RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
Liberté Égalité Fraternité

Université de Toulouse

Doctorat de l'Université de Toulouse

préparé à l'Université Toulouse III - Paul Sabatier

Étude de films minces de ZnO:Ga déposés par pulvérisation cathodique pour la réalisation de capteurs de gaz résistifs : Influence de la microstructure sur les performances de détection sub-ppm de NO_2.

Thèse présentée et soutenue, le 27 septembre 2024 par

Benjamin PARET

École doctorale
SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse

Spécialité
Sciences et Génie des Matériaux

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

Thèse dirigée par
Lionel PRESMANES et Philippe MENINI

Composition du jury
Mme Carole ROSSI, Présidente, CNRS Occitanie Ouest
M. Jean-Baptiste SANCHEZ, Rapporteur, Université de Franche-Comté
Mme Marie-Paule BESLAND, Rapporteure, CNRS Bretagne et Pays de la Loire
Mme Anne-Claire SALAÜN, Examinatrice, Université de Rennes
Mme Sandrine BERNARDINI, Examinatrice, Aix-Marseille Université
Mme Katia FAJERWERG, Examinatrice, Université Toulouse III - Paul Sabatier
M. Lionel PRESMANES, Directeur de thèse, CNRS Occitanie Ouest
M. Philippe MENINI, Co-directeur de thèse, Université Toulouse III - Paul Sabatier

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein des laboratoires du CIRIMAT de l'université Paul Sabatier Toulouse III et du LAAS-CNRS à Toulouse, dans le cadre du projet ANR SensMOFAir-2020.

Parce qu'il n'y a pas de thèse sans directeurs et que sans eux rien de tout ceci n'aurait été possible, je remercie tout d'abord Lionel PRESMANES et Philippe MENINI. Ils m'ont tous-deux accordé leur confiance et m'ont laissé progresser dans mes travaux en respectant mes choix et mes intuitions, tout en jouant tour à tour le rôle de garde-fou ou de catalyseur. Au cours de nos réunions bien souvent interminables qui souvent ne se finissant qu'après le coucher du soleil (sauf en été), nous avons échangé des quantités d'idées dont seule une fraction a pu être testée, et une partie plus faible encore est présentée dans ce manuscrit. Mais ces soirées sacrifiées ne le furent pas en vain car j'espère que comme moi, vous êtes fier des résultats que nous avons pu obtenir.

Je remercie chaleureusement Marie-Paule BESLAND et Jean-Baptiste Sanchez pour avoir rapporté mon manuscrit. Vos retours positifs et intrigués sur ces travaux sont pour moi la première véritable validation par des pairs de l'intérêt et de la valeur scientifique de ces trois années de travail, et je vous en suis infiniment reconnaissant.

Je tiens également à remercier Carole ROSSI, Anne-Claire SALAÛN, Sandrine BERNARDINI et Katia FAJERWERG pour avoir examiné ma thèse et pour avoir participé à mon jury. Je tiens particulièrement à vous signifier l'intérêt et le plaisir que j'ai eu à échanger avec vous, chacune de vos questions ayant apporté à ces travaux une nouvelle perspective propre à vos domaines d'expertise.

N'étant ni le premier ni le dernier thésard à m'être penché sur ce sujet, j'aimerais remercier celui et celle qui ont avec moi navigué à travers les eaux troubles de l'étude des capteurs de gaz : Vignesh Gunasekaran et Sabah Zahaf. Ensemble nous avons dû faire face à de nombreux problèmes techniques et matériels, et c'est en nous serrant les coudes que nous sommes parvenus à dépasser ces obstacles.

J'aimerais particulièrement remercier deux autres chercheurs : Thierry Camps et Yohann Thimont. Merci pour toute l'énergie et le temps que vous avez investi dans ce projet, ainsi que pour ces cours de rattrapages en microélectronique et en physique quantique que vous m'avez donné, feutre au poing ! J'ai rarement été aussi sonné après une discussion, mais il faut dire qu'il y avait à chaque fois beaucoup d'informations à ingérer d'un coup. Votre énergie et votre disponibilité m'ont maintenu motivé dans les moments difficiles de ma thèse, et les connaissances que vous m'avez transmises y sont pour beaucoup si je suis aujourd'hui fier des résultats que je présente ici, dans ce manuscrit. Encore merci.

Je tiens à remercier Richard MONFLIER, grâce à qui j'ai pu obtenir (à quelques mois de la fin de ma thèse !) la clé pour résoudre le mystère qui m'a le plus résisté durant ces trois années. Sans ces spectres de photoluminescence, je n'aurai pas pu interpréter l'un de mes premiers et plus importants résultats, et ma thèse m'aurait laissé un goût amer. Merci à toi et vive la photoluminescence !

Un grand merci à Claudie JOSSE et Armel DESCAMPS sans qui je n'aurais tout simplement jamais pu savoir à quoi ressemblaient mes échantillons. Il s'avère que des films nanométriques d'oxydes métalliques sont particulièrement difficiles à observer…

Merci à Aimée SAVOUREY qui m'a montré les ficelles de la PVD et pour son franc parler implacable. Nombre d'écueils ont été évités grâce à toi.

J'aimerais remercier tous les membres du projet SensMOFAir, en particulier les chercheurs de l'IEM avec qui j'ai eu le plaisir de travailler. Je remercie également les membres du CMC2 que j'ai pu rencontrer à de multiples occasions lors de conférences et d'autres évènements.

Les lignes me manquent pour remercier à leur juste valeur toutes les personnes qui m'ont aidé au cours de cette thèse, je me contenterait donc de remercier chaleureusement tous les membres du CIRIMAT et du LAAS qui m'ont aidé au cours de ma thèse, que ce soit pour des cafés, un tableau nécessaire à tous mes raisonnements ou même une rallonge pour une inscription en conférence… mais surtout un grand merci pour tout le soutient morale, l'aide technique et les conseils scientifiques dont j'ai pu bénéficier grâce à vous.

Il est temps de remercier celles-et-ceux qui sont les plus susceptibles de lire ces lignes (à défaut de lire mon manuscrit), les personnes qui m'ont permis de tenir dans les moments les plus décourageants tout en étant bien souvent à l'origine de mes souvenirs les plus inoubliables. Vous savez que je préfère vous envoyer des piques que des fleurs, alors profitez-en bien.

Merci à Romain RAISSON d'être ce qui se rapproche le plus d'une « petite amie » sur toute la période de mon doctorat. Nous avons passé plus de temps ensemble qu'avec qui que ce soit d'autre et cela a eu des effets irrémédiables sur nos psychés respectives. Merci à Sarah PRADEILLES, ma première monitrice d'escalade et camarade de souffrance pour la rédaction de ce manuscrit. Reviens sur Toulouse enfin ! C'est moins drôle quand t'es pas là… Merci à Thomas HERRISSON DE BEAUVOIR, ce grand fou passionné de montagne, de canard et de sciences (attention c'est contagieux). Merci à Fabien LANOUE (sans faute) pour toutes nos discussions scientifiques, absurdes, et absurdes et scientifiques. Merci aussi d'avoir su me réconcilier avec les démarches administratives (un miracle). Merci à Adam pour toutes nos discussions café, Mélanie pour sa bonne humeur LÉGENDAIRE et au combien communicative, à Prescillia pour sa préoccupation face à l'avancée de mon manuscrit et de ma soutenance jusqu'à la toute fin, merci à toute l'équipe JDR pour ces aventures, ces innombrables fous rires, ces week-end surfs et autres folies que nous avons partagé et continuerons de partager,

Moruganu, Maarten, Fabien, Damien, Vaïk et Romain. Thanks to Dr. Raul SANCHEZ, a.k.a. the mexican devil and my best friend from LAAS. It's a shame we missed each-other's defenses but I hope I'll make it up to you one day.

Durant ces trois dernières années, j'ai fait bien des rencontres qui m'ont changé et fait grandir, j'ai vécu nombre d'aventures qui m'ont permis de me dépasser et de me découvrir. Tout ceci c'est grâce à vous. Il n'y a pas assez de mots dans ce manuscrit pour vous dire comme je suis heureux de vous avoir, et reconnaissant d'avoir vécu tous ces moments avec vous.

Bien évidemment, merci à mes amis et amies de toujours, et merci à ma famille que j'aime, la plus belle chance de ma vie.

Finalement, merci à toi qui lis ces lignes. Puisse ce manuscrit t'être utile et sa lecture t'intéresser (voire te plaire !). Pour t'en assurer, il te suffit de tourner cette page et de poursuivre ta lecture.

Bonne chance !

Sommaire

Table des matières

I : Sommaire 1

I : Introduction générale 7

I : Chapitre I : Etat de l'art 11

A. Des capteurs pour la qualité de l'air 12

A.I Intérêt économique et application 12

A.II Différents types de microcapteurs 14

B. Capteurs résistifs à base d'oxydes métalliques 17

B.I Conduction dans un semi-conducteur 19

B.II Phénomènes aux interfaces 24

B.III Adsorption et chimisorption 29

B.IV Influence de la taille et de la forme des grains 34

B.V Power Law 39

C. ZnO et son dopage au gallium 41

II : Chapitre II : Techniques expérimentales 55

A. Techniques d'élaboration des couches minces et des dispositifs de test 56

A.I Elaboration des couches sensibles par pulvérisation cathodique 56

A.II Elaboration des véhicules de test et micro-plateformes 61

B. Banc de dilution de gaz 69

B.I Ligne de gaz 69

B.II Mesure électrique sous atmosphère contrôlée 70

C. Techniques de caractérisation du matériau 72

C.I Techniques de caractérisation à l'aide des rayons X 72

C.II Microscopie électronique et autres techniques électroniques 74

C.III Techniques de caractérisation optique 78

C.IV Microscopie à Force Atomique (AFM) 80

III : Chapitre III : Traitement thermique 85

A. Film de 50nm de ZnO dopé au gallium obtenu par PVD : point de départ 86

A.I Films minces déposés par PVD 86

A.II Microstructure 88

A.III Etude cristallographique 90

A.IV Propriétés électriques et sensibilité au NO_2 91

A.V Démarche expérimentale 95

B. Traitement thermique 96

B.I Le recuit 96

B.II Propriétés de détection du NO_2 97

B.III Impact du recuit sur l'état de la matière 102

B.IV Etude spécifique de l'influence du traitement thermique sur les défauts cristallins 119

C. Conclusion 134

IV : Chapitre IV : Influence de la rugosité du substrat et de l'épaisseur du film 147

A. Dépôts sur substrats rugueux 148

A.I Propriétés de détection du NO_2 148

A.II Etude cristallographique 149

A.III Influence sur la microstructure 152

A.IV Conclusion 157

B. Influence de l'épaisseur du film 158

B.I Influence de l'épaisseur sur les propriétés de détection de gaz 158

B.II Influence de l'épaisseur sur la microstructure et l'état cristallin des films 162

B.III Conclusion 168

V : Chapitre V : Intégration des couches sensibles sur microcapteurs 173

A. Propriétés de conduction électrique 174

A.I Impact de la résistance de contact sur la résistance globale mesurée 174

A.II Méthode dite TLM (Transfert Lenght Method) 175

A.III Analyse de la sensibilité de R_{MOx} et de R_C 179

A.IV Etude des non-linéarité de R_C et R_{MOx} 181

A.V Conclusion 184

B. Propriétés capteurs 185

B.I Température de fonctionnement du capteur 185

B.II Influence de l'humidité et LOD 188

B.III Sensibilité à d'autres gaz 190

B.IV Conclusion 191

C. Intégration microcapteurs 193

C.I Les microcapteurs 193

C.II Test sous NO_2 193

C.III Stabilisation en température 196

C.IV Linéarité de la résistance globale 197

C.V Conclusion 199

I : Conclusion générale 203

Introduction générale

Introduction générale

La pollution de l'air et son effet néfaste sur la santé sont aujourd'hui un fait établi. La mauvaise qualité de l'air contribue à plus de sept millions de décès annuels dans le monde d'après l'organisation mondiale de la santé [1], représentant ainsi la deuxième cause de mortalité après le tabagisme dans les pays industrialisés. De plus, 96 % des habitants des grandes agglomérations sont exposés à des niveaux de polluants dépassant les seuils recommandés par l'Organisation Mondiale de la Santé. Les principaux polluants atmosphériques, incluant le dioxyde d'azote, l'ozone, le dioxyde de soufre, l'ammoniac, le monoxyde de carbone, ainsi que divers hydrocarbures et composés organiques volatils (COV), sont bien identifiés et régulés en termes de limites d'exposition à court et à long termes. Ces polluants, d'origine naturelle ou anthropique, sont nocifs pour la santé, même à des concentrations très faibles (inférieures à la partie par million).

Les autorités publiques prennent de plus en plus conscience des coûts sanitaires et des impacts économiques de cette pollution atmosphérique croissante. En réponse, de nombreuses recherches pluridisciplinaires ont été entreprises pour minimiser la production de polluants et améliorer le contrôle de la qualité de l'air à grande échelle. Cette initiative est en partie due à la Directive 2008/50/CE de l'Union Européenne, qui stipule que chaque individu doit être efficacement protégé contre les risques liés à la pollution de l'air. Une des directives de cette législation est de mesurer en temps réel la quantité de polluants dans l'air avec une haute résolution spatiale.

C'est dans ce contexte que les laboratoires CIRIMAT et LAAS collaborent depuis près de 10 ans dans divers projets dans l'optique de développer des solutions de détection de gaz polluants à de très faibles concentrations. Les travaux de thèse de ce manuscrit s'inscrivent dans un de ces projets de collaboration : le projet ANR PRCE SensMOFAir (ANR-20-CE04-0012) qui réunit en plus de ces deux laboratoires l'Institut Européen des Membranes de Montpellier (IEM), l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON) et l'entreprise Ethera, filiale de SEB, en tant que partenaire industriel.

Les avancées technologiques en micro-fabrication ont permis la miniaturisation des composants des capteurs de gaz, la simplification des processus de fabrication, et la réduction des coûts de production. Ces progrès ont conduit au développement de plusieurs familles de capteurs de gaz miniaturisés et économiquement déployables en grand volume sur des grandes superficies. Parmi ces technologies, les capteurs résistifs à base de matériaux sensibles semi-conducteurs sont particulièrement adaptés aux objectifs de production de masse tout en offrant de bonnes performances de détection. Bien qu'une grande variété de matériaux semi-conducteurs ait été explorée pour la détection de nombreux polluants, la recherche et développement sur ces dispositifs est toujours très active à l'échelle mondiale avec plus de 20 000 publications par an.

Les voies usuelles d'amélioration de ces dispositifs sont l'optimisation du design d'une part et des matériaux sensibles d'autre part, mais depuis quelques années, de gros progrès ont été obtenus au niveau du traitement du signal de ces capteurs grâce notamment à l'implémentation de réseau de neurones, et plus généralement sur l'intelligence artificielle associée aux capteurs. Ce domaine d'étude est donc de plus en plus interdisciplinaire, liant science des matériaux, physique des semiconducteurs, électronique et maintenant intelligence artificielle.

Au CIRIMAT, l'équipe "Oxydes à Valence Mixte" (OVM) possède une expertise notable dans l'étude des matériaux déposés par pulvérisation cathodique, une technique compatible avec les procédés de micro fabrication qui assure un contrôle précis du dépôt en termes de dimensions, de morphologie et de stœchiométrie. Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit se concentrent sur l'étude et l'optimisation des propriétés de détection de films minces d'oxyde de zinc dopés au gallium (GZO) pour la détection du NO_2. Cette étude a permis d'établir des liens entre les paramètres microstructuraux des films minces et leurs propriétés de détection.

Cette thèse, codirigée avec l'équipe "Microsystèmes d'Analyse" (MICA) du LAAS-CNRS, a également porté sur l'intégration du GZO sur différents véhicules de test en silicium ainsi que des micro-plateformes capteurs. Ces études nous ont permis d'étudier le comportement électrique atypique de ces films minces et de définir un design et des conditions de fonctionnement optimales pour la détection du NO_2. Ces travaux abordent ainsi divers aspects pluridisciplinaires depuis l'étude des matériaux jusqu'aux dispositifs mesurables en atmosphère contrôlée.

Ce rapport de thèse est structuré en cinq chapitres. Le premier chapitre présente les capteurs de gaz à base de semi-conducteurs ainsi que les mécanismes d'interaction entre semi-conducteurs et gaz ainsi que le matériau de l'étude. Le deuxième chapitre décrit les techniques expérimentales utilisées durant ces travaux. Le troisième chapitre traite de l'amélioration des performances des films sensibles à l'aide d'un traitement thermique qui influe sur la concentration de lacunes d'oxygène dans ledit film. Le quatrième chapitre explore deux solutions d'optimisation : l'intégration d'une rugosité au niveau du substrat pour l'amélioration des cinétiques de réponse des films, et l'amélioration à la fois de la sensibilité et des cinétiques de détection en diminuant l'épaisseur des films. Enfin, le cinquième chapitre se concentre l'étude du comportement électrique des films, l'optimisation du design des capteurs et l'intégration de ces couches sensibles optimisées sur des micro-plateformes capteurs.

Chapitre I : Etat de l'art

A. Des capteurs pour la qualité de l'air

A.I Intérêt économique et application

La pollution de l'air est un sujet d'importance majeure de nos sociétés actuelles. Conséquence de l'activité humaine, elle a un impact sur l'environnement et sur la santé de la population. En effet, L'OMS estime que 7 millions de personnes par an meurent du fait de la pollution de l'air (que ce soit la pollution de l'air extérieur ou celle des espaces confinés), comme l'illustre la Figure I-1.

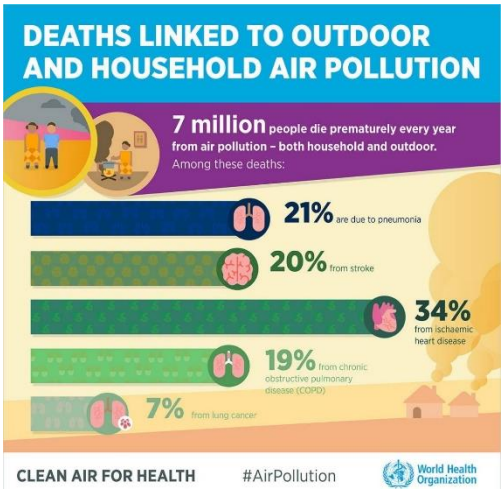


Figure I-1 : Statistiques concernant l'impact de la pollution de l'air sur la santé [1].

Les gouvernements se sont engagés à garantir un air propre et respirable à sa population dès les années 90, comme l'illustre la loi de 1996 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie [2]. Le sujet de la pollution de l'air est encore aujourd'hui un enjeu politique important comme le démontre la proposition de directive du Parlement européen et du Conseil concernant la qualité de l'air ambiant (Evaluation de l'état de l'air ambiant selon une échelle dépendant du taux de concentration des polluants) et un air pur pour l'Europe voté en septembre 2023 [3].

Le code du travail impose un contrôle de l'exposition des travailleurs aux produits chimiques dangereux, notamment certains gaz polluants, et imposent des limites d'expositions à ces produits. L'INRS (Institut national de recherche et de sécurité) fournit des valeurs limites prennent la forme de VLEP (valeurs limites d'exposition professionnelle) indiquant la concentration maximale acceptable pour 8 h d'exposition, et de VLEP CT (courte durée) son équivalent pour une exposition de 15 min. Certaines valeurs d'intérêt sont résumées dans le Tableau 1 :

Tableau 1 : Valeurs de VLEP (valeur limite d'exposition professionnelle) et de VLCT (valeur limite d'exposition sur de courtes durées) en France et aux Etats-Unis en ppm_v pour différentes espèces gazeuses d'intérêt, données de l'INRS (ND : Non Défini) [4]

	France		USA	
Gaz	VLEP	VLCT	VLEP	VLCT
NO	2	ND	25	ND
NO2	0,5	1	0,2	ND
O3	0,1	0,2	ND	ND
NH3	10	20	25	35
Benzène	1	ND	0,5	2,5
Acétone	500	250	1000	500
éthanol	1000	5000	ND	1000
CO2	5000	ND	5000	30000
H2	ND	ND	ND	ND

Aujourd'hui, le réseau de contrôle de la qualité de l'air extérieur des sites urbains et proches des zones d'émission (aéroports, périphériques…) se base sur des stations de mesures fixes. Ces stations utilisent généralement différents types analyseurs (chromatographes phase gazeuse notamment) qui permettent une analyse précise de la composition de l'air et une mesure fiable de la concentration des différents polluants.

Dans le domaine de la détection de gaz, on désigne généralement par analyseur les systèmes qui permettent l'analyse chimique d'échantillons gazeux. On retrouve notamment parmi ces techniques la chromatographie en phase gazeuse couplée à différents détecteurs : FID (*flame ionisation detector*), TCD (*thermal conductivity detector*) ou encore encor un spectromètre de masse. On peut également retrouver des techniques d'analyse infrarouges ou PID (*photon ionisation Detector)*.

Ces techniques d'analyses sont précises mais couteuses, encombrantes, relativement lentes et nécessitent du personnel spécialisé. De fait ces stations sont peu nombreuses : on recense seulement 12 stations dans le centre de Paris [5] et 3 à Toulouse . Ce réseau de contrôle de la qualité d'air pas assez fin ne satisfait pas les besoins des différents gouvernements et autres organisations (ATMO régionaux par exemple) en termes de contrôle de la qualité de l'air.

La sensibilisation du public à la problématique de la pollution de l'air, les lois et les normes établies par les gouvernements en matière de qualité de l'air et le besoin des entreprises de contrôler leurs émissions en rapport avec ces lois, tous ces éléments suscitent un besoin pour des dispositifs permettant le contrôle de la qualité de l'air à faible coût et en temps réel. Pour remplacer les analyseurs précis mais lourds d'utilisation et coûteux, on se tourne vers les capteurs de gaz, miniaturisables et peu chers. On estime aujourd'hui que le marché mondial des capteurs de gaz s'élève à plus d'un milliard de dollars [6].

A.II Différents types de microcapteurs

Les microcapteurs chimiques sont généralement des systèmes simples composés d'un élément sensible, associé à un mécanisme qui transforme une variation d'une propriété physique en une autre, généralement en un signal électrique. On parle de transduction du signal chimique en un signal électrique. La Figure I-2 illustre ce principe de fonctionnement.

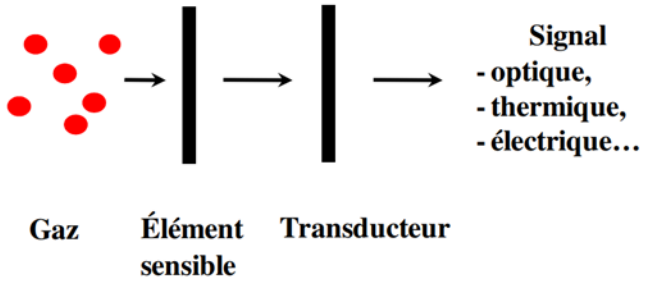


Figure I-2 : Schéma du principe de fonctionnement d'un capteur de gaz

Les avantages majeurs de ces capteurs résident dans leur compacité (souvent micrométrique), leur faible consommation d'énergie et leur coût abordable. Toutes ces caractéristiques les rendent particulièrement adaptés aux mesures en temps réel sur site ou embarquées et au contrôle de processus en temps réel, notamment dans des environnements industriels. Cependant, leur défaut principal est leur faible capacité à identifier les différentes espèces composant un mélange de gaz complexe, c'est pourquoi on parle de capteur et non d'analyseur. On dit que leur manque de sélectivité est leur principal défaut.

Il existe également une grande variété de types de capteurs de gaz se basant sur différents principes physiques de transduction, qui ont chacun leurs avantages et leurs défauts. La littérature montre qu'un grand intérêt est aujourd'hui porté sur ces différents capteurs et sur leur optimisation. Les principaux, c'est-à-dire les plus répandus sur le marché, sont rapidement décrits ci-après.

A.II.1 Le capteur PID (Photo Ionization Detector)

Le capteur a photoionisation est le capteur le plus couramment utilisé dans le domaine de la détection des composés organiques volatils (COV). Le principe de fonctionnement consiste à ioniser le gaz à l'aide d'une source UV. Les molécules de gaz ionisées permettent le passage d'un courant électrique mesurable. La transduction du signal chimique se fait donc à la mesure de la conductivité du gaz ionisé, conductivité qui est proportionnelle à la concentration de gaz ionisé entre les électrodes de mesure[7]. Ces capteurs ont l'avantage d'être très peu dépendants de la température et de l'humidité de l'échantillon gazeux mesuré. Les capteurs sont en général très

sensibles et ont un temps de réponse rapide. Ces capteurs ont cependant tendance à être gourmands en termes de consommation d'énergie et peu sélectifs. Comme mentionné plus haut, ces dispositifs peuvent être utilisés comme détecteur en sortie d'un chromatophraphe en phase gazeuse.

A.II.2 Les capteurs électrochimiques

Il s'agit de la famille de capteurs la plus présente sur le marché des capteurs de gaz. Ces capteurs utilisent des conducteurs ioniques en guise de matériaux sensibles[8]. La transduction du signal chimique en signal électrique se fait à travers une mesure électrique aux bornes de ce conducteur ionique. On distingue 2 types de capteurs électrochimiques : les capteurs ampérométriques et les capteurs potentiométriques, qui mesurent respectivement le courant et la tension au bornes du conducteur ionique. On peut noter que les capteurs ampérométriques fournissent un signal électrique proportionnel à la concentration de l'espèce captée, alors que les capteurs potentiométriques, utilisant la loi de Nernst, fournissent un potentiel électrique proportionnel au logarithme de la concentration de l'espèce mesurée.

Ces capteurs sont en général capables de mesurer des concentrations sur une large gamme, peuvent fonctionner à faible puissance, et sont relativement rapides et sensibles. Ils sont cependant très sensibles aux changements de température et d'humidité, et souffrent d'une durée de vie limitée (3 ans environ).

