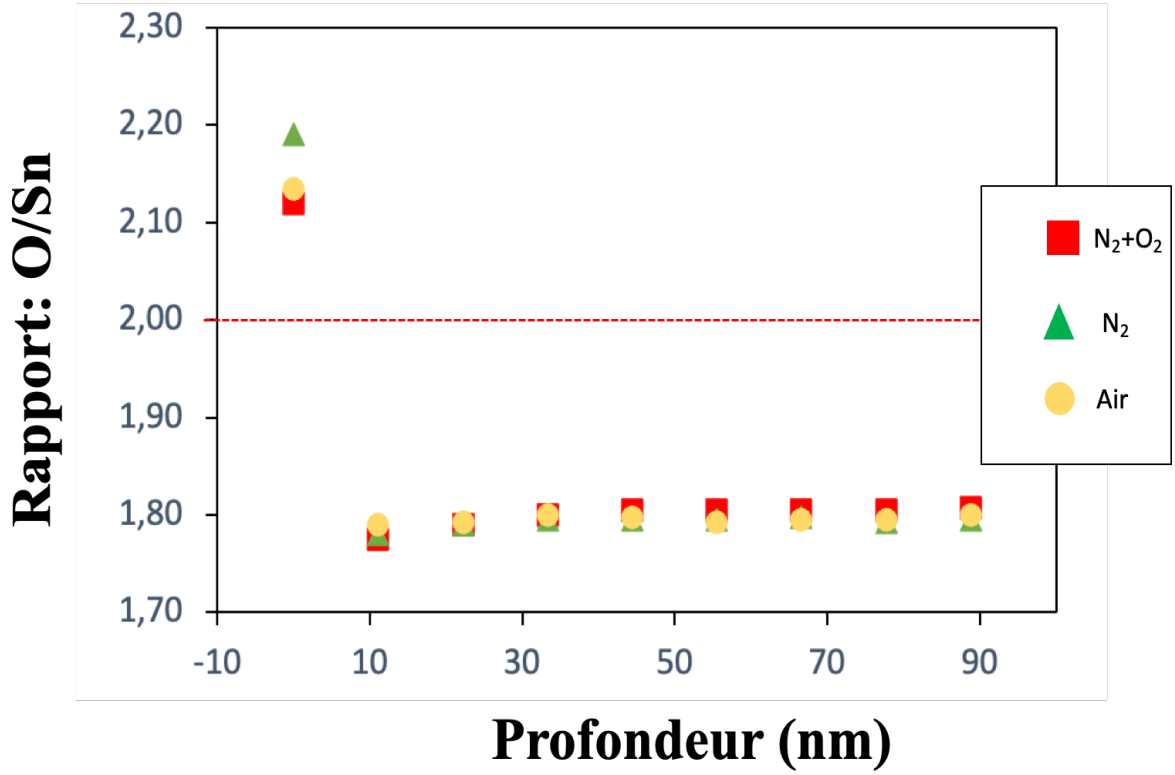

Figure 3.9 : Rapport O / Sn des échantillons de 100 nm SnO_2 en fonction de la profondeur de gravure.

Ces résultats montrent qu'il n'y a pas d'impact majeur des conditions de recuit sur la stœchiométrie des films. Tous les échantillons sont plus riches en oxygène à la surface (probablement en raison de la durée de stockage des échantillons à l'air et / ou de l'incertitude d'ajustement des O1 en raison de la contamination de la surface) La stœchiométrie semble relativement constante en profondeur avec un rapport moyen O/Sn=1,8. Ces résultats ont permis de confirmer que les couches de SnO_2 sont bien sous-stœchiométriques en oxygène en

dehors de la surface. La sous-stœchiométrie obtenue est indispensable pour les applications capteurs.

Grâce à ces caractérisations structurales et stœchiométriques, les conditions optimales des recuits thermiques ont pu être fixées pour la suite des études : les films de SnO_2 déposés seront recuits par RTA à 450°C pour une durée de 10 min sous N_2.

3.1.4 Étude du temps de dépôt

Le temps de dépôt peut avoir un effet, non seulement sur les épaisseurs des films déposés mais aussi sur la morphologie de la surface du film. En effet, d'après[23][109], la taille des particules, la structure des pores, la densité des joints de grains sont des facteurs importants dans le fonctionnement des capteurs. En plus, la variation de la microstructure s'accompagne toujours d'une variation des propriétés électriques du matériau étudié. Il est aussi connu que les particules de gaz s'adsorbent mieux sur les films composés de petits grains que sur les films dont la surface est formée de gros grains. D'autre part, la rugosité de surface peut avoir un effet sur la réponse du capteur. En effet, lorsque cette rugosité de surface augmente, la surface d'interaction gaz - SnO_2 augmente, entrainant une augmentation de molécules chimisorbées sur la surface, d'où une réponse plus importante.

Pour cette raison, nous avons fabriqué une série d'échantillons en faisant varier le temps de dépôt. Le tableau 3.7 décrit les paramètres de dépôt des films déposés. Les épaisseurs de ces films sont indiquées dans le tableau au lieu de la durée de dépôt. En effet, l'épaisseur du film est un paramètre plus significatif que le paramètre temps (le temps est fonction de la vitesse de dépôt, donc cette dernière est contrôlée par la puissance de pulvérisation et la pression dans le bâti).

Puissance de dépôt (watt)	100
Pression (mbar)	5×10^{-2}
Température de recuit(°C)/Durée (min)	450/10 min
Vitesse de dépôt (nm/s)	0,38
Épaisseur du film (nm)	25, 50, 100, 150

Tableau 3.7: Paramètres de dépôt des films minces de SnO_2. L'épaisseur des films est la variable d'étude.

3.1.4.1 Effet du temps de dépôt sur les propriétés morphologiques du SnO_2

Afin d'étudier la morphologie de la surface des films de SnO_2, des images AFM ont été enregistrées. Les images AFM de la figure 3.10 correspondent aux films SnO_2 dont les paramètres de dépôt sont cités dans le tableau 3.7. La taille de chaque image est de 2µm × 2µm.

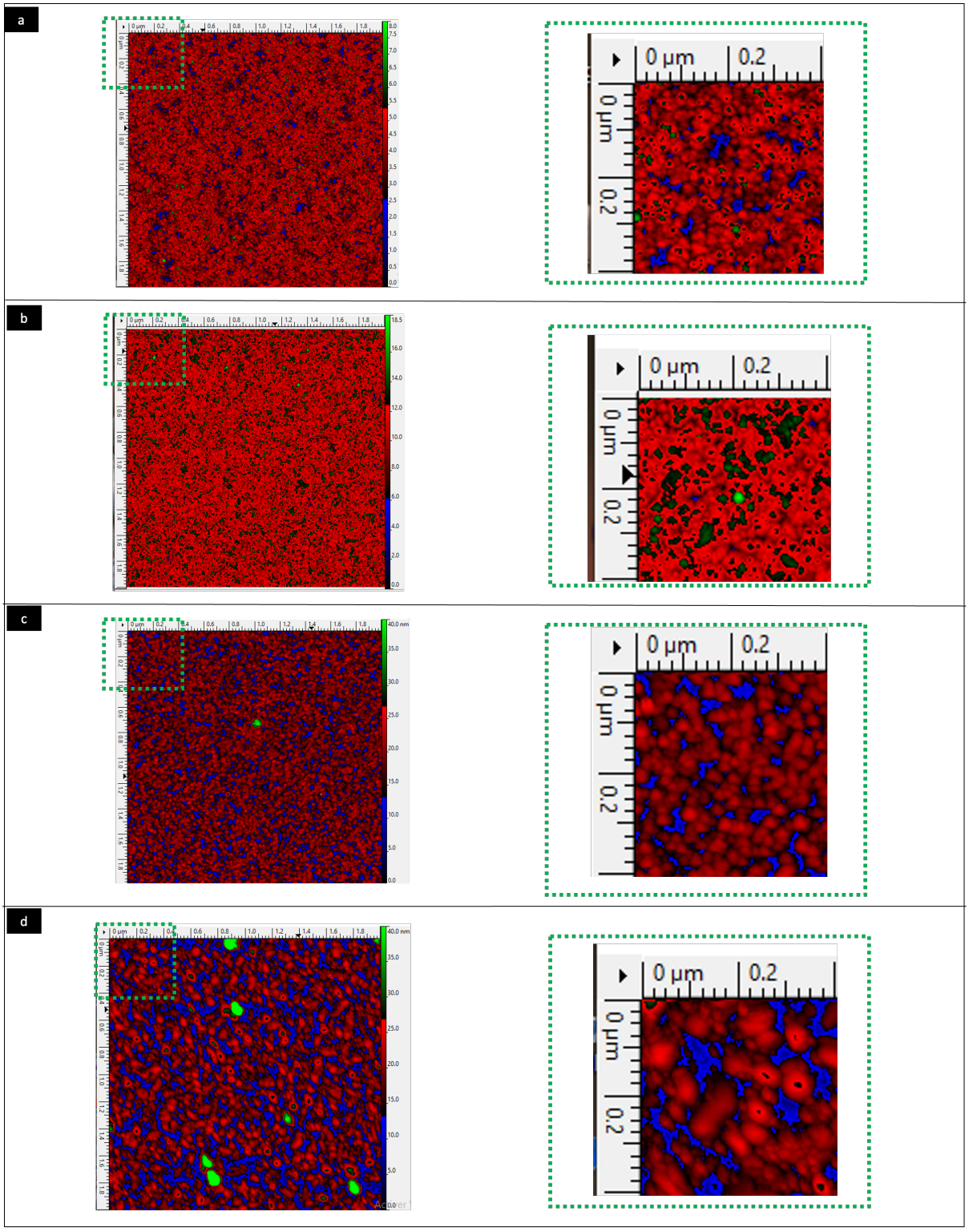

Figure 3.10 : a) Images AFM des films de SnO_2 de taille 2µm × 2µm, d'épaisseurs respectifs : a) 25 nm. b) 45 nm c) 100 nm d) 150 nm). À droite de chaque image, une image zoom est ajoutée de dimension 0,4 µm × 0,4µm présenté dans un cadre vert afin de visualiser mieux les grains.

Ces images AFM confirment les résultats de diffraction des rayons X. On observe une microstructure cristalline formée de grains dans les quatre images correspondant aux quatre films possédant des épaisseurs respectives de 25 nm, 45 nm, 100 nm et 150 nm. L'évolution de la taille des grains est clairement observée en fonction des épaisseurs. Leur taille augmente avec l'épaisseur. En particulier, le film d'épaisseur 150 nm fait apparaitre une surface plus rugueuse avec la formation des plus gros grains en comparaison aux films d'épaisseurs 25 nm, 45 nm et 100 nm.

La taille moyenne de grains du film SnO_2 d'épaisseur 25 nm est de 10 -20 nm, Celle des grains du film d'épaisseur 45 nm est de 20 -30 nm. Le film d'épaisseur 100 nm forme des grains de 30 - 40 nm. Enfin, la taille moyenne des grains du film d'épaisseur 150 nm est de 60 -70 nm.

D'autre part, l'augmentation de la taille des grains de SnO_2 entraîne une augmentation de la rugosité de la surface déterminée par méthode RMS. Cette dernière prend une valeur de 0,823 nm pour l'épaisseur de 25 nm, tout en prenant une valeur de 1,42 nm pour l'épaisseur de 45 nm, de 3,09 nm pour l'épaisseur de 100 nm, et de 5,32 nm pour l'épaisseur de 150 nm. Afin de bien visualiser les différentes morphologies de surface en fonction des épaisseurs des films, des images AFM en 3D sont présentées dans la figure 3.11.

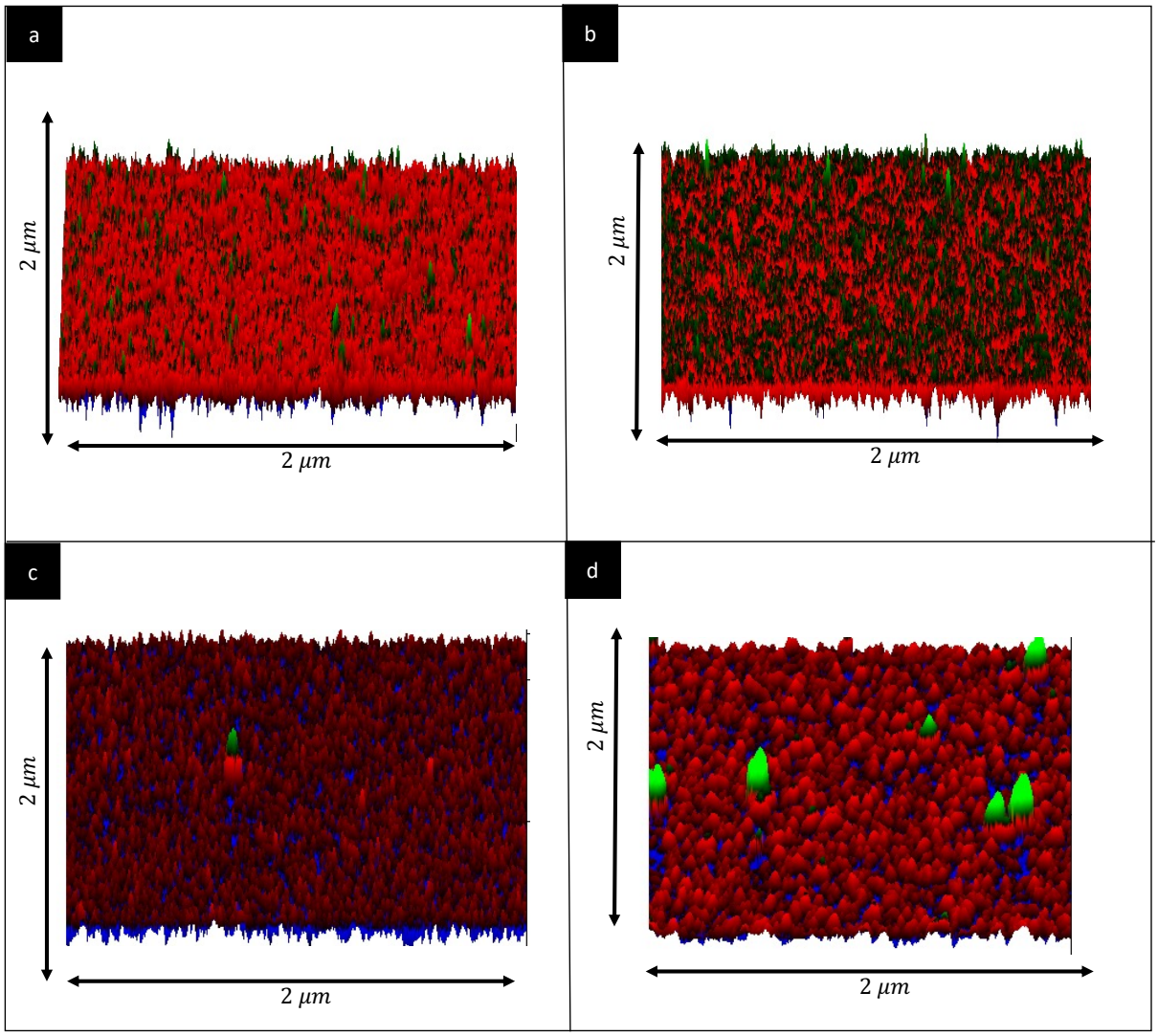

Figure 3.11 : Images AFM (3D) en fonction des épaisseurs du SnO_2.

3.1.4.2 Effet du temps de dépôt sur les propriétés électriques du SnO_2

La résistivité de la surface des films de SnO_2 évolue aussi en fonction des épaisseurs. Les valeurs de résistivité sont présentées dans le tableau 3.8. Ces valeurs indiquent que la résistivité augmente avec l'épaisseur des films. En particulier, la résistivité de la surface des films d'épaisseur 25 nm et 50 nm est de l'ordre de 10^{-2} Ω. cm. La résistivité de la surface des films d'épaisseur 100 nm et 150 nm est de l'ordre de 10^{-1} Ω. cm. Enfin, la résistivité de la surface du film SnO_2 d'épaisseur 300 nm est de l'ordre de 10^{0} Ω. cm. Cette évolution de résistivité de surface est plutôt reliée à la morphologie de la surface qui est fonction de l'épaisseur du film.

Épaisseur (nm)	25	45	100	150	300
Résistivité (Ω. cm)	$2{,}66\times10^{-2}$	$4{,}86\times10^{-2}$	$1{,}12\times10^{-1}$	$1{,}7\times10^{-1}$	1,06

Tableau 3.8 : Résistivité de surface des films de SnO_2 en Ω. cm en fonction des épaisseurs des films (en nm).

3.1.5 Ajustement du dépôt de SnO_2 sur le réacteur PVD DP-850

Suite à une panne du réacteur PVD AC450, les procédés de dépôt ont été transférés sur le réacteur PVD DP-850 du LTM.

Des ajustements de procédés de dépôt ont été réalisés afin d'obtenir les mêmes propriétés morphologiques, structurales et électriques sur les deux équipements. Nous allons décrire dans les sections suivantes les ajustements des conditions de dépôt ainsi que les caractérisations réalisées.

3.1.5.1 Préparation des échantillons

Des couches minces d'oxyde d'étain sont déposées en pulvérisant une plaque de SnO_2 de grande pureté dans le réacteur PVD DP-850 sur des substrats de SiO_2 / Si. La puissance, le débit d'argon et la pression sont étudiés. Les paramètres optimaux sont listés dans le tableau 3.9. Pareillement aux échantillons élaborés sur le réacteur PVD AC450, les dépôts des films minces sont réalisés à température ambiante et sont suivis d'un recuit thermique du type RTA à 450°C sous azote pendant 10 min.

Puissance de pulvérisation (watt)	300
Pression (mbar)	$4{,}5\times 10^{-3}$
Débit d'argon (sccm)	70
Température de recuit (°C)/Durée min)	450/10
Vitesse de dépôt (nm/s)	0,27
Épaisseur du film (nm)	72

Tableau 3.9 : Paramètres de dépôt du film de SnO_2 déposés avec le réacteur PVD DP-850.

3.1.5.2 Propriétés structurales, morphologiques et électriques des films de SnO_2

Des caractérisations ont été effectuées afin d'étudier le matériau déposé. Des analyses DRX, des images AFM, et des mesures quatre pointes de résistivité ont été réalisées sur l'échantillon de SnO_2 déposé afin d'obtenir un aspect granulaire et conducteur.

Propriétés structurales

Le diagramme de diffraction de rayons X de la figure 3.12 montre que le film de SnO_2 possède un aspect polycristallin. On observe trois pics de diffraction correspondant aux familles des plans (110), (200) et (211), d'où la structure cassitérite identique à celle obtenue avec le réacteur PVD AC450 et présentée dans les paragraphes précédents.

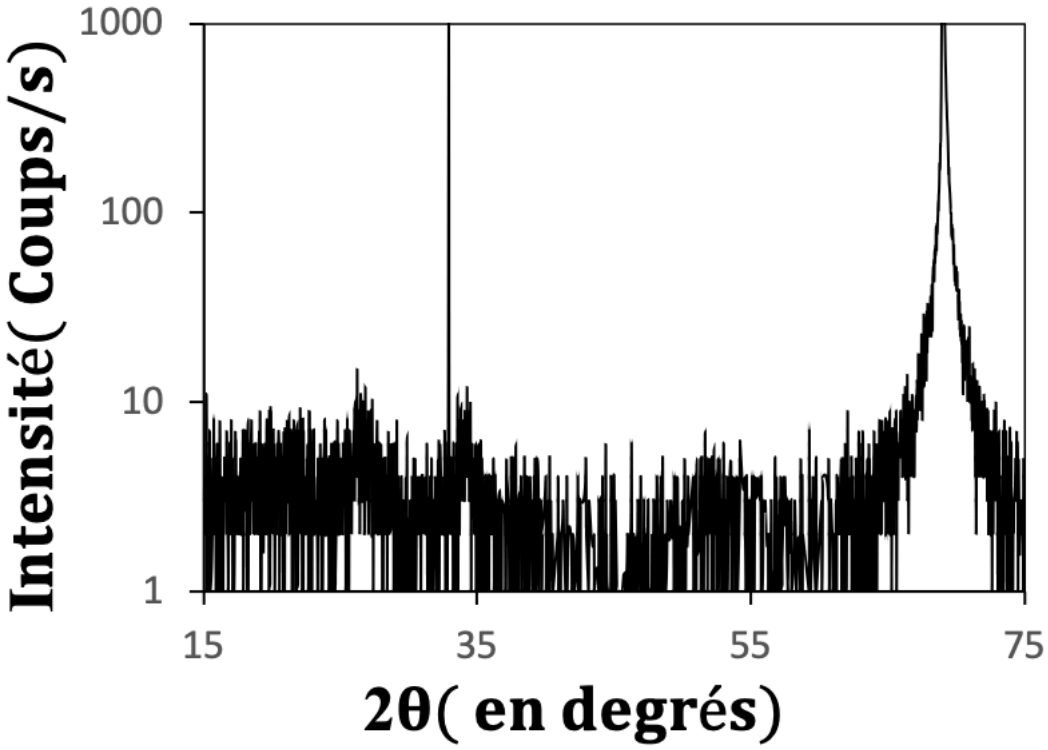

Figure 3.12: Spectre DRX du film de 83 nm de SnO_2 recuit à 450 °C min par RTA pendant une durée de 10 min.

Propriétés morphologiques

L'image AFM de la figure 3.13 montre la formation des cristallites de SnO_2. Dans cette image la taille moyenne des grains est de 30 nm. De même, cet échantillon possède une rugosité de surface RMS de 2,09 nm.