A.II.3 Les capteurs infrarouges non dispersif (NDIR)

Parmi les capteurs optiques les plus répandus actuellement dans le domaine de la détection de gaz, les capteurs NDIR utilisent des phénomènes optiques pour transcrire le signal. Le plus souvent, ils utilisent la loi de Beer Lambert qui a l'avantage de fournir un signal optique, l'absorption, qui est proportionnelle à la concentration d'une espèce donnée. Le premier capteur de ce type et a été mis au point par Luft en 1943 [9]. Proche des techniques de spectrométrie infrarouge, ces techniques sont en général très efficaces. En effet, on peut utiliser des lasers ayant des longueurs d'onde très spécifiques correspondant aux modes de vibration de certaines liaisons chimiques. Cela en fait des capteurs de choix pour la détection du CO_2, notamment avec des lasers ayant une longueur d'onde de 2349 cm^{-1} qui correspond à la bande de vibration en mode asymétrique de la liaison C-O double [10]. Leur sélectivité est excellente puisque ces capteurs permettent de ne détecter qu'une seule espèce gazeuse à la longueur d'onde visée. Malheureusement, ces capteurs ont un coût de fabrication élevé, une structure complexe et sont

souvent coûteux et relativement gourmands en énergie. Même si leur encombrement a été très réduit ces dernières années, ils montrent malgré tout une certaine limite à la miniaturisation.

A.II.4 Les capteurs mécaniques ou piézoélectriques

Ces capteurs utilisent des phénomènes piézoélectriques pour parvenir à la transduction du signal chimique. Le plus généralement, il s'agit d'une poutre microscopique réalisée dans un matériau piézoélectrique que l'on va venir faire osciller mécaniquement à l'aide d'un signal électrique oscillant. Les dimensions et la nature du matériau de cette poutre vont définir sa fréquence de résonance de vibration. En ajoutant un matériau sensible à la surface de cette poutre microscopique, les espèces gazeuses venant s'adsorber à la surface de la poutre vont venir modifier la masse de la poutre et donc sa fréquence de résonance. La variation de la fréquence de résonnance nous informe donc sur la concentration d'espèces adsorbées à la surface de la couche de matériau sensible [11].

A.II.5 Les capteurs de gaz résistifs

Les capteurs de gaz résistifs sont des capteurs dont le fonctionnement repose sur le phénomène de variation de la résistance électrique d'un matériau sensible induite par la chimisorption d'espèces gazeuses à sa surface de ce matériau semiconducteur. Dans le cas particulier de ces capteurs, la partie du dispositif qui joue le rôle de matériau sensible et de transducteur du signal chimique en signal électrique est la même. Ces capteurs doivent être utilisés à des températures élevées (quelques centaines de degrés, parfois jusqu'à 500 °C), car le phénomène de chimisorption est activé thermiquement.

Ces dispositifs sont en général peu chers mais souffrent d'une faible sélectivité. Leur consommation énergétique peut être élevée du fait de leur fonctionnement en température. Ils ont également tendance à être sensibles à la température et à l'humidité de l'air ambiant.

Malgré leurs faiblesses, ce sont à ce jour parmi les plus répandus sur le marché des microcapteurs de gaz car simples d'utilisation.

B. Capteurs résistifs à base d'oxydes métalliques

Les capteurs de gaz résistif à base d'oxyde métallique s'appuient sur un phénomène physico-chimique observé pour la première fois par Brattain et Bardeen en 1953 [12]. Ils montrent dans cet article que l'adsorption d'un gaz à la surface du germanium entraîne des variations de sa résistance électrique de manière mesurable et réversible. Les premiers capteurs de gaz industriels furent développés à base de ZnO et de SnO_2 par Seiyama en 1962 [13] et breveté puis commercialisé par Taguchi en 1971 [14]. Ce dernier lance la commercialisation des premiers capteurs de gaz résistifs à base d'oxydes métalliques.

Ces capteurs fournissent un signal électrique traduisant un signal chimique. La concentration en espèce gazeuse est traduite en une variation de résistance électrique. On définit certaines grandeurs afin de caractériser cette réponse électrique à une stimulation chimique. On note R_a la résistance de l'oxyde métallique sous air, on l'appelle également ligne de base. C'est la valeur de résistance de référence de l'oxyde métallique. On note R_g sa résistance en présence d'un gaz polluant. On définit la réponse R du matériau sensible à une stimulation chimique donnée comme l'amplitude de la variation de résistance. Dans le cas d'une augmentation de la résistance électrique induite par la présence du gaz cible, on a $R=R_g/R_a$ (dans le cas inverse la réponse est définie par R_a/R_g). On définit également les cinétiques de réponse, le temps de réponse t_{90} et le temps de recouvrement t_{10} comme étant le temps qu'il a fallu pour atteindre respectivement 90% de la valeur de réponse finale et pour revenir à 10% de la valeur de la ligne de base. La Figure I-3 résume et illustre les définitions de ces différentes grandeurs.

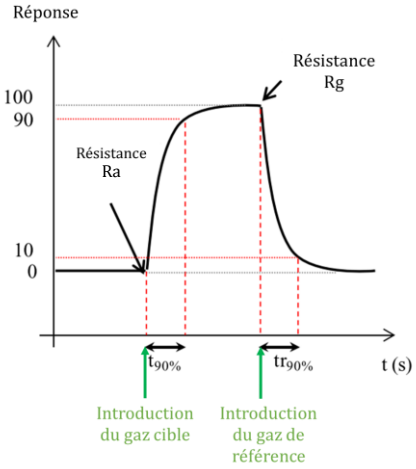


Figure I-3 : Illustration schématique de la réponse, du temps de réponse et du temps de récupération

On définit également les performances basiques d'un capteur, aussi appelées les « 3S » :

- La sensibilité $S = \frac{d(R_{gaz})}{d([gaz])}$ caractéristique la capacité du capteur à détecter une espèce gazeuse en fonction de sa concentration.

- La stabilité, que l'on définit comme la dérive au cours du temps des propriétés de capteurs (ligne de base notamment).

- La sélectivité, la capacité du capteur à détecter un gaz cible parmi d'autres.

Une relation largement rapporté dans la littérature [15] relie la réponse d'un capteur résistif à la pression partiel en gaz cible, c'est la « *Power Law* », ou loi de puissance. Cette relation modifie légèrement la définition de la sensibilité S mentionnée plus tôt.

$$\frac{R_g}{R_a} = sP_g^{\alpha} \qquad (1)$$

Avec s la sensibilité adaptée à la loi de puissance, P_g la pression partielle en gaz cible et α l'indice de puissance.

La *power law* adapte la définition de la sensibilité S mentionnée plus tôt, comme le décrit l'équation (2) :

$$s = \frac{d(^{R_G}/_{R_a})}{d\,P_g^{\alpha}} \qquad (2)$$

La définition de la sensibilité $S = \frac{d(R_{gaz})}{d([gaz])}$ n'est alors valable que lorsque α = 1.

Il a été rapporté [15] que la valeur de α pour un même matériau sensible est dépendante de la nature du gaz. La valeur de α est liée au mode d'interaction entre le gaz et la surface. Le Tableau 2 rapporte quelques exemples connus :

Tableau 2 : Facteur de puissance de capteurs de gaz à base de semiconducteurs de type n pour différents gaz. α désigne l'indice de puissance.

Gaz	Matériau sensible	α	Température (°C)	Références
O_2	SnO_2	½	445	[16]
NO_2	WO_3	1	200	[17]
O_3	WO_3	1	300	[18]
H_2	SnO_2	-½	350	[19]
Co	SnO_2	-½	445	[16]

Tout d'abord observée expérimentalement, la littérature rapporte plusieurs tentatives d'explication à travers des modèles théoriques [20]. Il apparaît que la sensibilité peut être

exprimée en fonction des constantes de réaction de chimisorption, de paramètres de microstructure et/ou de la densité de porteurs de charges suivant les cas. Le détail sera abordé dans la partie B.V.

On peut résumer le fonctionnement d'un capteur résistif de la manière suivante : 1) Les espèces gazeuses réactives présentes dans l'atmosphère vont se chimisorber à la surface de l'oxyde métallique ; 2) La liaison chimique qui s'établit alors entraine un échange d'électrons entre le gaz et l'oxyde métallique, ce qui entraîne le gain ou la perte d'un électron pour le matériau solide ; 3) La variation de porteurs de charge provoquée par la chimisorption du gaz entraine une variation de la résistivité du matériau qui peut être mesurée macroscopiquement.

L'étude de ces capteurs appartient à un domaine interdisciplinaire qui mélange chimie et physique des semiconducteurs. Nous allons rappeler chacun de ces aspects.

B.I Conduction dans un semi-conducteur

B.I.1 Diagrammes de bande et semiconducteur intrinsèque

La physique des matériaux solides introduit le principe de diagramme de bandes pour décrire les propriétés électriques des matériaux. En appliquant les principes de la physique quantique, il apparaît que les états énergétiques disponibles pour les électrons dans un matériau solide se répartissent de part et d'autre d'une zone dite interdite : les électrons ne peuvent pas prendre ces niveaux d'énergie. Les niveaux disponibles se divisent alors en deux bandes : la bande de conduction et la bande de valence. Ces bandes sont considérées comme des domaines continus d'énergie accessibles aux électrons, mais elles résultent de la superposition d'un grand nombre d'états discrets, c'est la résultante de la dégénérescence des orbitales atomiques composant le matériau solide, comme l'illustre la Figure I-4.

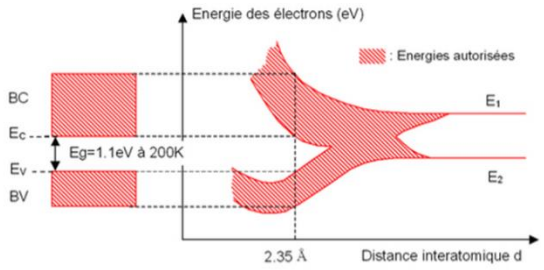


Figure I-4 : Densification des niveaux d'énergie en bandes en fonction de la période du réseau pour les électrons d'atomes de Si arrangés en maille de type diamant, adapté de [21].

Les électrons dans la bande de valence sont des électrons participant aux liaisons interatomiques dans la matière solide (liaisons métalliques dans un métal, ionique dans un oxyde, etc.). Les électrons présents dans la bande de conduction sont ceux qui participent à ces liaisons

interatomiques, ils sont issus par exemple de liaisons interatomiques brisées, et peuvent participer à la conduction dans le matériau, comme le schématise la figure Figure I-5.

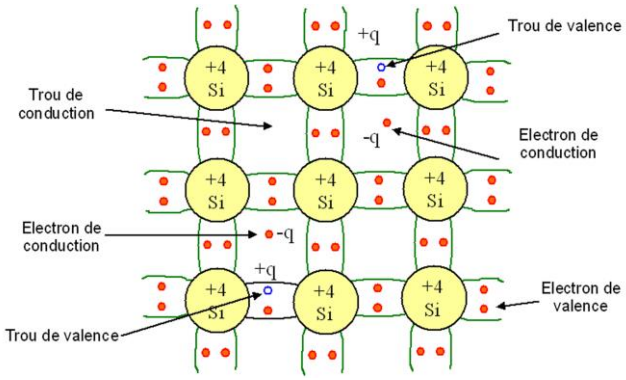


Figure I-5 : Représentation schématique des liaisons électroniques pour un semi-conducteur intrinsèque (Si), adapté de [21].

On peut catégoriser les matériaux solides en termes de matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants en considérant la largeur de la zone interdite (en électronvolts) comparée notamment à l'énergie thermique des électrons à température ambiante $k_B.T$, où k_B est la constante de Boltzmann et T la température, soit 0,26 eV à 300 K. La Figure I-6 représente les diagrammes de bande typique de ces différents matériaux.

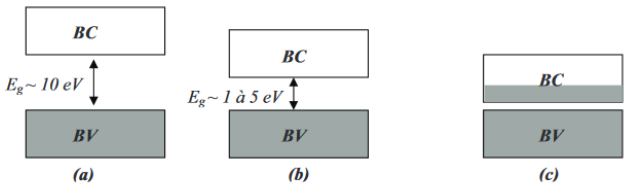


Figure I-6 : Structure de bande des matériaux isolant (a), semiconducteurs (b) et des métaux (c), adapté de [22].

La largeur de la bande interdite représente l'énergie nécessaire pour briser une liaison et ainsi permettre à des électrons de participer à la conduction dans le matériau. On dit que l'électron passe de la bande de valence à la bande de conduction. La valeur du gap énergétique entre BV et BC est ainsi liée à la résistivité du matériau. Les liaisons dans un oxyde métallique sont de type ionique généralement fortes, c'est pourquoi ces matériaux sont des semi-conducteurs à large bande interdite voire des isolants. La Figure I-7 représente les valeurs typiques de résistivités associées à des matériaux de nature différente.

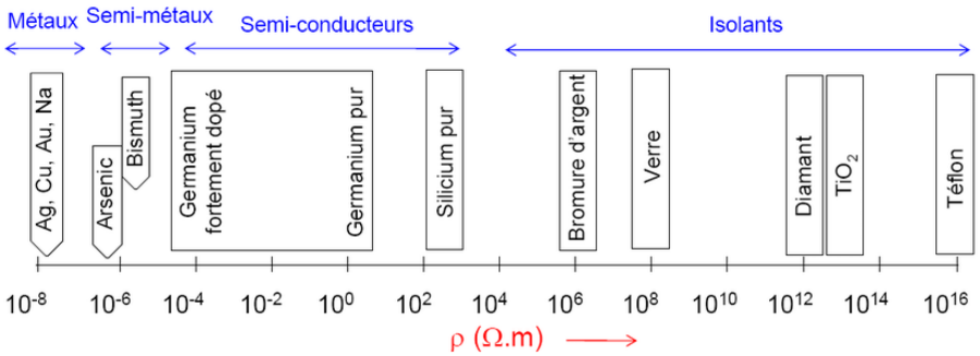


Figure I-7 : Echelle de résistivité pour différents types de matériaux [23].

A 0 K, tous les électrons sont dans la bande de valence. Avec l'augmentation de la température l'agitation thermique va venir briser certaines liaisons et la bande de conduction va commencer à se peupler, augmentant ainsi la concentration d'électrons libres dans le matériau $\bar{n}$ (en cm^{-3}). Cette concentration peut être déterminée par le calcul en intégrant la densité d'états dans la bande de valence avec la fonction de probabilité d'occupation des états énergétiques sur les énergies allant du bas de la zone de conduction au niveau du vide, l'énergie d'un électron arraché à la matière mais encore au repos. La Figure I-8 schématise ce passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.

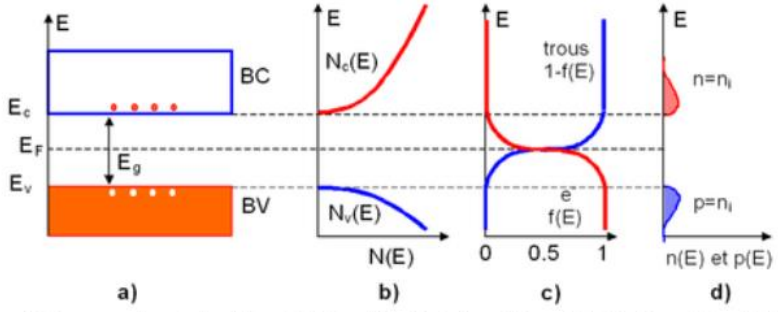


Figure I-8 : Semiconducteur intrinsèque. A) Diagramme des bandes d'énergie b) Densité d'états dans les bandes de conduction et de valence c) fonctions de probabilité d'occupation des états énergétiques d) densités énergétiques des porteurs n et p, adapté de [21].

On définit l'énergie de Fermi E_F comme le niveau d'énergie correspondant à une probabilité d'occupation est de ½. Ce niveau nous permet de nous représenter la dispersion des électrons dans un matériau dans des conditions données car 90 % de la variation de la fonction de probabilité d'occupation se fait sur une faible plage d'énergie (environ $3.k_B.T$ soit ±0,75 eV autours de E_F). De plus, E_F est une constante dans tout le système à l'état d'équilibre thermodynamique ce qui en fait un outil puissant pour comprendre les phénomènes aux interfaces de différents matériaux aux structures électroniques différentes. Dans la majorité des cas E_F, se trouve à peu près au milieu de la bande interdite.

B.I.2 Dopage et semiconducteurs extrinsèques

Les impuretés jouent un rôle crucial dans les propriétés de conduction d'un matériau et le contrôle de leur concentration et de leur nature permet de modeler les propriétés électroniques d'un matériau, on parle alors de dopage.

L'introduction dans la maille d'atomes ayant une valence différente de celle des éléments composants le matériau solide va modifier le diagramme de bande du matériau. Un élément ayant une valence supérieure par va s'ionisé positivement et introduire un électron supplémentaire dans la bande de conduction et ainsi augmenter la conductivité du matériau. A l'inverse, un atome ayant une valence inférieure s'ionisera négativement et va créer un manque d'électron dans les liaisons interatomiques, c'est-à-dire enlever un électron de la bande de valence. Deux exemples classiques seraient le dopage du silicium par de l'arsenic ou du gallium. On parle de dopage négatif n ou de dopage positif p.

Dans le cas du dopage p, on considère souvent ce manque d'électron dans les liaisons interatomique comme un trou dans la bande de valence, une pseudo particule chargée +q opposée à l'électron qui est capable de se déplacer dans le matériau. On note $\bar{p}$ la concentration de trous.

Doper revient à introduire des niveaux d'énergie discret dans la bande interdite. Ce niveau sera proche de la bande de conduction dans le cas d'un dopage n (niveau donneur) et porche de la bande de valence dans le cas d'un dopage p (niveau accepteur), comme l'illustre la Figure I-9. Si l'on fait l'hypothèse que tous les éléments dopants introduits sont en positions de substituions dans la maille et qu'ils sont ionisés, on peut estimer que pour un dopage suffisant la concentration en porteurs de charges soit égale à la concentration en dopants introduits.

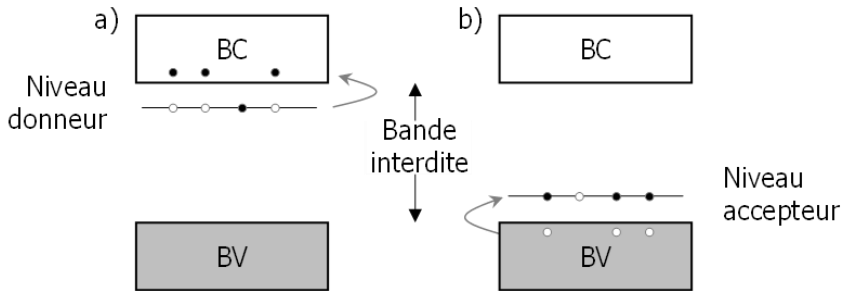


Figure I-9 : Diagramme de bandes dans le cas a) d'un semiconducteur n où les électrons introduits par le dopage sur le niveau donneur peuvent facilement passer dans la bande de conduction et participer à la conduction b) d'un semiconducteur p où les niveaux vides introduits par le dopage sur le niveau accepteur peuvent facilement capter des électrons de la bande de valence et introduire des trous dans cette dernière.

Le dopage modifie également la position du niveau de Fermi, et à très fort niveau de dopage, le niveau de Fermi peut se rapprocher de la bande de conduction ou de la bande de valence. On parle alors de semi-conducteur dégénéré.

On peut avoir des phénomènes d'auto compensation qui apparaissent empêchant d'augmenter davantage la concentration de porteurs de charge au-delà d'un certain seuil en utilisant le dopage. Ce phénomène peut se manifester sous la forme de défauts cristallins introduisant des niveaux d'énergie accepteurs.

Dans le cas du silicium on considère qu'il est dégénéré pour des concentrations de dopage supérieures à 10^{13} cm^{-3}. Dans le cas du ZnO dopé au gallium à 4 % en substitution du zinc, on obtient une concentration d'ions donneurs bien supérieure égale à 1,7 10^{21} cm^{-3}, il peut donc être considéré comme dégénéré.

B.I.3 Conductivité et résistivité

La conductivité σ d'un matériau semiconducteur est proportionnelle à la concentration en porteurs de charges et s'exprime selon l'équation (3) :

$$\sigma = |e|(n\mu_n + p\mu_p) \qquad (3)$$

Avec |e| la valeur absolue de la charge élémentaire en coulomb, n et p les concentrations volumiques en électrons et en trous dans le matériau, et μ_n et μ_p la mobilité des électrons et des trous dans le semiconducteur. Elle s'exprime en siemens par mètres.

On définit également la résistivité ρ comme étant l'inverse de la conductivité, on l'exprime généralement en Ω.cm.

La mobilité décroit en général avec l'élévation de la température, c'est pourquoi les métaux ont tendance à voir leur conductivité diminuer à haute température. Dans le cas des semi-conducteurs, la tendance est inverse et s'explique par l'augmentation de la densité de porteurs de charges avec la température qui va dominer par rapport à la diminution de la mobilité.

La nature du semiconducteur associé à la nature du gaz adsorbé définira la sens de variation de la conductivité du matériau. Un gaz oxydant capturera un électron et diminuera la conductivité d'un matériau de type n. A l'inverse dans le cas d'un type p la captation d'un électron équivaut à la l'introduction d'un trou supplémentaire, le gaz oxydant vient donc augmenter la conduction. Le Tableau 3 résume les différentes combinaisons possibles.

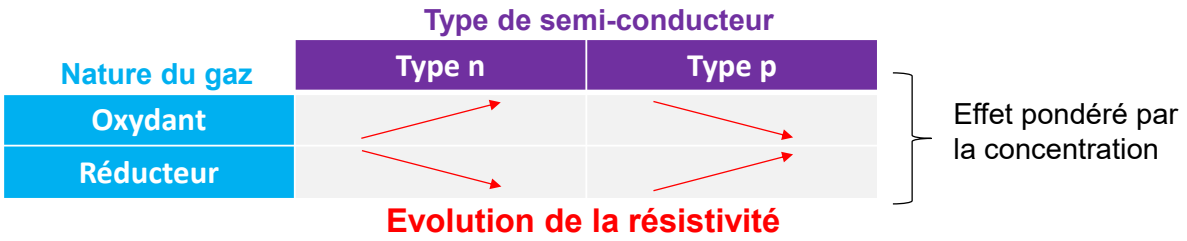


Tableau 3 : Sens de variation de la résistivité d'une couche sensible d'oxyde métallique exposé à un gaz en fonction du type du semiconducteur et de la nature du gaz.

B.II Phénomènes aux interfaces

Dans la partie B.I a été décrit le comportement électronique d'un matériau massif à l'équilibre thermodynamique, mais des phénomènes d'interface peuvent entraîner la modification locale des propriétés de conduction du matériau, par exemple à la jonction entre un semiconducteur et un métal, au niveau des joints de grains d'un semiconducteur, ou encore à la surface d'un semiconducteur au contact d'un gaz.

Prenons le cas le plus classique, la jonction semiconducteur-métal (SC-M) : le contact entre ces deux matériaux induit l'apparition d'une barrière de potentiel asymétrique à leur interface, qui induit une résistance au passage du courant. On parle alors de contact Schottky et de résistance de contact. Largement étudié depuis le début du XXe siècle, ce phénomène est à la base du développement des première technologies semiconducteur, telles que les diodes Schottky, les transistors Schottky entre autres. C'est John Bardeen qui en 1947 [24] note l'influence de différents défauts en surface, notamment des gaz chimisorbés, sur la hauteur du potentiel de telles jonctions. D'un point de vue du diagramme de bandes, ce phénomène se traduit par la courbure des bandes de conduction et de valence aux interfaces.

B.II.1 Contact Schottky

Les niveaux de Fermi des différents matériaux (métal et semiconducteur) ne sont pas les mêmes lorsqu'ils sont séparés, mais E_F doit être le même partout dans un système à l'équilibre thermodynamique. De fait, lors de la mise en contact des deux matériaux, des phénomènes de diffusions électroniques vont intervenir et introduire une barrière de potentiel asymétrique à l'interface SC-M.

Le travail de sortie Φ_M d'un métal est l'énergie nécessaire pour faire passer un électron libre du métal jusqu'au niveau du vide, et l'affinité électronique χ_S d'un semi-conducteur représente la différence d'énergie entre le bas de la bande de conduction et le niveau du vide. Dans les deux cas,

on peut interpréter cette grandeur comme l'attraction qu'exerce le matériau sur ses électrons les plus libres. Dans le cas d'un semiconducteur de type n, lors de la mise en contact le matériau qui exerce l'attraction la moins forte sur ses électrons de conduction va voir une partie de ses électrons proches de l'interface diffuser vers l'autre matériau. Une fois l'équilibre thermodynamique atteint, apparaît une zone de déplétion dans l'un des matériaux, zone dans laquelle la conduction est plus difficile, on parle aussi de zone de charges locales. Un potentiel électrostatique asymétrique V_S (parfois noté Φ_S) apparaît alors à l'interface et s'oppose au passage du courant.

Dans le cas où $\Phi_M > \chi_S$, on parle de contact Schottky, et dans le cas inverse de contact ohmique, comme l'illustre la Figure I-10. Par exemple, dans le cas du contact Pt – ZnO on a Φ_M = 5.64 eV et χ_S = 4.6 eV [25,26], on est donc dans le cas d'un contact Schottky important.

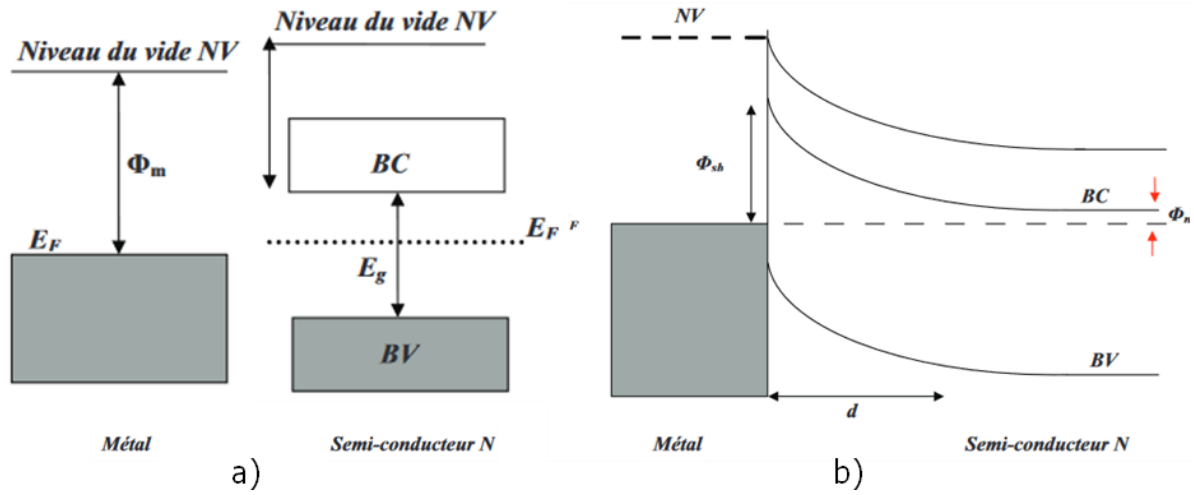


Figure I-10 : a) Diagrammes d'énergies de bandes du métal et du semiconducteur avant la mise en contact b) Digramme de d'énergies de bandes du contact SC-Métal selon le modèle de Schottky, adapté de [22].