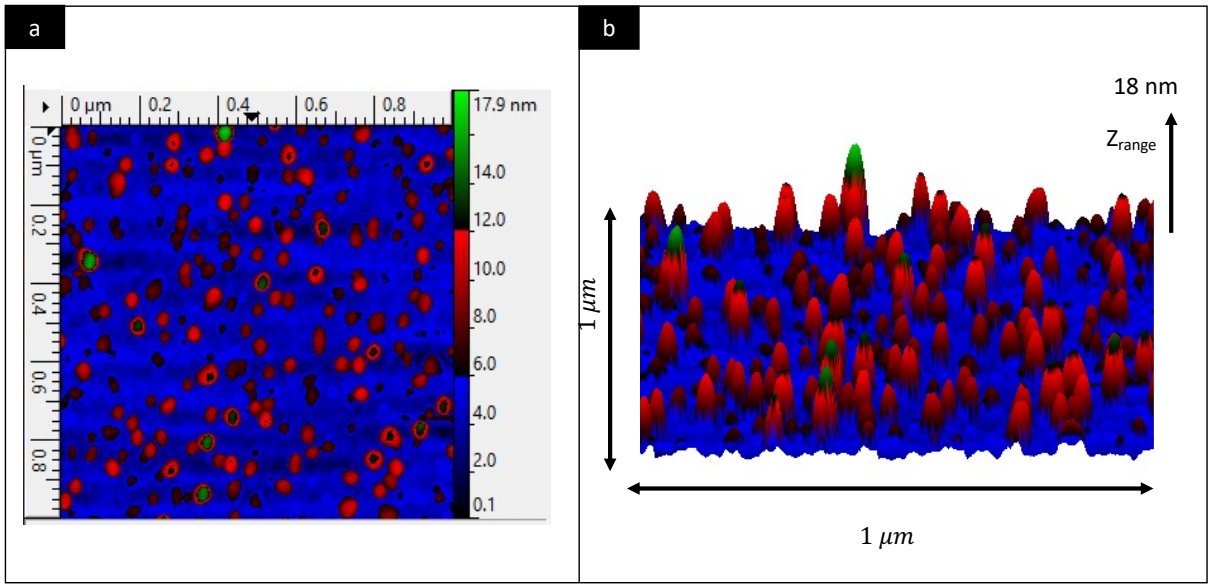

Figure 3.13 : a) Image AFM de dimension 1 × 1 µm² montrant l'aspect granulaire du film SnO_2 d'épaisseur 72 nm, b) Image AFM en 3d.

Propriétés électriques

Des mesures quatre pointes ont été réalisées sur ce film. Le film présente un aspect conducteur similaire aux échantillons déposés avec le réacteur PVD AC450, il possède une résistivité de surface de l'ordre de $10^{-1}\ \Omega.cm$. Ceci est conforme avec les mesures quatre pointes effectuées sur les échantillons déposés avec le réacteur PVD AC450.

3.2 Optimisation des conditions de dépôt des catalyseurs

L'objectif initial de cette étude était de réduire la température de fonctionnement du capteur afin de limiter sa consommation d'énergie. Des ajouts catalytiques peuvent apporter des solutions à ce problème.

Pour cette raison, nous avons étudié les ajouts de très fines couches de palladium déposés sur la surface des films de SnO_2. Le dépôt de la couche de palladium est suivi d'un recuit thermique afin de former une couche discontinue ou plutôt des grains de palladium sur la surface du film de SnO_2 (étape de démouillage).

Ces grains de palladium ont comme rôle de favoriser l'adsorption et la désorption des molécules de gaz sur la surface de SnO_2 à des températures plus basses.

Nous allons donc étudier les dépôts de films minces de palladium à la surface, suivis d'un recuit afin d'obtenir un démouillage en surface et la formation de « grains » de palladium.

3.2.1 Dépôt des couches de palladium sur la surface des films de SnO_2

Les couches de palladium sont déposées sur les films de SnO_2 par évaporation (Voir chapitre 2). Les paramètres de dépôt sont cités dans le tableau 3.10, plusieurs épaisseurs de palladium sont étudiées : 0,3 nm, 0,5 nm et 1 nm. Les épaisseurs indiquées correspondent aux valeurs lues sur la balance à quartz lors des dépôts.

Les étapes de dépôt sont les suivantes :

- Dépôt des films de SnO_2 sur des substrats SiO_2/Si.
- Dépôt des films de Pd.
- Recuit thermique à 450°C par RTA sous N_2 pour une durée de 10 min.

Vitesse de dépôt (nm/s)	0,1
Pression (mbar)	$4{,}5\times 10^{-7}$
Épaisseur des couches, lue sur le quartz (nm)	0,3 ; 0,5 et 1

Tableau 3.10: Les paramètres de dépôt du film de palladium.

3.2.2 Morphologie des films Pd-SnO_2

La Figure 3.14 présente les images par microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface des films, La figure 3.14a présente l'image MEB du film SnO_2 sans dépôt de Pd. En particulier la zone entourée par un cadre rouge. Cette image est un peu particulière du fait qu'en dehors du cadre, on peut voir des électrodes supérieures. La nanostructure des grains de SnO_2 n'est pas visualisée par MEB. L'image est sombre et ne montre pas de formation de nanostructures.

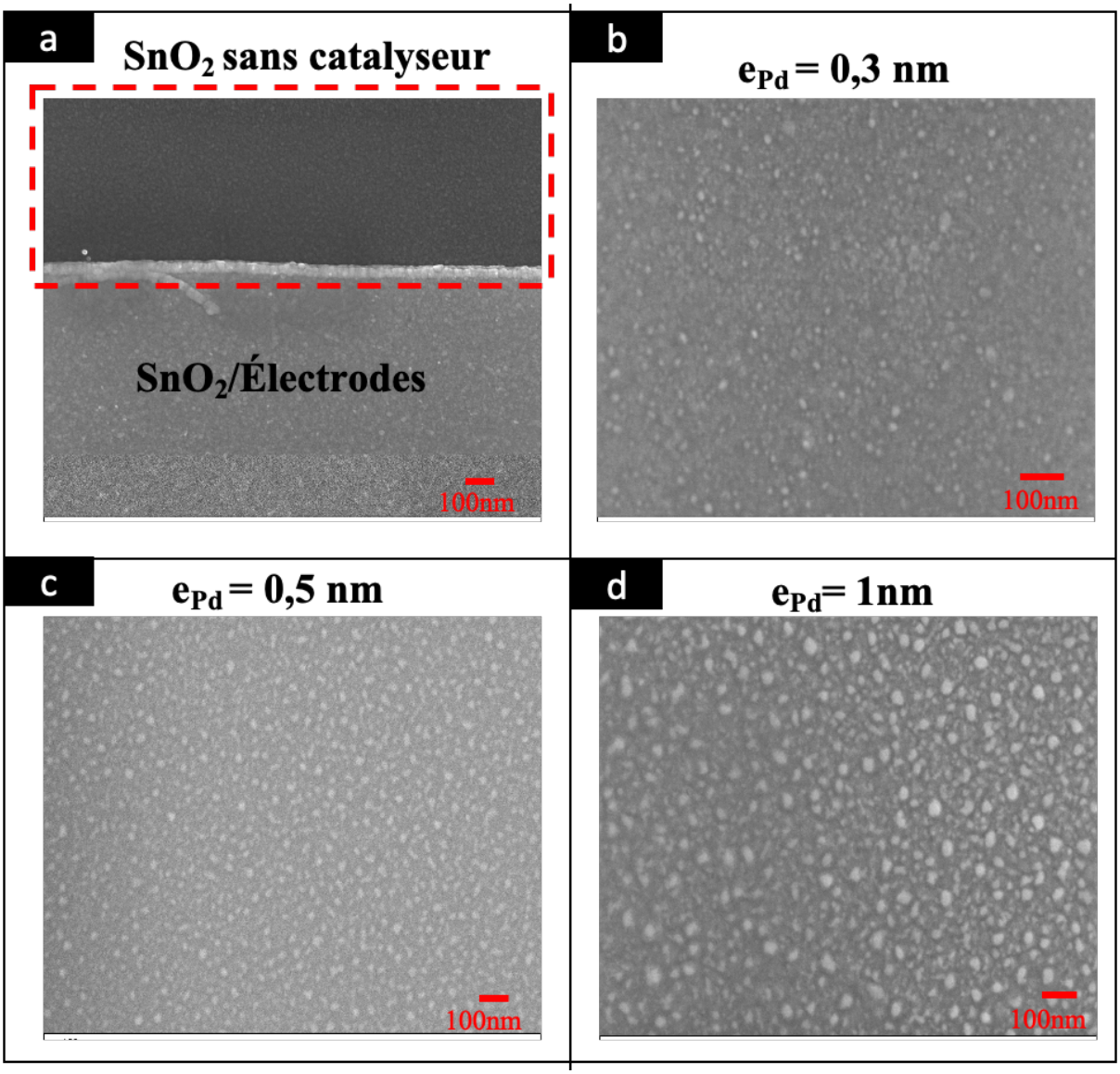

Figure 3.14: Images MEB : a) SnO_2 vierge, b) 0,3 nm Pd / SnO_2. c) 0,5 nm Pd / SnO_2. d) 1 nm Pd / SnO_2. L'épaisseur du SnO_2 est de 45 nm. Tous les échantillons sont recuits à 450°C sous azote pendant une durée de 10 min.

Les images 3.14b, 3.14c et 3.14d présentent les images des films Pd-SnO_2, dont les épaisseurs des couches de palladium déposées sont respectivement 0,3 nm ; 0,5 nm et 1 nm. L'effet de l'épaisseur du palladium est clair sur ces images. Les îlots observés semblent bien correspondre à des nanostructures de palladium déposé. Sur les images MEB des films Pd-SnO_2, les grains de palladium correspondent aux structures claires. En comparant les trois échantillons (b, c et d), la densité surfacique et la taille des grains de palladium augmentent avec l'épaisseur massique déposée (lue sur la balance à quartz). En particulier, le film de SnO_2 recouvert de Pd d'épaisseur 0,3 nm montre la formation de petits grains de palladium bien dispersés et assez homogènes en taille (4-10 nm). Le film avec une épaisseur de 0,5 nm de Pd montre une densité surfacique plus grande avec la formation de plus gros grains (10-20 nm). Cette densité

surfacique devient plus importante pour le film Pd-SnO_2 dont l'épaisseur de Pd est de 1 nm. Les particules sont plus grandes (25-40 nm) et sont très proches les unes des autres. Les propriétés électriques de ces films seront discutées dans le chapitre suivant.

3.3 Conclusion

Le présent travail a tout d'abord permis de présenter en détail le procédé de dépôt des films minces de SnO_2 par pulvérisation cathodique réactive radiofréquence. Plus précisément, l'étude précise du procédé de fabrication a permis d'ajuster les paramètres d'élaboration des films.

La technique DRX a permis d'une part de déterminer la pression dans le bâti et la puissance RF de pulvérisation optimales pour contrôler la vitesse de dépôt. Puis nous avons pu fixer la température de recuit à 450°C. Cette température est suffisante pour cristalliser le dioxyde d'étain.

La technique XPS a permis de déterminer la composition chimique de SnO_2 en fonction des recuits thermiques. Les conditions de l'environnement des recuits n'avaient pas d'effet sur la concentration en oxygène dans le matériau. Les mesures XPS montrent que les surfaces des échantillons sont riches en oxygène avec un rapport O/Sn= 2,2 et que le volume des échantillons sont sous-stœchiométriques avec un rapport O/Sn = 1,8. Cette sur-stœchiométrie en surface est probablement due à la durée de stockage des échantillons à l'air et / ou à l'incertitude d'ajustement des O1 en raison de la contamination de la surface.

Les images AFM ont permis de voir la taille des grains, la taille moyenne des grains ainsi que la rugosité de surface des films de SnO_2 en fonction de l'épaisseur du film déposé. La rugosité de surface estimée par AFM augmente avec l'épaisseur des films.

Les mesures quatre pointes ont permis de mesurer la résistivité de la surface des films. Les films amorphes déposés avec une vitesse élevée sont très résistifs. De même, les films recuits à des températures inférieures à 450°C sont résistifs.

Enfin, des analyses par microscopie électronique à balayage ont montré que la taille et la densité surfacique en grains de palladium évoluent en fonction des épaisseurs des couches déposés. Pour conclure, grâce à ces caractérisations, nous avons fixé les paramètres d'élaboration de SnO_2 ainsi que les paramètres de dépôt des particules surfaciques de palladium.

Chapitre 4: Simulation, conception, fabrication et caractérisation des capteurs MOX en ambiance contrôlée

Un capteur de gaz est constitué de deux éléments principaux : le film sensible et les électrodes. Dans le chapitre précédent, nous avons présenté l'optimisation des paramètres de dépôt de SnO_2 et des catalyseurs de palladium, qui constituent le film sensible. Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord l'optimisation de la géométrie des électrodes. Celles-ci, associées aux films sensibles, constituent les capteurs dont les paramètres de détection de gaz NO_2 seront ensuite étudiés en fonction de différentes conditions de mesures.

La première partie du chapitre est consacrée à la simulation du fonctionnement du capteur. Cette simulation est utilisée pour optimiser la géométrie des électrodes et des épaisseurs de film sensible. De plus, elle permet de mieux comprendre les nuances de fonctionnement du capteur en fonction des paramètres géométriques, qu'il s'agisse de la géométrie des électrodes, ou de l'épaisseur du film sensible.

Dans une deuxième partie, les capteurs ainsi conçus et fabriqués sont étudiés expérimentalement en ambiance contrôlée sous NO_2. Tout d'abord, les capteurs à base de SnO_2 (sans catalyseur) sont étudiés afin de sélectionner les architectures de capteurs les plus performants. Il s'agira en particulier de choisir les capteurs les plus sensibles et qui présentent la plus basse température de fonctionnement. Les capteurs avec un dépôt optimisé de catalyseur palladium seront ensuite étudiés afin de mettre en évidence l'intérêt du palladium pour la diminution de la température de fonctionnement.

4.1 Simulation et conception des capteurs MOX

Dans notre cas, le but principal de la simulation est d'étudier soigneusement l'impact des différents paramètres géométriques sur les propriétés électriques du capteur. Cette optimisation de la géométrie du capteur nous a en partie permis d'améliorer les performances de détection, et de prédire les réponses du capteur en présence du gaz. Pour notre étude nous avons utilisé l'outil TCAD (Technology Computer Aided Design) SILVACO. La simulation a été réalisée avec une approche 3D pour prendre en considération les effets de bord dans le plan des contacts interdigités pour le champ électrique ainsi que les variations de la conductivité de la couche sensible depuis la surface vers le volume (selon la profondeur). Les simulations SILVACO en

3D prennent bien plus de temps de calcul que les simulations en 2D mais ont été choisies pour être au plus proche de nos structures d'études avec des simulations plus réalistes.

4.1.1 Outil SILVACO[110]

La simulation de dispositifs par les outils de TCAD SILVACO, en permettant d'une part de comprendre des phénomènes physiques complexes, nous offre un gain de temps, et d'autre part en réduisant les cycles de fabrication consacrés au développement des technologies des semi-conducteurs, nous offre également une réduction des coûts de développement. En effet, les feuilles de route de l'IRDS (International Roadmap for Devices and Systems) indiquent que la simulation SILVACO permet de réduire les coûts de ces cycles d'environ 30%. Ces outils peuvent être appliqués à un large éventail d'applications dans les technologies des semi-conducteurs. La simulation aide à améliorer les performances des dispositifs, à augmenter leur rendement et à réduire les délais de mise sur le marché. On distingue deux principaux types d'outils de simulation :

- Victory Process : c'est un simulateur de process 1D, 2D et 3D de dispositifs électroniques. Cette simulation de procédé est utile pour le développement de nouvelles technologies ou pour l'utilisation des technologies déjà existantes. La virtualisation d'un procédé de fabrication permet aux chercheurs d'avoir un "jumeau numérique" de leur dispositif réel. D'éventuelles modifications apportées au procédé de fabrication seront ainsi bien comprises, ce qui permettra d'optimiser les performances du dispositif, tout en allant plus vite vers le produit optimal. Ce simulateur comprend des étapes de gravure, de dépôt, d'implantation, de diffusion, d'oxydation.
- Victory Device: il permet d'effectuer des simulations de dispositifs, basées sur des modèles physiques, pour prédire et comprendre les performances de ces dispositifs. Ces simulations, qui se décomposent en des volets électrique, chimique, thermique et optique, permettent d'optimiser les performances de ces dispositifs et ainsi de comprendre les défis des technologies actuelles. Ceci permet d'une part de réduire le temps de développement des produits, et d'autre part d'explorer de nouvelles technologies pour la prochaine génération de dispositifs. C'est cet outil de simulation qui a été utilisé dans cette thèse.

4.1.2 Design du capteur simulé

La figure 4.1 présente le schéma du capteur simulé sous deux angles : une vue de dessus (4.1a) et une coupe transversale (4.1b). Ce capteur est composé de deux éléments : les électrodes interdigitées et le film sensible.

- Électrodes interdigitées :

Le nombre de doigts est réduit à cinq (au lieu de vingt doigts dans la situation réelle) dans la simulation afin de diminuer le temps de calcul.

La longueur, la largeur et l'épaisseur de chaque doigt sont respectivement de 100 µm, 10 µm et 45 nm. La distance inter-électrodes, G, est variable. En effet, cette variabilité nous permet d'étudier l'influence de cette distance sur la réponse du capteur. Elle prend les valeurs suivantes : 5 µm, 10 µm et 20 µm. Le matériau qui constitue les électrodes est le platine dont les caractéristiques sont pré-intégrées dans la bibliothèque de SILVACO.

- Matériau sensible :

Le matériau sensible recouvre les électrodes comme le montre la figure 4.1. Le matériau qui compose le film sensible est le SnO_2, ou plus précisément le SnO_X avec ($x < 2$).

Le film SnO_2 est composé de deux couches : la couche supérieure qui représente la surface du film, et la couche inférieure qui représente son volume. Elles sont représentées par deux couleurs différentes respectivement, le vert clair et le vert foncé (voir la figure 4.1b).

Pour mettre en évidence la différence entre ces deux couches, nous rappelons brièvement le mécanisme de détection des gaz par un capteur résistif [11]. Lorsque des molécules de gaz sont adsorbées sur la surface d'un semi-conducteur, un échange d'électrons se produit entre cette surface et les molécules de gaz, entraînant une variation de la concentration en électrons libres de la surface. Néanmoins, cette concentration en électrons libres reste constante dans le volume du film. Par conséquent, on estime ici que la concentration en électrons libres dans la couche supérieure (à la surface) est égale à celle dans la couche inférieure (en profondeur) lorsque l'on considère que le capteur est soumis à l'air. Néanmoins, cette même concentration dans la couche supérieure est inférieure à celle dans la couche inférieure lorsque l'on considère que le capteur est exposé à un gaz oxydant tel que le NO_2.

Le matériau SnO_2 existe dans la bibliothèque des matériaux de SILVACO mais en tant qu'isolant seulement. Dans notre cas, nous utilisons du SnO_X ($x < 2$) avec les propriétés d'un semi-conducteur de type N. Nous avons donc créé un nouveau matériau en nous basant sur le silicium de la bibliothèque SILVACO, et en modifiant les paramètres pour obtenir les propriétés du SnO_X. De plus, nous avons défini un dopage de type N pour ce matériau afin de

prendre en compte la différence de densité électronique dans les couches supérieure et inférieure. Le taux de dopage, N_2, dans la couche supérieure varie sous deux conditions : $N_2 = N_1$ (N_1 étant le taux de dopage dans la couche inférieure) lorsqu'on considère que le capteur est exposé à l'air, tandis que $N_2 < N_1$ lorsqu'on considère qu'il est exposé à l'air mélangé à un gaz oxydant tel que le NO_2.

Les paramètres du SnOx utilisés dans la simulation pour les couches supérieure et inférieure sont les suivants [111] :

- L'énergie de bande interdite, $Eg_{SnOx} = 3,6$ ev.
- Les densités d'états effectives dans la bande de conduction et dans la bande de valence sont respectivement $Nc_{SnOx} = 3,5.10^{18}$ et $Nv_{SnOx} = 1,3.10^{19}$ cm^{-3}.
- La mobilité des électrons, $\mu_{SnOx} = 20$ $m^2.v^1.s^{-1}$.
- Le taux de dopage, $N_2 = N_1 = 1,5.10^{18}$ cm^{-3} lorsque le capteur est considéré comme étant exposé à l'air et $N_2 = 1.10^{18}$ cm^{-3} lorsqu'il est considéré comme étant exposé à un gaz oxydant.

Trois épaisseurs ont été étudiées. Notamment, la valeur de l'épaisseur globale du film (couche inférieure plus couche supérieure) prend les valeurs suivantes : e = 25 nm, 45 nm et 100 nm. L'épaisseur de la couche supérieure est présumée dans le calcul avoir une valeur de 10 nm dans les trois cas.

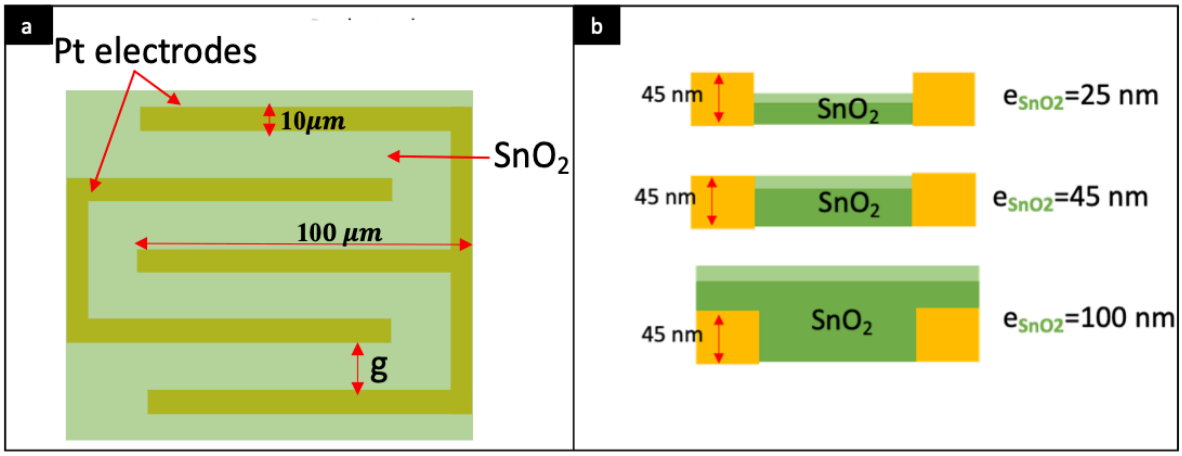

Figure 4.1 : Vue de dessus du capteur simulé b) Coupe transversale du capteur simulé avec une épaisseur de SnO_2 variable. Les paramètres géométriques sont donnés sur les schémas.

4.1.3 Simulation des réponses des capteurs

Les modèles mathématiques permettant d'établir les caractéristiques I-V de chacun des capteurs en fonction des paramètres géométriques sont : la distribution de Fermi-Dirac et la recombinaison Shockley Read Hall [112]. Ces modèles sont intégrés dans la bibliothèque SILVACO. Une succession de différences de potentiel est appliquée sur les électrodes, et elle varie entre 0 et 1V par pas de 0,1 V. Ainsi, le simulateur calcule le courant (A) correspondant à chaque tension. Par conséquent, il trace ensuite les caractéristiques I-V de chaque capteur simulé. De ce fait, on détermine la résistance de chaque capteur comme étant la pente inversée de la droite I-V. La relation qui permet d'obtenir la résistance est :

$$R = \frac{U}{I} \qquad (4.1)$$

Avec,

U : la différence de potentiel appliquée aux électrodes (V).
I : l'intensité mesurée ou simulée (en A).

Ainsi, la réponse r du capteur simulé peut être exprimée par la relation suivante :

$$r = \frac{R_1 - R_2}{R_2} \times 100 \qquad (4.2)$$

Avec,

R_1 : résistance du capteur lorsqu'on considère qu'il est exposé à un gaz oxydant, donc pour $N_2 < N_1$.
R_2 : résistance du capteur lorsqu'on considère qu'il est exposé à l'air, donc pour $N_1 = N_2$.

La figure 4.2 représente les histogrammes des réponses simulées au gaz des différents capteurs en fonction des épaisseurs de SnO_2 et des distances inter-électrodes G.
D'une part, les résultats de la simulation ne montrent pas de variation majeure de la réponse lorsque la distance inter-électrode évolue. Plus précisément, la réponse du capteur ayant un film de SnO_2 d'épaisseur 25 nm est de 13,38 % pour une distance inter-électrode de 5 nm, de 13,50 % pour une distance de 10 nm, et reste de 13,34 % pour une distance de 20 nm.

De la même manière, les réponses des capteurs ayant des films de SnO_2 d'épaisseurs respectives 45 nm et 100 nm restent constantes en fonction des distances inter-électrodes et prennent des valeurs d'environ 7,50 % pour 45 nm d'épaisseur et 3,00 % pour 100 nm d'épaisseur.

D'autre part, les résultats de la simulation montrent que l'épaisseur du film de SnO_2 a un impact sur la réponse du capteur. Par exemple, pour un gap de 5 nm, la réponse du capteur ayant un film de SnO_2 d'épaisseur 25 nm est de 13,38 %, qui diminue de manière significative à 7,50 % pour une épaisseur de 45 nm. De même, la réponse chute à 3 % pour une épaisseur de 100 nm.

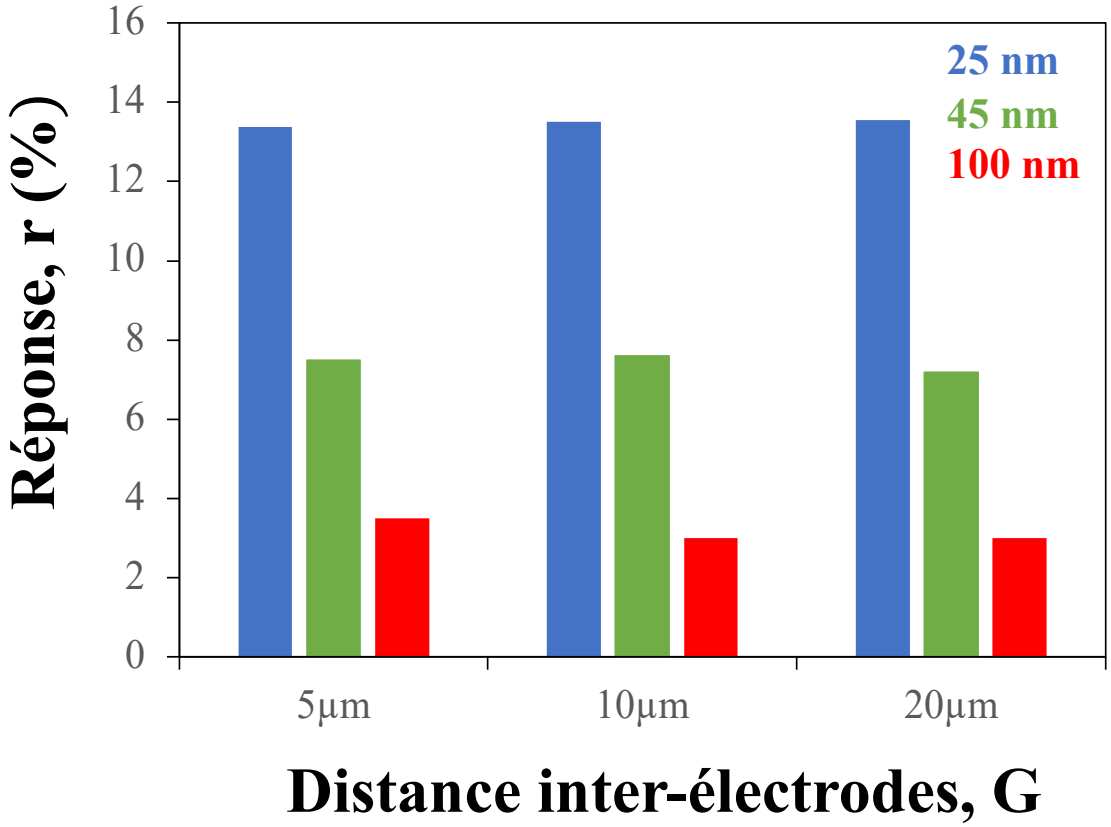

Figure 4.2 : Simulation des réponses des capteurs en fonction du gap et de l'épaisseur de SnO_2.

Ces simulations indiquent que l'épaisseur du film sensible est un facteur très important pour la détection du gaz. En effet, lorsque l'épaisseur de la couche augmente, la réponse du capteur décroît, et cette réponse diminue fortement dans le cas où l'épaisseur de SnO_2 dépasse celle des électrodes. En revanche, la distance inter-électrodes montre un impact très négligeable sur la réponse du capteur : en effet, la résistance de ce capteur augmente avec la distance inter-électrode. L'impact du gap inter-électrode est faible car la réponse n'est pas corrélée à la valeur absolue de la résistance mais à sa variation (voir équation 4.2).

Dans le paragraphe ci-après, l'impact de l'épaisseur du film est évalué expérimentalement. Néanmoins, il est important de noter que l'effet de la distance inter-électrode n'a pas été évaluée.

4.2 Caractérisation des capteurs MOX en présence de NO_2

Dans cette partie, nous présentons les résultats les plus importants des travaux de thèse, à savoir les propriétés et les performances des capteurs en présence de dioxyde d'azote. Nous commençons par décrire la méthodologie des mesures effectuées, la démarche choisie pour les analyses et nous comparerons les performances obtenues par les capteurs. Nous présentons tout d'abord les résultats des capteurs à base de SnO_2 sans catalyseurs. Enfin, nous présentons les paramètres et les performances des capteurs à base de SnO_2 avec catalyseurs de palladium. L'intérêt du palladium pour répondre à l'objectif de la thèse de réduction de la température de fonctionnement du capteur sera finalement discuté et comparé à l'état de l'art.

4.2.1 Méthodologie des tests

La méthodologie de nos expériences réalisées à l'IM2NP est basée sur l'injection du gaz cible, le NO_2, dans une chambre de mesure où se trouve le capteur à caractériser (décrit dans le chapitre 2). Chaque expérience commence par une phase de stabilisation de la résistance de base du capteur (résistance lorsque celui-ci est exposé à l'air sec) pendant une durée de deux heures environ. Ensuite, le capteur est exposé à des cycles NO_2 - Air sec afin d'évaluer la sensibilité des capteurs aux NO_2. Le cycle NO_2 - Air sec est défini comme suit : injection durant 4 min de NO_2 à concentration choisie, suivie d'une injection d'air sec durant 1h ou 1h30. Chaque cycle est répété trois fois afin d'étudier la reproductibilité des résultats et, pour plus de fiabilité.

Le mode de fonctionnement utilisé dans ces tests est le mode isotherme (appelé aussi mode continu). Ce mode consiste à fixer une température de fonctionnement constant tout au long du test. La température est contrôlée grâce à l'application d'une puissance électrique constante sur une résistance chauffante (« heater »). Les températures étudiées varient entre 50°C et 200°C.

4.2.2 Démarche pour l'analyse et la comparaison des résultats des différents capteurs

Afin de sélectionner le capteur optimal pour notre application, les réponses des différents capteurs sont analysées et comparées. En particulier, le choix du capteur optimal dépend de plusieurs critères : la stabilité, la sensibilité, la réversibilité, la reproductibilité, les temps de réponse et de recouvrement des capteurs aux cycles de NO_2 – Air sec. La comparaison des résultats d'un capteur à l'autre reste néanmoins difficile car les capteurs testés présentent des

résistances assez différentes. Aussi, nous avons normalisé les données brutes de chaque capteur en suivant la formule suivante :

$$r = \frac{R_{GAS} - R_{AIR}}{R_{AIR}} \times 100 \qquad (4.3)$$

Avec,

r : la résistance normalisée appelée aussi réponse.

R_{AIR} : la résistance du capteur sous air sec.

R_{GAZ} : la résistance du capteur exposé au NO_2.

Cette normalisation des données permet d'uniformiser les résultats afin qu'ils soient plus représentatifs et comparables. En effet, la variation de la réponse normalisée permet de comparer facilement les sensibilités des capteurs.

Les critères évoqués ci-dessus se précisent comme suit :

- La stabilité : celle-ci est bonne si la réponse du capteur exposé à l'air ne dérive pas ou dérive peu au cours du temps.
- La sensibilité : c'est la corrélation entre la résistance du capteur et son exposition au NO_2. Elle est définie par la réponse, r : plus r est élevée, plus le capteur est sensible.
- La réversibilité **:** c'est la capacité du capteur à retrouver ses conditions initiales en absence du gaz cible. Dans le cas d'un non-retour aux conditions initiales, on parle d'empoisonnement du capteur.
- La reproductibilité : c'est la plus ou moins bonne reproduction des similitudes des résultats dans des conditions identiques de tests. Elle donne à chaque capteur une signature spécifique.
- Le temps de réponse : c'est le temps nécessaire pour que la réponse du capteur atteigne 90% de sa réponse maximale.
- Le temps de recouvrement : c'est le temps nécessaire pour que le capteur revienne à sa situation initiale, ou plus exactement pour que sa réponse retrouve la ligne de base fixée à 10% de la réponse maximale.

4.2.3 Capteur à base SnO_2 sans catalyseurs

4.2.3.1 Mécanisme de l'interaction NO_2 - SnO_2

Le mécanisme d'interaction des molécules de NO_2 avec la surface de SnO_2 est complexe et de nombreuses hypothèses sont proposées : les molécules de NO_2 peuvent réagir soit directement par simple adsorption sur la surface de SnO_2, soit avec l'oxygène adsorbé à la surface du SnO_2[113].

Ruhland et al.[114] ont réalisé une étude concernant la réactivité du NO_2 sur les surfaces de SnO_2 et il ressort que le mécanisme de l'interaction NO_2 - SnO_2 dépend de la température de fonctionnement du capteur :

- Pour T < 200°C, l'espèce d'oxygène prédominante sur la surface de SnO_2 est l'ion O_2^-. Cette espèce est instable, il est peu probable que le NO_2 réagisse directement avec cette espèce. Par conséquent, le NO_2 réagira plutôt directement avec les atomes d'étain de surface via la réaction suivante :

$$NO_{2\,(gaz)} + e^- \rightleftharpoons NO_2^-{}_{(surface)} \qquad (4.4)$$

- Pour T > 250°C, les molécules de NO_2 interagissent davantage avec les ions O^- qui sont prédominants à cette température. Ce cas ne nous concerne pas directement, car nous travaillons à des températures inférieures à 200°C.

De même, Joan Daniel Prades García et al. [115] ont étudié l'adsorption de molécules de NOx sur des surfaces de SnO_2 (110) (orientation de surface la plus commune) en utilisant des calculs basés sur les principes de l'approximation DFT- GGA. Les adsorptions de NO_2 sont analysées en estimant leurs énergies, $E_{ads,}$ et les transferts de charge, Δq, qu'elle opèrent. D'autre part, les sites d'adsorption énergétiquement préférés pour NO_2 sont les sites vacants d'oxygène (lacunes). On distingue deux types de sites vacants (bridging et in-plane) [116]. Leur étude montre que pour les basses températures (100°C - 250°C), l'adsorption de NO_2 a lieu sur des sites vacants dits « in-plane », et qu'en revanche, pour des températures plus élevées (400°C), cette adsorption se fait sur sites vacants dits « bridging ».

4.2.3.2 Design des capteurs

La structure des capteurs étudiés est illustrée sur la figure 4.3. Les étapes de fabrication des capteurs sont les suivantes :

- Dépôt des électrodes interdigitées sur des substrats de SiO_2/Si : les électrodes sont formées d'un empilement de Pt (40 nm) /Ti (5 nm). Chaque électrode est formée de 10 doigts de longueur L= 200 μm et de largeur l = 10 μm. La distance inter-électrodes G est de 20 μm.
- Dépôt des films de SnO_2 à température ambiante : les épaisseurs des films de SnO_2 sont respectivement 25 nm, 45 nm et 100 nm. Ces films couvrent les doigts interdigités.
- Tous les capteurs subissent un recuit thermique par RTA à 450°C pendant 10 minutes sous azote.

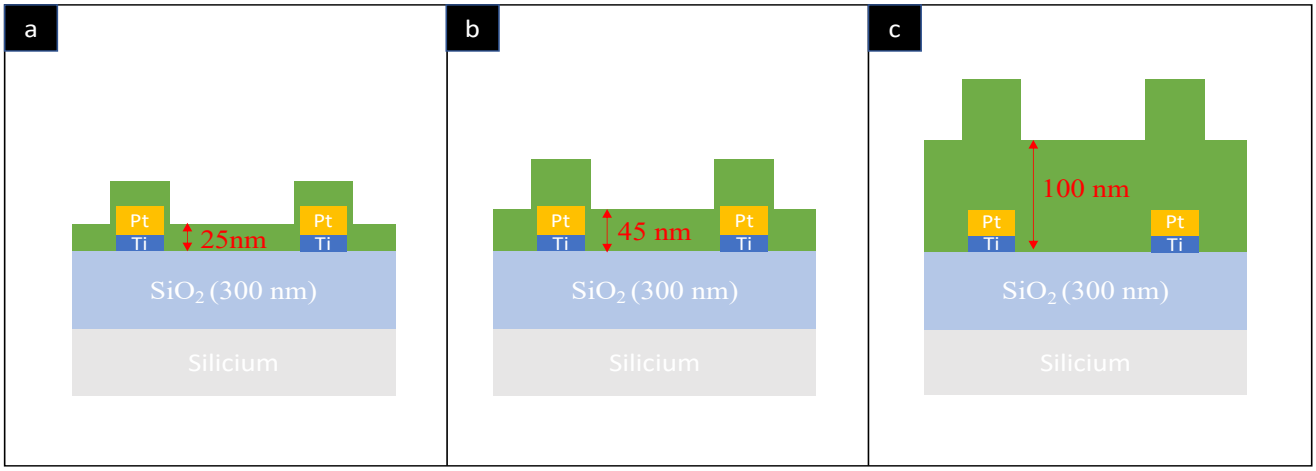

Figure 4.3 : Schéma représentant la structure des capteurs à évaluer dont l'épaisseur du film de SnO_2 est : a) 25 nm, b) 45 nm, c) 100 nm.

L'image en microscopie optique du capteur dont l'épaisseur de SnO_2 est de 25 nm est présentée dans la figure 4.4.

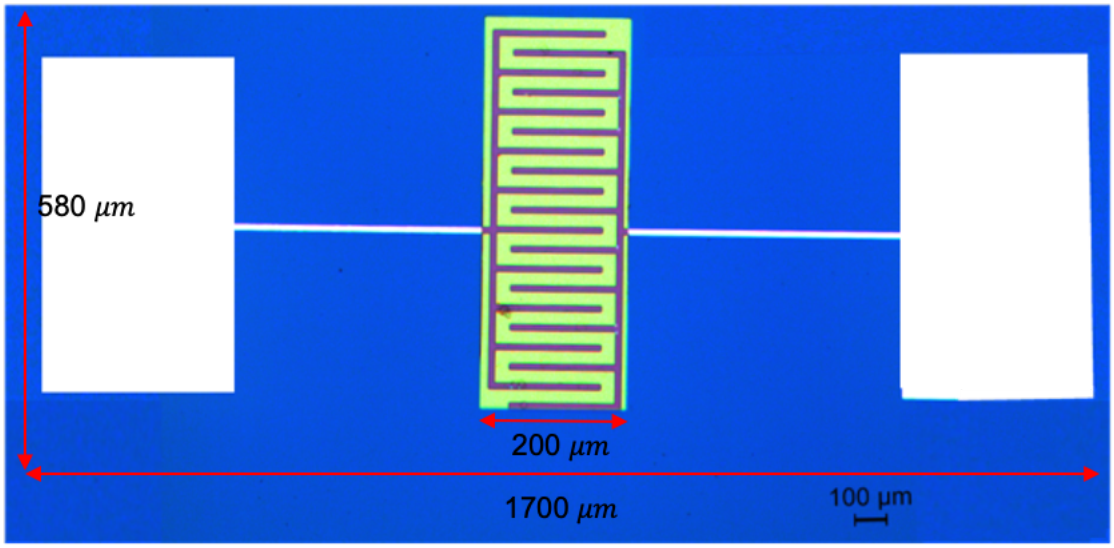

Figure 4.4 : Image en microscopie optique du capteur ayant une épaisseur de SnO_2 égale à 25 nm.

4.2.3.3 Réponses au NO_2 des capteurs sans catalyseurs

Dans un premier temps, nous allons étudier l'influence des épaisseurs ainsi que des températures de fonctionnement sur l'efficacité de détection du gaz polluant NO_2.
Dans un second temps, le capteur d'épaisseur optimale sera étudié afin d'estimer la limite de détection (LOD) en fonction de la température optimale. Enfin, dans une dernière partie, la réponse du capteur en fonction de la température de mesure sera étudiée afin de déterminer la plus basse température de fonctionnement.

4.2.3.3.1 Influence des épaisseurs et des températures de fonctionnement sur la réponse des capteurs.

Dans ce paragraphe nous décrivons les résultats de mesures sur les 3 capteurs décrits dans le paragraphe 4.3.4.1. Chacun de ces capteurs a été exposé à 3 ppm de NO_2 à différentes températures : 100 °C, 150 °C et 200°C.

- **Capteur avec une épaisseur de SnO_2 de 25 nm**

Les résultats de la Figure 4.5 montrent une augmentation de la résistance du capteur lorsque celui-ci est exposé au flux de NO_2 pour les trois température étudiées. Ceci indique clairement que les films de dioxyde d'étain déposés conduisent à l'obtention des films sensibles au NO_2 dans les trois cas.

Les résultats obtenus pour trois injections successives de NO_2 montrent des réponses électriques stables et répétables pour une exposition de 4 min de 3 ppm de NO_2 à 100 °C, 150 °C et 200°C. Pour les trois températures, le retour du capteur à la ligne de base est obtenu après exposition à un flux d'air, ce qui démontre une bonne réversibilité des capteurs. La reproductibilité de la réponse est également très bonne avec une dispersion des valeurs de moins de 5%. Les mesures montrent que la réponse r (%), ainsi que le temps de réponse et de recouvrement varient en fonction de la température. La comparaison des paramètres donnés dans le tableau 4.1 permet finalement d'estimer une température optimale de fonctionnement de ce capteur.

Le tracé de la courbe r(%) en temps réel en fonction des températures de la figure 4.5 montre que la meilleure amplitude de réponse r est obtenue pour des températures égales à 100°C et 150°C. Ces deux températures amènent à une même sensibilité égale à 70%. En revanche cette sensibilité diminue considérablement à 200°C pour atteindre une valeur de 29%.

Le temps de réponse du capteur est de 4 min 40 sec à 100°C, de 4 min 20 sec à 150°C et de 3 min 40 sec à 200°C, diminuant légèrement avec la hausse de la température. Néanmoins, le temps de recouvrement varie considérablement avec la température : le capteur met respectivement 51 min 40 sec, 18 min 5 sec et 4 min pour désorber les molécules de NO_2 adsorbés à 100 °C, 150°C et 200°C. L'augmentation de la température permet de diminuer significativement le temps de recouvrement. On note que la désorption se trouve favorisée par l'augmentation de la température.