Le potentiel de l'interface est maximal et vaut V_S au niveau de l'interface, à x = 0. Il décroit dans le matériau semiconducteur jusqu'à s'annuler pour x = W_D.

En appliquant la loi de poisson, au système, on trouve l'équation (4) [27]:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -qN_d/\varepsilon_r \qquad (4)$$

Avec N_d la densité de donneurs dans le semiconducteur fortement dopé n, q la charge élémentaire et ε_r la permittivité du semiconducteur.

En intégrant l'équation (4) on obtient (5) :

$$V(x) = -\frac{qN_d}{2\varepsilon_r}(x - W_D)^2 \qquad (5)$$

En prenant x = 0 et en multipliant par q/k_BT pour comparer l'énergie électrostatique à l'énergie thermique, on obtient l'équation (6) :

$$\frac{qV_S}{k_BT} = \frac{1}{2}\frac{q^2N_d}{\varepsilon_r k_BT}\,w^2 = \frac{1}{2}\frac{w_D^2}{{L_D}^2} \qquad (6)$$

Avec V_S le potentiel électrostatique à l'interface. On identifie que le terme de droite en facteur de ${W_D}^2$ est homogène à l'inverse du carré d'une longueur, que l'on nomme la longueur de Debye L_D. On pose (7) :

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_r k_BT}{q^2N_d}} \qquad (7)$$

On obtient (8) :

$$W_D = L_D\sqrt{\frac{2qV_S}{k_BT}} \qquad (8)$$

Cette longueur caractéristique du matériau nous renseigne sur la profondeur de la zone de déplétion. L_D est d'autant plus faible que le dopage est élevé. Les grandeurs caractéristiques de cette interface sont donc le potentiel d'interface V_S, et la profondeur de la zone de déplétion W_D.

La mesure ou le calcul de V_S est ardu. Cependant le calcul de L_D reste possible : dans le cas du ZnO:Ga dopé à 4 % en Ga on trouve à partir de l'équation (7), en prenant $\varepsilon_r = 5.31.10^{-11}\ Fm^{-1}$ et en supposant N_d = 1.7 10^{21} cm^{-3}, L_D = 0,07 nm seulement.

B.II.2 Mécanismes de conduction à travers une barrière de potentiel

La résistance d'une interface SC-M, ou résistance de contact, est notée R_C est décrite par l'équation [28] :

$$R_C = \frac{\rho_C}{L_T\,.w} \qquad (9)$$

Avec ρ_C la résistance spécifique du contact (qui dépend de la nature des matériaux de part et d'autre du contact et du potentiel électrostatique issu du contact entre ces matériaux), w la largeur du contact et L_T la longueur de transfert. La longueur de transfert correspond à la distance sur laquelle la majeure partie du courant va traverser l'interface SC-M, comme l'illustre la Figure I-11. L_T est d'autant plus petite que la différence de résistivité entre le métal et le semiconducteur est importante, elle dépend aussi de la qualité de l'interface entre les deux matériaux.

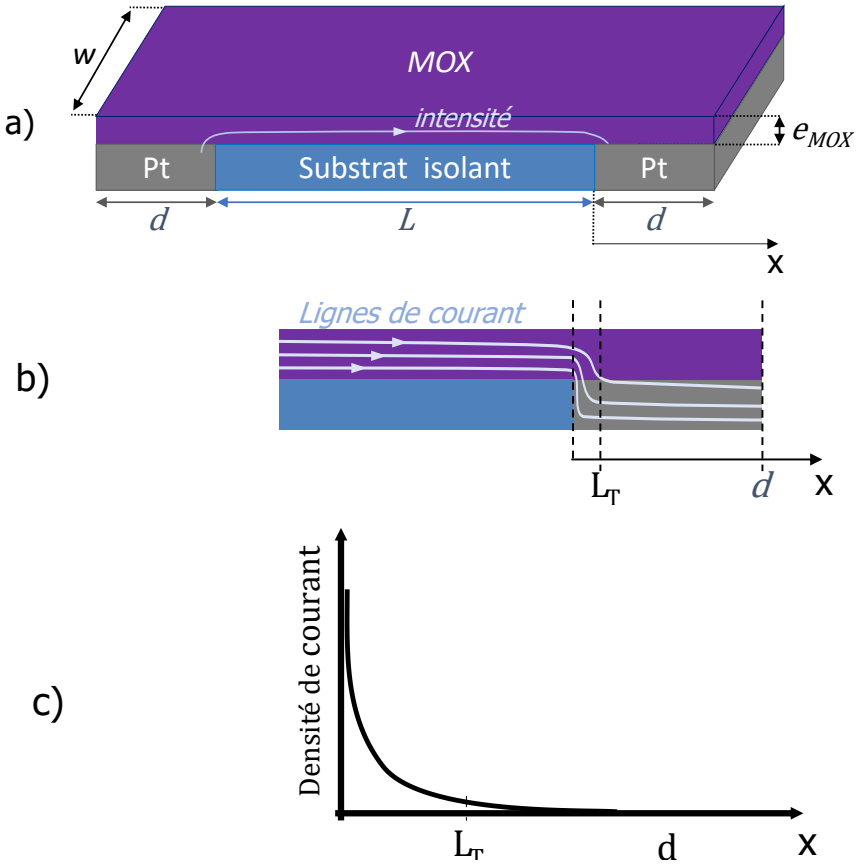


Figure I-11 : Représentation schématique a) de la géométrie d'un système à deux électrodes pour mesurer la résistance d'un film mince d'oxyde métallique, b) des lignes de courant au niveau de la jonction M-SC, et c) allure de la répartition de la densité de courant traversant l'interface en fonction de la distance à l'interface.

Lorsque l'on veut étudier les propriétés électroniques d'un semi-conducteur, on cherche à limiter voire éliminer le poids du contact Schottky dans la résistance globale mesurée.

Une méthode couramment utilisée dans le cas de la technologie du silicium consiste à doper fortement le silicium localement au niveau du contact SC-M afin de faciliter le passage du courant à cette interface [29]. Pour caractériser la conduction à travers un contact Schottky, Yu et al. ont proposé le paramètre $k_B.T/E_{00}$ décrit par l'équation (10) :

$$E_{00} = \frac{q.h}{4.\pi} \cdot \sqrt{\frac{N_d}{\varepsilon_r m_e}} \qquad (10)$$

Avec q la charge élémentaire, h la constante de Planck, N_d la concentration de dopants donneurs (dans le cas d'un type n) ionisés dans la maille, ε_r la permittivité du matériau et m_e la masse effective du matériau.

Si $k_B.T/ E_{00} >> 1$; le mécanisme de conduction thermoïnique prédomine et la résistance de contact dépend de la température, on a :

$$\ln(\rho_C) \propto \frac{V_S}{k_B T} \qquad (11)$$

Si $k_B.T/ E_{00} << 1$; le mécanisme de conduction par effet de champ (ou effet tunnel) prédomine et on obtient des résistances de contact plus faibles et indépendantes de la température [29]. On a alors :

$$\ln(\rho_C) \propto \frac{V_S}{\sqrt{N_d}} \qquad (12)$$

Dans le cas du ZnO:Ga à 4 % en substitution du zinc connecté au platine, on se trouve dans la situation où $k_B.T/E_{00} >> 1$ et où la conduction à travers la barrière de potentiel se fait principalement par effet tunnel. Le dopage important du matériau diminue la largeur de la barrière de potentiel à traverser et donc la résistance de contact à l'interface.

B.II.3 Autres interfaces : joints de grains et contact avec une phase gazeuse

Ce phénomène de courbure de bande peut-être également observé dans deux autres parties du matériau :

- Au niveau des joints de grain, où l'accumulation de défauts créerait des niveaux accepteurs à l'interface entre les joints de grain [30,31]. On assimile souvent les joints de grains à de fines zones dopées p, ce qui fait du joint de grain une jonction n-p-n [32,33]. On observe que la résistance des joins de grains est bien supérieure à celle du cœur des grains, et parfois même domine les mécanismes de conduction dans tout le matériau.
- A l'interface entre la surface du matériau solide et l'atmosphère. Ce sont ici les espèces chimisorbées en surface qui vont modifier le diagramme de bande [15,24,34,35].

C'est ce dernier point qui nous intéresse particulièrement dans le cadre de l'application des capteurs de gaz. La chimisorption introduit un niveau accepteur localisé en surface, diminuant la conductivité dans la zone affectée en surface, comme l'illustre la Figure I-12. Dans le cas d'un gaz réducteur, c'est la désorption d'une espèce déjà chimisorbée qui sera responsable de la disparition d'un de ces niveaux accepteurs et donc de l'augmentation de la conductivité.

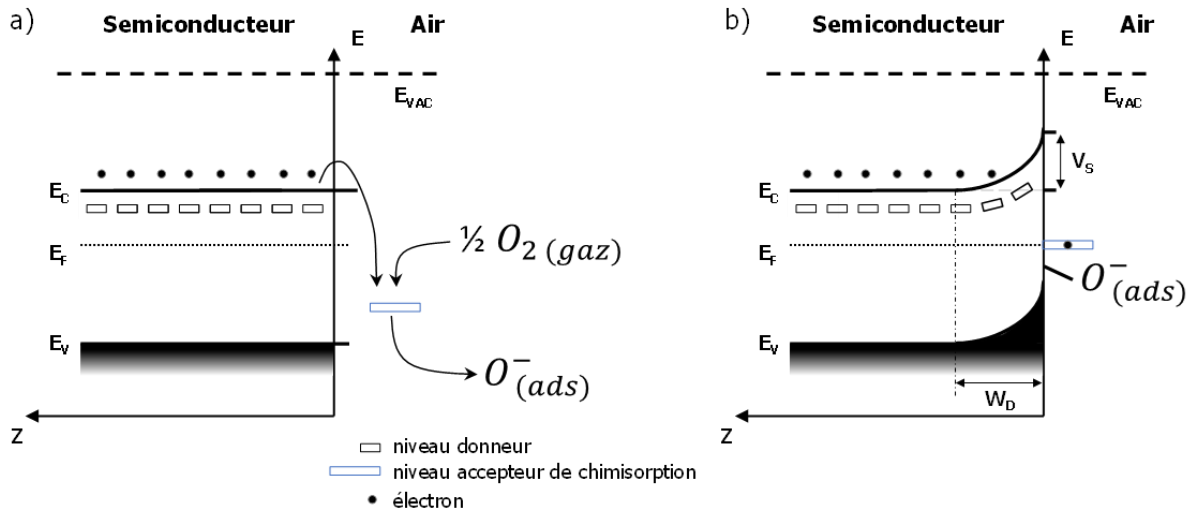


Figure I-12 : Diagrammes de bandes à la surface d'un semiconducteur a) dans le cas d'une surface idéale sans défauts de surface ni espèce chimisorbées à sa surface b) de la même surface après chimisorption d'oxygène

La résistance que l'on mesure aux bornes d'un matériau sensible est donc la résultante de la résistance de contact avec les électrodes de mesure, la résistance du cœur des grains, de leur surface et des joints de grain du matériau, comme le résume la Figure I-13 [35].

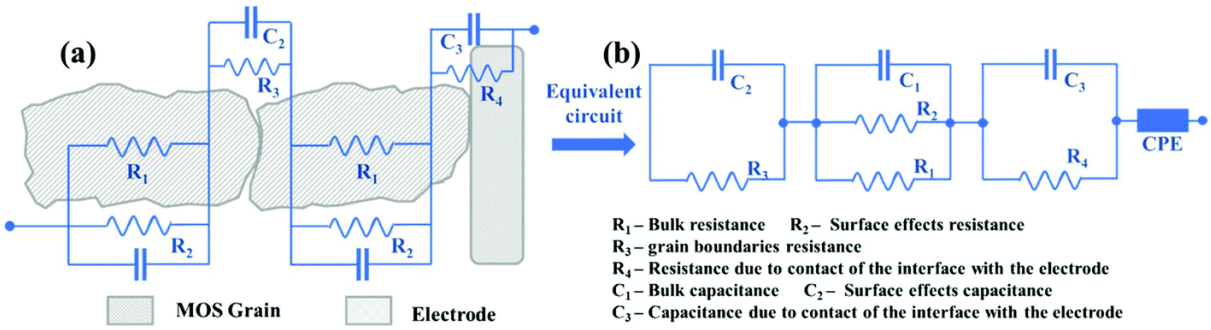


Figure I-13 : Effet de la résistance du cœur des grains, de leur surface, des joints de grains et du contact avec les électrodes et circuit équivalent d'un capteur de gaz résistif à base d'oxyde métallique [35].

B.III Adsorption et chimisorption

L'adsorption est le phénomène par lequel un gaz en présence d'un solide va avoir tendance à s'accumuler à la surface de ce dernier. Cette interaction est toujours exothermique et peut être sous divisée en deux catégories [36] :

- La physisorption est caractérisée par une faible chaleur d'adsorption dégagée, typiquement entre 1 et 20 kJ.mol^{-1}. Les forces à l'origine du phénomène sont faibles, du type Van Der Waals. La physisorption est rapide (de 10^{-3} à 10^{-10} s) et réversible.

- La chimisorption qui comprend l'établissement de liaisons chimiques entre le solide et le gaz adsorbé (ou adsorbat). Les chaleurs d'adsorption émises sont généralement de l'ordre de 40 à

200 kJ.mol^{-1}. Les chimisorption est plus lente et parfois irréversible. La chimisorption s'opère sur des sites discrets à la surface du solide. Seule la chimisorption revêt un intérêt dans le cadre de l'application capteur car c'est la seule susceptible d'entraîner un échange de charges entre le gaz et le solide. Le caractère irréversible de la chimisorption peut être contourné en activant thermiquement ou par un bombardement de photons la désorption.

En présence d'un mélange de gaz, un équilibre entre les différents adsorbats va s'établir. Cet équilibre dépend fortement de la température. La nature et la concentration des espèces à la surface d'un matériau solide dans des conditions données dépend fortement de la nature du matériau. Dans la suite nous nous focaliseront sur l'adsorption à la surface du ZnO.

Dans des conditions usuelles, le capteur est en permanence en présence de l'air ambiant, et les molécules qui le composent se chimisorbent à sa surface. Le diazote et le dioxygène sont présents respectivement à 78 % et 21 % dans un air sec. Ces concentrations sont modifiées en présence d'humidité, en effet à 50 % d'humidité relative (à 30 °C) l'eau représente 2 % de la composition de l'air. Les espèces susceptibles d'occuper les sites de chimisorption en surface du matériau sensible sont donc principalement O_2, N_2 et H_2O.

Nota Bene : Dans ce manuscrit les concentrations en gaz, qu'elles soient données en %, en ppm ou en ppb, font toujours référence à des concentrations volumiques sauf mention contraire.

M. Spencer et al. ont montré par le calcul en utilisant la théorie DFT (*density functional theory*) que l'oxygène se chimisorbait plus favorablement que l'azote à la surface du ZnO [37,38] avec des énergies de liaison respectives de –2.47 eV et –1.42 eV. D'après ces calculs, les espèces O et N sont stables et ne se désorbent qu'à partir de 430 °C. La littérature n'offre que peu d'informations sur les adsorbats dérivés de N_2 à la surface du ZnO.

Dans le cas de la chimisorption de l'oxygène à la surface du ZnO, la littérature rapporte plusieurs formes d'espèces adsorbées. La prédominance de l'une par rapport aux autres à la surface du ZnO dépend de la température mais aussi de l'humidité [15] et de l'exposition à la lumière [39,40]. Ces différentes formes sont les suivantes : la forme moléculaire $O_2^{-}{}_{(ads)}$ et des formes anioniques de degrés d'oxydation supérieurs $O^{-}{}_{(ads)}$ et $O^{2-}{}_{(ads)}$ [41]. On associe à chacune de ces espèces un domaine de stabilité en température déterminés par des expériences de désorption TDS (*thermal desorption spectrum*) [37,39,40]. De même, on peut établir des domaines de stabilité en température pour l'eau H_2O, les hydroxyles OH^- ou l'hydrogène H^+ chimisorbés en surface [42]. Les différents domaines de stabilité sont identifiables grâce à aux températures de désorption des différentes espèces. Ces températures sont représentées dans la Figure I-14.

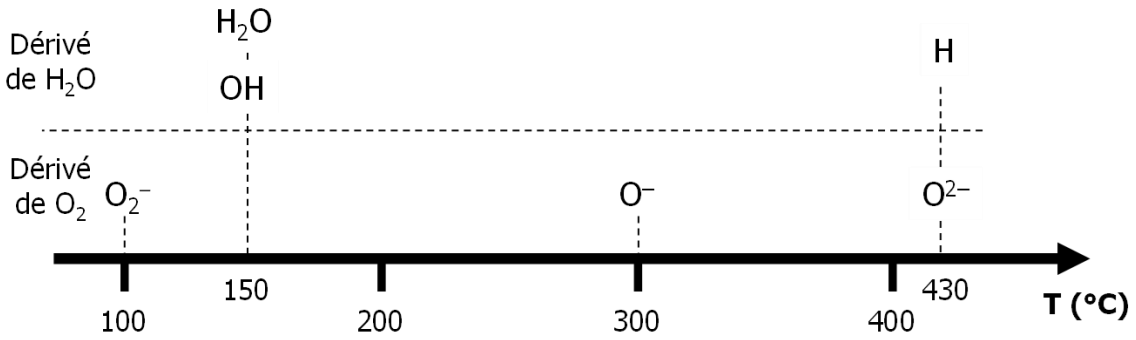


Figure I-14 : Températures des maxima des taux de désorption des différentes espèces chimisorbées à la surface du ZnO. Figure tracée à partir des articles [15,37,39,40,42]

Ces domaines de stabilité en température peuvent être modifiés par l'interaction entre les différentes espèces chimisorbées en surface. Il a par exemple été rapporté que O^{2-} était l'espèce prédominante à la surface du SnO_2 à très faible niveau d'humidité, et qu'à une humidité supérieure à 1000 ppm (2 % d'humidité relative à 300 K) O^- devenait l'espèce majoritaire [15].

On peut associer une équation de réaction et des constantes d'équilibre et de cinétique associées à chaque réaction de chimisorption à la surface du matériau, par exemple dans le cas de l'oxygène on peut écrire les équations suivantes [43–45]:

$$O_{2\,(gaz)} + e^- \rightarrow O^-_{2\,(ads)} \quad (13)$$

$$O_{2\,(gaz)} + 2\,e^- \rightarrow 2\,O^-_{(ads)} \quad (14)$$

$$O_{2\,(gaz)} + 4\,e^- \rightarrow 2\,O^{2-}_{(ads)} \quad (15)$$

Où les électrons sont fournis par le matériau sur lequel se fait la chimisorption. Notons ici que l'augmentation du niveau d'oxydation de l'oxygène chimisorbé induit une augmentation du nombre d'électrons captés par site de chimisorption occupé, et donc à priori la profondeur de la couche affectée W_D.

De même dans le cas de NO_2 :

$$NO_{2(gaz)} + e^- \rightarrow NO^-_{2\,(ads)} \quad (16)$$

Dans le cas d'un gaz réducteur comme NH_3, on a cette fois-ci la réaction aura lieu avec les espèces chimisorbées en surface et lors de leur désorption le matériau solide récupèrera une certaine quantité d'électrons :

$$2\,NH_{3(gaz)} + 3\,O^-_{(ads)} \rightarrow N_{2\,(gaz)} + 3\,H_2O_{\,(gaz)} + 3\,e^- \quad (17)$$

$$2\,NH_{3(gaz)} + 3\,O^{2-}_{(ads)} \rightarrow N_{2\,(gaz)} + 3\,H_2O_{\,(gaz)} + 6\,e^- \quad (18)$$

A chacune de ces équations on peut associer une constante d'équilibre et des cinétiques de sorption et désorption, par exemple dans le cas de l'équation (14) on pourra écrire :

$$K_{O_2} P_{O_2}^{\frac{1}{2}} [e^-] = [O^-] \quad (19)$$

Où K_{O_2} est la constante de réaction (qui dépend de la température), P_{O_2} la pression partielle en O_2, et [e^-] et [O^-] les concentrations volumiques et surfaciques en électron et en O^- chimisorbé respectivement. On note k_{11} la constante vitesse de réaction dans le sens de la chimisorption. Lors de la compétition entre différentes espèces (par exemple O_2 et NO_2), ce sont ces constantes de réaction et leur évolution qui permettra d'identifier l'espèce la plus favorablement adsorbée.

Il est rapporté que la présence de lacunes d'oxygène à la surface du ZnO favorise sensiblement la chimisorption de nombreuses espèces chimiques [38,46]. Le Tableau 4 extrait de l'article [46] résume différentes énergies d'adsorptions calculées en utilisant la théorie DFT, avec et sans lacunes d'oxygène.

Tableau 4 : Energies d'adsorption (E_{ad}),[a] transfert de charge partiel (δq),[b], et distance de liaison (d), pour différents adsorbats sur le ZnO avec zéro, une ou trois lacunes d'oxygène (Vo), extrait de [46].

	E_{ad} (eV)	δq (e)	d (Å)
O_2	−0.048	−0.011	2.667
H_2	−0.031	0.00	2.529
CO	−0.22	0.18	2.319
NH_3	−0.82	0.26	2.162
NO_2	−0.30	−0.22	2.245
NH_3 ($\theta = 1/6$ ML)	−0.75	0.23	2.177
NO_2 ($\theta = 1/6$ ML)	−0.22	−0.10	2.410
NH_3 ($\theta = 1/3$ ML)	−0.25	0.18	2.250
NO_2 ($\theta = 1/3$ ML)	−0.16	−0.08	2.398
O_2/V_O	−1.73	−0.79	1.926
$3O_2/3V_O$ ($\theta = 1/6$ ML)	−1.55	−0.80	1.922
NH_3/V_O	−0.91	0.25	2.190
NO_2/V_O	−0.98	−0.28	2.098

[a]E_{ad} est l'énergie par molécule d'adsorbat. [b]la charge de transfert est calculée par l'analyse de charge Mulliken, δq positif dénote un transfert de charge de l'adsorbat vers l'adsorbant.

D'après ce tableau, l'adsorption des espèces oxydantes n'est pas favorable en l'absence de lacunes d'oxygène, et l'effet inverse est visible pour des espèces réductrices (NH_3).

C'est alors les lacunes d'oxygène qui deviennent schématiquement les donneurs de charge, comme on le voit ci-dessous au niveau de la variation des exposants de la notation de Kröger-Vink. Les équations de réactions sont alors transformées, comme par exemple pour le NO_2 où l'équation (16) devient :

$$2\,NO_{2(gaz)} + V_O^{\circ} \rightarrow 2\,NO_{2\,(ads)}^{-} + V_O^{\circ\circ} \quad (20)$$

Certains adsorbats moléculaires pourraient éventuellement se dissocier lors de la chimisorption. Spencer et al. [38] ont montré par le calcul que cette dissociation ne serait pas favorable

énergétiquement sur le ZnO (sur la surface orienté $(10\bar{1}0)$ spécifiquement) à moins d'une haute température mais surtout grâce à la présence de lacunes d'oxygène en surface.

$$NO_{2(gaz)} + ZnO(10\bar{1}0) - \mathrm{Vo} \rightarrow NO_{2\,(ads)}^{-} \qquad (21)$$

Enfin, on peut ajouter que les réactions entre les espèces chimisorbées telles que $NO_{2\,(ads)}^{-}$ avec $O_{(ads)}^{-}$ sont possibles.

En résumé, la surface d'une couche sensible de ZnO est peuplée de différentes espèces issues de l'air ambiant. Ces espèces participent déjà à la modification des propriétés électriques du ZnO. Ces différents adsorbats ont des niveaux d'oxydation différents et vont donc individuellement influencer plus ou moins fortement la conductivité du matériau. La modification des proportions de ces adsorbats va donc modifier la résistance du matériau. Or ces proportions dépendent comme on vient de le voir de :

- La température ;
- La composition de l'atmosphère gazeuse ;
- La concentration de lacunes d'oxygène à la surface du ZnO (représentant des sites de chimisorption préférentiels) ;
- L'illumination du ZnO.

La ligne de base R_a est mesurée sur une couche sensible de ZnO dans un air « propre » où tous ces paramètres sont fixés, puis elle est comparée à la résistance sous gaz R_g mesuré après introduction d'un gaz cible dans l'atmosphère à une concentration donnée. Le rapport entre ces deux valeurs est la réponse du matériau sensible après perturbation de l'équilibre de la chimie de surface.

Le capteur de gaz fonctionne en température afin d'activer les phénomènes de désorption et de chimisorption. Pour chaque couple matériau sensible et gaz cibles, il existe une température optimale de détection.

Il faut considérer deux cas :

- Le gaz cible est un gaz oxydant, la chimisorption de cette espèce va donc entrer en compétition avec la chimisorption d'autres espèces oxydantes telles que l'O_2 ou OH. La température optimale de fonctionnement du capteur est alors un compromis à trouver entre la valeur maximale de la réponse aux basses températures et les cinétiques de réponses aux hautes températures.

- Le gaz cible est un gaz réducteur (ou inflammable) qui va réagir avec les espèces oxydantes majoritairement présentes en surface. Dans ce cas il existe une température à laquelle la réponse est maximum. Ce phénomène s'explique par une compétition entre deux

phénomènes : l'augmentation (exponentielle) du taux de réaction entre l'oxygène chimisorbé et le gaz réducteur avec la température ; et la diminution du coefficient de diffusion Knudsen (inversement proportionnel à la température) qui va alors limiter la diffusion des espèces réactives dans les pores du matériau. Une autre explication possible est la diminution de la concentration d'oxygène chimisorbé en surface à haute température [15].

Notons que la littérature regorge de rapports mettant en avant l'augmentation de la sensibilité des capteurs résistifs à base de ZnO induite par une augmentation de la concentration de lacunes d'oxygène [44,47–50].

B.IV Influence de la taille et de la forme des grains

Le matériau sensible peut être divisé en deux parties d'un point de vue de son état électronique : la partie affectée électroniquement par la chimisorption, et la partie non affectée. La microstructure va jouer un rôle déterminant dans la sensibilité globale du composant, elle va déterminer la répartition entres les zones affectées ou non ainsi que le chemin que va devoir parcourir le courant électrique lors de la mesure.