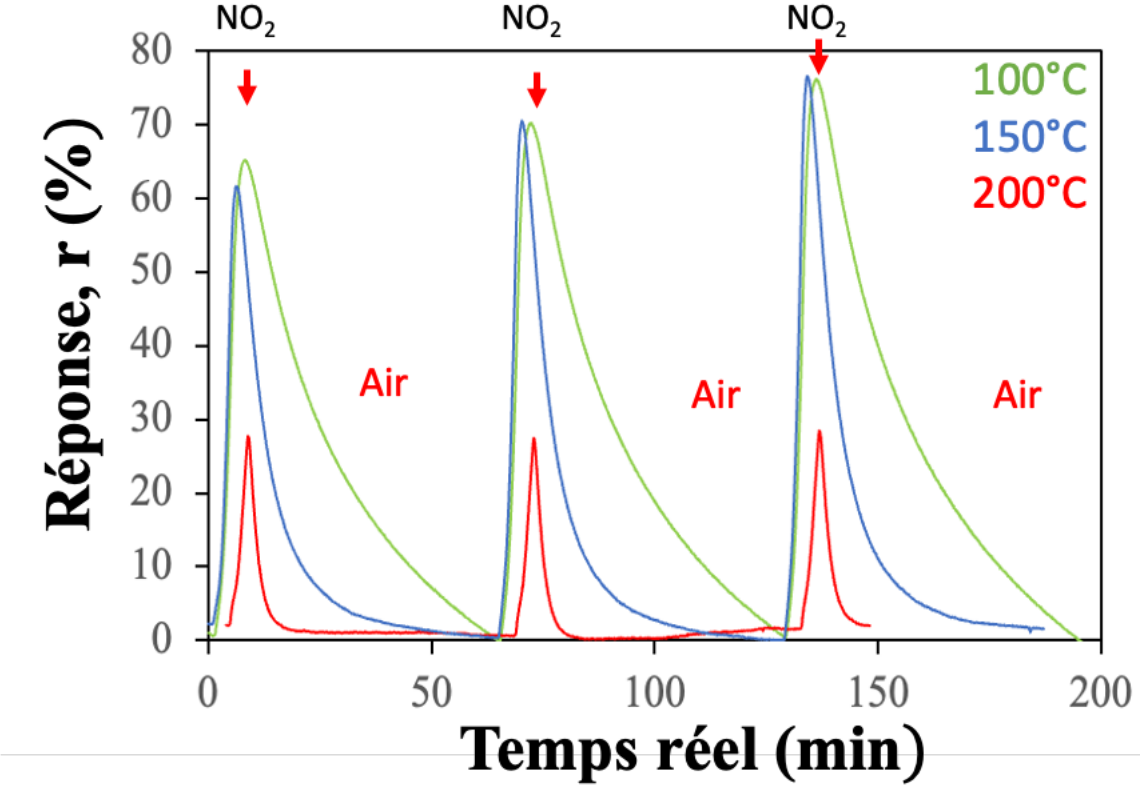

Figure 4.5 : Les réponses du capteur avec le film SnO_2 de 25 nm d'épaisseur en temps réel pour les cycles NO2 - air sec, à différentes températures de fonctionnement, soit 100, 150 et 200°C. La concentration de NO_2 est de 3 ppm. La durée d'exposition au NO_2 et à l'air sec est de 4 min et 1h respectivement.

	r(%) ± 4%	$t_{réponse}$ ±6 sec	$t_{rrecouvrement}$ ±6 sec	Résistance (R_0) (KΩ)
100°C	70	4 min 40 sec	51 min 40 sec	21
150°C	70	4 min 20 sec	18 min 5 sec	6,9
200°C	29	3 min 40 sec	4	2,3

Tableau 4.1 : Tableau représentant la réponse (en %), le temps de réponse et de recouvrement du capteur avec le film SnO_2 de 25 nm d'épaisseur lorsqu'il est exposé aux cycles NO_2-air sec en fonction de ses températures de fonctionnement.

D'après ces analyses, on peut noter que le fonctionnement du capteur ayant une épaisseur de SnO_2 de 25 nm à 200 °C est moins performant qu'à 100 °C et 150 °C, températures permettant d'obtenir la plus haute sensibilité avec quasiment le même temps de réponse. La diminution de la sensibilité du capteur à 200 °C peut être attribuée au fait que la désorption de NO_2 est rapide.

En effet, le processus de désorption des molécules de NO_2 est plus rapide à 200 °C que celui des deux autres températures. Cependant, durant l'exposition du capteur au NO_2, certains sites vacants captent et libèrent aussitôt les molécules de NO_2, entraînent une diminution de la sensibilité.

Le choix de la température de mesure optimale peut être indifféremment 100 °C, ou 150 °C si on ne prend en compte que le paramètre de sensibilité. Pour ces deux températures, on note cependant que le temps de retour à l'équilibre du capteur est beaucoup plus rapide à 150 °C qu'à 100 °C. En effet, le capteur met presque trois fois moins de temps pour retrouver son état initial à 150 °C qu'à 100 °C. Par conséquent, il semble que la température optimale de fonctionnement de ce capteur est plutôt de 150 °C.

- **Capteur avec une épaisseur de SnO_2 de 45 nm**

En utilisant le même raisonnement que précédemment, les réponses du capteur ayant une épaisseur de SnO_2 de 45 nm sont tracées sur la figure 4.6. D'après la figure, il apparait que le capteur réagit bien à 3 ppm de NO_2 à 100 °C, 150 °C et 200 °C. En effet, la résistance du capteur augmente lors de l'injection de NO_2 et rediminue lorsqu'il sous l'exposition à l'air.
Les résultats de la figure 4.6 montrent des réponses stables et reproductibles avec une dispersion inférieure à 5% lorsque le capteur est exposé aux cycles NO_2-Air sec pour les températures étudiées. Les réponses, les temps de réponse et de recouvrement, les résistances R_{AIR} sont donnés dans le tableau 4.2.
Pour ce capteur la réponse r est respectivement 235%, 80% et 22% à 100 °C, 150 °C et 200 °C. On constate que le capteur est nettement plus sensible à 100°C. En augmentant la température de 100°C à 150°C, sa sensibilité diminue d'un facteur trois. À 200°C, elle diminue d'un facteur supérieur à 10.
Contrairement au capteur ayant une épaisseur de 25 nm, le temps de réponse de ce capteur ne diminue que légèrement lorsque la température augmente. Ce temps de réponse est respectivement de 3 min 25 sec, 3 min 20 sec et 4 min 25sec à 100 °C, 150 °C et 200 °C.
Par ailleurs, le temps de recouvrement du capteur est de 26 min, 11 min 50 sec, 7 min 50 sec aux trois températures ci-dessus. L'augmentation de la température permet de réduire le temps de recouvrement également pour ce capteur.

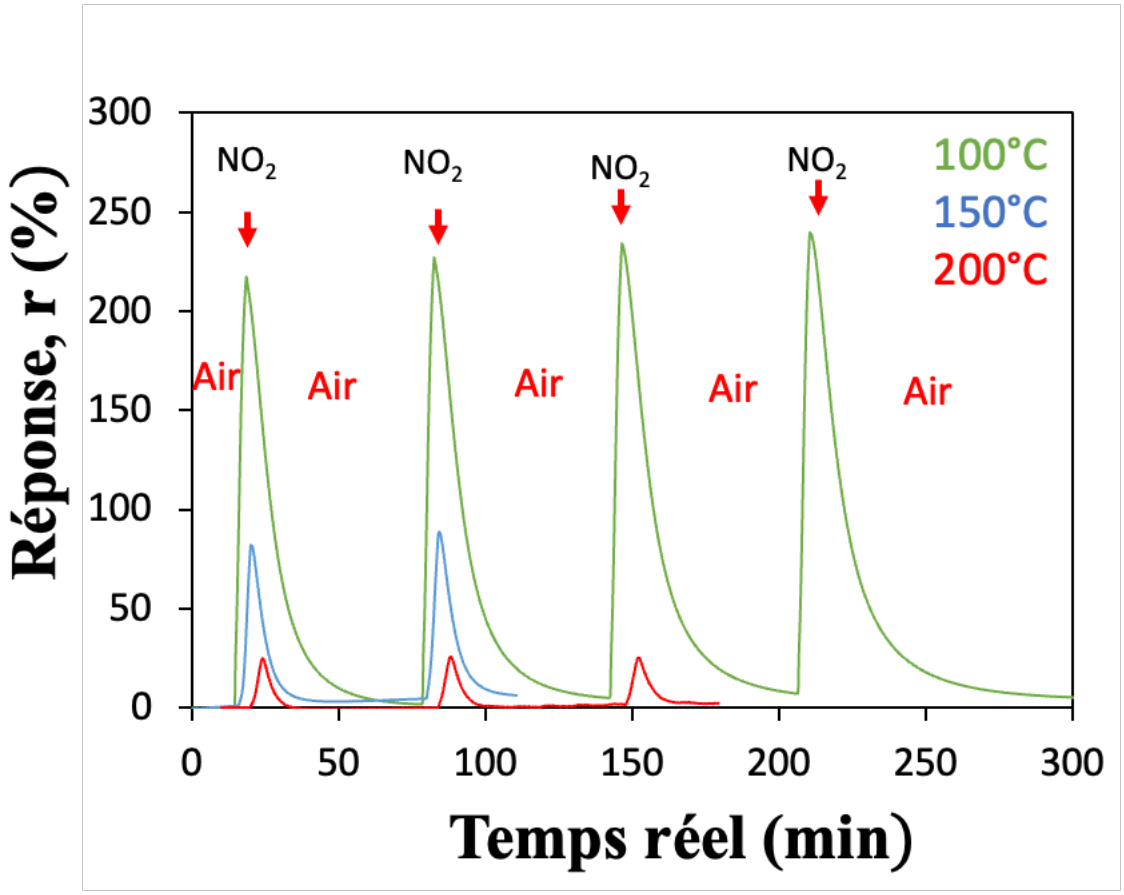

Figure 4.6 : Les réponses du capteur avec le film SnO_2 de 45 nm d'épaisseur en temps réel pour les cycles NO_2 - air sec, à différentes températures de fonctionnement, soit 100, 150 et 200°C. La concentration de NO_2 est de 3 ppm. La durée d'exposition au NO_2 et à l'air sec est de 4 min et 1h respectivement.

	r(%) ± 4%	$t_{réponse}$ ±6 sec	$t_{rrecouvrement}$ ±6 sec	Résistance (R_0) (KΩ)
100°C	234	3 min 25 sec	26 min 40 sec	3,5
150°C	80	3 min 40 sec	11 min 50 sec	2,6
200°C	22	4 min 25 sec	7 min 50 sec	1,4

Tableau 4.2 : réponse (en %), temps de réponse et de recouvrement (min) du capteur avec le film SnO_2 de 45 nm d'épaisseur lorsqu'il est exposé aux cycles NO_2-air sec en fonction de ses températures de fonctionnement.

D'après ces analyses, On constate que la température optimale du capteur ayant une épaisseur de SnO_2 de 45 nm est 100°C. C'est à cette température que sa sensibilité est la plus élevé, que son temps de réponse le plus bref tout en obtenant un temps de recouvrement raisonnable. Cette température est considérée comme basse comparée aux températures de fonctionnement des capteurs à base d'oxyde métallique qui varient entre 200 et 500°C [4] [5].

- **Capteur avec une épaisseur de SnO_2 de 100 nm**

Le capteur ayant une épaisseur de SnO_2 de 100 nm ne montre aucune réponse au NO_2. Les tests ont été effectués à 100 °C, 150 °C et 200°C. Pour expliquer ces résultats, nous proposons une hypothèse basée sur l'épaisseur du film de SnO_2 bien plus importante (100 nm) que l'épaisseur des électrodes (45 nm). Le mécanisme de chimisorption du NO_2 a en effet lieu à la surface, voire sur les premiers nanomètres du film d'SnO_2 (partie vert clair de la figure 4.7). Le champ électrique étant orienté de façon rectiligne entre les électrodes, le courant circule également de façon quasi- rectiligne. Le courant circule donc assez loin de la surface du SnO_2, et n'est pas affecté par les variations de la résistivité de la surface. Dans ces conditions, le capteur ne semble pas pouvoir détecter le NO_2.

La non-réponse du capteur avec 100 nm de SnO_2 ne serait pas liée à l'absence d'adsorption du NO_2 mais plutôt à une géométrie de capteur inadaptée à la détection de gaz. Si on se réfère au principe selon lequel un capteur est un dispositif transformant un stimulus en une grandeur mesurable, il apparaît que ce dispositif n'est pas un capteur car la chimisorption n'a pas induit une variation de résistance.

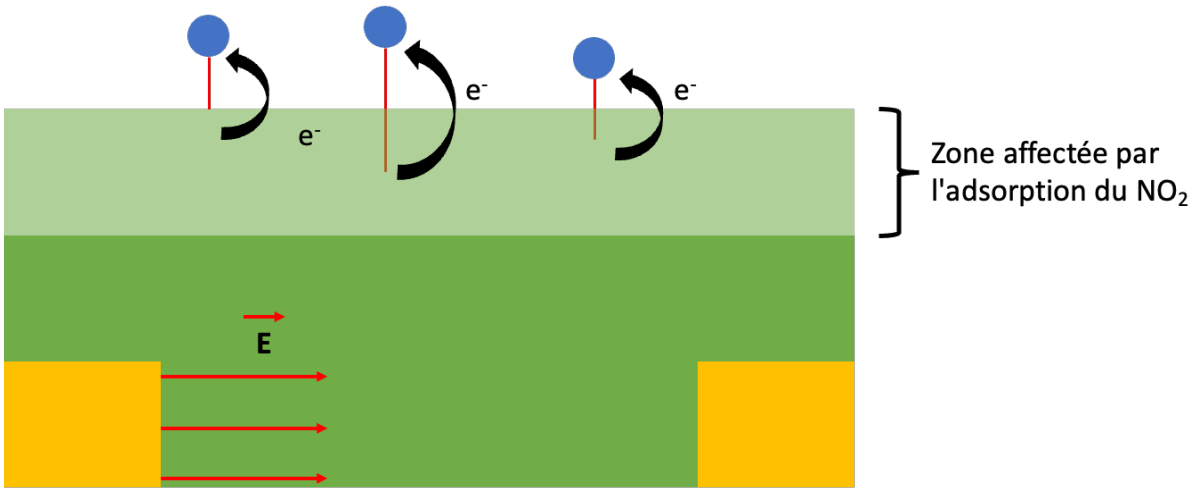

Figure 4.7 : Schéma représentant le mécanisme d'adsorption des molécules de NO_2 sur la surface dans le cas d'un film de SnO_2 épais. Le schéma montre aussi le champ électrique entre les deux électrodes.

4.2.3.3.2 Sélection de l'architecture optimale de capteur

Parmi les trois capteurs étudiés ci-dessus, le capteur avec le film de SnO_2 épais est à écarter. En effet, il ne répond pas au NO_2**.**

La figure 4.8 permet la comparaison des deux autres capteurs. Les histogrammes de cette figure présentent les réponses, les temps de réponse et de recouvrement des deux capteurs fonctionnants chacun à sa température optimale, à savoir 100°C pour le capteur de 25 nm et 150°C pour le capteur de 45 nm.

Le capteur de 45 nm d'épaisseur de SnO_2 est plus sensible au NO_2 que celui de 25 nm avec une réponse de 3,3 fois plus grande que ce dernier. Son temps de réponse est plus bref, et son temps de recouvrement est légèrement plus long. D'après ces résultats, le capteur avec 45 nm de SnO_2 est plus performant que celui avec 25 nm de SnO_2. De plus, la température de fonctionnement du capteur de 45 nm est plus basse (100°C), ce qui répond mieux à l'objectif de notre étude.

Grâce à ces résultats, nous avons pu optimiser la géométrie du capteur, en plus des paramètres de dépôt du film de SnO_2 étudié dans le chapitre 3.

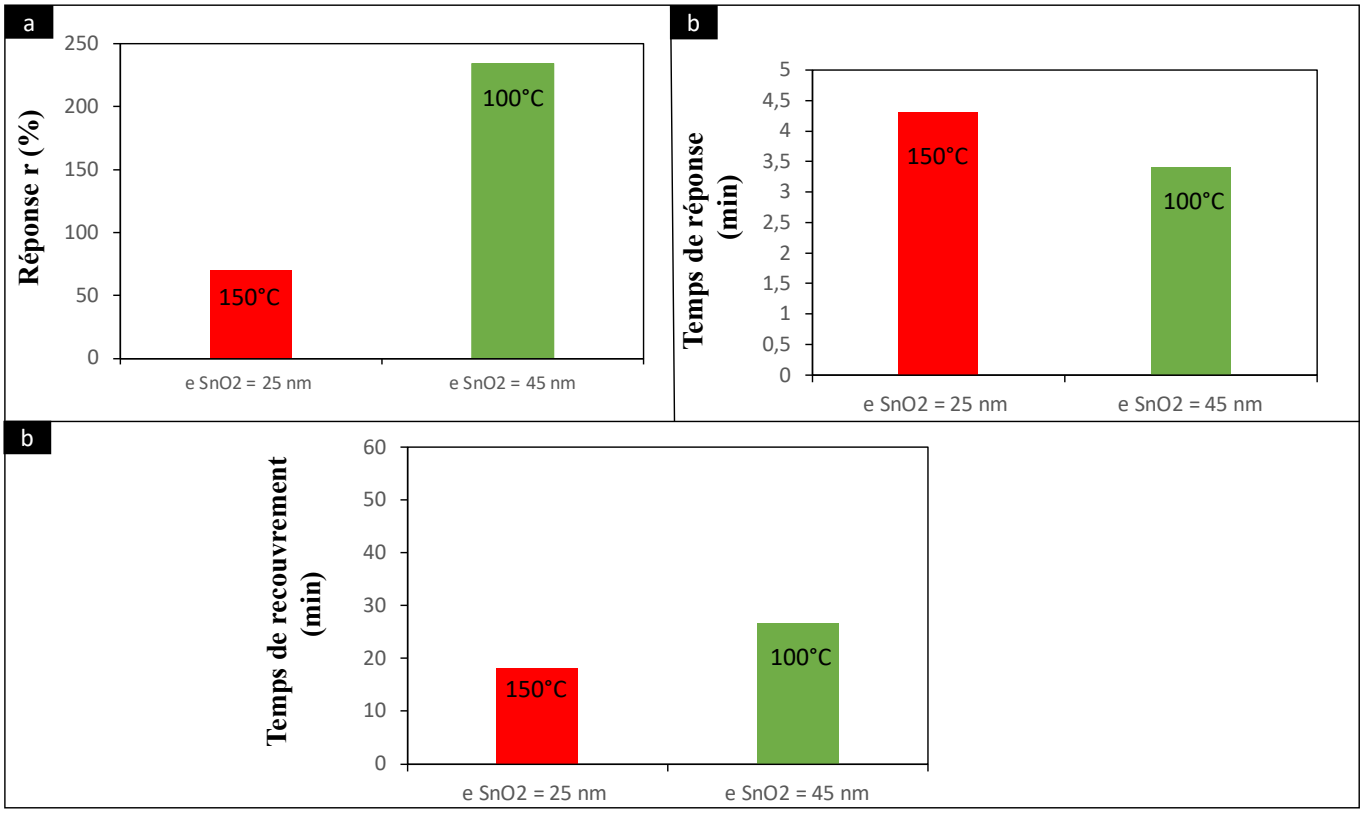

Figure 4.8 : histogrammes comparant les performances des deux capteurs avec les films de SnO_2 dont les épaisseurs respectives sont de 25 et 45 nm et fonctionnant chacun à sa température optimale : a) réponse (%) ; b) temps de réponse ; c) temps de recouvrement.

4.2.3.3.3 Étude de la réponse du capteur en fonction de la concentration en NO_2

Afin de caractériser au mieux les performances du capteur, celui-ci a été successivement exposé à différentes concentrations de NO_2, ceci nous permettant de tirer la relation entre la réponse et la concentration. Les concentrations étudiées sont 0,25 ppm, 0,5 ppm, 1 ppm, 2 ppm et 3 ppm. Le temps d'exposition au NO_2 et à l'air sec est respectivement de 4 min et 1h. La température est de 100°C qui est la température optimale de fonctionnement de ce capteur. Le graphique de la figure 4.9 donne la relation entre la réponse du capteur et la concentration en NO_2 à 100°C. La relation est parfaitement linéaire avec une précision de 1 %.

De plus, l'incertitude de la réponse atteint son maximum de 1% pour une concentration de 0,25 ppm. Aussi peut-on dire que la limite de détection de ce capteur est voisine de 0,25 ppm à 100°C. Cette dernière est cohérente avec les valeurs de la limite de détection des capteurs de NO_2 à base SnO_2 mentionnée dans la littérature qui varient entre 0,1 et 5 ppm [117].

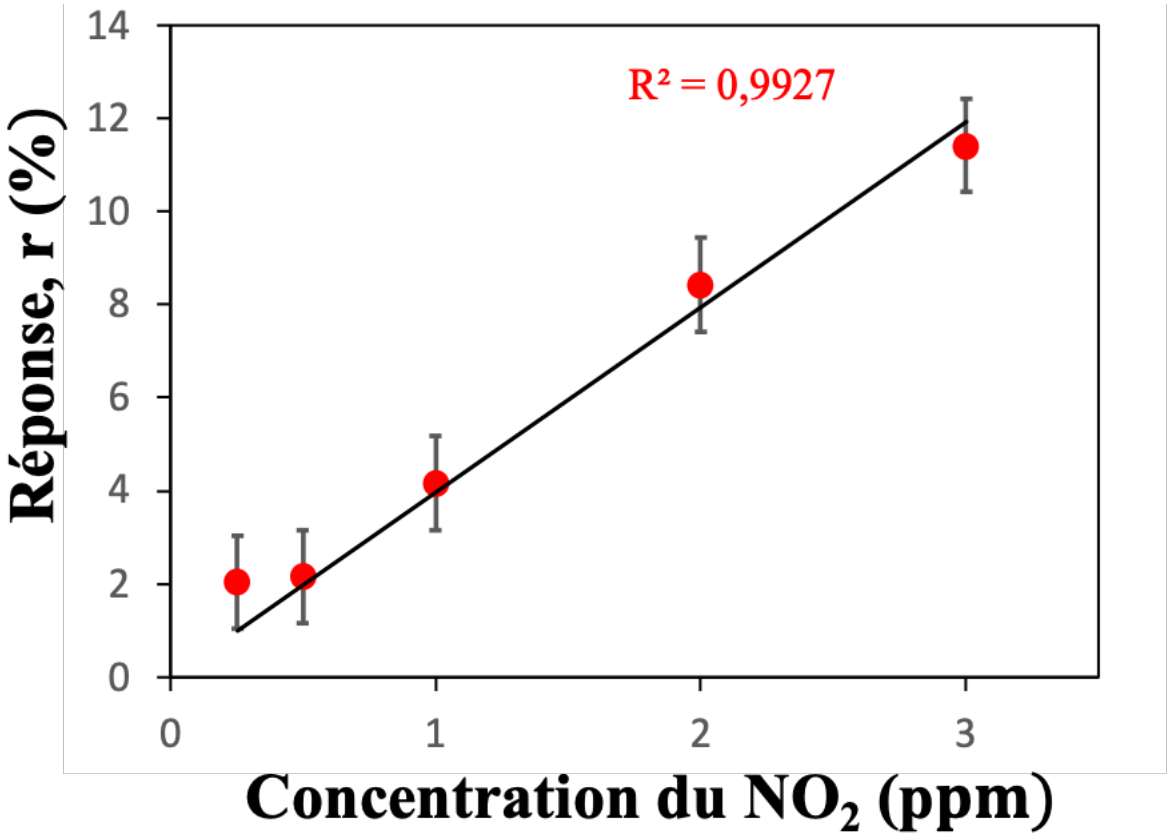

Figure 4.3 : relation entre la réponse du capteur SnO_2 ayant une épaisseur de 45 nm et la concentration du NO_2.