B.IV.1 Taille des grains

L'augmentation de la réponse avec la diminution de la taille des grains du matériau sensible a été largement rapporté dans la littérature [51,52]. D'après Rothschild et Al. [51] on a :

$$R_g/R_a \;\alpha\; 1/a \qquad (22)$$

Où a est la taille des cristallites. C'est une conséquence de la loi des carrés et des cubes (surface/volume = a^2/a^3). La réponse semble donc proportionnelle au rapport surface disponible au gaz sur volume de matière sensible.

Le rapport entre la taille des grains a par rapport à la profondeur de la couche affectée W_D va être un paramètre prépondérant de la sensibilité du capteur. Il faut différencier deux cas extrêmes :

- Cas a : $W_D < a$
  On obtient une couche de déplétion superficielle. On peut appliquer un modèle de double barrière Schottky pour interpréter ce qu'il se passe au niveau des joints de grains, comme le montre la Figure I-15.

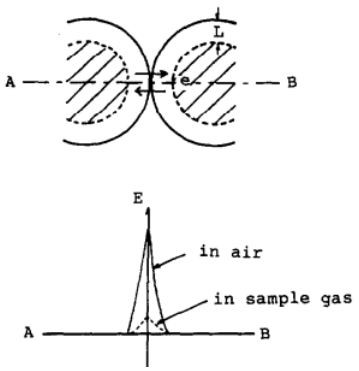


Figure I-15 : Modèle de joint de grain et diagramme de bande dans le cas d'une déplétion superficielle lors de l'injection d'un gaz réducteur, remanier d'après [53].

- Cas b : $W_D > a$

  On considère que tout le grain est affecté électroniquement. Des électrons de plus en plus basse énergie sont captés par les espèces qui se chimisorbent, et le niveau de Fermi s'abaisse de plus en plus d'une valeur pk_BT, où p est une valeur discrète. La conductivité du matériau est modifiée dans l'ensemble du grain. On parle alors de déplétion volumique.

La concentration en espèce oxydante va influer sur la valeur de W_D, et l'on peut progressivement passer du cas a au cas b en augmentant la pression partielle en oxygène P_{O_2}. La Figure I-16 illustre ce phénomène :

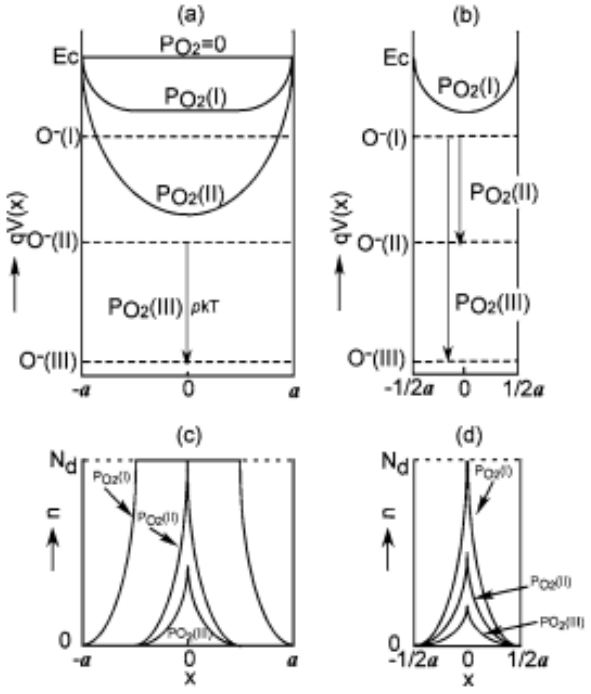


Figure I-16 : Digrammes de bandes (a) et (b), distributions des électrons de conduction (c) et (d) pour deux grains de rayons a et a/2 à des P_{O_2} croissants, remanié de [15,52].

Dans le cas de la déplétion volumique, on parle de modèle de bandes plates où qV_S s'applique dans toute l'épaisseur des grains (V est constant dans tout le grain).

B.IV.2 Forme des grains

Non seulement la taille mais aussi la forme des grains va avoir une influence sur la sensibilité, comme l'ont montré Yamazoe et Shimanoe [27,54]. Dans le cas de la déplétion volumiques, des grains plats, cylindriques et sphériques sont comparés, comme le rapporte la Figure I-17. Ils rapportent que d'après leur étude, les grains sphériques seraient les plus sensibles et les grains plats les moins sensibles. Ce résultat est contre-intuitif, car il classe les grains dans l'ordre inverse de leur rapport surface/volume. Cependant, les grains plus « courbes » s'avèrent plus faciles à dépléter jusqu'à leur cœur. Ils annoncent les rapports de sensibilités suivant entre les différentes tailles de grains (23)(24):

$$\frac{R_g}{R_0}(sphère) = 3\,\frac{R_g}{R_0}(plaques) \qquad (23)$$

$$\frac{R_g}{R_0}(cylindres) = 2\,\frac{R_g}{R_0}(plaques) \qquad (24)$$

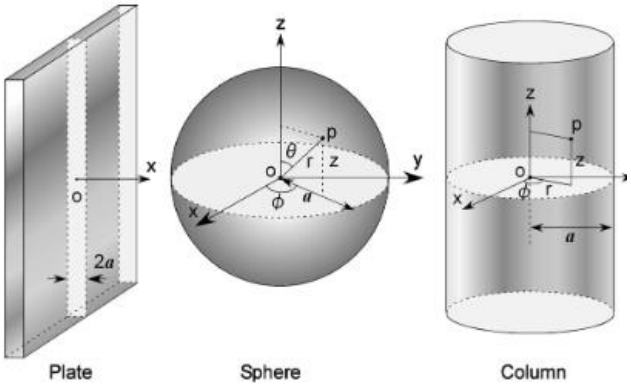


Figure I-17 : Formes typiques des cristaux et leurs systèmes de coordonnées associées [27,54].

En résumé, la diminution de la taille des grains augmente la valeur de la réponse. Pour une même taille de grains cependant, la forme de ces grains module également les valeurs de réponse, cette fois-ci en favorisant les formes sphériques qui minimisent le rapport surface/volume de chaque grain individuellement mais facilite la déplétion au cœur de ces grains.

B.IV.3 Influence de la microstructure

La forme des grains, leur taille, et l'accès au gaz permis par la microstructure vont forcer ou non le courant à passer par la zone affectée. Dans le cas d'un semiconducteur se type n, cette zone est

plus résistante électriquement du fait de la présence des adsorbats de l'oxygène, on s'expose donc à des phénomènes de court-circuit.

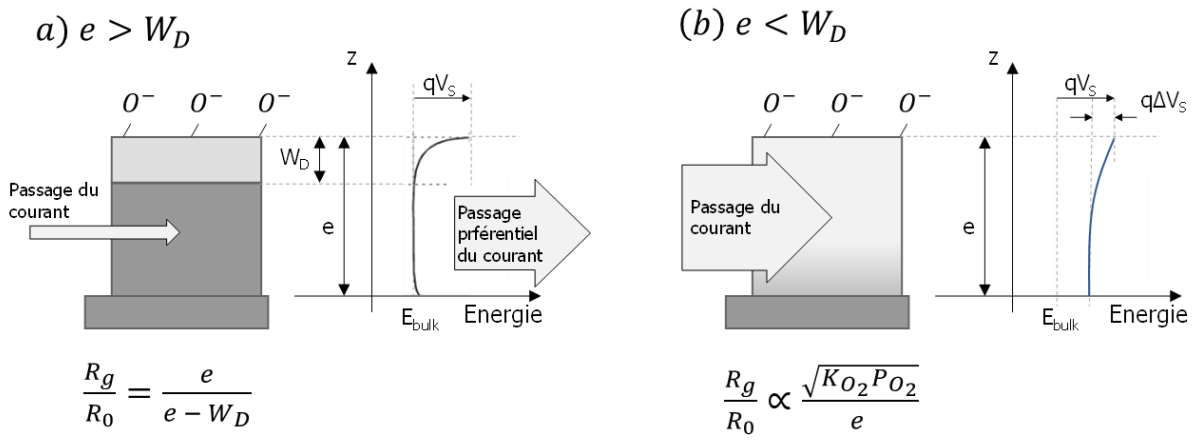
Prenons le cas d'un matériau dense, tel qu'un film sensible d'une épaisseur e. Si W_D < e, on se retrouve avec une couche superficielle affectée plus résistive (R_{aff}) que le cœur du matériau ($R_{cœur}$) inaffecté en dessous. Un schéma électrique équivalent serait celui de deux résistances en parallèle. Comme $R_{cœur} << R_{aff}$, la résistance équivalente de ces deux résistances en parallèle devient $R_{cœur}$ et tout le courant traverse la partie inférieure inaffectée du film. L'expression de la réponse au gaz se réduit alors au rapport des épaisseurs de couche non-affectée. L'équation (25) exprime la valeur de la réponse selon ce modèle.

$$\frac{R_g}{R_a} = \frac{e - W_{D_{(air)}}}{e - W_{D_{(air+gaz\ cible)}}} \qquad (25)$$

Si W_D > e, on se retrouve dans le cas de la déplétion volumique et la réponse s'exprime alors en fonction de l'épaisseur du film ainsi que des paramètres de l'équilibre chimique de la réaction de chimisorption. C'est à dire P_{O_2} et K_{O_2} dans le cas de la chimisorption seule de O_2 selon l'équation (14). D'après [27] on obtient :

$$\frac{R_g}{R_a} \propto \frac{\sqrt{K_{O_2} P_{O_2}}}{e} \qquad (26)$$

La Figure I-18 ci-dessous résume ces deux cas :



$$\frac{R_g}{R_0} = \frac{e}{e - W_D} \qquad \frac{R_g}{R_0} \propto \frac{\sqrt{K_{O_2} P_{O_2}}}{e}$$

Figure I-18 : Représentation schématique d'une couche sensible compacte avec sa géométrie et son diagramme de bande associé ; e est l'épaisseur du film. a) représente le cas d'une déplétion superficielle et b) celui d'une déplétion volumique.

Dans la plupart des cas, les matériaux ne sont pas denses à 100 % et les gaz ont accès aux joints de grains et aux porosités du matériau sensible. Le cas le plus étudié est celui de poudres de SnO_2 frittées permet d'obtenir une microstructure poreuse avec des joints de grains de qualité variable, certains accessibles au gaz et d'autres non. Dans ce cas, différentes configurations sont

envisageables en fonction des dimensions de la microstructure comme le résume la Figure I-19 [53].

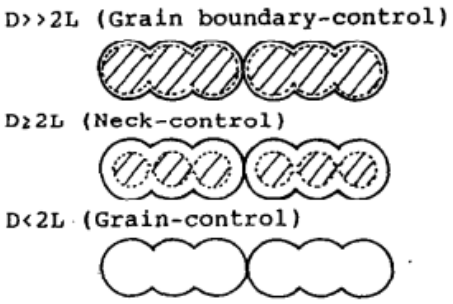


Figure I-19 : Modèle schématique pour l'effet de la taille des grains dans un matériau poreux. Les zones hachées représentent les zones non-affectées par la chimisorption, et les zones blanches celles qui le sont. Adapté de [53].

Dans le cas de joints de grains accessibles aux gaz, le courant est contraint de passer à travers ces zones de forte résistivité impactées par la présence de gaz, comme l'illustre la Figure I-20. Ce type de microstructure évite tout effet de court-circuit. La résistance du matériau sensible est alors la somme des résistances des joints de grains R_{JDG} et des cœurs de grains $R_{cœur}$. Seul R_{JDG} évolue avec la présence de gaz, de fait une microstructure qui favorise la sensibilité au gaz serait telle que $R_{JDG} >> R_{cœur}$. Plus $R_{cœur}$ est élevée, plus le rapport R_g/R_a sera faible.

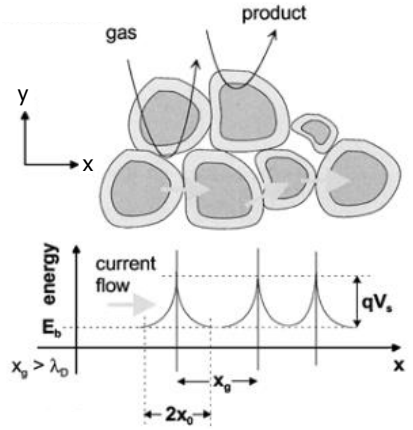


Figure I-20 : Représentation schématique en vue du dessus d'un matériau sensible avec une structure de grains colonnaires (selon l'axe z) poreuse et un diagramme d'énergie associé, adapté de [45].

Le courant est contraint de passer à travers les barrières de potentiel que représentent ces joints de grains et leur hauteur va dépendre des gaz en présence. Le type d'émission à travers ces barrières de potentiel va avoir un impact sur la valeur de leur résistance de contact et leur dépendance à la température.

Dans le cas de la déplétion surfacique, c'est ce type de microstructure qui est le plus susceptible de fournir une forte sensibilité aux gaz.

W. Göpel et Al. [55] propose un schéma récapitulatif (Figure I-21) de toutes ces différentes configurations dans le cas de l'exposition au monoxyde de carbone et y associe des circuits électriques équivalents.

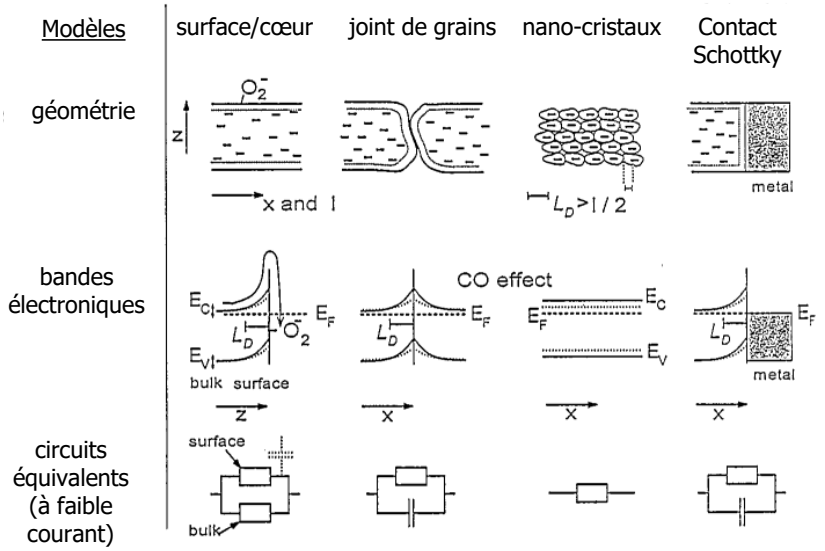


Figure I-21 : Influence de la taille des particules et des contacts sur les conductivités et les capacitances de films fins. 4 arrangements sont présentés schématiquement pour un courant allant de gauche à droite. Ils sont caractérisés par leur structure géométrique, modèles de bande électronique et circuits équivalents décrivant le comportement électrique à de faibles voltages. Adapté de [55]

B.V Power Law

Comme on l'a vu plus tôt dans la partie B.IV.3, on peut définir une loi reliant la réponse aux grandeurs physiques (N_d) et chimiques (constantes et vitesses de réaction et pressions partielles en gaz). Dans le cas général on peut écrire [15,27,52,54]:

$$\frac{R}{R_0} = N_d/[e^-]_S \qquad (27)$$

Où R est la résistance du matériau sensible lors de la mesure, R_0 cette même résistance lorsqu'aucune espèce gazeuse n'est chimisorbée à sa surface et $[e^-]_S$ la concentration volumique des électrons capturés en surface par la chimisorption (le volume en question est la surface du grain multiplié par W_D). N_d est la densité de porteurs de charge dans le matériau, que l'on peut supposer être égale à celle des impuretés donneurs dans le cas d'un semiconducteur dégénéré.

En combinant les équations chimiques de chimisorption aux équations d'équilibre électronique, on obtient les équations suivantes :

$$O_{2\,(gaz)} + 2e^- \rightarrow 2O^-_{(ads)} \qquad \frac{R_g}{R_0} = c(n) + \frac{S}{a}\sqrt{K_{O_2} P_{O_2}} \qquad (28)$$

Avec n le rapport a/L_D et c(n) une grandeur ne dépendant que de n, évoluant d'abord progressivement au-delà de l'unité avant d'évoluer de manière exponentielle avec n. S est un facteur de forme des grains : S=3 pour une sphère, S=2 pour un cylindre ; S=1 pour une plaque.

Comme mentionné plus haut, l'adsorption de O_2 sous la forme O^{2-} est également possible. L'équation (28) devient alors :

$$O_{2\,(gaz)} + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}_{(ads)} \qquad \frac{R_g}{R_0} \propto \sqrt[4]{P_{O_2}} \qquad (29)$$

Dans le cas d'un gaz réducteur tel que H_2 l'équilibre va dépendre de la compétition entre désorption de $O^-_{(ads)}$ avec une vitesse de réaction k_{-1} et la combustion de l'hydrogène avec la vitesse de réaction k_2 (en supposant que ce soit la seule espèce chimisorbée avec laquelle H_2 réagit).

$$H_{2\,(gaz)} + O^-_{(ads)} \rightarrow H_2O_{(gaz)} \qquad \frac{R_a}{R_g} = \sqrt{\frac{S}{a}\,\frac{k_2/k_{-1}}{N_d}\,P_{H_2}} \qquad (30)$$

On note ici que la sensibilité à H_2 est inversement proportionnelle à la racine de la densité de porteurs de charges dans le matériau sensible.

Dans le cas de NO_2, la réponse va s'exprimer dans le cas général de la manière suivante :

$$NO_{2\,(gaz)} + e^- \rightarrow NO^-_{2\,(ads)} \qquad \frac{R_g}{R_0} = c(n) + \frac{S}{a}\sqrt{K_{O_2}P_{O_2}} + \frac{S}{a}\,K_{NO_2}P_{NO_2} \qquad (31)$$

On peut y lire l'impact de la géométrie des grains et de la chimisorption du dioxygène.

On peut différencier deux cas critiques en fonction du type de déplétion qui a lieu sous air (condition de la ligne de base). Si $R_g/R_a >> 1$ et si sous air les joints de grains sont déplétés dans le volume, on peut écrire :

$$NO_{2\,(gaz)} + e^- \rightarrow NO^-_{2\,(ads)} \qquad \frac{R_g}{R_a} = \frac{K_{NO_2}P_{NO_2}}{\sqrt{K_{O_2}P_{O_2}}} \qquad (32)$$

La réponse est alors indépendante de la taille et de la géométrie des grains.

Dans le cas d'une déplétion superficielle sous air on a :

$$NO_{2\,(gaz)} + e^- \rightarrow NO^-_{2\,(ads)} \qquad \frac{R_g}{R_a} = \frac{R_0}{R_a}\,\frac{S}{a}\,K_{NO_2}P_{NO_2} \qquad (33)$$

Dans ce cas, on retrouve la dépendance à la géométrie des grains.

C. ZnO et son dopage au gallium

Le zinc oxide (ZnO) a fait l'objet fait l'objet de nombreuses recherches dans les domaines de l'optique, de l'électronique, de la piézoélectricité et de la catalyse. C'est un semi-conducteur transparent avec un band gap d'environ 3,3 eV. Intrinsèque de type n, il peut être dopé afin d'obtenir une résistivité adaptée à ces différentes applications. Le ZnO présente de plus l'avantage d'être non toxique et facile à préparer et peu couteux.

En raison de ses propriétés, le ZnO est considéré comme un matériau extrêmement prometteur pour la détection de gaz, et il a été l'objet d'études approfondies dans le domaine des capteurs de gaz depuis de nombreuses années.

La forme naturelle de l'oxyde de zinc, connue sous le nom de zincite, est un système hexagonale compacte B4 (wurtzite). Cependant, il peut être synthétisé sous la forme cubique B3 (Blende) lorsqu'il est déposé sur des substrats de symétrie cubique. Lorsqu'une pression hydrostatique élevée (1015 GPa) est appliquée au ZnO de structure wurtzite, il se transforme en phase B1 (rocksalt), qui est métastable. Dans cette étude, notre attention se concentre exclusivement sur le ZnO de structure wurtzite représenté dans la Figure I-22.

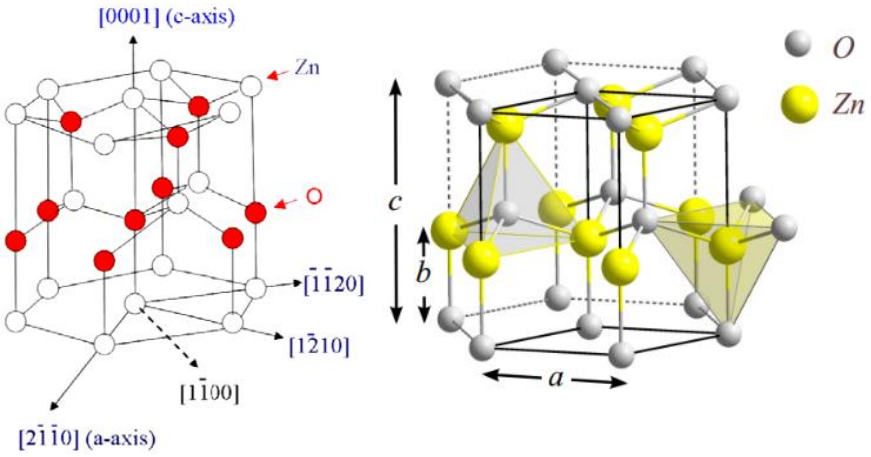


Figure I-22 : Maille élémentaire de la structure wurtzite du ZnO extrait de [56].

La structure hexagonale compacte de type wurtzite du ZnO peut être caractérisée par l'alternance de deux réseaux hexagonaux compacts, l'un constitué de Zn^{2+} et l'autre de O_2^-, décalés par un vecteur u = 0,379 c (Figure I-23). Les paramètres de la maille du ZnO dans des conditions usuelles sont les suivantes : a = 0,32498 nm et c = 0,52066 nm. Cette structure appartient au groupe P_{63mc} qui ne possède pas de centre de symétrie, ce qui est l'origine de la piézoélectricité du ZnO.

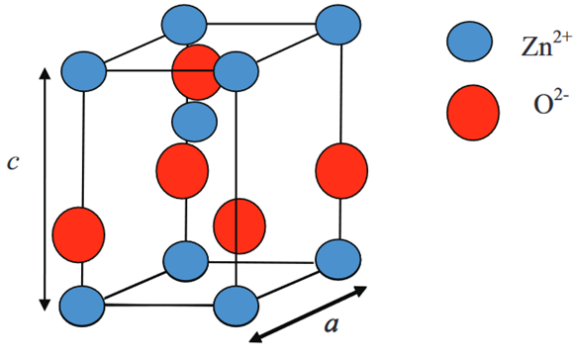


Figure I-23 : Pseudo maille hexagonale compacte du ZnO.

Une polarité se forme naturellement en raison de l'alternance de plans ioniques portant des charges opposées, (0001) - Zn positif et (000$\bar{1}$) - O négatif. Ces plans sont entourés par des surfaces non polaires. En conséquence, cette structure exhibe une polarisation le long de l'axe c.

Comme nous l'avons mentionnée plus haut, le ZnO a une bande interdite directe d'environ 3,3 eV, illustré par la Figure I-24. C'est un semiconducteur de type II-VI qui présente une conductivité électrique naturelle de type n.

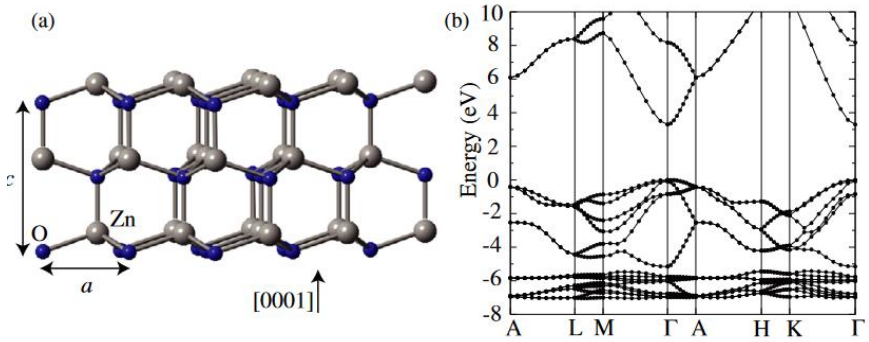


Figure I-24 : Structure cristalline wurtzite du ZnO (a) et la structure du bande du ZnO calculée à l'aide de la fonctionnelle hybride HSE de la théorie DFT (b), extrait de [25].

Le ZnO pur présente des résistivités et des densités de porteurs très variables, dépendant du procédé d'obtention, de l'historique thermique de l'échantillon, de sa microstructure et de son état de surface. Les résistivités du ZnO pur reportées dans la littérature peuvent varier de 10^{-3} à 10^{3} Ω.cm, et les densités de porteurs associées vont de 10^{15} à 10^{18} cm^{-3} [57–59].

L'origine de cette conductivité naturelle est encore débattue dans la littérature. Il est souvent accepté que ce sont les défauts cristallins du ZnO et particulièrement les lacunes d'oxygènes V_O qui sont à l'origine de la conduction du ZnO. Des études rapportent la modification de la conductivité du ZnO en jouant sur la sous stœchiométrie en oxygène. Wang et al. [60] rapporte par exemple une évolution allant de la dizaine d'Ω.cm au kΩ.cm de films minces de ZnO en modifiant la stœchiométrie en oxygène.

Mais cette interprétation de l'origine de la conductivité du ZnO ne fait pas l'unanimité et certains chercheurs remarquent que les niveaux d'énergie donneurs de ces défauts sont trop profonds et leurs enthalpies de formations calculées en utilisant la théorie DFT (*density functional theory*) sont trop élevées pour justifier les densités de porteurs de charge observés. L'origine du dopage n du ZnO serait alors à chercher du côté d'impuretées donneur issues de la fabrication du ZnO [25].

De nombreux types de défauts cristallins sont susceptibles d'exister dans le ZnO. Ces défauts vont se traduire dans le diagramme de bandes du matériau par l'apparition de niveaux discrets dans la bande interdite. Ces niveaux sont dits donneurs s'ils sont proches de la bande de conduction et vont avoir un impact similaire à celui d'un dopage n. Le cas inverse s'applique aux défauts introduisant des niveaux accepteurs, équivalents à un dopage p. La Figure I-25 représente différents niveaux d'énergies associés à des défauts tels que des lacunes d'oxygène V_O ou du zinc interstitiel Zn_i.

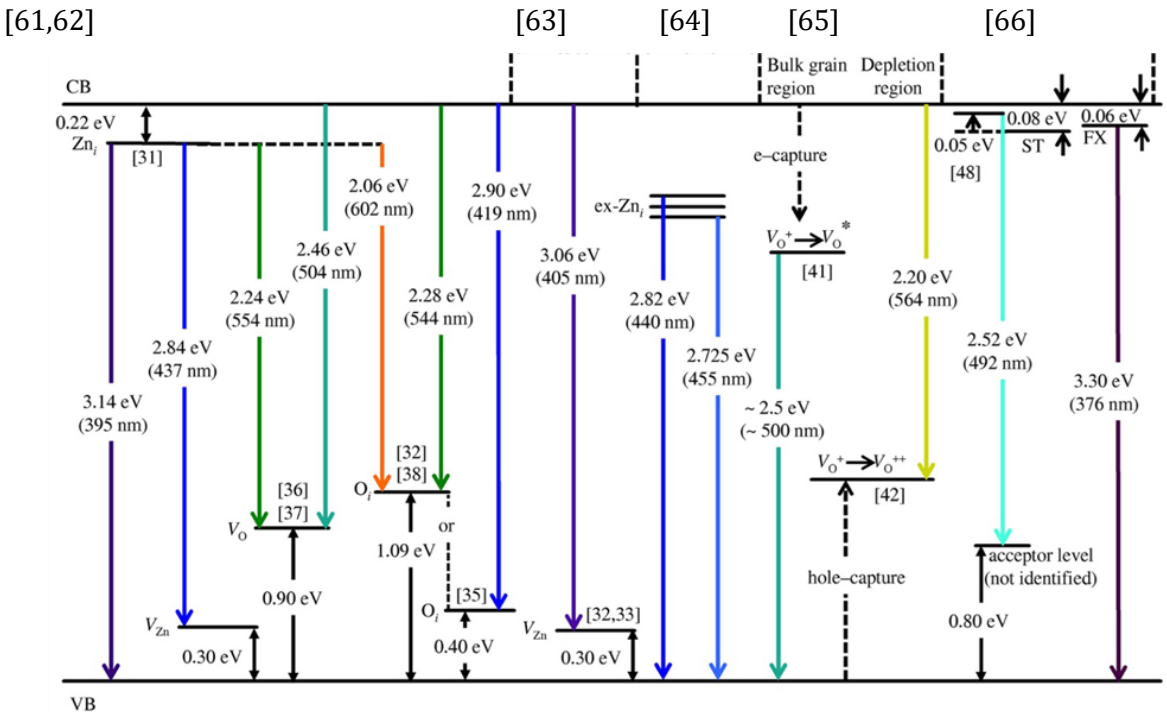


Figure I-25 : Diagramme des niveaux d'énergie des principaux défauts cristallins du ZnO. Les références dont sont issues les données sont situées en haut du diagramme. Adapté de [67].

Il est rapporté que le ZnO peut avoir un comportement de varistance [68], c'est-à-dire qu'il peut manifester un comportement de conduction électrique non linéaire et ne respecte pas toujours la loi d'Ohm. Ce sont les joints de grains qui sont à l'origine de ce phénomène.

Comme nous l'avons vu plus haut, les joints de grains représentent des barrières de potentiel qui s'opposent au passage du courant dans le matériau. Différents mécanismes de conduction à travers ces barrières peuvent prendre place en fonction notamment de la tension appliquée. Les phénomènes de non-linéarité seront d'autant plus forts que les grains sont petits.

Une varistance est caractérisée par ses caractéristiques courant-tension comme l'illustre la Figure I-26.

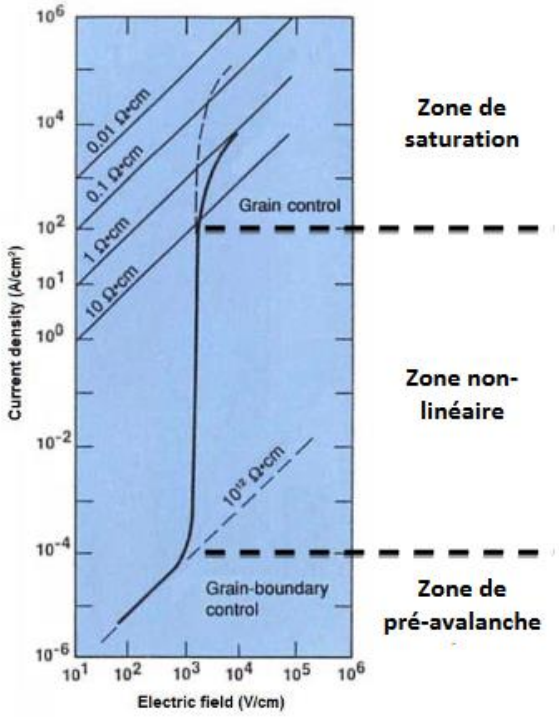


Figure I-26 : Caractéristique J(E) typique d'une varistance de ZnO, adaptée de [69].

On distingue trois domaines de conduction :

- Zone de pré-avalanche dans laquelle le ZnO a un comportement électrique Ohmique (linéaire) qui est contrôlé par les joints de grains. Il est très résistif (résistivité supérieure à 10^{10} Ω.cm) et ne laisse passer qu'un faible courant, on parle de courant de fuite.
- Zone d'avalanche fortement non linéaire où le courant qui circule augmente très fortement pour une faible augmentation de la tension appliquée.
- Zone de saturation avec un comportement ohmique du ZnO peu résistif et contrôlé par le cœur des grains.

La valeur du champ à partir duquel le comportement électrique de la varistance devient non linéaire est appelé le champ seuil E_S.

Fortement dopé, le ZnO fait partie des oxydes transparents conducteurs (TCO) et est largement étudié pour des applications photovoltaïques en films minces notamment. Les éléments dopants généralement employés pour le ZnO sont issus des groupes III et IV du tableau de Mendeleïev. Ils s'insèrent dans la maille en substitution des atomes de zinc. Une autre méthode de dopage consiste à utiliser des éléments du groupe VII du tableau périodique. Dans ce scénario, le ZnO sera dopé par le remplacement des atomes d'oxygène.

Les résistivités minimales et les densités de porteurs maximales atteintes sont respectivement l'ordre 10^{-4} Ω.cm et de 10^{21} cm^{-3} [57,70,71].

On peut noter que l'obtention d'un ZnO de type p stable, bien que très intéressante du point de vue des applications de microélectroniques et notamment pour la création de diodes, reste difficile à l'heure actuelle.

L'oxyde de zinc présente également des propriétés catalytiques, il est utilisé en particulier pour la catalyse des réactions d'oxydation et de déshydrogénation. Par exemple, on utilise des particules de ZnO en suspension dans l'eau pour catalyser des réactions telles que l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniac en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [72], et également dans l'oxydation des phénols [73]. Ces caractéristiques catalytiques sont largement tributaires de sa qualité cristalline, et de tout ce qui influence son énergie de surface.

Le dopage du ZnO par le gallium a été largement étudié notamment dans le développement de TCO (*Transparent Conductive Oxides*) [57,70,74,75]. Le matériau obtenu est généralement appelé GZO. Le gallium est le voisin de droite du zinc dans le tableau périodique Z = 30 et 31, ce qui en fait un bon élément dopant n avec un diamètre atomique très proche de celui du zinc. Il est important de savoir comment le gallium va s'insérer dans la maille, car ce n'est qu'en substitution du zinc sous la forme Ga_{Zn} qu'il pourra jouer le rôle d'agent dopant n. Demenchenko et al. [76] rapportent des valeurs d'énergies de formations de défauts associé au gallium dans le zinc. Le gallium en position de substitution Ga_{Zn} est de loin le défaut le plus stable thermodynamiquement avec une énergie de formation de - 0.67 eV. En comparaison, le gallium Ga_i en position interstitielle a une énergie de formation de 7,21 eV. Nous pouvons en conclure que la concentration de Ga_i à l'équilibre thermodynamique est négligeable en comparaison de celle de Ga_{Zn}.

La Figure I-27 extraite de [76] rapporte les énergies de formation des défauts du ZnO ainsi que de complexes entre ces défaut et Ga_{Zn} en fonction du niveau de Fermi pour des conditions riches et pauvres en oxygène.

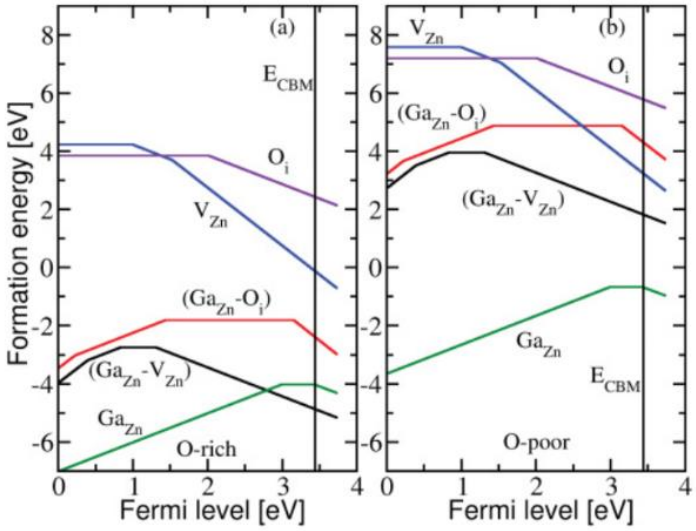


Figure I-27 : Energies de formation des défauts de gallium dans le ZnO en fonction de la position du niveau de Fermi dans un environnement a) riche en oxygène b) pauvre en oxygène. La fin des lignes d'énergies de formation correspond aux valeurs expérimentales de E_F pour un ZnO fortement dopé en gallium, 0.3 eV au-dessus du minimum de la bande de conduction.

Nous pouvons constater d'après la Figure I-27 que le défaut Ga_{Zn} est le défaut ayant l'énergie de formation la plus faible, son énergie de formation étant négative, à l'équilibre thermodynamique le gallium sera très favorablement en position interstitielle dans le ZnO.

[1] "World Health Organization (WHO)," (n.d.). https://www.who.int/fr (accessed May 17, 2024).

[2] LOI n° 96-1236 du 30 décembre 1996 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie (1), 1996.

[3] J. LÓPEZ, "RAPPORT sur la proposition de directive du Parlement européen et du Conseil concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe (refonte) | A9-0233/2023 | Parlement européen," (n.d.). https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/A-9-2023-0233_FR.html (accessed October 31, 2023).

[4] "Bases de données - Publications et outils - INRS," (n.d.). https://www.inrs.fr/publications/bdd.html (accessed May 17, 2024).

[5] "Carte des stations | Airparif," (n.d.). https://www.airparif.asso.fr/carte-des-stations (accessed November 2, 2023).

[6] "Analyse de la taille et de la part du marché des capteurs de gaz - Rapport de recherche de lindustrie - Tendances de croissance," (n.d.). https://www.mordorintelligence.com/fr/industry-reports/global-gas-sensors-market-industry (accessed October 31, 2023).

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

[8] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman, "Chemical sensors definitions and classification," *Pure and Applied Chemistry*. 63 (1991) 1247–1250. https://doi.org/10.1351/pac199163091247.

[9] K.F. Luft, W. Schaefer, G. Wiegleb, "50 years NDIR gas analysis," *Technisches Messen*. 60 (1993) 363–371. https://doi.org/10.1524/teme.1993.60.10.363.

[10] R. Bogue, "Detecting gases with light: A review of optical gas sensor technologies," *Sensor Review*. 35 (2015) 133–140. https://doi.org/10.1108/SR-09-2014-696.

[11] "Array adsorbent-coated lead zirconate titanate (PZT)/stainless steel cantilevers for dimethyl methylphosphonate (DMMP) detection - ScienceDirect," (n.d.). https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400505008750 (accessed November 3, 2023).

[12] W.H. Brattain, J. Bardeen, "Surface Properties of Germanium," *Bell System Technical Journal*. 32 (1953) 1–41. https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1953.tb01420.x.

[13] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani, "A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films," *Analytical Chemistry*. 34 (1962) 1502–1503. https://doi.org/10.1021/ac60191a001.

[14] N. Taguchi, A.E. Myer, A.E. Geoffrey, "Gas Detective Device," (1971) 1–5.

[15] R. Jaaniso, O.K. Tan, eds., Semiconductor gas sensors, *WP, Woodhead Publ*, *Oxford*, 2013.

[16] P.K. Clifford, D.T. Tuma, "Characteristics of semiconductor gas sensors I. Steady state gas response," *Sensors and Actuators*. 3 (1982) 233–254. https://doi.org/10.1016/0250-6874(82)80026-7.

[17] M. Akiyama, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, "Tungsten Oxide-Based Semiconductor Sensor Highly Sensitive to NO and NO 2," *Chemistry Letters*. 20 (1991) 1611–1614. https://doi.org/10.1246/cl.1991.1611.

[18] J. Guérin, K. Aguir, M. Bendahan, "Modeling of the conduction in a WO3 thin film as ozone sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*. 119 (2006) 327–334. https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.12.005.

[19] D.D. Vuong, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Yamazoe, "Preparation of grain size-controlled tin oxide sols by hydrothermal treatment for thin film sensor application," *Sensors and Actuators B: Chemical*. 103 (2004) 386–391. https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.04.122.

[20] N. Yamazoe, K. Shimanoe, "Theory of power laws for semiconductor gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*. 128 (2008) 566–573. https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.036.

[21] "Physique des semi-conducteurs : Fondamentaux - Physique des semi-conducteurs : Fondamentaux," (n.d.). http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/OPI_fr_M05_C02_web.html (accessed December 22, 2023).

[22] T. Brouri, "Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO," phdthesis, *Université Paris-Est*, 2011. https://theses.hal.science/tel-00648173 (accessed November 8, 2023).

[23] J. Schoenleber, "Electrodéposition et caractérisations de nanofils thermoélectriques Bi0,5Sb1,5Te3 dans des matrices mésoporeuses en polycarbonate," 2014. https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2742.2325.

[24] J. Bardeen, "Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact," *Phys. Rev.* 71 (1947) 717–727. https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.717.

[25] A. Janotti, C.G. Van De Walle, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor.," *Reports on Progress in Physics*. 72 (2009) 126501. https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501.

[26] S. Brochen, "Propriétés électriques du ZnO monocristallin," These de doctorat, *Grenoble*, 2012. https://www.theses.fr/2012GRENI079 (accessed December 14, 2023).

[27] N. Yamazoe, K. Shimanoe, "Roles of Shape and Size of Component Crystals in Semiconductor Gas Sensors: I. Response to Oxygen," *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) J85. https://doi.org/10.1149/1.2832655.

[28] G.K. Reeves, H.B. Harrison, "Obtaining the specific contact resistance from transmission line model measurements," *IEEE Electron Device Letters*. 3 (1982) 111–113. https://doi.org/10.1109/EDL.1982.25502.

[29] T.C. Shen, G.B. Gao, H. Morkoç, "Recent developments in ohmic contacts for III–V compound semiconductors," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*. 10 (1992) 2113–2132. https://doi.org/10.1116/1.586179.

[30] R. Einzinger, "Grain Boundary Phenomena in ZnO Varistors," *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. 5 (1981) 343. https://doi.org/10.1557/PROC-5-343.

[31] D. Choron, "Élaboration et caractérisation de varistances à fort champ de seuil à base d'oxyde de zinc," phdthesis, *Université de Caen Basse Normandie*, 2015. https://hal.science/tel-01351225 (accessed December 8, 2023).

[32] K. Mukae, A. Ohi, A. Tanaka, "Electronic interface states at grain boundaries in ZnO:Pr varistors by single grain boundary measurements," *Journal of the European Ceramic Society*. 21 (2001) 1871–1874. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00133-9.

[33] F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki, "Modeling and simulation of polycrystalline ZnO thin-film transistors," *Journal of Applied Physics*. 94 (2003) 7768–7777. https://doi.org/10.1063/1.1628834.

[34] N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, W. Göpel†, "Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO2 gas sensors: a status report," *Fresenius J Anal Chem*. 365 (1999) 287–304. https://doi.org/10.1007/s002160051490.

[35] H. Ji, W. Zeng, Y. Li, "Gas sensing mechanisms of metal oxide semiconductors: a focus review," *Nanoscale*. 11 (2019) 22664–22684. https://doi.org/10.1039/C9NR07699A.

[36] "Capteurs de gaz à semi-conducteurs," *Techniques de l'Ingénieur*. (n.d.). https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/metrologie-relative-aux-gaz-42539210/capteurs-de-gaz-a-semi-conducteurs-r2385/ (accessed November 27, 2023).

[37] M. Breedon, M.J.S. Spencer, I. Yarovsky, "Adsorption of atomic nitrogen and oxygen on surface: a density functional theory study," *J. Phys.: Condens. Matter*. 21 (2009) 144208. https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/14/144208.

[38] M.J.S. Spencer, I. Yarovsky, "ZnO Nanostructures for Gas Sensing: Interaction of NO2, NO, O, and N with the ZnO(10$\bar{1}$0) Surface," *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 10881–10893. https://doi.org/10.1021/jp1016938.

[39] V.S. Tkalich, A.A. Lisachenko, A.O. Klimovskii, "Highly active photoadsorbed oxygen species on zinc oxide," *React Kinet Catal Lett*. 20 (1982) 317–320. https://doi.org/10.1007/BF02066318.

[40] P. Naliwajko, T. Peppel, J. Strunk, "Thermal and light induced infrared blackening of ZnO revisited: rediscovery of fundamental scientific knowledge," *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 135 (2022). https://doi.org/10.1007/s11144-022-02282-y.

[41] W. Tang, J. Wang, "Mechanism for toluene detection of flower-like ZnO sensors prepared by hydrothermal approach: Charge transfer," *Sensors and Actuators B: Chemical*. 207 (2015) 66–73. https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.10.018.

[42] R. Xie, T. Sekiguchi, T. Ishigaki, N. Ohashi, D. Li, D. Yang, B. Liu, Y. Bando, "Enhancement and patterning of ultraviolet emission in ZnO with an electron beam," *Applied Physics Letters*. 88 (2006) 134103–134103. https://doi.org/10.1063/1.2189200.

[43] A. Sharma, C. Sekhar Rout, "Advances in understanding the gas sensing mechanisms by in situ and operando spectroscopy," *Journal of Materials Chemistry A*. 9 (2021) 18175–18207. https://doi.org/10.1039/D1TA05054K.

[44] U. Choudhari, S. Jagtap, "A panoramic view of NOx and NH3 gas sensors," *Nano-Structures & Nano-Objects*. 35 (2023) 100995. https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2023.100995.

[45] N. Barsan, U. Weimar, "Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors," *Journal of Electroceramics*. 7 (2001) 143–167. https://doi.org/10.1023/A:1014405811371.

[46] W. An, X. Wu, X.C. Zeng, "Adsorption of O2, H2, CO, NH3, and NO2 on ZnO Nanotube: A Density Functional Theory Study," *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 5747–5755. https://doi.org/10.1021/jp711105d.

[47] G. Li, "Adjustment of oxygen vacancy states in ZnO and its application in ppb-level NO2 gas sensor," *Science Bulletin*. (2020).

[48] L. Yu, F. Guo, S. Liu, B. Yang, Y. Jiang, L. Qi, X. Fan, "Both oxygen vacancies defects and porosity facilitated NO2 gas sensing response in 2D ZnO nanowalls at room temperature," *Journal of Alloys and Compounds*. 682 (2016) 352–356. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.053.

[49] C. Quy, N. Thai, N. Duc Hoa, D. Thi Thanh Le, C. Hung, N. Duy, N. Hieu, "C 2 H 5 OH and NO 2 sensing properties of ZnO nanostructures: correlation between crystal size, defect level and sensing performance," *RSC Advances*. 8 (2018) 5629–5639. https://doi.org/10.1039/C7RA13702H.

[50] M.-W. Ahn, K.-S. Park, J.-H. Heo, J.-G. Park, D.-W. Kim, K.J. Choi, J.-H. Lee, S.-H. Hong, "Gas sensing properties of defect-controlled ZnO-nanowire gas sensor," *Applied Physics Letters*. 93 (2008) 263103. https://doi.org/10.1063/1.3046726.

[51] A. Rothschild, Y. Komem, "The Effect of Grain Size on the Sensitivity of Nanocrystalline Metal-Oxide Gas Sensors," *Journal of Applied Physics*. 95 (2004) 6374–6380. https://doi.org/10.1063/1.1728314.

[52] N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimanoe, "Oxide Semiconductor Gas Sensors," *Catalysis Surveys from Asia*. 7 (2003) 63–75. https://doi.org/10.1023/A:1023436725457.

[53] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, "Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO2-based elements," *Sensors and Actuators: B. Chemical*. 3 (1991) 147–155. https://doi.org/10.1016/0925-4005(91)80207-Z.

[54] N. Yamazoe, K. Shimanoe, "Roles of Shape and Size of Component Crystals in Semiconductor Gas Sensors: II. Response to and," *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) J93. https://doi.org/10.1149/1.2832662.

[55] W. Göpel, K.D. Schierbaum, "SnO2 sensors: current status and future prospects," *Sensors and Actuators B: Chemical*. 26 (1995) 1–12. https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)01546-T.

[56] R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar, A. Umar, "Zinc oxide nanostructures for NO2 gas–sensor applications: A review," *Nano-Micro Letters*. 7 (2015) 97–120. https://doi.org/10.1007/s40820-014-0023-3.

[57] K. Ellmer, "Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit," (n.d.).

[58] J. Wang, R. Chen, L. Xiang, S. Komarneni, "Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review," *Ceramics International*. 44 (2018) 7357–7377. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.013.

[59] V. Gurylev, T.P. Perng, "Defect engineering of ZnO: Review on oxygen and zinc vacancies," *Journal of the European Ceramic Society*. 41 (2021) 4977–4996. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.031.

[60] Y. Wang, Z.J. Peng, Q. Wang, X.L. Fu, "Tunable electrical resistivity of oxygen-deficient zinc oxide thin films," *Surface Engineering*. 33 (2017) 217–225. https://doi.org/10.1080/02670844.2016.1212519.

[61] C.H. Ahn, Y.Y. Kim, D.C. Kim, S.K. Mohanta, H.K. Cho, "A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods," *Journal of Applied Physics*. 105 (2009) 013502. https://doi.org/10.1063/1.3054175.

[62] B. Cao, W. Cai, H. Zeng, "Temperature-dependent shifts of three emission bands for ZnO nanoneedle arrays," *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006). https://doi.org/10.1063/1.2195694.

[63] S.-H. Jeong, B.-S. Kim, B.-T. Lee, "Photoluminescence dependence of ZnO films grown on Si(100) by radio-frequency magnetron sputtering on the growth ambient," *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 2625–2627. https://doi.org/10.1063/1.1568543.

[64] "Blue Luminescence of ZnO Nanoparticles Based on Non-Equilibrium Processes: Defect Origins and Emission Controls - Zeng - 2010 - Advanced Functional Materials - Wiley Online Library," (n.d.). https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.200901884 (accessed December 21, 2023).

[65] J.D. Ye, S.L. Gu, F. Qin, S.M. Zhu, S.M. Liu, X. Zhou, W. Liu, L.Q. Hu, R. Zhang, Y. Shi, Y.D. Zheng, "Correlation between green luminescence and morphology evolution of ZnO films," *Appl. Phys. A*. 81 (2005) 759–762. https://doi.org/10.1007/s00339-004-2996-0.

[66] "Extraction of the surface trap level from photoluminescence: a case study of ZnO nanostructures - Physical Chemistry Chemical Physics (RSC Publishing)," (n.d.). https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/cp/c1cp21527b/unauth (accessed December 21, 2023).

[67] S. Vempati, J. Mitra, P. Dawson, "One-step synthesis of ZnO nanosheets: a blue-white fluorophore," *Nanoscale Res Lett*. 7 (2012) 470. https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-470.

[68] M. Ebrahimizadeh Abrishami, A. Kompany, S.M. Hosseini, "Varistor behavior of Mn doped ZnO ceramics prepared from nanosized precursors," *J Electroceram*. 29 (2012) 125–132. https://doi.org/10.1007/s10832-012-9753-0.

[69] T.K. Gupta, "Application of Zinc Oxide Varistors," *Journal of the American Ceramic Society*. 73 (1990) 1817–1840. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05232.x.

[70] J.-Y. Tseng, Y.-T. Chen, M.-Y. Yang, C.-Y. Wang, P.-C. Li, W.-C. Yu, Y.-F. Hsu, S.-F. Wang, "Deposition of low-resistivity gallium-doped zinc oxide films by low-temperature radio-frequency magnetron sputtering," *Thin Solid Films*. 517 (2009) 6310–6314. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.02.061.

[71] K.U. Sim, S.W. Shin, A.V. Moholkar, J.H. Yun, J.H. Moon, J.H. Kim, "Effects of dopant (Al, Ga, and In) on the characteristics of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering system," *Current Applied Physics*. 10 (2010) S463–S467. https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.02.028.

[72] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Rankin, W. MacNevin, "Photochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide at Zinc Oxide Surfaces1," *ACS Publications*. (2002). https://doi.org/10.1021/ja01108a017.

[73] M.C. Markham, M.C. Hannan, S.W. Evans, "Factors Influencing the Oxidation of Phenols, Catalyzed by Zinc Oxide and Light," *ACS Publications*. (2002). https://doi.org/10.1021/ja01632a055.

[74] K. Postava, H. Sueki, M. Aoyama, T. Yamaguchi, K. Murakami, Y. Igasaki, "Doping effects on optical properties of epitaxial ZnO layers determined by spectroscopic ellipsometry," *Applied Surface Science*. 175–176 (2001) 543–548. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00145-3.

[75] C.-L. Tien, K.-C. Yu, T.-Y. Tsai, M.-C. Liu, "Effect of RF power on the optical, electrical, mechanical and structural properties of sputtering Ga-doped ZnO thin films," *Applied Surface Science*. 354 (2015) 79–84. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.154.

[76] D.O. Demchenko, B. Earles, H.Y. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, H. Morkoç, "Impurity complexes and conductivity of Ga-doped ZnO," *Phys. Rev. B*. 84 (2011) 075201. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.075201.