4.2.3.3.4 Performance du capteur à 50°C

Ce capteur est efficace à 100°C, mais un essai à une température plus basse peut s'avérer intéressant. Par conséquent, le capteur a été testé sous 3 ppm de NO_2 à 50°C. Des cycles NO_2-Air sec sont réalisés durant lesquels le temps d'exposition au NO_2 est de 4 min et le temps d'exposition à l'air sec est de 3h, contre 1h dans les expériences précédentes.

Le graphique de la figure 4.10 montre tout d'abord que le capteur est capable de détecter les molécules de NO_2 à 50°C. En effet, il y a chimisorption des molécules de NO_2 sur la surface du SnO_2 à cette température induisant une augmentation de la résistance du capteur**.**

La réponse du capteur est faible, r = 1%. Ceci signifie qu'à 50°C, le nombre de molécules de NO_2 adsorbées est très faible. Cependant, lorsque le capteur est exposé à l'air, la surface de SnO_2 n'arrive pas à éliminer les molécules adsorbées. L'énergie de désorption n'étant pas atteinte, les molécules précédemment adsorbées restent en surface et par conséquent la résistance du capteur ne diminue pas ce qui explique que la réponse du capteur ne diminue pas non plus. Le cycle est répété cinq fois, montrant une reproductibilité des résultats. A chaque

cycle, on note une augmentation de la sensibilité de 1%. Par ailleurs, on peut présumer qu'en poursuivant les cycles, la surface du film atteindra un niveau de saturation et qu'ainsi le capteur ne détectera plus de molécules de NO_2.

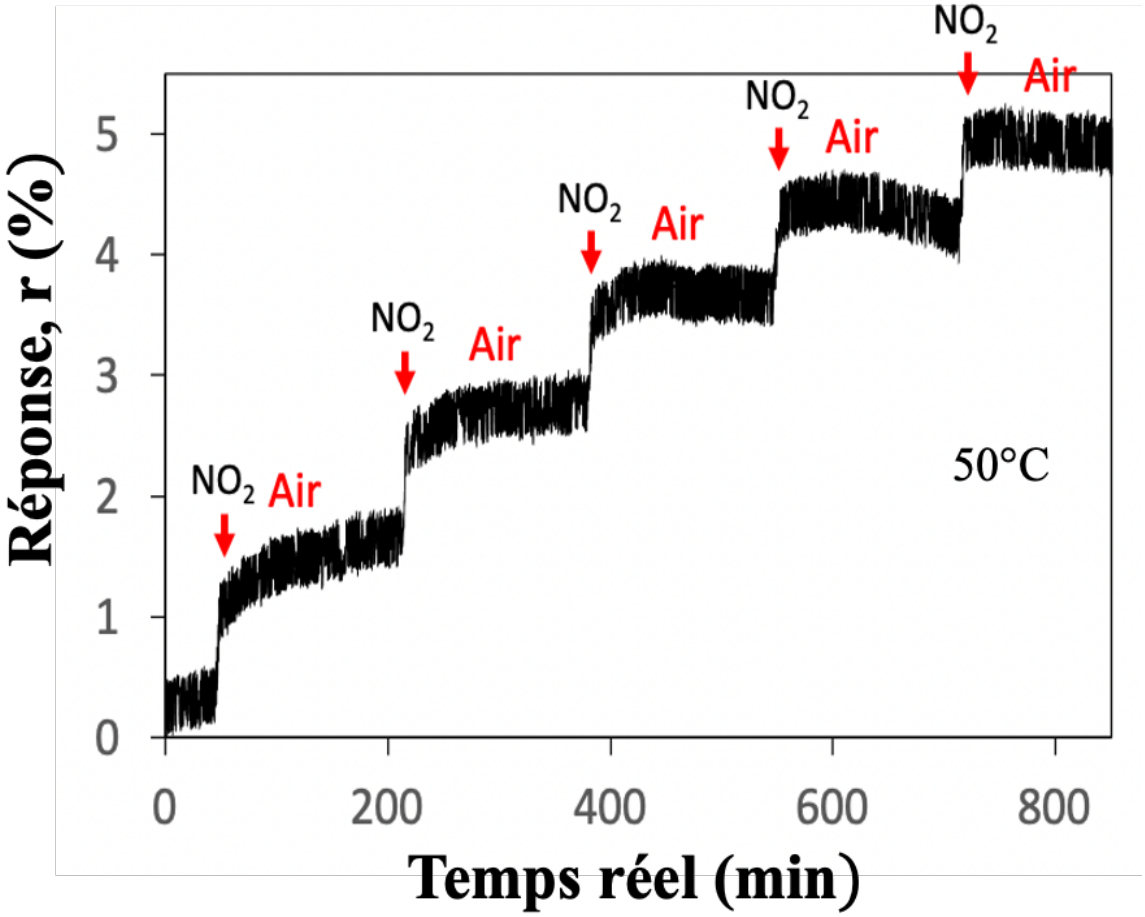

Figure 4.4 : réponse du capteur avec le film SnO_2 de 45 nm d'épaisseur en temps réel pour les cycles NO_2 - air sec à 50°C. La durée d'exposition au NO_2 et à l'air sec est de 4 min et 3h. La concentration du NO_2 est 3 ppm.

4.2.4 Capteur à base SnO_2 avec catalyseurs palladium Pd

Dans le but d'optimiser la température de fonctionnement du capteur, nous avons étudié l'ajout d'additifs catalytiques, en particulier l'ajout d'une couche très mince de palladium en surface du SnO_2. L'incorporation de ces particules de palladium peut permettre augmenter la sensibilité du capteur à basse température[25].

Nous détaillons ici la réponse électrique des capteurs à base de SnO_2 recouvert de palladium en présence de NO_2, tout en montrant l'effet du palladium sur la sensibilité du capteur ainsi que sur sa température du fonctionnement.

4.2.4.1 Design des capteurs

La structure des capteurs à base de SnO_2 recouvert de palladium étudiés est illustrée sur la figure 4.11. Les étapes de fabrication des capteurs sont les suivantes :

- Dépôt des électrodes interdigitées sur des substrats de SiO_2/Si : les électrodes sont formées d'un empilement de Pt (40 nm) /Ti (5 nm). Chaque électrode est formée de 10 doigts de longueur L= 200 μm et de largeur l = 10 μm. La distance inter-électrodes G est de 20 μm.
- Dépôt des films de SnO_2 à température ambiante : l'épaisseur des films de SnO_2 est de 45 nm, épaisseur optimale définie dans le paragraphe précédent. Ces films couvrent les doigts interdigités.
- Dépôt des couches minces de palladium : les épaisseurs déposées (lues sur la balance à quartz) sont respectivement de 0,3 nm, 0,5 nm et 1 nm. Ces couches couvrent la zone des films de SnO_2.
- Tous les capteurs subissent un recuit thermique par RTA à 450°C pendant 10 minutes sous azote.

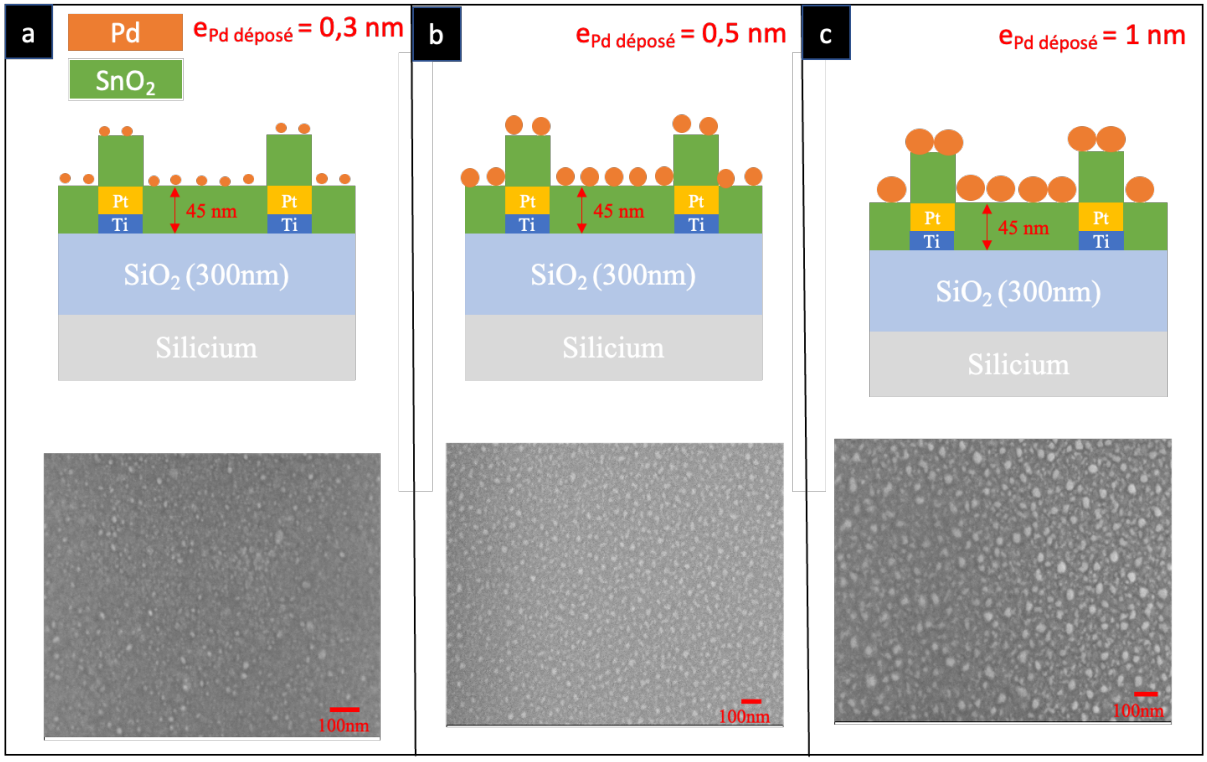

Figure 4.5 : schéma représentant la structure des capteurs recouverts de palladium, dont l'épaisseur du film de SnO_2 est de 45 nm et l'épaisseur de la couche de palladium est de : a) 0,3 nm ; b) 0,5 nm ; c) 1 nm. Des images MEB montrant la morphologie des particules de Pd en fonction de l'épaisseur du Pd déposé sont associées aux schémas.

4.2.4.2 Réponses des capteurs en présence de NO_2

Dans cette section, nous allons tout d'abord comparer la réponse des capteurs recouverts de palladium avec la réponse du capteur sans palladium à 100°C (température optimale du capteur ayant une épaisseur de palladium de 45 nm), afin d'étudier l'effet des différentes couches de palladium sur les performances du capteur. Dans un second temps, les capteurs recouverts de palladium optimisés seront testés à la température plus basse de 50°C.

4.2.4.2.1 Comparaison de la réponse des capteurs avec palladium, et du capteur sans catalyseur-à 100°C

Les résultats de la figure 4.12 montrent que les réponses des deux capteurs avec palladium sont stables et reproductibles lorsqu'ils sont exposés aux cycles NO_2 - Air sec à 100°C. Les durées d'exposition au NO_2 et à l'air sont respectivement de 4 min et de 1h 30. La concentration en NO_2 est de 3 ppm.

- **Capteur à base de SnO_2 recouvert de palladium d'épaisseur 0,3 nm (la taille des grains de Pd varie entre 2-10 nm)**

Le tableau 4.3 indique que la réponse de ce capteur est de 230% pour 3 ppm de NO_2, ce qui correspond à la réponse du capteur sans catalyseur dans les mêmes conditions. Le temps de réponse est quasiment le même et vaut 3 min 20 sec. Par ailleurs, le temps de recouvrement, de 31 min, est légèrement plus long. On peut noter que la couche de palladium, d'épaisseur 0.3 nm, n'a presque aucun effet sur la performance du capteur à 100°C. Les deux capteurs (sans et avec 0,3 nm de Pd) présentent le même comportement électrique sous NO_2 à 100°C.

- **Capteur à base de SnO_2 recouvert de palladium d'épaisseur 0,5 nm (la taille des grains de Pd varie entre 10-20 nm)**

  Le comportement électrique de ce capteur est différent de celui des deux précédents (sans et avec 0,3 nm de Pd). D'après le tableau 4.3, la sensibilité de ce capteur est nettement réduite et atteint 138% pour 3 ppm de NO_2. Le temps de réponse, de 3 min 10 sec, est quasiment le même que celui des précédents. Par ailleurs, le temps de recouvrement, de 19 min, est plus court que celui des deux autres. On constate que la présence de la couche de palladium, ayant une épaisseur de 0,5 nm, limite les performances du capteur à 100°C. Il semble que la densité surfacique de Pd joue un rôle important dans la détection.

- **Capteur à base de SnO_2 recouvert de palladium d'épaisseur 1 nm (la taille des grains de Pd varie entre 25 - 40 nm)**

Le capteur avec du palladium, d'épaisseur 1 nm, ne réagit pas au NO_2. Il présente une résistance très basse de 2 kΩ à température ambiante. Cette résistance est bien inférieure à celle des autres capteurs étudiés. De plus, l'image MEB de la figure 4.11c montre que la densité surfacique de palladium est importante sur ce capteur, et que les grains de palladium formés sont de grande tailles et proches les uns des autres.

La baisse de la résistance et la hausse de la densité surfacique de palladium peuvent révéler une organisation des grains de palladium sous forme couche continue. Ainsi, le courant circule à travers cette couche et non plus à travers le SnO_2.

Bien que les molécules de NO_2 puissent pénétrer et s'adsorber sur la surface du SnO_2, le courant circule dans la couche de palladium et non pas dans celle du semi-conducteur. Ainsi, aucune variation de résistance n'est détectée et donc aucune réponse n'est enregistrée.

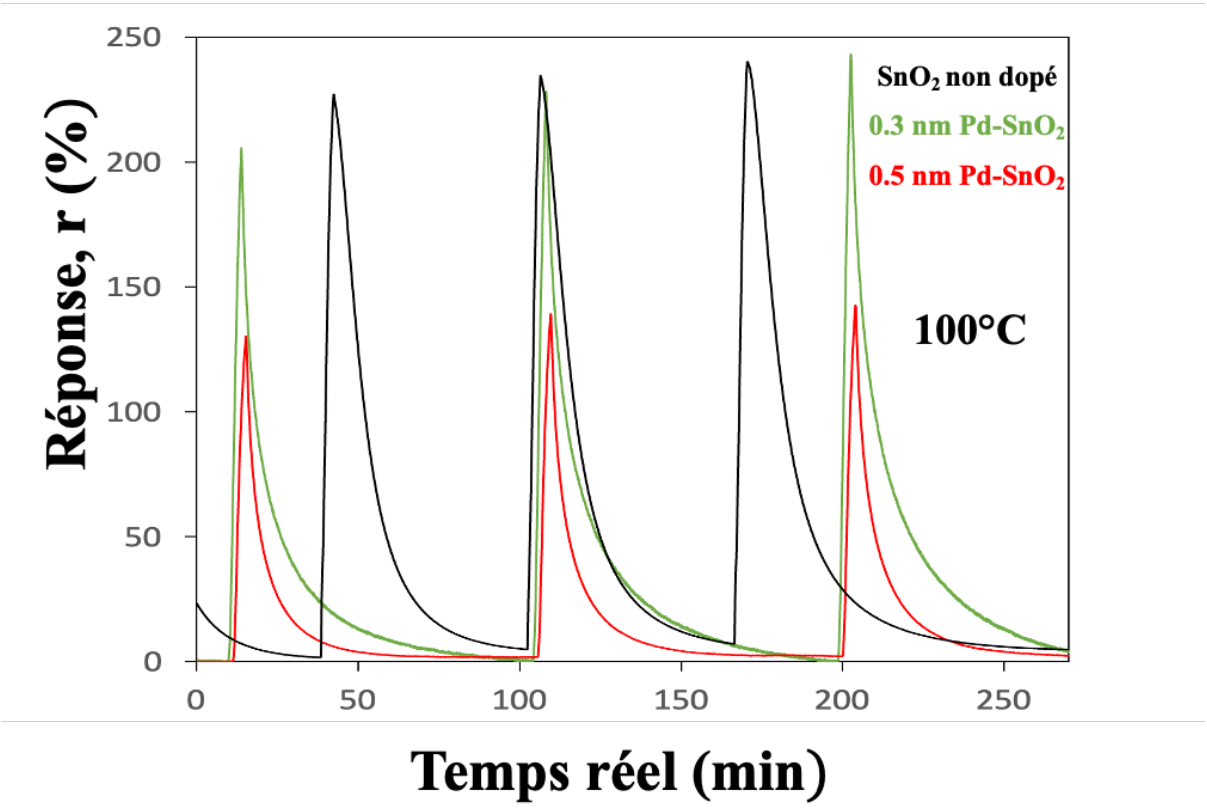

Figure 4.62 : Les réponses des trois capteurs (sans palladium, recouvert de palladium de 0,3 nm d'épaisseur, et de 0,5 nm d'épaisseur) en temps réel pour des cycles NO_2 - air sec à 100°C. La concentration de NO_2 est

de 3 ppm. Les durées d'exposition au NO_2 et à l'air sec du capteur sans Pd sont respectivement de 4 min et de 1h. Par ailleurs, ces durées sont de 4 min et de 1h 30 pour les deux capteurs avec Pd.

	r(%) ± 4%	$t_{réponse}$ ±6 sec	$t_{recouvrement}$ ±6 sec	Résistance, R_{AIR} (KΩ)
SnO_2 sans Pd	234	3 min 25 sec	26 min 40 sec	3,5
SnO_2 recouvert de 0,3 nm de Pd	230	3 min 20 sec	30 min	18
SnO_2 recouvert de 0,5 nm de Pd	138	3 min 10 sec	19 min	22

Tableau 4.3: Réponses (en %), temps de réponse et de recouvrement et, résistances sous air des capteurs (sans et avec palladium d'épaisseur 0,3 nm et 0,5 nm) exposés aux cycles NO_2-air sec à 100°C.

Nous observons qu'à 100°C, les grains de palladium ne contribuent pas à la détection de NO_2. Ils ne favorisent pas l'adsorption de ces molécules sur la surface du SnO_2. La sensibilité au gaz ne varie pas pour un dopage de 0,3 nm d'épaisseur, mais décroît fortement pour un dopage de 0,5 nm d'épaisseur.

Ces résultats d'une part, et les images MEB de la figure 4.11 d'autre part, nous permettent d'interpréter les effets de l'épaisseur du dépôt de palladium sur la performance du capteur. En effet, la densité surfacique de palladium est plus importante pour le capteur ayant une épaisseur de palladium de 0,5 nm que pour celui ayant une épaisseur de 0,3 nm. Par conséquent, on peut penser que plus la densité de grains de palladium est élevée, plus la surface d'interaction SnO_2 - NO_2 se réduit. De ce fait, le nombre des molécules adsorbées diminue, et par suite la sensibilité est plus faible. Cela explique pourquoi le capteur ayant une couche de palladium d'épaisseur 0,3 nm présente une sensibilité supérieure à celle du capteur ayant une couche de palladium d'épaisseur 0,5 nm.

4.2.4.2.2 Étude de la réponse du capteur avec Pd en fonction de la concentration en NO_2

Le capteur à base de SnO_2 avec du palladium de 0,3 nm d'épaisseur est le plus performant des trois capteurs recouverts de palladium. Pour cette raison, il est exposé consécutivement à diverses concentrations de NO_2 à une température de 100°C. Les concentrations choisies sont les suivantes : 0,25 ppm, 0,5 ppm, 1 ppm, 2 ppm, 3 ppm, 6 ppm et 10 ppm, et les durées d'exposition au NO_2 et à l'air sec sont respectivement de 4 min et 1h30. La sensibilité du capteur aux différentes concentrations est présentée dans le graphique de la figure 4.13. Cette sensibilité croît avec la hausse de la concentration. Elle vaut 2% pour une concentration de 0,25 ppm, 230% pour une concentration de 3 ppm, et elle atteint 800% environ pour une concentration de 10 ppm. Toutefois, la limite de détection des capteurs dans cette étude est conforme avec les valeurs limites de détection des capteurs de NO_2 à base SnO_2 mentionnée dans la littérature[117].