Chapitre II : Techniques expérimentales

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

A.I Elaboration des couches sensibles par pulvérisation cathodique

A.I.1 La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (ou *sputtering*) est une méthode de dépôt sous vide de films minces. Elle consiste à bombarder à l'aide d'un plasma (le plus souvent de l'argon) la surface d'un échantillon massif de composition chimique souhaitée, que l'on appelle cible. La condensation des particules éjectées à la surface d'un substrat placé en face de la cible permet la croissance d'un film mince ayant le plus souvent la même composition que la cible.

Le plasma est créé dans une enceinte sous vide à une pression proche de 1 Pa. Dans le cas de matériaux conducteurs, l'application d'un champ électrique constant entre la cible et le substrat permet la création du plasma et l'accélération des ions Ar^+ vers la surface du substrat. Dans le cas de matériaux isolants électriquement, le bombardement d'ions entraîne une accumulation de charges positives à la surface de la cible qui ne peuvent s'évacuer, ce qui empêcher l'apparition et l'entretien du plasma de décharge lumineuse [1,2]. Pour déposer des films fins d'oxides métalliques, on applique un champ électrique radiofréquence oscillant à 13,56 MHz (*RF*-sputtering) ce qui évite l'accumulation de charges et permet l'apparition du plasma. Dans le plasma, les électrons (légers) vont être entrainés par le champ oscillant et vont venir s'accumuler à la surface de l'échantillon, créant un champ électrique continu qui accélère les ions Ar^+ vers la surface de la cible. On utilise également un magnétron pour piéger les électrons proches de la surface de la cible, ce qui va favoriser augmenter l'intensité du champ électrique constant et augmenter la concentration d'ions Ar^+ à la proximité de la surface, augmentant ainsi le rendement de pulvérisation.

Les ions argon accélérés vont venir bombarder la surface de la cible. Lors de chocs inélastiques, les ions Ar^+ vont arracher des atomes ou de petits paquets d'atomes de la surface de la cible. Ceux-ci sont propulsés avec une forte énergie cinétique dans des directions relativement aléatoires mais préférentiellement dans la direction du substrat placé généralement en face de la cible. Lors de leur trajet, ces particules vont subir des chocs élastiques avec les atomes de gaz qui vont changer leur trajectoire. Le nombre de chocs dépendra du libre parcours moyen (et donc principalement de la pression dans l'enceinte). Finalement, ces particules vont venir se condenser à la surface d'un solide, que ce soit à la surface des parois de l'enceinte comme à la surface du substrat.

Les particules arrivent avec une grande quantité d'énergie cinétique qu'ils transmettent sous forme de chaleur au substrat. Initialement assez mobiles à la surface du substrat, les particules vont finir par s'agglomérer en petits îlots qui formeront les premiers grains du film mince. La

définition de paramètres du procédé telles que la pression, la température du substrat ou encore la distance entre la cible et le substrat vont modifier les conditions de condensation des particules et permettre d'obtenir une variété de microstructures différentes pour le film mince, comme l'ont décrit Thornton et al. [3] pour le dépôt de métaux. La Figure II-1 illustre les différents types de microstructure qui peuvent être obtenues sous forme de zones dans un diagramme pression-température.

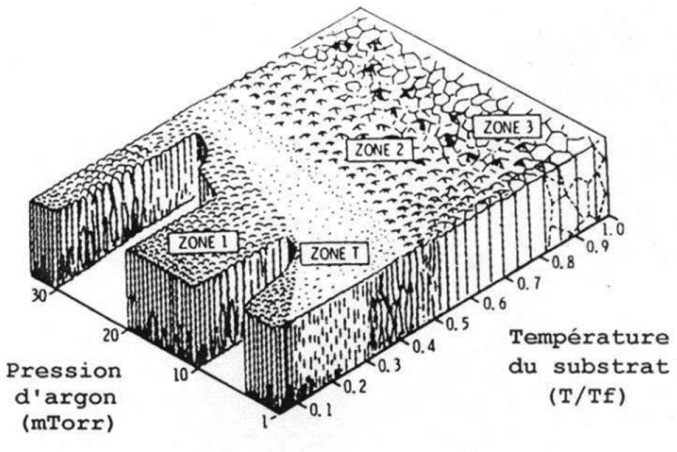


Figure II-1 : Modèle de structure de zone [3]

Par exemple, travailler en maintenant une basse température sur le substrat limite la mobilité des particules condensées et favorise l'apparition de nombreux petits germes cristallins. Un dépôt sous une pression relativement élevée et une distance cible-substrat plusieurs fois supérieure au libre parcours moyen (qui se calcule d'après la théorie cinétique) signifie que les particules se condensant à la surface du substrat ont subi plusieurs chocs avec les gaz présents dans l'enceinte, ce qui favorise la condensation de particules selon une incidence rasante. La combinaison d'une basse température du substrat avec une incidence de condensation rasante induit un phénomène d'ombrage, favorisant la condensation à la surface de cristallites déjà formées plutôt que sur le substrat nu. Ce phénomène d'ombrage permet d'obtenir une microstructure colonnaire et potentiellement une porosité intergranulaire, recherchée pour une application de capteur de gaz.

Dans la suite de ce manuscrit on emploiera abusivement le terme de PVD (*Physical Vapor Deposition*) pour des raisons de simplicité.



Figure II-2 : Bâti de dépôt Alcatel CIT SCM400.

Dans le cadre de ces travaux de thèse nous avons utilisé un bâti de dépôt ALCATEL CIT de type SCM 400 à configuration diode magnétron (Figure II-2).

Ce bâti est équipé :

-d'un générateur radiofréquence de 13,56 MHz d'une puissance maximale de 300 W ;

-d'un système de pompage primaire avec une pompe à palette et secondaire avec une pompe turbo-moléculaire qui permet d'atteindre des pressions de vide résiduel de 10^{-7} mbar ;

-de deux portes cibles refroidis à l'eau équipés de magnétrons ;

-d'un porte échantillon rotatif avec deux postes refroidis à l'eau ;

-un cache rotatif pouvant s'intercaler entre la cible et le substrat pour interrompre le dépôt ;

-d'une vanne de laminage papillon permettant de faire circuler un flux de gaz dans l'enceinte sous vide ;

-d'une arrivée de gaz avec une électrovanne et un contrôleur de débit connecté à deux bouteilles :

- une bouteille d'argon pur,

-une bouteille d'argon mélangé à du dioxygène (1% volumique d'oxygène)

Les cibles céramiques utilisées ont été préparées par pressage et frittage au laboratoire CIRIMAT. Les poudres ont été mélangées avant frittage de manière à obtenir la composition souhaitée pour nos film minces. La composition a été vérifiée par DRX et microsonde électronique sur une pastille de référence ayant subi les mêmes cycles que la cible. Tous les dépôts étudiés lors de ces travaux ont étés déposés à partir de la même cible de ZnO dopée Ga à 4 % en substitution atomique du Zn ($Zn_{0.96}Ga_{0.04}O$).

Les pulvérisations répétées avec un plasma d'Ar pur ont tendance à réduire la cible de ZnO:Ga ce qui induit une dérive dans la composition et l'épaisseur des films minces obtenus. Ce phénomène est dû à la différence entre les coefficients de pulvérisation du Zn et de l'O. C'est pourquoi avant chaque dépôt, on effectue une prépulvérisation oxydante de 30 min : on allume un plasma contenant 1 % d'O_2 (en cachant le substrat) afin de réoxyder la cible. Cette prépulvérisation oxydante améliore la répétabilité des dépôts car ceux-ci se font donc avec une cible systématiquement au même niveau d'oxydation.

Les dépôts sont faits avec une puissance de 30 W, à une pression proche de 2 Pa et avec une distance cible-substrat de 7 cm. Ces paramètres ont été déterminés lors d'étude antérieures [4] afin d'obtenir un dépôt à basse température avec une condensation des particules selon une incidence rasante, obtenue en choisissant une distance cible-substrat plusieurs fois supérieure au libre parcours moyen de l'argon dans ces conditions (ici d'environ 0,3 cm à 2 Pa).

La vitesse de dépôt est mesurée avec des substrats de verre sur lesquels est dessiné un cadrillage à l'aide d'un feutre soluble dans l'acétone. Après dépôt PVD puis nettoyage à l'acétone, on obtient des marches le long de ce cadrillage dont la hauteur est mesurée à l'aide d'un profilomètre DEKTAK 3030 ST (VEECP). On mesure ainsi à la fois la vitesse de dépôt et la surface sur laquelle l'épaisseur du dépôt obtenu est homogène. Pour confirmer la calibration du bâti, des films d'épaisseurs de 12, 25, 50 et 100 nm ont été déposés et leurs épaisseurs ont été confirmées par ellipsométrie et par réflectométrie des rayons X. Des substrats de contrôle sont régulièrement utilisés pour prévenir toute dérive de la vitesse de dépôt du bâti. La vitesse de dépôt obtenue est de 2,2 nm/min.

A.I.2 Masquage par xurographie

La xurographie est un procédé peu onéreux qui permet la découpe de motifs à partir d'un masque virtuel sur un support deux dimensions, tel qu'une feuille de vinyle ou de l'adhésif kapton, à l'aide d'une fine lame. Ce procédé permet d'obtenir une bonne précision (qui peut atteindre la centaine de microns) et une bonne répétabilité des motifs. Une machine de xuroraphie Graphtec FC8600-60 (Figure II-4) a été utilisée pour produire des masques en kapton pour délimiter la zone de dépôt par PVD sur les véhicules tests, comme l'illustre la Figure II-3.



Figure II-4 Machine de xurographie, Graphtec FC8600-60

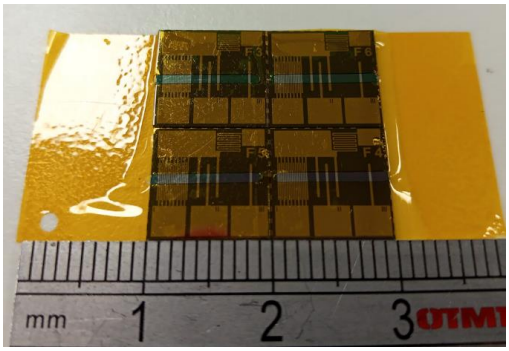


Figure II-3 Photographie d'un masquage par Xurographie sur kapton

A.II Elaboration des véhicules de test et micro-plateformes

A.II.1 Photolithographie

La photolithographie est un processus de fabrication essentiel dans l'industrie des semi-conducteurs. Elle regroupe un large spectre de procédés permettant la conception de composants micros voire nanométriques, largement utilisés dans les domaines de la microélectronique, de la microfluidique et de l'optique. Elle consiste à transférer des motifs fins et précis sur un substrat à l'aide de résines photosensibles. Une photolithographie peut être décomposée en 5 étapes :

- Préparation du substrat : Le substrat est préparé en le nettoyant soigneusement pour éliminer toute impureté ou particule (typiquement à l'aide d'un plasma d'oxygène) ;
- Revêtement de la résine photosensible : Une couche de résine photosensible est appliquée sur le substrat. Le revêtement peut être effectué par des techniques telles que le spin-coating, où la résine est versée sur le substrat et étalée de manière homogène en faisant tourner le substrat rapidement grâce à la force centrifuge ;
- Exposition à la lumière UV : Un masque de photolithographie portant le motif souhaité est positionné au-dessus du substrat revêtu de résine photosensible. Ensuite, une source de lumière ultraviolette (UV) est utilisée pour exposer la résine à travers le masque. Les zones de la couche photosensible exposées à la lumière sont alors modifiées chimiquement (polymérisation) et leurs propriétés de solubilités dans certain solvant sont drastiquement modifiées ;
- Développement de la résine : Après l'exposition à la lumière, le substrat est immergé dans un solvant appelé développeur. Dans le cas d'une résine photosensible positive, le développeur élimine la résine photosensible non exposée, révélant ainsi le motif souhaité sur le substrat. C'est l'inverse qui se produit si la résine photosensible est négative.
- Étapes de post-traitement : Des étapes de post-traitement, telles que le durcissement de la résine photosensible par recuit, peuvent être nécessaires pour stabiliser le motif et améliorer sa résistance (notamment à certaines gravures).

Ces étapes sont illustrées dans la Figure II-5 : Principe de la photolithographie :

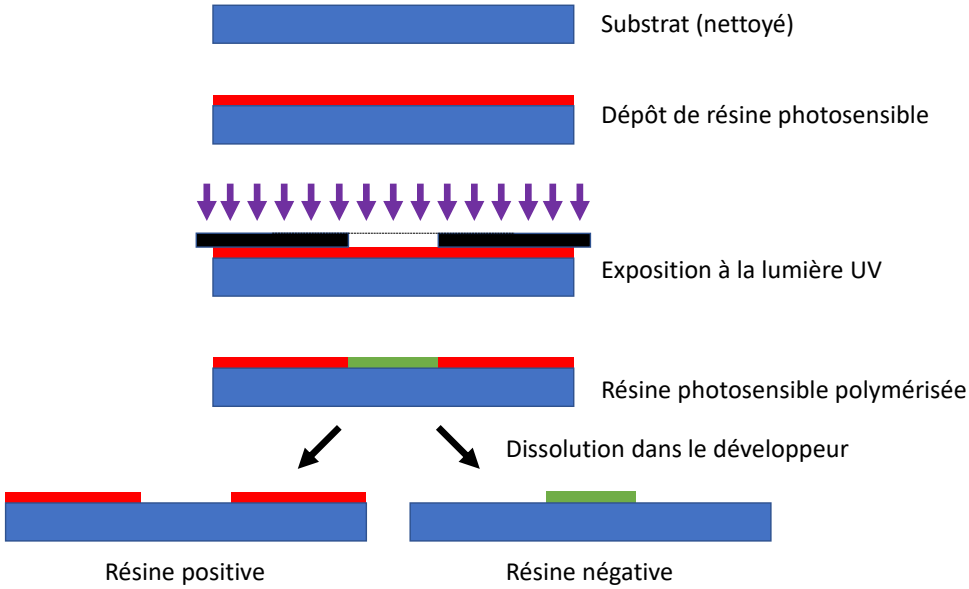


Figure II-5 : Principe de la photolithographie.

La combinaison d'étapes de photolithographie avec des étapes de dépositions et de gravures permet l'obtention de composants microscopiques d'architecture complexe et rend possible leur production en masse. Une de ces combinaisons est le lift-off, méthode classique de dépôt selon un motif particulier, comme décrit dans la Figure II-6 ci-dessous :

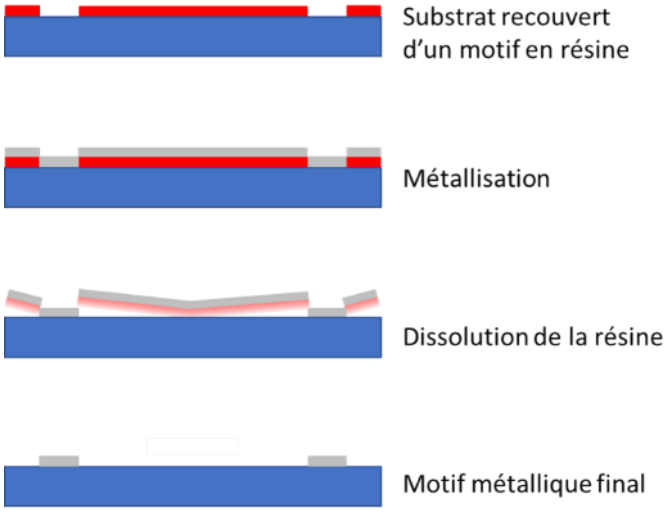


Figure II-6 : Exemple d'utilisation d'un lift-off en photolithographie pour l'obtention d'électrodes métalliques

Il existe bien des variantes de ces procédés qui permettent différentes améliorations, mais on peut retenir que la résolution optimale que l'on peut atteindre à l'aide de méthodes « classique » de lithographie est de l'ordre de quelques micromètres.

A.II.2 Plateformes de mesures

A.II.2.i Electrodes et mesures électriques

Afin d'obtenir des valeurs de résistances électriques facilement mesurables avec une bonne reproductibilité, des plateformes aux dimensions normalisées ont été mises au point et lithographiées au LAAS. Trois types de plateformes ont été utilisés lors de ces travaux : les véhicules de tests avec électrodes interdigitées de génération I ou II (VTID-G1 et VTID-G2), les plateformes TLM (*Transition Line Method*) et enfin les microcapteurs. Les premières ont pour rôle d'obtenir de premières caractérisations électriques, les secondes de mieux comprendre l'influence du design sur les propriétés de détection et enfin les microcapteurs qui sont des plateformes plus complexes possédant différents avantages technologiques pour l'application capteur et qui sont intégrables dans des systèmes électroniques. Ces dernières sont plus proches d'un produit commercialisable.

La résistance électrique mesurée entre deux électrodes est la somme de plusieurs participations : la résistance électrique du film mince d'oxyde métallique (MOx) étudié RMOx, la résistance de contact à l'interface MOx – électrodes de platine RC, et enfin la résistance d'amenée du courant Raccès qui correspondant à la résistance des électrodes de platine. La Figure II-7 schématise la structure d'un système lithographié comprenant deux électrodes et un film mince.

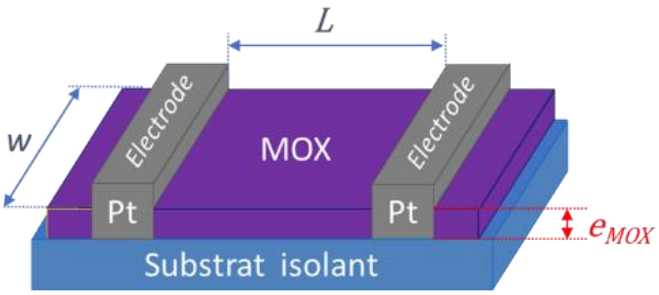


Figure II-7 : Schéma d'une mesure électrique avec jonction MOx-Pt

On peut décrire la valeur de la résistance mesurée entre deux électrodes R_{tot} à l'aide de l'équation (34) :

$$R_{tot} = R_{MOX} + R_C + R_{accès} \qquad (34)$$

Nous faisons ici le choix d'intégrer les deux résistances de contact (associées à chacune des interfaces) dans une seule grandeur que l'on nomme R_C pour des raisons de simplicité. En effet, le comportement des résistances de contact dépend du sens du parcours du courant, comme nous l'avons vu dans le Chapitre I. Nous faisons de même pour les résistances d'accès et l'on choisit de noter $R_{accès}$ la résistance cumulée de toutes les amenées de courant.

Les résistances d'accès de nos électrodes de platines étant inférieures à 100 Ω, leur poids est souvent négligeable devant R_{MOx} et R_C. La résistance d'interface métal-SC étant asymétrique, on désigne par R_C la résistance résultante des deux interfaces métal-SC et SC-métal afin d'alléger les notations.

Par définition, on peut développer l'expression de R_{MOx} selon l'équation (35) :

$$R_{MOx} = \rho_{MOx} \frac{L}{e_{MOx}.w} \quad (35)$$

Avec ρ_{MOx} la résistivité de l'oxyde métallique, w la largeur du film sondé, L la distance entre les deux électrodes et e_{MOX} l'épaisseur de la couche.

On peut isoler les termes propres au film d'oxyde métallique et ceux propres au design des électrodes :

$$R_{MOx} = \frac{\rho_{MOx}}{e_{MOx}} * \frac{L}{w}$$

En posant $n_{\square} = L/w$ le facteur de forme (que l'on note parfois F) ou nombre de carrés, et $R_{\square} = \frac{\rho_{MOX}}{e_{MOX}}$ on obtient l'équation (36) :

$$R_{MOx} = R_{\square} . n_{\square} \quad (36)$$

Cette décomposition nous permet de concevoir des plateformes adaptées à différents usages.

A.II.2.ii Véhicules de test interdigités

Grâce à leur conception, ces véhicules de tests permettent la mesure de films sensibles semi-conducteurs de résistivité très variables à l'aide de leurs électrodes interdigitées. Cela en fait une plateforme de choix pour une première caractérisation électrique de films minces d'oxides métalliques semi-conducteurs. Une représentation schématique de ces plateformes est rapportée dans la Figure II-8.

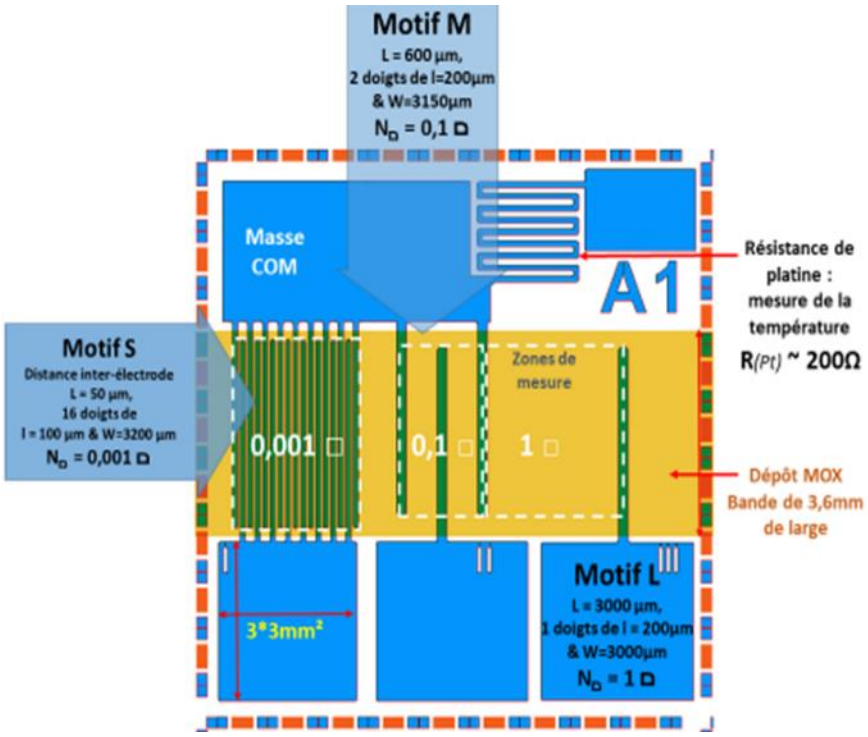


Figure II-8 : Masque virtuel des plateformes VTID

Ce design présente trois motifs, appelés S, M et L (*small*, *medium* et *large*), dont le nombre d'électrodes et la distance inter-électrode est choisie de manière à obtenir des facteurs de forme F très dispersées : 0,001 □, 0,1 □ et 1 □ respectivement. Le motif S avec un facteur de forme faible sera plus adapté à des films très résistifs, et inversement pour le motif L avec un facteur de forme F= 1 □ pour des films de faible résistivité.

Dans ce design, le nombre de carré est modifié d'un motif interdigité à l'autre en changeant à la fois le nombre d'électrodes et leur espacement. De fait, le poids relatif de R_{MOx} et de R_C dans la mesure de résistance globale dépend du motif. R_{MOx} et R_C étant tout-deux à fortiori dépendants de la température, de la densité de courant, de l'humidité et de la composition de l'atmosphère, il n'est pas possible de dissocier ni leur poids ni leurs évolutions respectives dans la mesure de R_{tot}. On sait seulement que le poids de la résistance de contact R_C sera minimal sur le motif L et maximal sur le motif S. En adaptant l'équation (34) à chacun des motifs et en négligeant les résistances d'accès, nous obtenons les équations suivantes résumées dans le Tableau 5 :

Motif L	$R_{tot} = R_{\square} + R_C$
Motif M	$R_{tot} = \frac{R_{\square}}{10} + \frac{R_C}{2}$
Motif S	$R_{tot} = \frac{R_{\square}}{1000} + \frac{R_C}{16}$

Tableau 5 : Poids de la résistance du MOx et de celles des contacts Schottky dans la résistance mesurée aux bornes des motifs S, L et M.

Ces plateformes sont obtenues à partir de wafers de silicium type n conventionnels. Le wafer est d'abord isolé électriquement par une couche de 600 nm de SiO_2 obtenu par oxydation thermique. Des électrodes de platine sont déposés par-dessus selon un motif spécifique obtenue par lithographie et *lift-off*. Le matériau sensible est ensuite déposé par pulvérisation cathodique au travers d'un « shadox mask » solide.

Une variante de ce design a également été étudiée : on dépose une couche intermédiaire de 300 nm de SiO_2 par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) avant le dépôt des électrodes de platine. Cette couche additionnelle est une couche électriquement isolante supplémentaire avec une rugosité de surface sensiblement plus forte que celle du SiO_2 obtenu par oxydation thermique. On obtient une rugosité de surface Sa (mesurée par AFM) de 4,5 nm sur le SiO_2 PECVD au lieu de 0,5 nm dans le cas du SiO_2 thermique. On distingue ces deux plateformes de

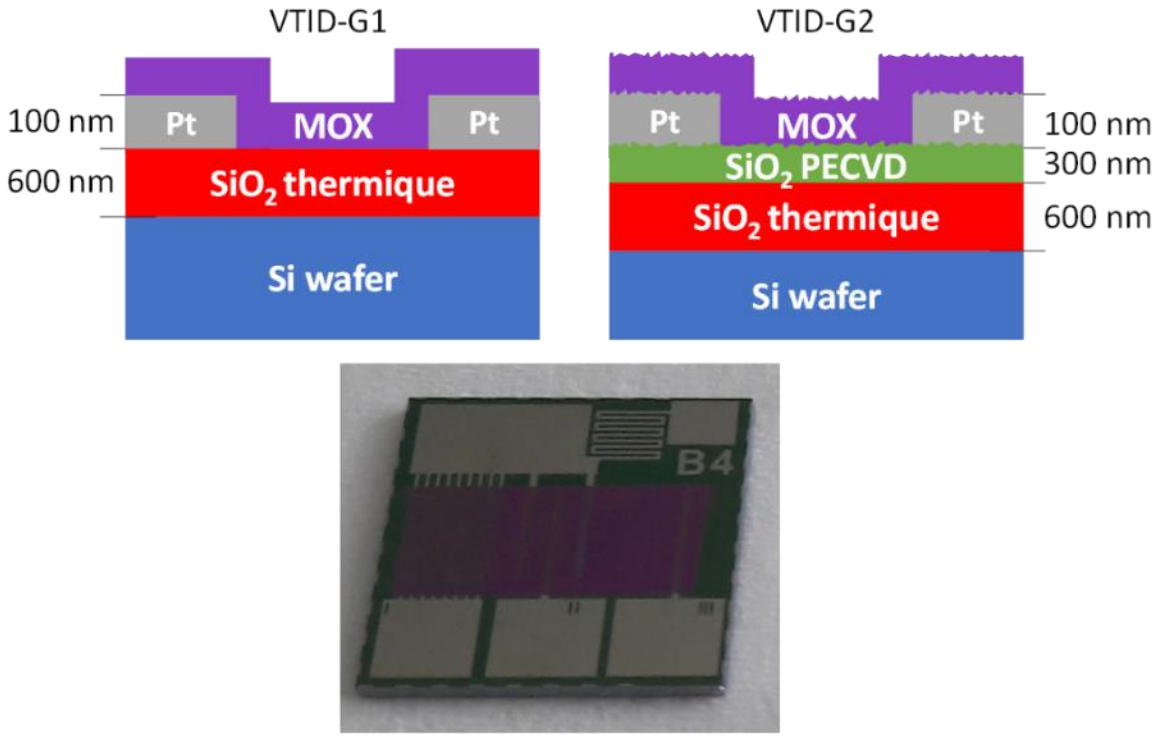


Figure II-9 : Photo et schéma d'un véhicule de test avec électrodes interdigitées sur lequel a été déposé un film mince de ZnO : Ga

la manière suivante : VTID-G1 et VTID-G2 pour véhicules tests avec électrodes interdigitées de génération 1 ou 2. Ces plateformes sont représentées sur la Figure II-9. En résumé, on a : VTID-G1 ➔ SiO_2 thermique (lisse) ; VTID-G2 ➔ SiO_2 thermique + SiO_2 PECVD (rugueux).

A.II.2.iii Plateforme TLM

La méthode de la ligne de transmission (TLM) est une méthode souvent utilisée pour mesurer les résistances de contacts [5]. Des véhicules de tests ont été spécialement conçus pour différencier le poids du contact de celui de la couche MOx. Ces plateformes possèdent quatre électrodes séparées d'une distance croissante, avec deux plots d'injection supplémentaire pour des mesures en 4 points. Sur ce véhicule de test nous mesurons la résistance entre deux électrodes, le design ne variant d'un motif à l'autre que par l'espacement entre les électrodes. Les facteurs de forme respectifs de ces motifs vont de 1 □ à 0,01 □. En combinant les équations (34) et (35) nous pouvons exprimer la résistance électrique globale mesurée sur chacun des motifs sous la forme d'équations résumées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Poids de la résistance du MOx et de celles des contacts Schottky dans la résistance mesurée aux bornes des motifs 1, 0,1 et 0,001.

Motif 1□	$R_{tot} = R_{\square} + R_C$
Motif 0,1□	$R_{tot} = \frac{R_{\square}}{10} + R_C$
Motif 0,01□	$R_{tot} = \frac{R_{\square}}{100} + R_C$

On a donc une relation affine entre la résistance mesurée et le nombre de carrés (de même en fonction de la distance inter-électrodes). En traçant la résistance mesurée en fonction de $n_{\square}$, on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine vaut $2.R_C$, c'est ainsi que la TLM nous permet de mesurer la résistance de contact spécifique à l'interface entre notre matériau sensible et les électrodes de platine. La pente obtenue nous permet de définir la résistivité du matériau. La photographie d'une de ces plateformes est rapportée dans le Figure II-10.

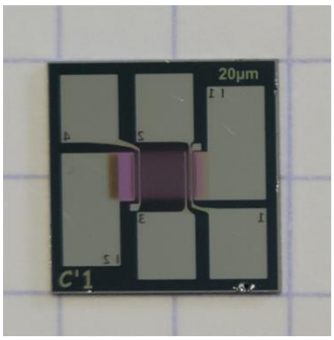


Figure II-10 : Photographie d'une plateforme TLM avec dépôt d'un film mince de GZO sur une feuille de papier millimétré 5 mm

A.II.2.iv Microcapteurs

Les microplateformes développées au LAAS permettent d'obtenir de véritables microcapteurs une fois le matériau sensible déposé sur les électrodes. Ils intègrent un circuit chauffant enterré sous la surface et positionné juste en dessous de la zone de dépôt du matériau sensible. Ces capteurs sont gravés par l'arrière au niveau de la couche sensible (formant ce que l'on appelle une « membrane suspendue » comme l'illustre la Figure II-11) pour obtenir localement une masse calorifique minime. Ces plateformes permettent ainsi l'obtention de capteurs fonctionnant à plusieurs centaines de degrés Celsius tout en étant peu gourmand en énergie, fonctionnant avec quelques milliwatts.

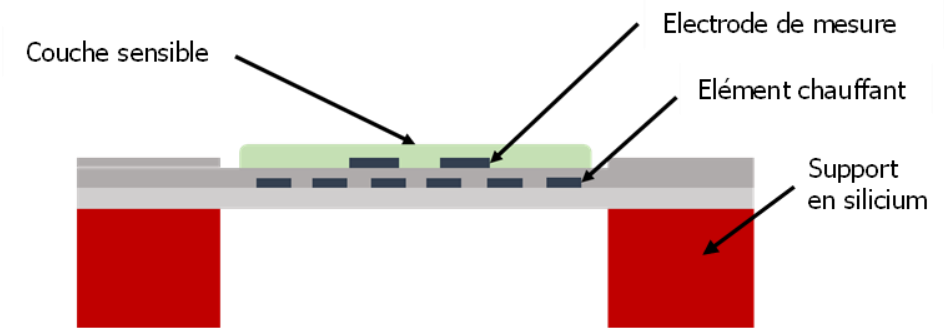


Figure II-11 : Schéma d'un microcapteur avec membrane suspendue sur laquelle a été déposée la couche sensible.

B. Banc de dilution de gaz

Un banc de dilution de gaz est un montage comprenant diverses sources de gaz, des électrovannes et des contrôleurs de débits qui permettent la production d'un flux de gaz de composition contrôlée en temps réel. On l'emploie pour exposer les dispositifs de test et les capteurs à des atmosphères simulées afin de tester leur sensibilité à différents gaz. La structure du banc de gaz est résumée dans la Figure II-12 ci-dessous :

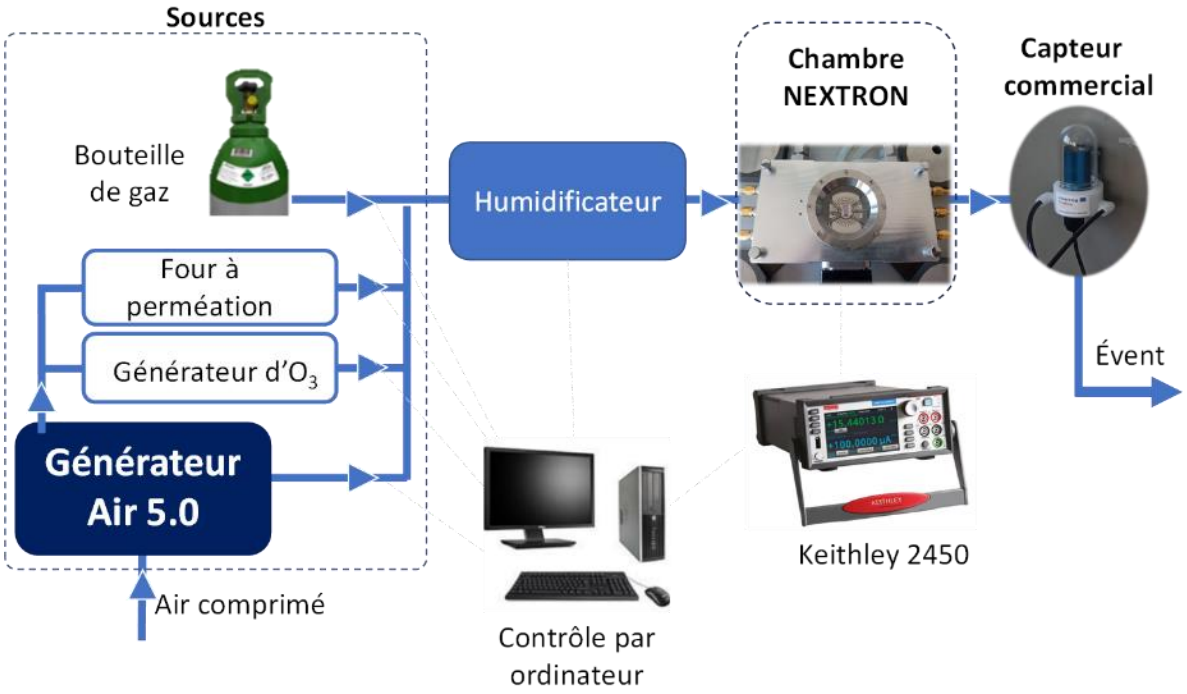


Figure II-12 : Schéma du banc de dilution de gaz.

B.I Ligne de gaz

On utilise une série de filtres à air en amont d'un générateur d'air « zéro » modèle ZAG7001 de chez ENVEA pour purifier l'air du réseau d'air comprimé du laboratoire et obtenir un flux d'air « propre » et sec en grand volume que l'on va utiliser comme gaz vecteur pour nos expériences.

Différentes sources de gaz polluants peuvent être employées. Une solution consiste à utiliser une bouteille d'air 5.0 dans laquelle est dilué un gaz cible à une concentration choisie. Cette solution est pratique mais n'est pas adaptée à certains gaz instables tel que l'ozone ou certains COV (composés organiques volatils comme le benzène par exemple). Au cours de ces travaux de thèse nous avons utilisé des bouteilles contenant 1 ppm_v (partie par million volumique) de NO_2 dilué dans de l'air synthétique (mélange N_2 et O_2).

Pour l'ozone, nous avons mis en œuvre un générateur stable d'ozone de chez Analytikjena. Il est composé d'une lampe UV dans une enceinte fermée dans laquelle on fait circuler un débit contrôlé d'air zéro, produisant ainsi une certaine concentration d'ozone dans le flux d'air. Ce générateur d'ozone est étalonné en jouant sur le débit qui traverse l'enceinte et l'intensité lumineuse de la lampe UV pour obtenir une concentration de consigne en O_3 mesurée à l'aide d'un capteur Cairsens® connecté en sortie de l'enceinte.

Pour obtenir une source de NH_3 ou de benzène nous avons utilisé des fours à perméation de technologie Omicron. Il s'agit de fours thermostatés contenant des tubes perméables contenant eux-mêmes le polluant étudié en phase liquide. Connaissant le taux de perméation du liquide à travers les parois du tube à une température donnée, on obtient une source de COV dont on peut moduler la concentration en jouant sur le débit d'air traversant le four.

Ces différentes sources d'air (propre et pollué) se rejoignent avant de traverser un humidificateur de technologie Omicron qui permet d'humidifier le flux d'air à un taux contrôlé (de 0 % à 80 % d'humidité relative) sans faire buller le mélange dans de l'eau distillée.

B.II Mesure électrique sous atmosphère contrôlée

Le flux entre ensuite dans une chambre de mesure commercialisée par NEXTRON dans laquelle est installé le dispositif de test. Cette chambre possède une fenêtre maintenue fermée tout au long de chaque expérience afin de maintenir les échantillons dans le noir et d'éviter tout impact de l'intensité lumineuse sur les mesures. Cette chambre intègre également une plateforme chauffante et six porte-pointes, permettant la mesure de plusieurs résistances au cours de la même expérience. Ces pointes sont reliées à une matrice de commutation elle-même reliée à un SMU (S*ource Measurement Unit*) Keithley 2450. La matrice de commutation permet de connecter automatiquement la SMU à n'importe quel couple d'électrodes de la chambre. A chaque commutation, un transitoire électrique est susceptible de s'installer lors de l'établissement du courant continue. La mesure de résistances n'est donc faite qu'après avoir attendu un temps de stabilisation de 10 secondes.

Une interface LabVIEW a été codée pour automatiser le contrôle de tous les paramètres expérimentaux.

Le volume de la chambre de mesure NEXTRON est de 150 cm^3 et le flux d'air y entre avec un débit de 200 sccm (centimètre cube standard par minute). Les études comparatives entre différents échantillons ont été effectuées à densité de courant constante.

Sauf exception, toutes les mesures sous gaz présentées dans ce manuscrit suivent le même protocole. Une fois l'échantillon (le VTID) introduit dans l'enceinte, on commence par faire fluer de l'air zéro et faire monter l'échantillon à la température d'étude. De manière empirique, nous avons choisi de fixer une période de stabilisation de l'échantillon en température et sous air de référence pendant 20 h avant toute injection. Le film mince atteint alors un régime stationnaire avec une résistance sous air stable et sans dérive. La plupart des mesures ont été réalisées sous une humidité relative de 50 %.

Un banc de dilution, basé sur le même principe, est également disponible au LAAS-CNRS, dédié à la caractérisation des microcapteurs montés en boitier. La chambre de mesure dans laquelle se trouvent les capteurs est en verre avec un volume de 250 cm^3.

C. Techniques de caractérisation du matériau

C.I Techniques de caractérisation à l'aide des rayons X

C.I.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (XRD pour *X-Ray diffraction*) est une méthode classique de caractérisation des matériaux cristallins. Le principe est d'irradier un matériau avec un faisceau de photons ayant une longueur d'onde inférieure aux distances inter-planaire du matériau cristallin étudié (des rayons X) afin de permettre la diffraction de ces photons à travers le réseau périodique du matériau. Le réseau périodique constitue en lui-même un système interférométrique qui ne laissera passer que les photons ayant une incidence relative avec le réseau cristallin respectant la loi de Bragg, rapportée dans l'équation (37) :

$$n.\lambda = 2.d_{(hkl)}.\sin(\theta) \qquad (37)$$

Avec n un nombre entier, λ la longueur d'onde des photons incidents, $d_{(hkl)}$ la distance inter planaire entre deux plans cristallographiques identiques, et θ l'angle d'incidence du faisceau de photons.

En faisant varier l'incidence angulaire θ de ce faisceau de photons, on obtient un diffractogramme contenant de nombreuses informations sur la cristallographie de l'échantillon étudié.

La profondeur de pénétration des rayons X dans l'échantillon est de l'ordre de 10 µm, ce qui pose un problème dans le cas de l'étude de films mince d'épaisseurs nanométriques, on obtient alors dans des conditions de mesures classiques (montage Bragg-Brentano θ-θ) des informations sur le substrat et non sur le film mince étudié. Afin de s'affranchir de cette contrainte il est possible de modifier le montage pour travailler en incidence rasante (GIXRD pour *Grazing Incidence X-Ray Diffraction*) afin d'irradier la couche mince avec des faisceaux RX parallèles. Le volume de matière irradié reste le même mais l'incidence rasante (avec un angle d'incidence de 1 ° typiquement) permet d'obtenir un volume irradié contenu dans la couche superficielle du matériau, comme le schématise la Figure II-13.

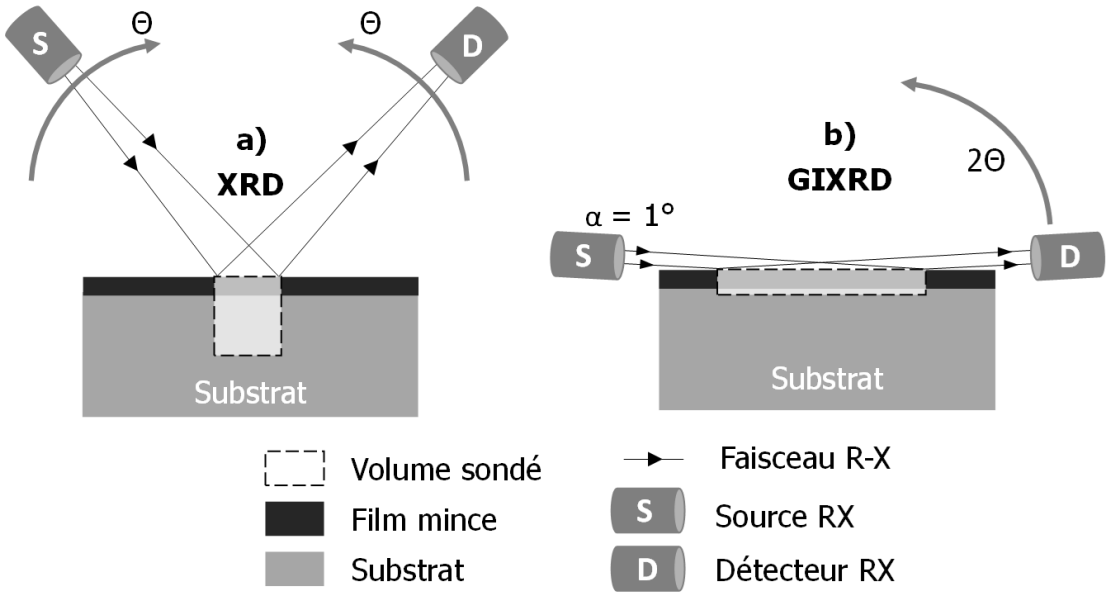


Figure II-13 : Schéma des conformations de a) la DRX en configuration Bragg-Brentano et b) la GIXRD

Les diffractogrammes présentés dans ce manuscrit ont été obtenus en utilisant un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE équipé d'un détecteur BRUKER LynxEye. Ce diffractomètre a été utilisé en configuration d'incidence rasante avec un angle α de 1°. Pour réaliser cela, un miroir de Göbel a été placé entre la source et l'échantillon pour rendre le faisceau divergent parallèle (voir la Figure I-14). L'émission Kα a été filtrée à l'arrière à l'aide d'un filtre en nickel.

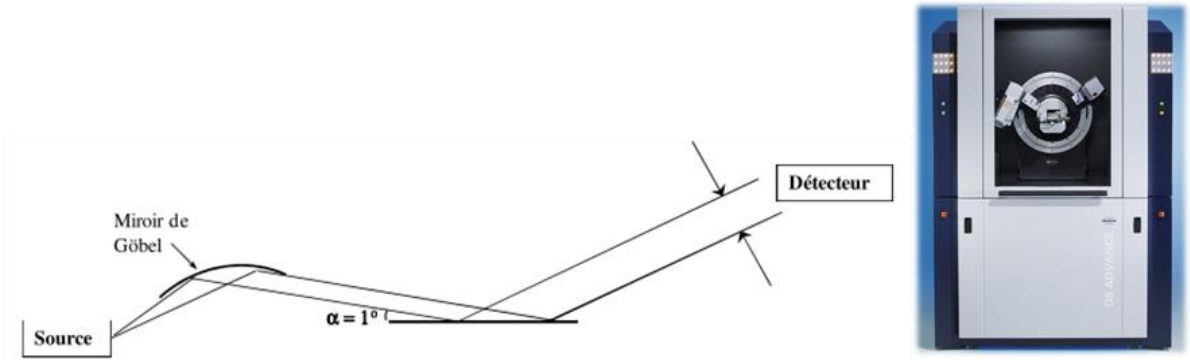


Figure II-14 : Illustration du principe de caractérisation en incidence rasante avec une photo du diffractomètre BRUKER D8.

La source de rayonnement X utilisée était une anticathode en cuivre, avec des longueurs d'onde de λ (CuKα1) = 1,5405 Å et λ (CuKα2) = 1,5443 Å. Les enregistrements ont été réalisés avec un pas de 0,02° et un temps de comptage de 0,5 secondes par pas.

C.I.2 Réflectométrie des rayons X

La méthode de réflexion des rayons X est une méthode d'analyse de couches minces qui consiste à venir irradier un échantillon (couche mince sur un substrat) avec des rayons X sous une incidence inférieure à l'angle critique de réflexion externe totale. De cette manière, les rayons X ne pénètrent l'échantillon que dans une infime épaisseur. Ces rayons vont être réfléchis entre les deux dioptres que forment l'interface couche mince – air et l'interface couche mince – substrat, résultant en des interférences entre les rayons partiellement réfléchis. En venant récolter les photons réfléchis à différents angles, on obtient une courbe de réflectivité avec une intensité oscillante en fonction de l'angle. L'analyse de ce signal oscillant permet de remonter à différentes propriétés du films mince, telles que son épaisseur, la densité électronique et la rugosité de la surface.

C.II Microscopie électronique et autres techniques électroniques

C.II.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage, ou MEB, est une méthode d'imagerie électronique dont la résolution spatiale peut atteindre le nanomètre. Cette résolution spatiale est obtenue grâce à l'utilisation d'électrons accélérés : ces électrons ayant une longueur d'onde bien plus faible que celle de la lumière du visible (400 nm minimum comparée aux 12,3 pm obtenus avec des électrons accélérés à 10 kV), la microscopie électronique est une méthode d'imagerie bien plus puissante que la microscopie optique. La source d'électrons employée dans un MEB va fortement impacter ses performances. Pour des observations à haute résolution, on emploie une source à émission de champ (FEG) qui permet d'obtenir un faisceau plus cohérent, plus stable, avec une plus haute densité de courant et plus fin qu'avec une source thermoïonique plus classique, comme une source avec filament de tungstène et pointe LaB_6.

Le principe consiste à scanner la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons accélérés. Le rayonnement électronique incident interagit avec la matière composant la surface de l'échantillon de différentes manières (diffusion élastique ou inélastique ou encore à travers des phénomènes d'absorption) ce qui induira en retour l'émission de différents rayonnements ou particules. La captation et l'analyse de ces émissions donne lieu à de nombreuses méthodes d'analyse.

Dans le cas du MEB, on distingue deux types d'émissions électroniques principales. On a d'abord les électrons secondaires émis par les atomes de la surface de l'échantillon (sur une profondeur

inférieure à 10 nm) à la suite d'un choc inélastique avec un électron incident. Ces électrons ont une faible énergie (inférieure à 50 eV) ce qui les rends facile à récolter. Etant émis par les couches superficielles de l'échantillon, l'intensité du signal dépendra fortement de la topographie de l'échantillon. La MEB en mode électrons secondaires est donc une méthode d'imagerie fine fournissant des informations sur la topographie de l'échantillon observée.

On peut également s'intéresser à la détection d'électrons rétrodiffusés issus d'interactions élastiques entre des électrons incidents et les noyaux des atomes irradiés. Ces électrons ont une énergie proche de celle des électrons incidents (de l'ordre de la dizaine de kV). Ces électrons sont émis plus facilement par des atomes lourds, ce qui donne à la MEB en mode électrons rétrodiffusés un contraste chimique. Ces électrons peuvent être émis depuis des couches plus profondes que dans le cas des électrons secondaires, ce qui a pour effet de diminuer la résolution spatiale de ce mode. La grande énergie de ces électrons les rend difficile à capter ce qui tend à diminuer le rapport signal sur bruit.

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (ou EDS) est une méthode d'analyse chimique semi-quantitative qui peut être combinée à un MEB. Cette méthode consiste à capter les rayons X émis par l'échantillon (des atomes ionisés par le faisceau incident émettent des photons X lors de leur désexcitation à travers le passage d'électrons des couches extérieures vers des niveaux d'énergie fortement liés). Cette méthode combinée à la MEB permet une cartographie chimique de la surface des échantillons.

L'emploi d'un faisceau d'ions focalisés (ou FIB) pour la gravure d'un échantillon à l'échelle nanométrique est une technique couramment employée pour l'analyse d'échantillons en coupe et pour la préparation de lames pour la microscopie électronique à transmission. On utilise le plus souvent un faisceau d'ions de gallium mais il est possible d'utiliser d'autres éléments tels que l'argon. La préparation d'une lame de TEM se fait en plusieurs étapes. On vient tout d'abord métalliser localement la surface de l'échantillon afin d'améliorer la tenue mécanique de la surface en prévision de la gravure. On pulvérise un flux gazeux d'un précurseur de platine sur la surface de l'échantillon qui va être activé par le faisceau d'électrons afin de former un dépôt de platine localisé. On vient ensuite effectuer la gravure avec le faisceau d'ions Ga^+ focalisé afin de définir les contours de la lame TEM. On grave d'abord les « piscines » à l'avant et à l'arrière du dépôt de platine avant de découper le dessous ainsi que les faces latérales, comme illustré dans la Figure II-15.

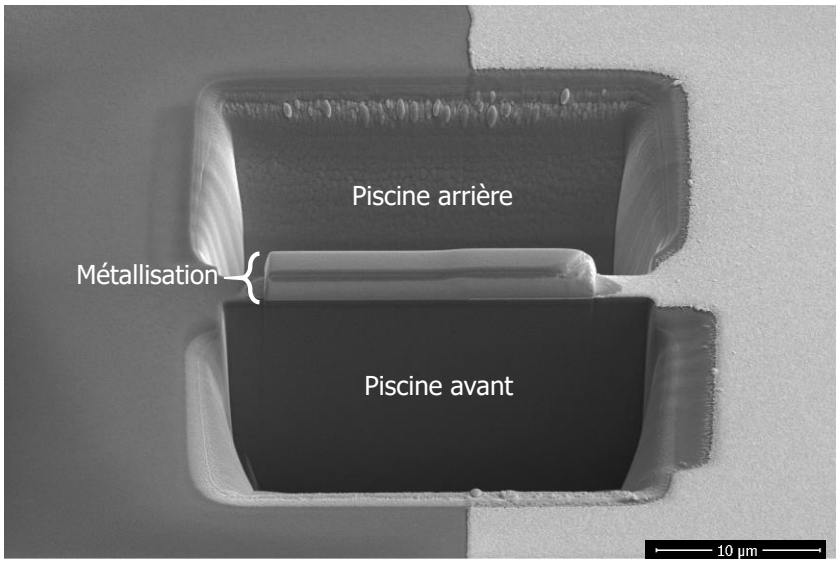


Figure II-15 : Micrographie MEB d'une étape intermédiaire lors de la préparation d'une lame pour la MET par FIB, après la gravure des piscines et avant la gravure des contours de la lame

On vient ensuite approcher la pointe d'un nanomanipulateur au bord de la lame et on lie la lame à la pointe de l'aiguille à l'aide d'un dépôt de platine. On grave le dernier ancrage entre la lame et l'échantillon avant d'extraire la lame en déplaçant l'aiguille. Finalement, on effectue un amincissement de la lame en utilisant un faisceau d'ions diffus avant de venir fixer la lame sur une grille prévue pour le TEM. Le résultat obtenu est rapporté en Figure II-16.