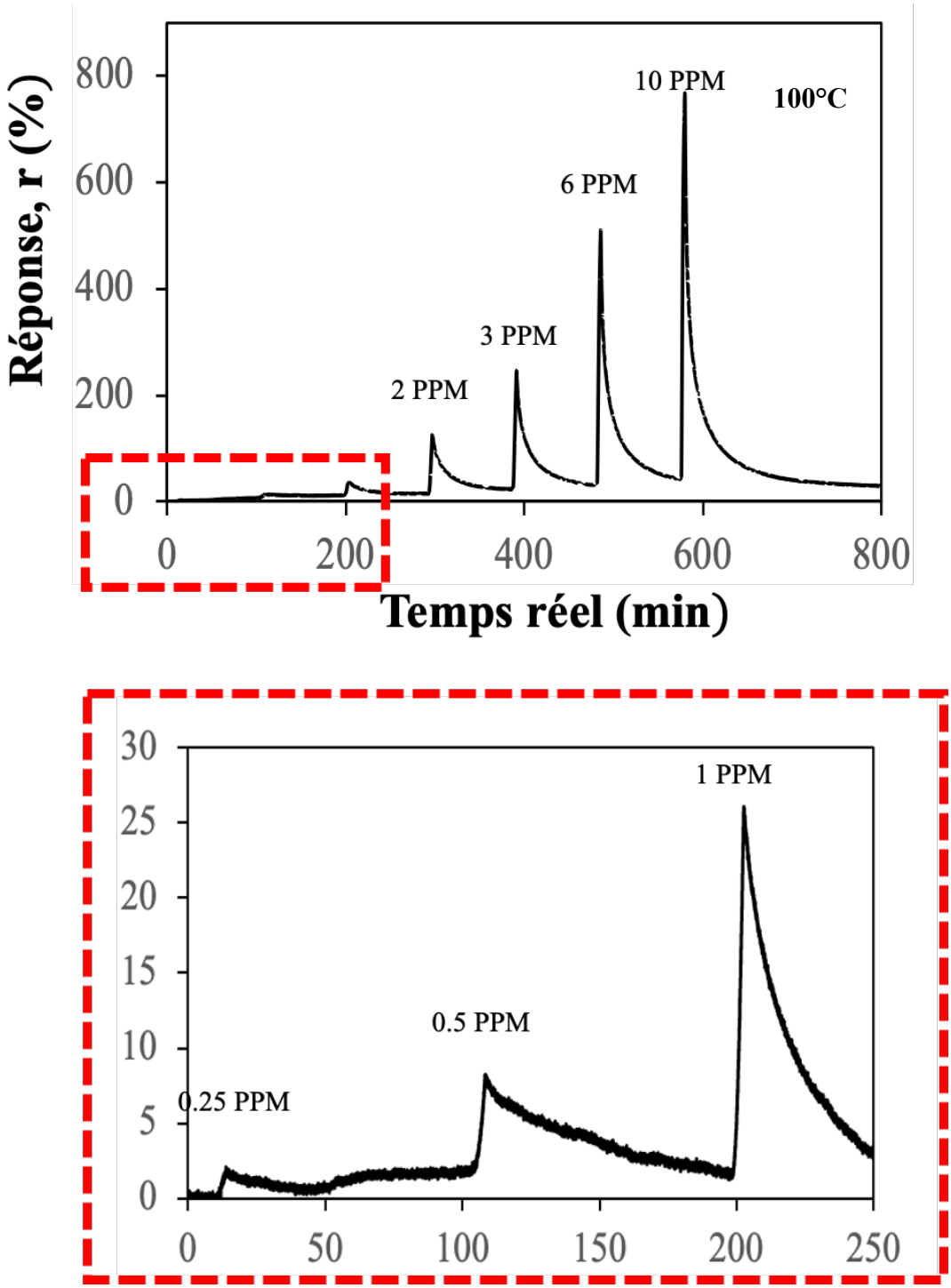

Figure 4.7: réponse du capteur recouvert de palladium de 0,3 nm d'épaisseur en temps réel pour les cycles NO_2 - air sec à 100°C. La durée d'exposition au NO_2 et à l'air sec est de 4 min et de 1h30 respectivement. Les concentrations en NO_2 varient entre 0,25 et 10 ppm.

La corrélation entre la sensibilité de ce capteur et la concentration de NO_2 à une température de 100°C est représentée sur le graphique de la figure 4.14. Le coefficient de corrélation, $R^2 = 0,994$, proche de 1, indique que l'ajustement linéaire est pertinent dans notre cas. Cette relation peut être exprimée par l'équation suivante :

$$r = 78,542C \pm 30\% \qquad (4.5)$$

Avec,

r : réponse du capteur (%).

C : concentration en NO_2 (ppm).

30% : incertitude de cette linéarité.

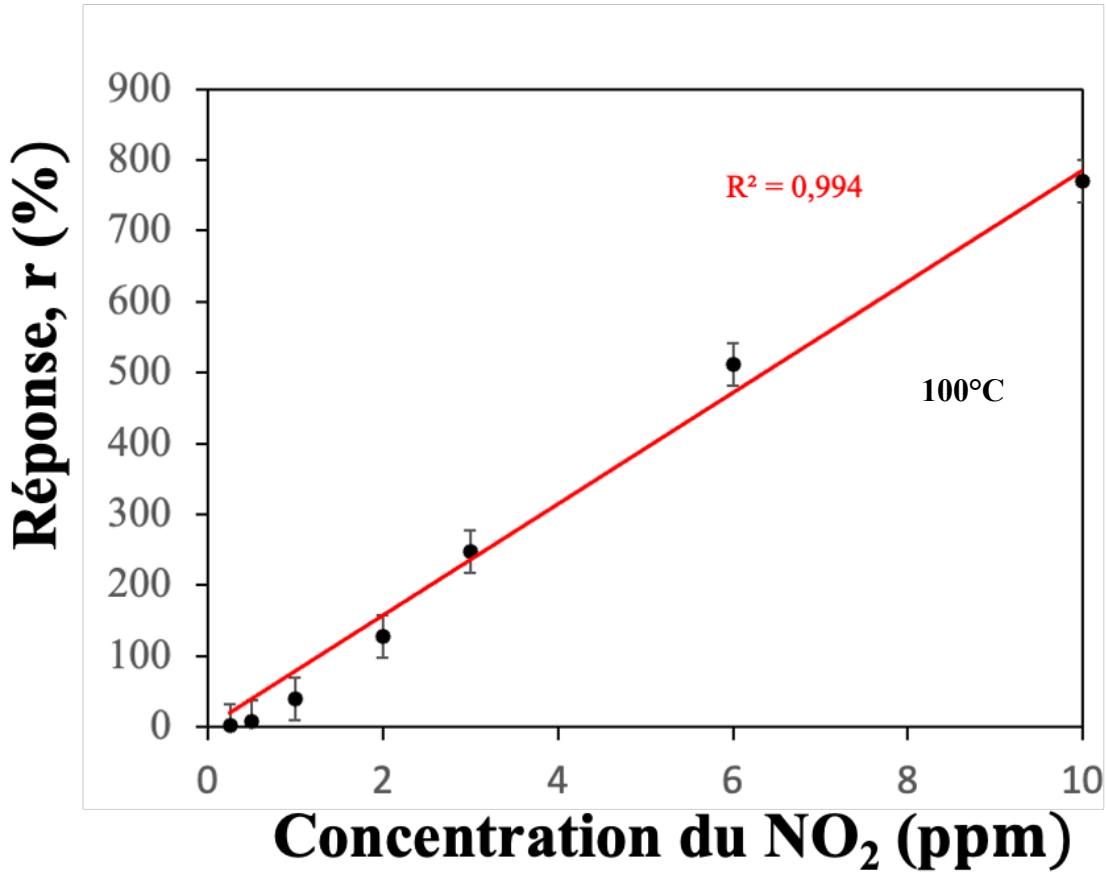

Figure 4.8 : relation entre la réponse du capteur recouvert de palladium de 0,3 nm d'épaisseur et la concentration de NO_2.

Pour déterminer la limite de détection du capteur, concentration minimale que celui-ci est capable de détecter, il est nécessaire que la réponse obtenue soit supérieur ou égale à deux fois le niveau du bruit. D'après le graphique de la figure 4.15, le bruit correspond à une réponse de 0,5%, et par conséquent la limite de détection est égale à 1%. Néanmoins, il n'est pas possible de calculer la limite de détection en appliquant la relation 4.3 car 1% est bien inférieur à la valeur l'incertitude de linéarité, égale à 30%. Par contre, on peut être certain est certain que la limite de détection est légèrement inférieure à 0,25 ppm, valeur correspondant à une réponse de 2%.

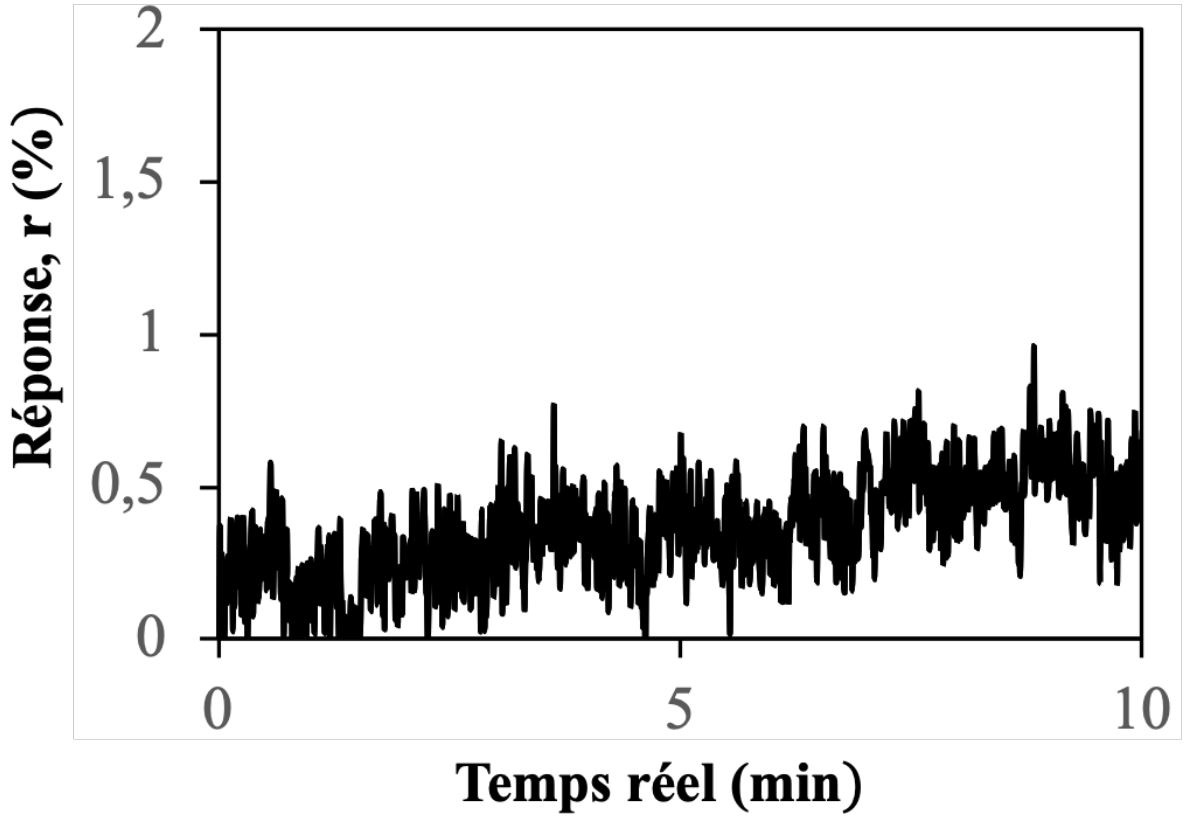

Figure 4.9: Graphique montrant l'amplitude du bruit, égal à 0,5%.

4.2.4.3 Performance des capteurs recouvert de palladium à 50°C

On rappelle que les températures de fonctionnement des capteurs à base d'oxyde métallique sont élevés et varient entre 200 et 500°C. [4][5]. Le capteur à base de SnO_2 sans palladium dans notre étude offre bien une sensibilité au NO_2 à 50°C, mais cette sensibilité est très faible (égale à 1%), et la réponse n'est pas réversible. En effet, il y a un phénomène d'adsorption de

quelques molécules de NO_2 sur la surface de SnO_2 à 50°C, entraînant une augmentation de la résistance du capteur mais on ne note pas de phénomène désorption de NO_2.
Dans le présent paragraphe, nous étudions l'impact des deux couches de palladium (respectivement de 0,3 nm et 0,5 nm d'épaisseur) sur la réponse du chacun de ces deux capteurs. Les graphiques de la figure 4.16 montrent que les réponses des deux capteurs avec Pd sont stables et reproductibles lorsqu'ils sont exposés aux cycles NO_2 - Air sec à 50°C. Les durées d'exposition au NO_2 et à l'air sec sont respectivement de 4 min et de 1h 30. La concentration en NO_2 est de 3 ppm.

- **Capteur à base de SnO_2 recouvert de palladium d'épaisseur 0,3 nm (la taille des grains de Pd varie entre 2-10 nm)**

Le tableau 4.4 montre que la réponse de ce capteur est de 42 % pour 3 ppm de NO_2. Le temps de réponse est de 3 min 40 sec. Cependant, le temps de recouvrement est de 73 min 50 sec. On peut noter que la couche de palladium d'épaisseur 0,3 nm a un impact sur les performances du capteur. Nous observons une réponse qui, d'une part est significative et, d'autre part est tout à fait réversible, contrairement au capteur sans Pd qui présente une réponse négligeable et qui est non réversible à 50°C.

- **Capteur à base de SnO_2 recouvert de palladium d'épaisseur 0,5 nm (la taille des grains de Pd varie entre 10-20 nm)**

Concernant ce capteur, sa sensibilité est inférieure au capteur précédent : elle se limite à 28% pour 3 ppm de NO_2. Le temps de réponse est pratiquement le même que précédemment et vaut 3 min 40 sec. Aussi, le temps de recouvrement du capteur est sensiblement supérieur et atteint 77 minutes. Comparé au capteur à base de SnO_2 sans Pd, ce capteur montre une meilleure performance à 50°C, ce qui n'est pas tout à fait le cas à 100°C.

Les deux capteurs présentent une meilleure sensibilité que le capteur sans Pd à 50°C. Néanmoins, le capteur ayant une couche de palladium d'épaisseur 0,3 nm a une sensibilité plus importante que celui ayant une couche de palladium d'épaisseur 0,5 nm, à 50°C comme à 100°C. Cela est certainement dû au fait que la densité surfacique en palladium est plus importante pour le capteur avec la couche la plus épaisse. Cette augmentation de la densité surfacique induit une diminution de la surface d'interaction SnO_2 - NO_2 et par conséquent une diminution de la sensibilité au NO_2.

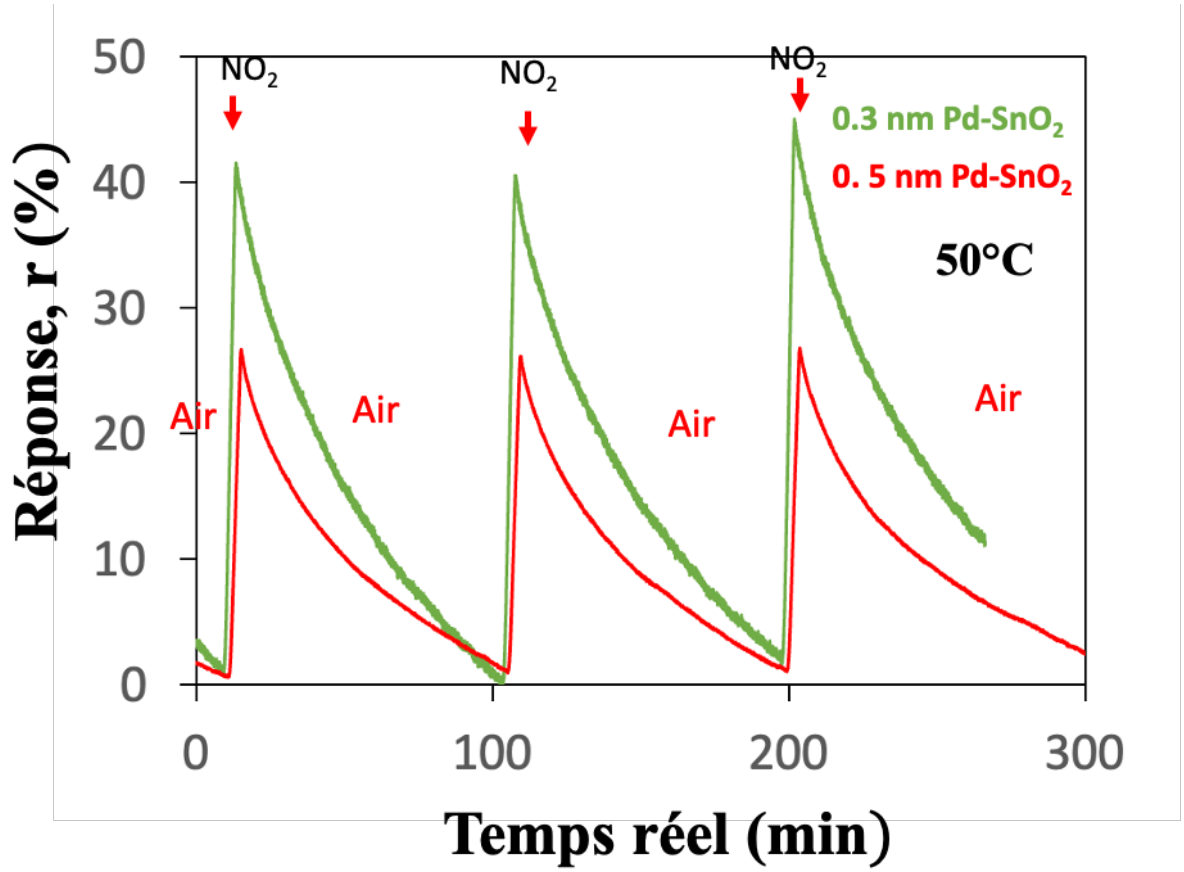

Figure 4.10 : réponses des deux capteurs (avec du palladium d'épaisseur 0,3 nm et 0,5 nm) en temps réel pour des cycles NO_2 - air sec à 50°C. Les durées d'exposition au NO_2 et à l'air sec sont respectivement de 4 min et de 1h30. La concentration en NO_2 est de 3 ppm.

	r(%)	$t_{réponse}$ ±6 sec	$t_{rrecouvrement}$ ±6 sec	Résistance (R_{AIR}) (KΩ)
SnO_2 sans Pd	1	4 min 10 sec	-	13
SnO_2 recouvert de 0,3 nm de Pd	42	3 min 40 sec	73 min 50 sec	74
SnO_2 recouvert de 0,5 nm de Pd	28	3 min 40 sec	77 min	63

Tableau 4.4 : réponses (en %), temps de réponse et de recouvrement et résistances sous air des capteurs (sans ou avec palladium d'épaisseur 0,3 nm et 0,5 nm) exposés aux cycles NO_2-air sec à 50°C.

4.2.4.3.1 Effet du palladium sur la sensibilité

Nous constatons que le palladium ne contribue pas de manière positive à la détection du NO_2 à 100°C, mais a un impact majeur sur les performances du capteur à basse température (50°C). En effet, à 100°C, le capteur avec palladium (0,3 nm) est aussi sensible que le capteur sans, alors que le capteur avec palladium (0,5 nm) a une sensibilité bien inférieure à celle du capteur sans. On note ainsi que le palladium ne contribue pas positivement à la détection du NO_2 à 100°C.

Toutefois, à 50°C, le palladium intervient de manière très importante dans la détection du NO_2 : les capteurs avec Pd présentent des sensibilités élevées, stables, réversibles et reproductibles, contrairement au capteur sans Pd dont les performances sont largement moins bonnes.

Cette faible température de fonctionnement est le reflet de la réussite de notre travail car elle est notamment basse par rapport aux températures de fonctionnement des capteurs à oxyde métallique que l'on trouve dans la littérature, dont certaines sont listées dans le tableau 1.1 du chapitre 1. Sans oublier de préciser que les films sensibles ont été réalisés par un procédé conventionnel, avec une vitesse de production rapide.

On peut donc souligner que le palladium ne favorise le phénomène de chimisorption du NO_2 que pour une basse température (50°C dans le cas présent). Cependant, il faut signaler que les résistances des capteurs avec Pd sous air sont beaucoup plus élevées que celles des capteurs sans Pd. Si l'on prend l'exemple des résistances sous air à 100°C des capteurs sans et avec palladium d'épaisseur 0,3 nm et 0,5 nm (tableau 4.2), leurs résistances valent respectivement 3,5 kΩ, 18 kΩ et 22 kΩ. Cette hausse de la résistance peut être expliquée de la manière suivante: le palladium ne favorise pas seulement l'adsorption des molécules de NO_2 mais aussi l'adsorption d'autres molécules environnantes telles que les molécules d'oxygène. Ces dernières peuvent également modifier la résistance par piégeage d'électrons du SnO_2, conduisant à une augmentation de la résistance de référence du capteur.

4.3 Conclusion

Après avoir étudié le comportement électrique des capteurs en présence de NO_2, nous avons répondu à l'objectif de cette thèse. En effet, nous avons réussi à abaisser la température de fonctionnement des capteurs MOX qui se situe entre 100 et 500°C (voir le tableau 1.1) pour atteindre 50°C. Toutefois, le succès de ce travail est dû à plusieurs facteurs : les caractéristiques morphologiques, électriques et stœchiométriques des films de SnO_2, les ajouts des catalyseurs de Pd qui interviennent de manière directe dans la baisse de température, ainsi que l'architecture et du capteur qui joue également un rôle important dans la détection.

Les principaux résultats de ce chapitre sont :

- La simulation des capteurs nous a permis de déterminer les épaisseurs optimales des films de SnO_2 pour la détection de gaz : cette épaisseur doit être notamment inférieure ou égale à l'épaisseur des électrodes. D'autre part, la simulation nous a permis de confirmer que les distances inter-électrodes choisies étaient réalistes, mais que la variation de cette distance était sans effet sur la réponse du capteur.
- Les capteurs à base de SnO_2 sans palladium ont répondu au NO_2. Leur température optimale de fonctionnement est de 100°C, avec une limite de détection à 0,25 ppm. Dans sa version sans palladium, le capteur optimal est celui qui dispose d'un film de SnO_2 de 45 nm d'épaisseur, épaisseur égale à celle des électrodes.
- Les capteurs à base de SnO_2 avec palladium ont quant à eux montré une bonne sensibilité au NO_2 dès 50°C. En effet, si les grains de palladium ont un impact important sur les performances du capteur à 50°C, ils n'améliorent pas spécialement la détection du NO_2 à 100°C. Dans sa version avec palladium, le capteur optimal est celui qui possède une couche de palladium d'épaisseur 0,3 nm.

Conclusion générale et perpectives

L'objectif de cette thèse aura consisté à réduire la température de fonctionnement des capteurs à base de dioxyde d'étain destinés à la détection du dioxyde d'azote, et cet objectif a bien été atteint. Nous sommes en effet parvenus à fabriquer un capteur de NO_2 à base de SnO_2 dopé au palladium, fonctionnant à basse température (50 °C), et ayant une limite de détection de concentration égale à 250 ppb (partie par milliard).

Pour réaliser cet objectif, nous avons tout d'abord optimisé la synthèse des films de SnO_2 élaborés par pulvérisation réactive à radio fréquence (PVD RF), de manière à obtenir les caractéristiques morphologiques, stœchiométriques et électriques les plus adaptées à la détection de gaz. Des films de SnO_2 polycristallins ont ainsi été obtenus après un traitement thermique effectué à 450 °C sous N_2 durant 10 min. Des analyses de diffraction des rayons X ont permis de valider la cristallisation du SnO_2 à 450 °C. Des analyses de spectroscopie de photoélectron ont confirmé la teneur en oxygène des films SnO_2 avec un rapport O/Sn égal à 1,8. Cette teneur est adéquate pour des applications de détection de gaz. Des images de microscopie par force atomique ont également été réalisées pour analyser la morphologie de surface des films, permettant d'observer l'évolution de la taille des grains de SnO_2 ainsi que la rugosité de surface des échantillons en fonction de l'épaisseur des films déposés. Les mesures électriques ont notamment confirmé l'obtention de films semi-conducteurs de type n. Ensuite, l'élaboration des couches de palladium servant de catalyseurs a été étudiée. Celles-ci étaient déposées à la surface des films de SnO_2 (non recuits) par évaporation. Par la suite, ces films de SnO_2 dopés au palladium ont été recuits à 450°C pendant 10 min sous N_2. Des images de microscopie électronique à balayage ont permis de visualiser l'évolution de la taille et de la densité des grains de palladium en fonction des épaisseurs des films de palladium déposés. Les valeurs de ces derniers sont respectivement : 0,3, 0,5 et 1 nm.

Après avoir optimisé le matériau sensible, nous avons simulé l'architecture du capteur (électrodes interdigitées + film sensible) via le logiciel SILVACO Victory. Cette simulation nous a permis d'une part d'optimiser la géométrie des électrodes, et d'autre part d'anticiper l'impact de l'épaisseur des films sensibles sur la réponse du capteur.

Des capteurs à base de SnO_2 sans catalyseur ont ensuite été conçus avec des épaisseurs de film de SnO_2 de 25, 45 et 100 nm, dans le but d'optimiser la géométrie du dispositif. Le capteur le plus sensible au NO_2 et qui fonctionne à la température la plus basse, soit 100 °C ici, est celui

qui possède une épaisseur de film de SnO_2 de 45 nm, soit la même épaisseur que celle des électrodes, avec une limite de détection de 250 ppb (partie par milliard).

Le fruit de notre travail a été la conception de capteurs à base de SnO_2 dopé au palladium. Ces capteurs ont montré une bonne sensibilité au NO_2 à 50°C. La présence de grains de palladium a montré un intérêt significatif sur la réduction de la température de fonctionnement du capteur tout en conservant une réponse réversible et reproductible lors de l'exposition au NO_2. Parmi les capteurs dopés au palladium, le capteur le plus adapté est celui dont la couche de palladium possède une épaisseur de 0,3 nm. Ces résultats ont validé le développement d'un capteur à base de SnO_2 ayant une faible consommation d'énergie.

Au-delà de ce travail, la perspective ouverte par cette thèse sera de tester le capteur en présence d'humidité, afin de voir si la présence d'eau dans le milieu ambiant interfère et affecte la réponse du capteur dans sa détection des molécules de NO_2. De plus, tester le capteur en présence d'autres gaz environnementaux, tels CO et CO_x, permettra d'étudier la sélectivité du capteur.

Pour aller plus loin, la combinaison du film sensible optimisé ici avec des transistors UTBB FDSOI ouvre la perspective de réaliser un capteur ultra-haute sensibilité. Ces transistors fournissent une amplification intrinsèque pour les applications de détection permettant d'atteindre une très haute sensibilité. En effet, cette amplification de la sensibilité est obtenue grâce au fort couplage électrostatique entre les deux grilles du dispositif[118] . Le schéma du capteur de gaz à base FDSOI ainsi que celui du circuit équivalent sont illustrés sur la figure I. Or, le film de SnO_2 sensible étant un semi-conducteur de type N, il est nécessaire de déposer une fine couche d'oxyde de SiO_2 ou d'Al_2O_3 en amont du dépôt de SnO_2, comme le montre la figure I, pour pouvoir séparer la couche de SnO_2 de la grille métallique afin d'obtenir une capacité C_{SG}. Le couplage électrostatique entre la grille avant (CG + SG) et la grille arrière (BG) n'a d'impact que dans les transistors FDSOI où le canal est ultra-fin [119][120]. Ainsi, une variation de la tension de la grille avant entraîne un décalage amplifié de la tension de seuil au niveau de la grille arrière, en raison du fort couplage électrostatique entre les deux grilles [119]. Le facteur de couplage (γ) est donné par relation (I) ci-dessous pour les dispositifs n-MOS UTBB FDSOI.

$$\gamma = -\frac{\Delta V_S}{\Delta V_g} = \frac{C_{OX}}{C_{BOX}} \qquad (I)$$

Avec

ΔV_S : variation de la tension de seuil à la grille arrière.

ΔV_g : variation de la tension appliquée à la grille avant.

C_{OX} : capacité de l'oxyde de grille.

C_{BOX} : capacité de l'oxyde enterré.

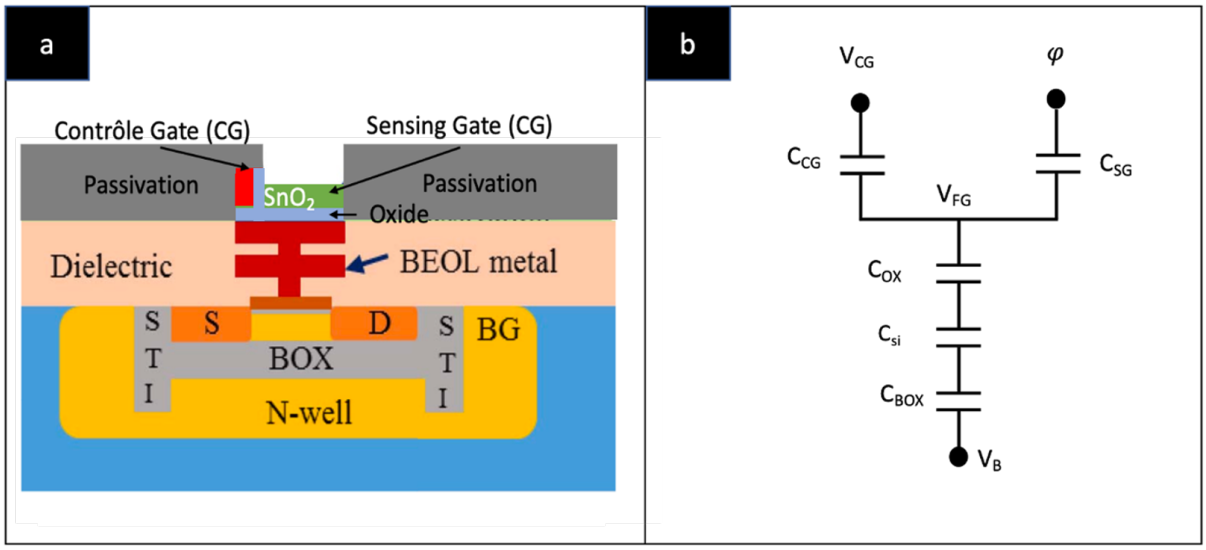

Figure I : a) schéma du capteur de gaz à base FDSOI ; b) circuit électrique équivalent.

Par conséquent, pour les Gaz-FET à base de FDSOI, toute variation du potentiel de surface à la grille avant, est détectée à la grille arrière amplifiée par le facteur de couplage (γ), ce qui donne lieu à un capteur chimique ultra-sensible. Mathématiquement, il est exprimé par l'équation (II) ci-dessous :

$$\Delta V_S = -\frac{C_{OX}}{C_{BOX}} \Delta\varphi \qquad (II)$$

où φ est la variation du potentiel de surface au niveau de la grille avant.

En considérant maintenant seulement la grille avant : le circuit diviseur capacitif. Nous appliquons une polarisation à la grille de commande tout en soumettant la couche sensible au gaz. Le schéma d'un tel circuit diviseur capacitif ainsi que le circuit équivalent sont présentés sur la figure II.

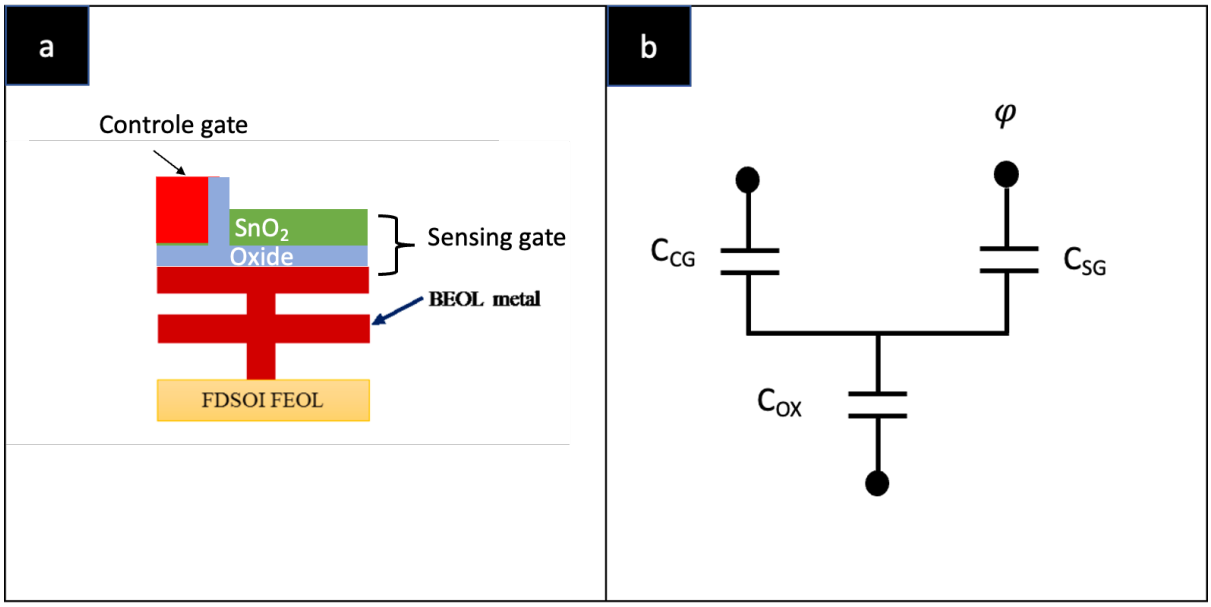

Figure II : a) schéma du circuit diviseur capacitif ; b) circuit électrique équivalent.

En effet, le potentiel qui peut être enregistré sur la grille arrière après amplification par couplage électrostatique, dans les dispositifs FDSOI UTBB, est équivalent à la tension qui apparaît sur le métal flottant BEOL (V_{FG}) [121]. Cette tension est à son tour une somme pondérée de la tension de la grille sensible et de la tension de la grille de commande qui est mathématiquement donnée par l'équation (III) ci-dessous :

$$V_{FG} = \frac{C_{CG}}{C_T} V_{CG} + \frac{C_{CG}}{C_T} \varphi \qquad \text{(III)}$$

Où V_{FG} est la tension au niveau du métal flottant BEOL ; C_T la somme de la capacité de l'oxyde de grille (C_{OX}), de la capacité de la grille de commande (C_{CG}) et de la capacité de la grille de détection (C_{SG}).

Le rapport entre V_{FG} et φ se situe entre 0 et 1, ceci signifie que le circuit diviseur capacitif introduit un facteur d'atténuation élevé si les capacités de la grille de commande (C_{CG}) et la capacité de la grille sensible (C_{SG}) sont mal conçues. Par conséquent, la capacité de la couche d'oxyde déposée en amont du film d'SnO_2 doit être désignée d'une manière à être beaucoup plus élevée que la capacité de la porte de commande et de la capacité de l'oxyde afin d'éviter l'atténuation du signal (figure I).

Un tel capteur compatible avec la technologie CMOS sera alors adapté aux applications ultra-sensibles à faible puissance pour le marché de l'IoT.

Bibliographie

[1] “changeforblue.com,” *totalenergies*, Oct. 12, 2021. https://changeforblue.com/be/actualite-be/emissions-de-mon-vehicule-nox-co2-de-quoi-sagit-il/. (accessed Dec. 21, 2022).

[2] “www.irceline.be,” *Cellule Interrégionale de l’Environnement*. https://www.irceline.be/fr/documentation/faq/quels-sont-les-risques-du-no2-comment-peut-on-tomber-malade (accessed Nov. 21, 2022).

[3] “Index of Chemical Names. 1988 OSHA PEL Project Documentation” , Cincinnati, OH, USA, , 1988, https://www.cdc.gov/niosh/pel88/10102-44.html (accessed dec,21,2022).

[4] K. Arshak, E. Moore, G. M. Lyons, J. Harris, and S. Clifford, “A review of gas sensors employed in electronic nose applications,” *Sens. Rev.*, vol. 24, no. 2, pp. 181–198, Jan. 2004, doi: 10.1108/02602280410525977.

[5] I. Simon, N. Bârsan, M. Bauer, and U. Weimar, “Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 73, no. 1, pp. 1–26, Feb. 2001, doi: 10.1016/S0925-4005(00)00639-0.

[6] H. Hayat *et al.*, “The State-of-the-Art of Sensors and Environmental Monitoring Technologies in Buildings,” *Sensors*, vol. 19, no. 17, 2019, doi: 10.3390/s19173648.

[7] S. Dhall, B. R. Mehta, A. K. Tyagi, and K. Sood, “A review on environmental gas sensors: Materials and technologies,” *Sens. Int.*, vol. 2, p. 100116, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.sintl.2021.100116.

[8] N. Jaffrezic, E. Souteyrand, C. Martelet, S. Cosnier, P. Labbe, and C. Pijolat, “Les capteurs chimiques,” *Ed. Spéc. Club CMC2*, 1996.

[9] M. J. Vellekoop, “Acoustic wave sensors and their technology,” *Ultrason. Int. 1997*, vol. 36, no. 1, pp. 7–14, Feb. 1998, doi: 10.1016/S0041-624X(97)00146-7.

[10]D. E. Williams, “Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 57, no. 1, pp. 1–16, Sep. 1999, doi: 10.1016/S0925-4005(99)00133-1.

[11]N. Barsan, D. Koziej, and U. Weimar, “Metal oxide-based gas sensor research: How to?,” *Spec. Issue 25th Anniv. Sens. Actuators B Chem.*, vol. 121, no. 1, pp. 18–35, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.snb.2006.09.047.

[12]T. Siyama and A. Kato, “A new detector for gaseous components using semiconductor thin film,” *Anal Chem*, vol. 34, no. 11, pp. 1502–1503, 1962.

[13]Naoyoshi Taguchi, “Gas-detecting device,” US3631436A

[14]A. Gurlo, N. Bârsan, and U. Weimar, “Gas sensors based on semiconducting metal oxides,” in *Metal Oxides*, CRC press, 2005, pp. 705–760.

[15]G. Neri, “First Fifty Years of Chemoresistive Gas Sensors,” *Chemosensors*, vol. 3, no. 1, pp. 1–20, 2015, doi: 10.3390/chemosensors3010001.

[16]J. A. Marley and R. C. Dockerty, “Electrical Properties of Stannic Oxide Single Crystals,” *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 1A, pp. A304–A310, Oct. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A304.

[17]M. Batzill, “Surface science studies of gas sensing materials: SnO2,” *sensors*, vol. 6, no. 10, pp. 1345–1366, 2006, doi: https://doi.org/10.3390/s6101345.

[18]T. Capehart and S. Chang, “The interaction of tin oxide films with O2, H2, NO, and H2S,” *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 18, no. 2, pp. 393–397, 1981, doi: https://doi.org/10.1116/1.570794.

[19]N. Barsan and M. Schweizer-Berberich, “Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO2 gas sensors: a status report,” *Fresenius J. Anal. Chem.*, vol. 365, no. 4, pp. 287–304, 1999, doi: https://doi.org/10.1007/s002160051490.

[20] K. Ihokura and J. Watson, *The stannic oxide gas sensor: principles and applications*. CRC press, 2017.

[21]R. I. Masel, *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, vol. 3. John Wiley & Sons, 1996.

[22]N. Barsan and U. Weimar, “Conduction model of metal oxide gas sensors,” *J. Electroceramics*, vol. 7, no. 3, pp. 143–167, 2001.

[23]N. Yamazoe, “New approaches for improving semiconductor gas sensors,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 5, no. 1, pp. 7–19, Aug. 1991, doi: 10.1016/0925-4005(91)80213-4.

[24]N. Yamazoe and N. Miura, “Some basic aspects of semiconductor gas sensors,” *Chem. Sens. Technol.*, vol. 4, pp. 19–42, 1992.

[25]L. Chambon, J. Germain, A. Pauly, V. Demarne, and A. Grisel, “A metallic oxide gas sensor array for a selective detection of the CO and NH3 gases,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 60, no. 2–3, pp. 138–147, 1999, doi: https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00259-2.

[26]S. Matsushima, Y. Teraoka, N. Miura, and N. Yamazoe, “Electronic interaction between metal additives and tin dioxide in tin dioxide-based gas sensors,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. 10R, p. 1798, 1988, doi: DOI 10.1143/JJAP.27.1798.

[27]W. Göpel and K. D. Schierbaum, “SnO2 sensors: current status and future prospects,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 26, no. 1–3, pp. 1–12, 1995, doi: https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)01546-T.

[28]M. Toohey, “Electrodes for nanodot-based gas sensors,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 105, no. 2, pp. 232–250, 2005, doi: https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.06.006.

[29] S. P. Lee, “Electrodes for semiconductor gas sensors,” *Sensors*, vol. 17, no. 4, p. 683, 2017, doi: https://doi.org/10.3390/s17040683.

[30] U. Jain, A. Harker, A. Stoneham, and D. Williams, “Effect of electrode geometry on sensor response,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 2, no. 2, pp. 111–114, 1990, doi: https://doi.org/10.1016/0925-4005(90)80019-V.

[31] F. Keith, “Theory of self-diagnostic sensor array devices using gas-sensitive resistors,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 91, no. 13, pp. 1961–1966, 1995, doi: 10.1039/FT9959101961.

[32] N. M. Shaalan, T. Yamazaki, and T. Kikuta, “Influence of morphology and structure geometry on NO2 gas-sensing characteristics of SnO2 nanostructures synthesized via a thermal evaporation method,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 153, no. 1, pp. 11–16, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.snb.2010.09.070.

[33] J. Kaur, R. Kumar, and M. C. Bhatnagar, “Effect of indium-doped SnO2 nanoparticles on NO2 gas sensing properties,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 126, no. 2, pp. 478–484, Oct. 2007, doi: 10.1016/j.snb.2007.03.033.

[34] A. Umar *et al.*, “Star-Fruit-Shaped CuO Structures for High Performance Ethanol Gas Sensor Device,” *Sci. Adv. Mater.*, vol. 13, no. 4, pp. 724–733, 2021, doi: https://doi.org/10.1166/sam.2021.3968.

[35] S. Kabcum *et al.*, “Highly sensitive and selective NO2 sensor based on Au-impregnated WO3 nanorods,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 252, pp. 523–536, 2017, doi: https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.011.

[36] N. G. Cho, D. J. Yang, M.-J. Jin, H.-G. Kim, H. L. Tuller, and I.-D. Kim, “Highly sensitive SnO2 hollow nanofiber-based NO2 gas sensors,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 160, no. 1, pp. 1468–1472, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.snb.2011.07.035.

[37] T. Sahm, L. Mädler, A. Gurlo, N. Barsan, S. E. Pratsinis, and U. Weimar, “Flame spray synthesis of tin dioxide nanoparticles for gas sensing,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 98, no. 2, pp. 148–153, Mar. 2004, doi: 10.1016/j.snb.2003.10.003.

[38] N. S. Ramgir, I. S. Mulla, and K. P. Vijayamohanan, “A room temperature nitric oxide sensor actualized from Ru-doped SnO2 nanowires,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 107, no. 2, pp. 708–715, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.snb.2004.12.073.

[39] E. Zampiceni, E. Bontempi, G. Sberveglieri, and L. E. Depero, “Mo influence on SnO2 thin films properties,” *Proc. Int. Sch. Gas Sens. Conjunction 3rd Eur. Sch. NOSE Netw.*, vol. 418, no. 1, pp. 16–20, Oct. 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(02)00580-1.

[40] J. Wöllenstein, H. Böttner, M. Jaegle, W. J. Becker, and E. Wagner, “Material properties and the influence of metallic catalysts at the surface of highly dense SnO2 films,” *Spec. Issue Mem. Profr. Wolfgang Gopel*, vol. 70, no. 1, pp. 196–202, Nov. 2000, doi: 10.1016/S0925-4005(00)00569-4.

[41] M. Sik Choi *et al.*, “Selective, sensitive, and stable NO2 gas sensor based on porous ZnO nanosheets,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 568, p. 150910, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150910.

[42] A. Kabure, B. S. Shirke, S. R. Mane, and K. M. Garadkar, “Microwave-assisted sol-gel synthesis of CeO2–NiO nanocomposite based NO2 gas sensor for selective detection at lower operating temperature,” *J. Indian Chem. Soc.*, vol. 99, no. 3, p. 100369, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.jics.2022.100369.

[43] P. Dinesh, A. Sukhananazerin, and P. Biji, “An emphatic study on role of spill-over sensitization and surface defects on NO2 gas sensor properties of ultralong ZnO@Au heterojunction NRs,” *J. Alloys Compd.*, vol. 712, pp. 811–821, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.04.123.

[44]C.-J. Chang, C.-Y. Lin, J.-K. Chen, and M.-H. Hsu, “Ce-doped ZnO nanorods based low operation temperature NO2 gas sensors,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 7, Part B, pp. 10867–10875, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.03.080.

[45]S. S. Shendage *et al.*, “Sensitive and selective NO2 gas sensor based on WO3 nanoplates,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 240, pp. 426–433, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.08.177.

[46]M. S. Choi *et al.*, “Promotional effects of ZnO-branching and Au-functionalization on the surface of SnO2 nanowires for NO2 sensing,” *J. Alloys Compd.*, vol. 786, pp. 27–39, May 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.01.311.

[47] A. A. Mane, M. P. Suryawanshi, J. H. Kim, and A. V. Moholkar, “Highly selective and sensitive response of 30.5 % of sprayed molybdenum trioxide (MoO3) nanobelts for nitrogen dioxide (NO2) gas detection,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 483, pp. 220–231, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2016.08.031.

[48] X. Chen *et al.*, “In-situ growth of ZnO nanowire arrays on the sensing electrode via a facile hydrothermal route for high-performance NO2 sensor,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 435, pp. 1096–1104, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.11.222.

[49] S. An, S. Park, H. Ko, C. Jin, W. I. Lee, and C. Lee, “Enhanced ethanol sensing properties of multiple networked Au-doped In2O3 nanotube sensors,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 74, no. 7, pp. 979–984, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.jpcs.2013.02.016.

[50] P. Leangtanom *et al.*, “Enhanced NO2-Sensing Properties of Cu-Loaded SnO2 Nanoparticles Synthesized via Precipitation and Impregnation Methods,” *Phys. Status Solidi A*, p. 2100797, 2022, doi: https://doi.org/10.1002/pssa.202100797.

[51] I. Lundström, S. Shivaraman, C. Svensson, and L. Lundkvist, “A hydrogen− sensitive MOS field− effect transistor,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 26, no. 2, pp. 55–57, 1975, doi: https://doi.org/10.1063/1.88053.

[52] I. Lundström, “Hydrogen sensitive MOS-structures: part 1: principles and applications,” *Sens. Actuators*, vol. 1, pp. 403–426, 1981.

[53] I. Lundström, M. S. Shivaraman, and C. Svensson, “Chemical reactions on palladium surfaces studied with Pd-MOS structures,” *Surf. Sci.*, vol. 64, no. 2, pp. 497–519, May 1977, doi: 10.1016/0039-6028(77)90059-0.

[54] I. Lundström, M. Armgarth, and L.-G. Petersson, “Physics with catalytic metal gate chemical sensors,” *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 15, no. 3, pp. 201–278, 1989, doi: https://doi.org/10.1080/10408438908243446.

[55] I. Lundström, H. Sundgren, F. Winquist, M. Eriksson, C. Krantz-Rülcker, and A. Lloyd-Spetz, “Twenty-five years of field effect gas sensor research in Linköping,” *Spec. Issue 25th Anniv. Sens. Actuators B Chem.*, vol. 121, no. 1, pp. 247–262, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.snb.2006.09.046.

[56] J. Karlsson, M. Armgarth, S. Oedman, and I. Lundstroem, “Palladium gate metal-oxide-semiconductor oxygen sensors,” *Anal. Chem.*, vol. 62, no. 5, pp. 542–544, 1990.

[57] U. Ackelid, M. Armgarth, A. Spetz, and I. Lundstrom, “Ethanol sensitivity of palladium-gate metal-oxide-semiconductor structures,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 7, no. 6, pp. 353–355, 1986, doi: 10.1109/EDL.1986.26398.

[58] T. Seiyama and ed Tetsuro, *Chemical Sensor Technology:volume 2*, vol. 2. Elsevier, 2013.

[59] I. Lundström, A. Spetz, F. Winquist, U. Ackelid, and H. Sundgren, “Catalytic metals and field-effect devices—a useful combination,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 1, no. 1, pp. 15–20, Jan. 1990, doi: 10.1016/0925-4005(90)80164-U.

[60] A. Spetz, M. Armgarth, and I. Lundström, “Optimization of ammonia-sensitive metal-oxide-semiconductor structures with platinum gates,” *Sens. Actuators*, vol. 11, no. 4, pp. 349–365, May 1987, doi: 10.1016/0250-6874(87)80075-6.

[61] R. Hughes, W. Schubert, T. Zipperian, J. Rodriguez, and T. Plut, “Thin-film palladium and silver alloys and layers for metal-insulator-semiconductor sensors,” *J. Appl. Phys.*, vol. 62, no. 3, pp. 1074–1083, 1987, doi: https://doi.org/10.1063/1.339738.

[62] A. Spetz, U. Helmersson, F. Enquist, M. Armgarth, and I. Lundström, “Structure and ammonia sensitivity of thin platinum or iridium gates in metal-oxide-silicon capacitors,” *Thin Solid Films*, vol. 177, no. 1, pp. 77–93, Oct. 1989, doi: 10.1016/0040-6090(89)90558-0.

[63] K. Dobos and G. Zimmer, “Performance of carbon monoxide-sensitive MOSFET’s with metal-oxide semiconductor gates,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 32, no. 7, pp. 1165–1169, 1985, doi: 10.1109/T-ED.1985.22094.

[64] I. Lundström, M. Armgarth, A. Spetz, and F. Winquist, “Gas sensors based on catalytic metal-gate field-effect devices,” *Sens. Actuators*, vol. 10, no. 3, pp. 399–421, Nov. 1986, doi: 10.1016/0250-6874(86)80056-7.

[65] Z. Zhao, M. Knight, S. Kumar, E. T. Eisenbraun, and M. A. Carpenter, “Humidity effects on Pd/Au-based all-optical hydrogen sensors,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 129, no. 2, pp. 726–733, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.snb.2007.09.032.

[66] M. Josowicz and J. Janata, “Suspended gate field effect transistors modified with polypyrrole as alcohol sensor,” *Anal. Chem.*, vol. 58, no. 3, pp. 514–517, 1986.

[67] G. F. Blackburn, M. Levy, and J. Janata, “Field-effect transistor sensitive to dipolar molecules,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 43, no. 7, pp. 700–701, 1983, doi: https://doi.org/10.1063/1.94536.

[68] A. Oprea *et al.*, “Flip-chip suspended gate field effect transistors for ammonia detection,” *Eurosensors XVIII 2004*, vol. 111–112, pp. 582–586, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.snb.2005.05.005.

[69] K. Scharnagl, M. Bögner, A. Fuchs, R. Winter, T. Doll, and I. Eisele, “Enhanced room temperature gas sensing with metal oxides by means of the electroadsorptive effect in hybrid suspended gate FET,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 57, no. 1, pp. 35–38, Sep. 1999, doi: 10.1016/S0925-4005(99)00059-3.

[70] M. Fleischer *et al.*, “Low-power gas sensors based on work-function measurement in low-cost hybrid flip–chip technology,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 80, no. 3, pp. 169–173, Dec. 2001, doi: 10.1016/S0924-4247(01)00674-4.

[71] Z. Gergintschew, P. Kornetzky, and D. Schipanski, “The capacitively controlled field effect transistor (CCFET) as a new low power gas sensor,” *Proc. Sixth Int. Meet. Chem. Sens.*, vol. 36, no. 1, pp. 285–289, Oct. 1996, doi: 10.1016/S0925-4005(97)80083-4.

[72] C.-H. Kim, I.-T. Cho, J.-M. Shin, K.-B. Choi, J.-K. Lee, and J.-H. Lee, “A new gas sensor based on MOSFET having a horizontal floating-gate,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 35, no. 2, pp. 265–267, 2013, doi: 10.1109/LED.2013.2294722.

[73] M. Josowicz and J. Janata, “Suspended gate field effect transistors modified with polypyrrole as alcohol sensor,” *Anal. Chem.*, vol. 58, no. 3, pp. 514–517, 1986.

[74] H. Lorenz, M. Peschke, H. Riess, J. Janata, and I. Eisele, “New suspended gate FET technology for physical deposition of chemically sensitive layers,” *Proc. 5th Int. Conf. Solid-State Sens. Actuators Eurosensors III*, vol. 23, no. 1, pp. 1023–1026, Apr. 1990, doi: 10.1016/0924-4247(90)87082-T.

[75] J. Janata, *Solid state chemical sensors*. Academic Press, 2012.

[76] I. Eisele, T. Doll, and M. Burgmair, “Low power gas detection with FET sensors,” *Sel. Pap. Eurosensors XIV*, vol. 78, no. 1, pp. 19–25, Aug. 2001, doi: 10.1016/S0925-4005(01)00786-9.

[77] Y. Taur and H. N. Tak, *Fundamentals of modern VLSI devices*. Cambridge university press, 2021.

[78] B. Flietner, T. Doll, J. Lechner, M. Leu, and I. Eisele, “Reliable hybrid GasFETs for work-function measurements with arbitrary materials,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 22, no. 2, pp. 109–113, Nov. 1994, doi: 10.1016/0925-4005(94)87008-X.

[79] Z. Gergintschew, D. Schipanski, P. Kornetzky, I. Eisele, and B. Flietner, “Simulation of the lateral electrical field for the analysis of threshold voltage instabilities of suspended-gate field-effect transistors,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 12, no. 3, pp. 231–235, Apr. 1993, doi: 10.1016/0925-4005(93)80024-6.

[80] M. Burgmair, H.-P. Frerichs, M. Zimmer, M. Lehmann, and I. Eisele, “Field effect transducers for work function gas measurements: device improvements and comparison of performance,” *Sel. Pap. Eurosensors XVI*, vol. 95, no. 1, pp. 183–188, Oct. 2003, doi: 10.1016/S0925-4005(03)00412-X.

[81] A. Oprea, H.-P. Frerichs, C. Wilbertz, M. Lehmann, and U. Weimar, “Hybrid gas sensor platform based on capacitive coupled field effect transistors: Ammonia and nitrogen dioxide detection,” *Spec. Issue Eurosensors XX 20th Eur. Conf. Solid-State Transducers*, vol. 127, no. 1, pp. 161–167, Oct. 2007, doi: 10.1016/j.snb.2007.07.030.

[82] C. -H. Kim, I. -T. Cho, J. -M. Shin, K. -B. Choi, J. -K. Lee, and J. -H. Lee, “A New Gas Sensor Based on MOSFET Having a Horizontal Floating-Gate,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 35, no. 2, pp. 265–267, Feb. 2014, doi: 10.1109/LED.2013.2294722.

[83] Y. Hong *et al.*, “Highly selective ZnO gas sensor based on MOSFET having a horizontal floating-gate,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 232, pp. 653–659, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.snb.2016.04.010.

[84] Har,L, *nanografi.com*, Sep. 07, 2019. https://nanografi.com/blog/sputtering-process-types-and-uses/. (accessed Jan. 12, 2022).

[85] Billard, Alain and Frédéric PerrY, “‘Pulvérisation cathodique magnétron, Techniques de l’ingénieur.’ Matériaux Métalliques,” 2005.

[86] Schelcher Guillaume, “Le transfert de films: vers une intégration hétérogène des micro et nanosystèmes,” Paris 11, 2012.

[87] S. Swann, “Film thickness distribution in magnetron sputtering,” *Vacuum*, vol. 38, no. 8, pp. 791–794, Jan. 1988, doi: 10.1016/0042-207X(88)90465-4.

[88] A. Billard and C. Frantz, “Attempted modelling of thickness and chemical heterogeneity in coatings prepared by d.c. reactive magnetron sputtering,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 59, no. 1, pp. 41–47, Oct. 1993, doi: 10.1016/0257-8972(93)90052-P.

[89] S Swann, “Magnetron sputtering,” *Phys. Technol.*, vol. 19, no. 2, p. 67, Mar. 1988, doi: 10.1088/0305-4624/19/2/304.

[90] S.-U. Park and J.-H. Koh, “Low temperature rf-sputtered In and Al co-doped ZnO thin films deposited on flexible PET substrate,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 7, Part A, pp. 10021–10025, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.02.101.

[91] Klaus Ellmer, “Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 4, p. R17, Feb. 2000, doi: 10.1088/0022-3727/33/4/201.

[92] J. C. Fisher, “Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion,” *J. Appl. Phys.*, vol. 22, no. 1, pp. 74–77, Jan. 1951, doi: 10.1063/1.1699825.

[93] L. G. Harrison, “Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 57, no. 0, pp. 1191–1199, 1961, doi: 10.1039/TF9615701191.

[94] E. O. K. A. D. Smigelskas, “Zinc Diffusion in Alpha Brass.,” *Trans. AIME*, vol. 171, pp. 130–142, 1947.

[95] Y. C. Lee, O. K. Tan, H. Huang, and M. S. Tse, “Deposition and gas sensing properties of tin oxide thin films by inductively coupled plasma chemical vapor deposition,” *J. Electroceramics*, vol. 16, no. 4, pp. 507–509, Jul. 2006, doi: 10.1007/s10832-006-9907-z.

[96] Briggs, D., “Practical surface analysis. Auger and X-Ray Photoelecton Spectroscory,” vol. 1, pp. 151–152, 1990.

[97] M. S. J. F. and Sobol, PE; Bomben, KD, “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy,” *Phys. Electron. Div. Perkin-Elmer Corp. Eden Rairie MN*, 1992.

[98] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, “Atomic Force Microscope,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, Mar. 1986, doi: 10.1103/PhysRevLett.56.930.

[99] S. Burany, “Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C, Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. Michael. Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York; 2003, 688 pages (Hardback, $75.00) ISBN 0-306-47292-9,” *Microsc. Microanal.*, vol. 9, no. 5, pp. 484–484, 2003, doi: 10.1017/S1431927603030617.

[100] J. Atteberry, “How Scanning Electron Miscoscopes Work. How stuff works (http://science.howstuffworks.com/scanning-electron- microscope2.htm).” (http://science.howstuffworks.com/scanning-electron- microscope2.htm) (accessed Nov. 19, 2022).

[101] L. K. J. VANDAMME and G. LEROY, “ANALYTICAL EXPRESSIONS FOR CORRECTION FACTORS FOR NOISE MEASUREMENTS WITH A FOUR-POINT PROBE,” *Fluct. Noise Lett.*, vol. 06, no. 02, pp. L161–L178, Jun. 2006, doi: 10.1142/S0219477506003264.

[102] Liu, Qiang, *Optimization of Epitaxial Ferroelectric Pb (Zr0. 52, Ti0. 48) O3 Thin-Film Capacitor Properties." PhD diss.,*. Ecully, Ecole centrale de Lyon, 2014.

[103] M. Gillet, K. Aguir, M. Bendahan, and P. Mennini, “Grain size effect in sputtered tungsten trioxide thin films on the sensitivity to ozone,” *Thin Solid Films*, vol. 484, no. 1, pp. 358–363, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2005.02.035.

[104] T. Yamazaki *et al.*, “NO2 Gas Sensor Made of Porous MoO3 Sputtered Films,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 1S, p. 792, Jan. 2005, doi: 10.1143/JJAP.44.792.

[105] C. M. Chiu and Y. H. Chang, “The influence of microstructure and deposition methods on CO gas sensing properties of La0.8Sr0.2Co1−xNixO3−δ perovskite films,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 54, no. 3, pp. 236–242, Mar. 1999, doi: 10.1016/S0925-4005(99)00117-3.

[106] P. T. Moseley and B. Tofield, *Solid-state gas sensors*. Bristol/Philadelphia: Hilger., 1987.

[107] K. Nomura, Y. Ujihira, S. S. Sharma, A. Fueda, and T. Murakami, "Gas sensitivity of metal oxide mixed tin oxide films prepared by spray pyrolysis," *J. Mater. Sci.*, vol. 24, no. 3, pp. 937–941, Mar. 1989, doi: 10.1007/BF01148781.

[108] G. J. McCarthy and J. M. Welton, "X-Ray Diffraction Data for SnO2. An Illustration of the New Powder Data Evaluation Methods," *Powder Diffr.*, vol. 4, no. 3, pp. 156–159, 1989, doi: 10.1017/S0885715600016638.

[109] Gautheron, B., "Elaboration de couches minces de SnO2 pures et dopées (Pd, Ni) par pyrolyse d'un aérosol généré par ultrasons. Caractérisations microstructurale et électrique; application à la détection des gaz," Grenoble INPG, 1992.

[110]"Silvaco." https://silvaco.com/tcad/victory-device-3d/ (accessed Oct. 12, 2022).

[111]K. Rajshekar and D. Kannadassan, "A comprehensive density-of-states model for oxide semiconductor thin film transistors," *J. Comput. Electron.*, vol. 20, no. 6, pp. 2331–2341, Dec. 2021, doi: 10.1007/s10825-021-01783-8.

[112] W. Shockley and W. T. Read, "Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons," *Phys. Rev.*, vol. 87, no. 5, pp. 835–842, Sep. 1952, doi: 10.1103/PhysRev.87.835.

[113]I. Sayago *et al.*, "The interaction of different oxidizing agents on doped tin oxide," *Proc. Fifth Int. Meet. Chem. Sens.*, vol. 25, no. 1, pp. 512–515, Apr. 1995, doi: 10.1016/0925-4005(95)85110-0.

[114] B. Ruhland, T. Becker, and G. Müller, "Gas-kinetic interactions of nitrous oxides with SnO2 surfaces," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 50, no. 1, pp. 85–94, Jul. 1998, doi: 10.1016/S0925-4005(98)00160-9.

[115] J. D. Prades, A. Cirera, and J. R. Morante, "First-Principles Study of NOx and SO2 Adsorption onto SnO2 (110)," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 8, p. H675, May 2007, doi: 10.1149/1.2742295.

[116] M. A. Mäki-Jaskari and T. T. Rantala, "Band structure and optical parameters of the ${\mathrm{SnO}}_{2}(110)$ surface," *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 7, p. 075407, Jul. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.64.075407.

[117] S. Tyagi, M. Chaudhary, A. K. Ambedkar, K. Sharma, Y. K. Gautam, and B. P. Singh, "Metal oxide nanomaterial-based sensors for monitoring environmental NO2 and its impact on the plant ecosystem: a review," *Sens. Diagn.*, vol. 1, no. 1, pp. 106–129, 2022, doi: 10.1039/D1SD00034A.

[118]T. Skotnicki and S. Monfray, "UTBB FDSOI: Evolution and opportunities," in *2015 45th European Solid State Device Research Conference (ESSDERC)*, Sep. 2015, pp. 76–79. doi: 10.1109/ESSDERC.2015.7324717.

[119]Hyung-Kyu Lim and J. G. Fossum, “Threshold voltage of thin-film Silicon-on-insulator (SOI) MOSFET’s,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 30, no. 10, pp. 1244–1251, Oct. 1983, doi: 10.1109/T-ED.1983.21282.

[120]D. -I. Moon, J. -W. Han, and M. Meyyappan, “Comparative Study of Field Effect Transistor Based Biosensors,” *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 15, no. 6, pp. 956–961, Nov. 2016, doi: 10.1109/TNANO.2016.2615855.

[121]Ayele, Getenet Tesega, “Developing ultrasensitive and CMOS compatible ISFETs in the BEOL of industrial UTBB FDSOI transistors,” Université de Lyon; Université de Sherbrooke, Québec, Canada, 2019.

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : ASSAF DATE de SOUTENANCE : 17/02/2023
Prénoms : Antonio

TITRE : Étude et optimisation de capteurs d'oxyde d'azote (NO_2) à base de couches sensible sensible de dioxyde d'étain(SnO_2) pour des applications aux mesures de la qualité de l'air.

NATURE : Doctorat Numéro d'ordre : 2023ISAL0010

Ecole doctorale : N° 160 : Electronique, Electrotechnique, Automatique de Lyon
Spécialité : Électronique, micro et nanoélectronique, optique et laser

RÉSUMÉ :
Le besoin en capteurs de gaz évolue avec le développement des applications dans les domaines de l'industrie et de l'automobile. Pour répondre à cette demande, les capteurs à base d'oxyde métallique présentent des avantages uniques comme leur faible coût, une grande sensibilité et une intégration facile dans un système portable miniaturisé. Cependant, ces capteurs souffrent d'un coût énergétique élevé du fait de leurs hautes températures de fonctionnement. Dans ce contexte, l'objectif de ce travailest d'optimiser les capteurs à base de dioxyde d'étain afin d'abaisser leur température de fonctionnement. Le gaz cible dans cette étude est le dioxyde d'azote (NO_2).
D'abord, nous avons optimisé la synthèse des films de SnO_2 élaborés par pulvérisation à radiofréquence de manière à obtenir les caractéristiques morphologiques, stœchiométriques et électriques les plus adaptées à la détection de gaz. Aussi, nous avons également optimisé le dépôt de couches depalladium à la surface des films de SnO_2 par évaporation servant de catalyseurs.
Par la suite, nous avons simulé l'architecture du capteur (électrodes interdigitées + film sensible) à l'aide du logiciel SILVACO TCAD afin d'optimiser la géométrie du capteur. Des capteurs à base de SnO_2 sans catalyseur ont ensuite été développés afin de sélectionner la géométrie optimale pour la détection du NO_2. Le capteur retenu possède une température de fonctionnement optimale de 100°Cpour la détection de NO_2, avec une limite de détection de 250 ppb.
Finalement, des capteurs à base de SnO_2 dopé au palladium ont été conçus. Ces capteurs montrent une bonne sensibilité au NO_2 à très basse température (50°C). Ce résultat est l'aboutissement du projetdont l'objectif à terme vise la réalisation de capteurs de gaz à base oxyde métallique à faible consommation d'énergie.

MOTS-CLÉS : Capteurs de gaz, SnO_2, NO_2

Laboratoire (s) de recherche :
Institut des Nanotechnologies de Lyon - INL – UMR 5270

Directeurs de thèse : Abdelkader SOUIFI, Bertrand VILQUIN

Président de jury : Xx

Composition du jury : Paolo BONDAVALLI, Adnane ABDELGHANI, Sandrine BERNARDINI, Bassem SALEM, Bertrand VILQUIN, Abdelkader SOUIFI