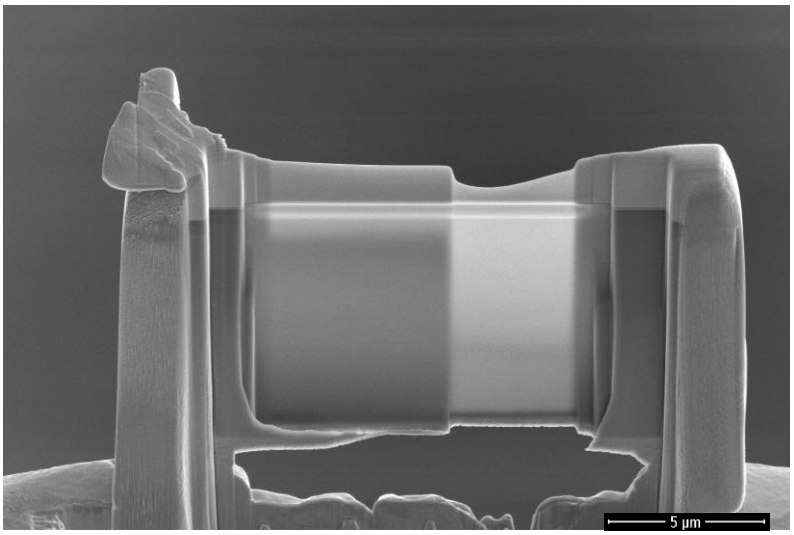


Figure II-16 : Micrographie MEB d'une lame de MET obtenue au FIB

Lors de ces travaux de thèse les observations de MEB et les coupes au FIB ont étés obtenues à l'institut Castaing à l'aide d'un Helios 600i (FEI) à double faisceau associant un canon à électron à émission de champ (FEG) à une colonne ionique utilisant des ions de gallium, capable de fournir un courant maximal de 65 nA.

Il est équipé :

-d'une colonne électronique Elstar Haute résolution (FEG Schottky) ;

-d'une colonne ionique Tomahawh ;

-d'un nanomanipulateur FEI EasyLift ;

-d'un détecteur d'électrons secondaires TLD (Through the Lens) ;

-d'un détecteur d'électrons secondaires Everhart Thornley ;

-d'un détecteur ICE (d'ions et d'électrons secondaires) ;

-d'un analyseur EDX Aztec Advanced (Oxford Instruments) avec détecteur SDD X-Max 80mm2 et module 3D.

C.II.2 Microscopie Electronique à Transmission (TEM)

La microscopie électronique en transmission (ou TEM) est une technique de microscopie électronique de très haute résolution, pouvant atteindre le centième de nanomètre. Cette prouesse technique est atteinte grâce à l'utilisation d'un faisceau d'électrons accélérés par une tension de l'ordre de la centaine de kV, produisant des électrons dont la longueur d'onde est de l'ordre du pm. Cette technique consiste à exposer un échantillon mince sous le faisceau d'électrons et de projeter le faisceau transmis sur un écran phosphorescent à l'aide de lentilles magnétiques. Suivant les réglages du réseau de lentilles magnétiques, on peut observer l'image de l'échantillon sur l'écran phosphorescent ou à travers la caméra, ou bien observer le cliché de diffraction électronique de l'échantillon.

Le faisceau d'électrons peut également être focalisé pour former une sonde électronique afin de balayer la surface de l'échantillon à la manière d'un MEB mais avec un volume d'interaction considérablement réduit, on parle de mode STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*). Cette méthode à l'avantage de réduire les effets d'aberration des lentilles (facteur limitant principal à la résolution du TEM), il permet également un meilleur contrôle de la zone observée ce qui permet de combiner cette technique à des techniques d'analyse chimiques telle que l'EDS.

Cette méthode peut également être combinée à une méthode d'analyse de données avec transformée de fourrier qui permet d'obtenir une double image : une image STEM classique pour laquelle chaque pixel est associée à un diagramme de diffraction calculé. Cette méthode nécessite une configuration particulière de la colonne et un logiciel de traitement d'image adapté. On parle alors de 4D-STEM.

Lors de ces travaux de thèse les clichés de TEM ont étés obtenues à l'institut Castaing à l'aide d'un JEM-2100F.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

-une source à émission de champ ;

-une tension d'accélération de 200 kV ;

-une résolution de 2,3 Å ;

-une caméra CMOS Gatan RIO16IS 4K*4K ;

-un analyseur EDX Ultim Max TEM 80 mm^2 Windowless de chez Oxford Instruments.

C.II.3 Microsonde électronique ou microsonde de Castaing

L'analyse de la composition de l'oxyde de zinc enrichi en gallium a été déterminée par microanalyse à la sonde électronique à effet de champ (FEG-EPMA pour Fiel Emission Gun-Electron Probe MicroAnalyser, ou Microsonde de Castaing) en utilisant l'appareil CAMECA SX Five FE à l'institut Castaing. La microsonde électronique analyse les rayons X émis lors de l'interaction entre des électrons incidents et les éléments constituant l'échantillon à analyser à l'aide d'un spectromètre dispersif en longueur d'onde (WDS : Wavelength Dispersive Spectrometer). Ces analyses sont non destructives et sont effectuées dans un volume restreint, inférieur au microns cube.

C.III Techniques de caractérisation optique

C.III.1 Ellipsométrie

L'ellipsomètre est un instrument permettant la mesure des propriétés optiques de couches minces transparentes, telles que les indices de réfraction et d'absorption, ainsi que l'épaisseur. Son fonctionnement repose sur le phénomène d'ellipsométrie, qui est basé sur la polarisation de la lumière réfléchie.

Le fonctionnement d'un ellipsomètre peut être résumé comme suit :

-polarisation de la lumière incidente : L'ellipsomètre émet une lumière polarisée par un polariseur (lumière incidente) vers l'échantillon sous différents angles d'incidence ;

-réflexion et détection de la lumière réfléchie : La lumière est réfléchie à la surface de l'échantillon ce qui modifie ses caractéristiques ;

-analyse de l'état de polarisation : L'ellipsomètre mesure l'état de polarisation de la lumière réfléchie, qui est généralement décrite par deux angles : Ψ (psi) et Δ (delta) ;

-modélisation mathématique : Les données ellipsométriques sont comparées à un modèle mathématique qui prend en compte les propriétés optiques de l'échantillon, telles que l'indice de réfraction et l'épaisseur du film mince.

L'ellipsométrie est particulièrement utile pour les films minces transparents ou semi-transparents, tels que les couches de revêtement optique, les couches minces de semi-conducteurs, les films d'oxydes, etc.

C.III.2 Photoluminescence

La photoluminescence est une méthode de spectrométrie permettant l'analyse de matériaux semi-conducteurs ou isolants. Elle consiste en l'irradiation de la matière par un faisceau de photons de haute énergie (supérieur au *band gap* du matériau) et en l'analyse spectroscopique des électrons réémis par l'échantillon. L'irradiation photonique entraine l'excitation d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction, ces électrons vont ensuite subir une relaxation radiative de la bande de conduction vers la bande de valence ou des niveaux intermédiaires. Cette méthode permet la mesure de la largeur de bande interdite ainsi que le niveau d'énergie de défauts cristallins présents dans le matériau, comme l'illustre la Figure II-17.

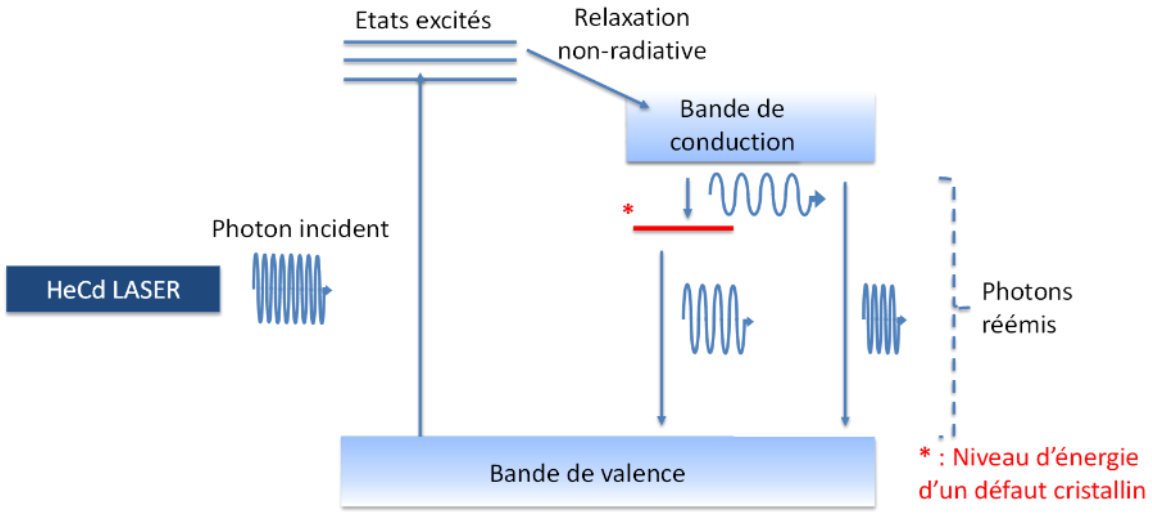


Figure II-17 : Schéma du mécanisme de photoluminescence

Les mesures de photoluminescence ont été effectuées sur un banc de µPhotoluminescence et de Raman S&I TriVista conçu sur mesure pour le laboratoire (Figure II-18). Ce banc est constitué :

-d'un LASER HeCd de 325 nm ;

-d'un objectif Cassegrain Thorlabs LMM15X-UVV ;

-d'un détecteur iDus CCD Andor ;

-d'un cryostat Helium ARS CS204SI-FMX-1SS pour effectuer des mesures à 6 K ainsi que d'une platine Linkam pour des mesures en température.

Les mesures ont été effectuées avec une exposition de 10 secondes.

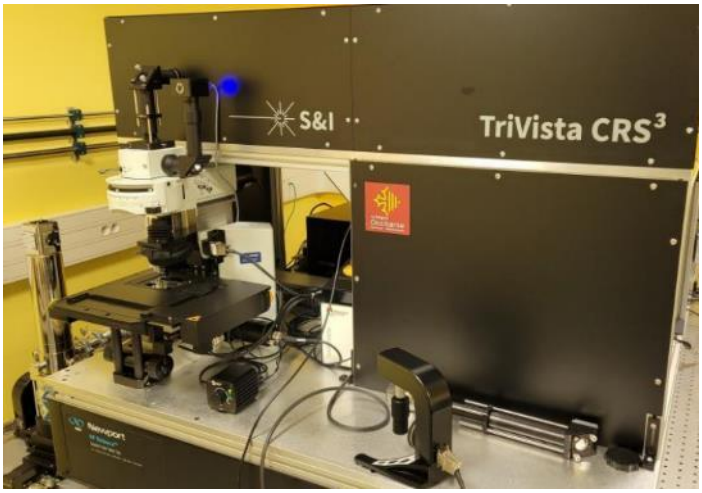


Figure II-18 : Photographie du banc de photoluminescence.

C.IV Microscopie à Force Atomique (AFM)

Le CIRIMAT est équipé d'un microscope AFM (*atomic force microsopie*) ICON de chez Bruker, qui comprend un capteur de déplacement à visée optique et un système informatique pour l'acquisition et le traitement d'images. L'AFM offre l'avantage de fournir une image de la topographie de la surface de l'échantillon avec une résolution élevée, allant jusqu'à quelques angströms dans des conditions optimales, ainsi qu'une mesure de la rugosité. Le capteur est composé principalement d'une céramique piézo-électrique qui permet de déplacer la pointe en balayant le plan horizontal (en x et y). Il intègre également un système de détection optique comprenant une diode laser, dont le faisceau est concentré sur l'extrémité d'un *cantilever* portant une pointe en Si_3N_4 qui interagit avec l'échantillon. La direction du faisceau réfléchi est analysée par une photodiode à 4 quadrants fonctionnant de manière différentielle (Figure II-19).

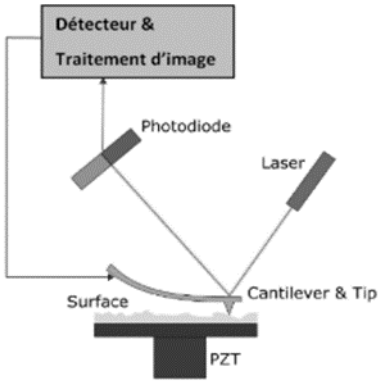


Figure II-19 : Schématisation du principe de fonctionnement de l'AFM

Les résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus en utilisant le mode *Tapping* avec des pointes *super-sharp*. Le mode *tapping* (TMAFM, pour *Tapping Mode AFM*) est l'un des modes d'utilisation de l'AFM. Ce mode a été développé par Digital Instruments. Il repose sur l'oscillation d'un bimorphe piézoélectrique à la base du levier au-dessus de la surface de l'échantillon à une fréquence proche de sa fréquence de résonance, avec une amplitude d'oscillation choisie suffisamment élevée (généralement supérieure à 20 nm) pour permettre à la pointe de traverser la couche de contamination habituellement présente à la surface des échantillons analysés à l'air libre. En conséquence, la pointe n'entre en contact avec l'échantillon que périodiquement, minimisant ainsi les forces de friction.

La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal de rétroaction pour ajuster le déplacement en z, de manière à maintenir l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie de la surface. Le mode Tapping est particulièrement adapté à l'analyse de polymères, d'échantillons fragiles et isolants.

[1] "Dépôts sous vide par procédés plasma," *Techniques de l'Ingénieur*. (n.d.). https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/traitements-de-surface-des-metaux-par-voie-seche-et-en-milieu-fondu-42360210/depots-sous-vide-par-procedes-plasma-m1663/ (accessed November 28, 2023).

[2] P.D. Davidse, L.I. Maissel, "Dielectric Thin Films through rf Sputtering," *Journal of Applied Physics*. 37 (2004) 574–579. https://doi.org/10.1063/1.1708218.

[3] J.A. Thornton, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings," *Journal of Vacuum Science and Technology*. 11 (1974) 666–670. https://doi.org/10.1116/1.1312732.

[4] V. Gunasekaran, "Intégration et caractérisation de couches sensibles de ZnO:Ga et de cobaltites spinelles (CoxFe3-xO4 ; 1<=x<=3) sur véhicules de test pour la détection de dioxyde d'azote sub-ppm et d'éthanol," phd, *Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier*, 2021. http://thesesups.ups-tlse.fr/5083/ (accessed July 17, 2023).

[5] G.K. Reeves, H.B. Harrison, "Obtaining the specific contact resistance from transmission line model measurements," *IEEE Electron Device Letters*. 3 (1982) 111–113. https://doi.org/10.1109/EDL.1982.25502.

Chapitre III : Traitement thermique

A. Film de 50nm de ZnO dopé au gallium obtenu par PVD : point de départ

A.I Films minces déposés par PVD

Des films minces de ZnO dopés au Gallium (GZO) à 4 % atomique en substitution du zinc ont été déposés par pulvérisation cathodique assistée par magnétron en utilisant un générateur radio fréquence. La composition de la cible utilisée a été mesurée par spectroscopie de fluorescence des rayons X et l'homogénéité de sa composition par microscopie électronique à balayage couplée à de l'EDS. Bien que la composition globale de la cible soit bien celle attendue ($Zn_{0,94}Ga_{0,04}O$), on observe à la surface de la cible la présence de quelques précipités micrométriques de $ZnGa_2O_4$.

Les dépôts ont été effectués sous une atmosphère d'argon pur à une pression de 2 Pa avec une puissance radio fréquence surfacique de 1,14 W/cm^2 (en ne prenant en compte que la surface pulvérisée par le plasma) alors que le substrat et la cible sont maintenus à température ambiante par un système de refroidissement à eau. Dans ces conditions on s'attend à obtenir une microstructure colonnaire [1]. Ces paramètres sont fixés pour tous les échantillons présentés dans ces travaux. Seul le temps de dépôt sera modifié afin d'obtenir des films d'épaisseurs différentes. Dans ces conditions on mesure une vitesse de dépôt de 2,0 ± 0,2 nm/min, ce qui est très lent pour ce procédé. Cette faible vitesse de dépôt s'explique car la puissance et la pression utilisée pour le dépôt sont faibles par rapport à un usage plus conventionnel de la PVD. De plus, la distance cible-substrat est également élevée, minimisant ainsi le flux de particules arrivant jusqu'au substrat. Ces paramètres sont choisis afin de favoriser les effets d'ombrage et une microstructure colonnaire des films [2,3]. Cette faible vitesse de dépôt facilite également le contrôle de l'épaisseur des films déposés.

La composition chimique de la cible est affectée par le plasma d'argon durant le dépôt, on observe à l'œil nu une modification de la couleur de la cible. Le ZnO est d'apparence blanche lorsqu'il est stœchiométrique, et à tendance à noircir lorsqu'il est réduit (sous stœchiométrique en oxygène). A la suite d'un dépôt on observe un noircissement de la cible illustré dans la Figure III-1, dû à une pulvérisation par le plasma d'argon plus efficace de l'oxygène par rapport à celle du zinc. Afin de palier à cette évolution de la composition chimique de la cible et ainsi d'obtenir une meilleure répétabilité, nous avons effectué une réoxydation systématique de la cible avant chaque dépôt. Pour ce faire nous avons effectué une prépulvérisation de la cible à l'aide d'un plasma argon-oxygène (1 % en 0_2) pendant 30 min. Une purge de l'atmosphère de l'enceinte du bâti a été systématiquement effectuée entre cette étape de réoxydation et l'étape de dépôt.

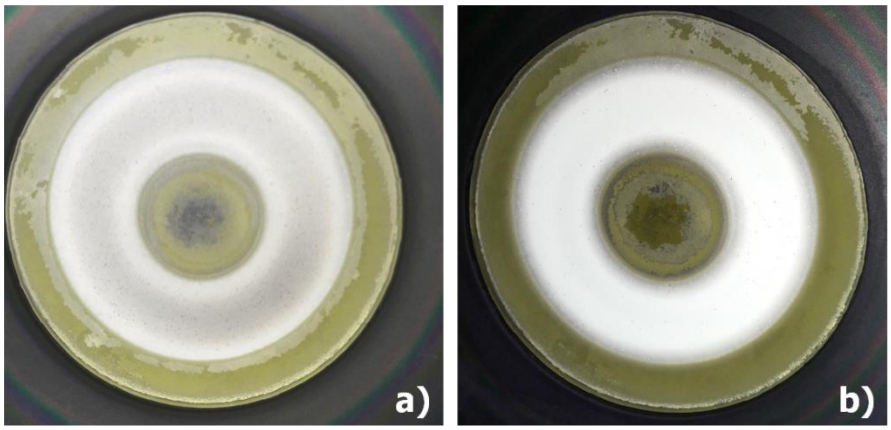


Figure III-1 : Photographies de la cible de GZO avant et après réoxydation a) après une pulvérisation par un plasma d'argon pur b) après pulvérisation dans un plasma d'argon avec 1 % d'oxygène.

Pour chaque condition de dépôt étudiée, nous avons produit deux échantillons sur deux substrats différents : un obtenu par dépôt d'un film de GZO sur un véhicule test et un deuxième sur un échantillon dit de caractérisation de 2 cm^2 obtenu à partir d'un wafer de silicium recouvert d'une couche de 600 nm de SiO_2 (obtenu par oxydation thermique) pour assurer l'isolation électrique du substrat. Les premiers servent de capteurs pour les expériences de détection de gaz et aux caractérisations électriques, les seconds de substrats adaptés à d'autres méthodes de caractérisation telles que la DRX.

Nous avons commencé cette étude en choisissant une épaisseur de référence de 50 nm pour les films minces de GZO, ce choix fait suite aux résultats obtenus précédemment au laboratoire durant la thèse de Vignesh Gunasekaran [4]. L'épaisseur des films obtenus a été mesurée par trois méthodes distinctes : par profilométrie mécanique sur des lames de verre de microscopie (après lift-off post dépôt dans l'acétone, voir le paragraphe associé dans le chapitre II), par réflectométrie des rayons X (XRR) et par ellipsométrie. Ces méthodes de mesure nous confirment une épaisseur de 50±5 nm avec une bonne répétabilité. Les mesures au profilomètre et par XRR, représentées dans les Figure III-2 et Figure III-3 respectivement, dénotent une bonne homogénéité de l'épaisseur du film sur une surface de 4 cm^2 (variations d'épaisseur inférieure à 10 % sur cette surface). Le nombre de périodes observables sur la courbe de réflectométrie (Figure III-3) est en effet le signe d'une bonne homogénéité de l'épaisseur du film. Nous parvenons donc bien à obtenir des films minces d'épaisseur contrôlée et homogène.

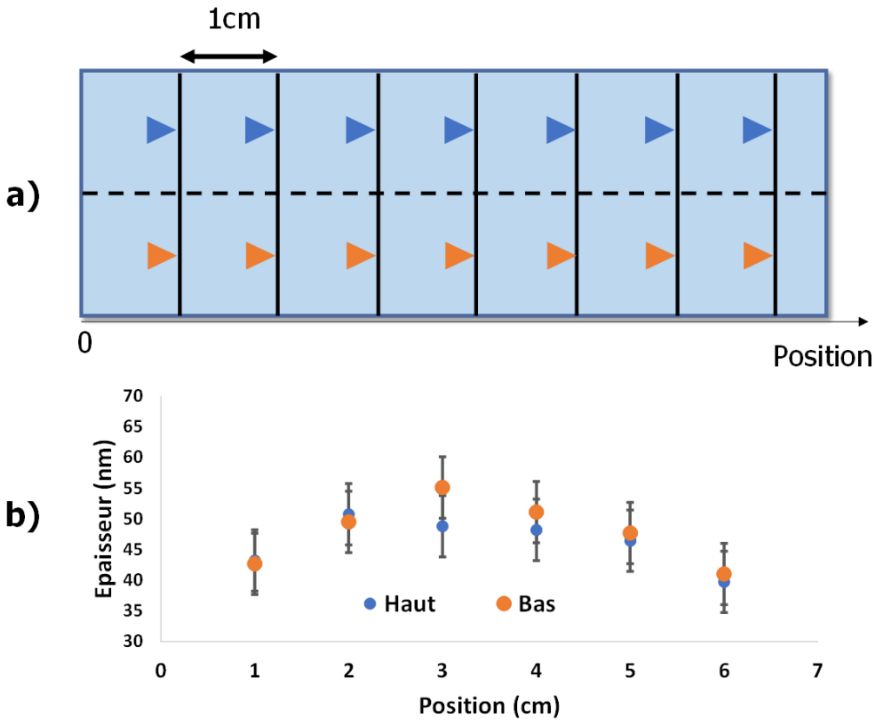


Figure III-2 : Mesures de l'épaisseur par profilométrie sur a) une lame de verre de microscopie classique sur laquelle est tracée un cadrillage au feutre avant dépôt. b) Après dépôt les reliefs résultants du lift-off mesurés au profilomètre nous donnent une mesure de l'épaisseur du film aux points indiqués par des triangles de couleur.

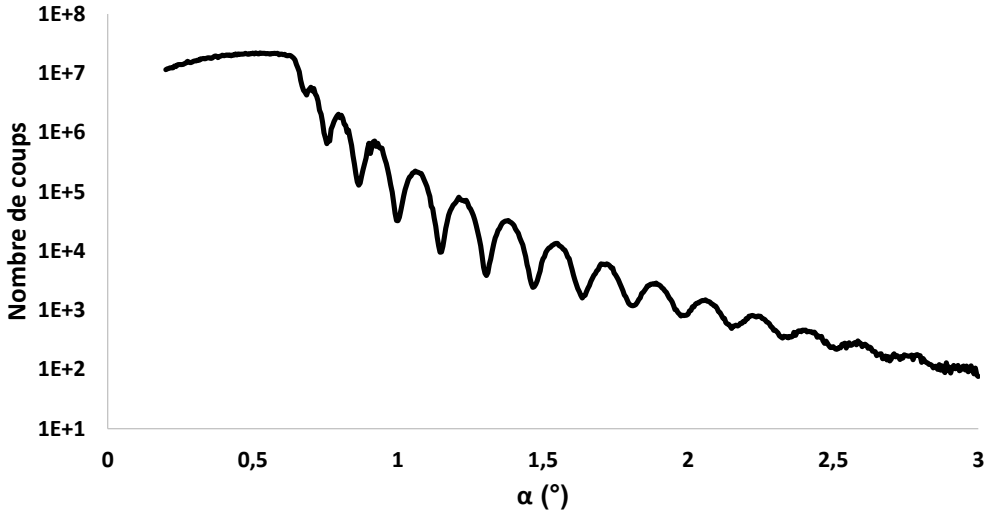


Figure III-3 : Courbe de réflectométrie des rayons X obtenue sur un film mince de 50 nm. La période des oscillations nous permet de remonter à l'épaisseur du film et le nombre d'oscillations observable dénote l'homogénéité en épaisseur du film.

A.II Microstructure

La microscopie électronique en transmission laisse deviner une microstructure colonnaire comme attendue [4]. La micrographie de MET est rapportée dans la Figure III-4. Le film mince est

composé de grains nanométriques verticaux d'environ 50 nm de haut et 15 nm de large. On remarque que l'interface entre le substrat et le film apparaît lisse alors que la surface du film présente légèrement plus de reliefs.

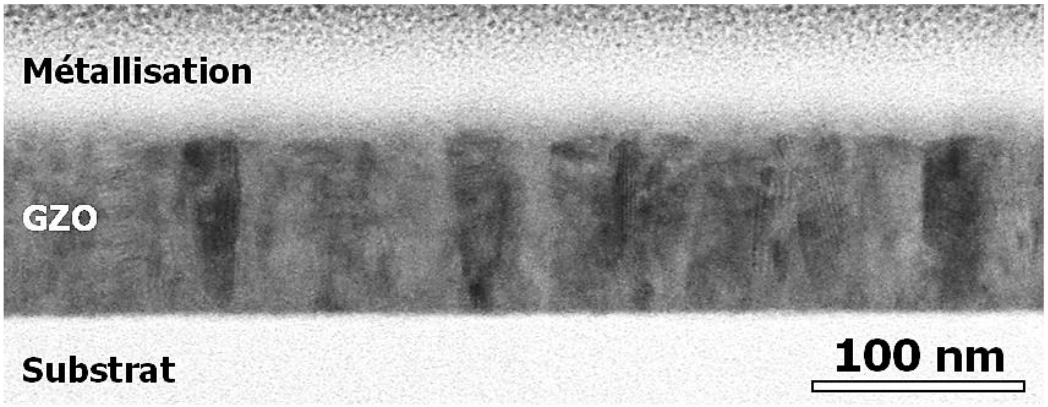


Figure III-4 : Micrographie TEM d'un film mince de GZO

Les micrographies MEB et AFM de la Figure III-5 permettent de mesurer un diamètre moyen des grains (non affecté par la coupe comme le sont les clichés MET) d'environ 15 nm. Les micrographies AFM et TEM révèlent des reliefs (creux et bosses) d'une hauteur moyenne de 3 nm (rugosité moyenne).

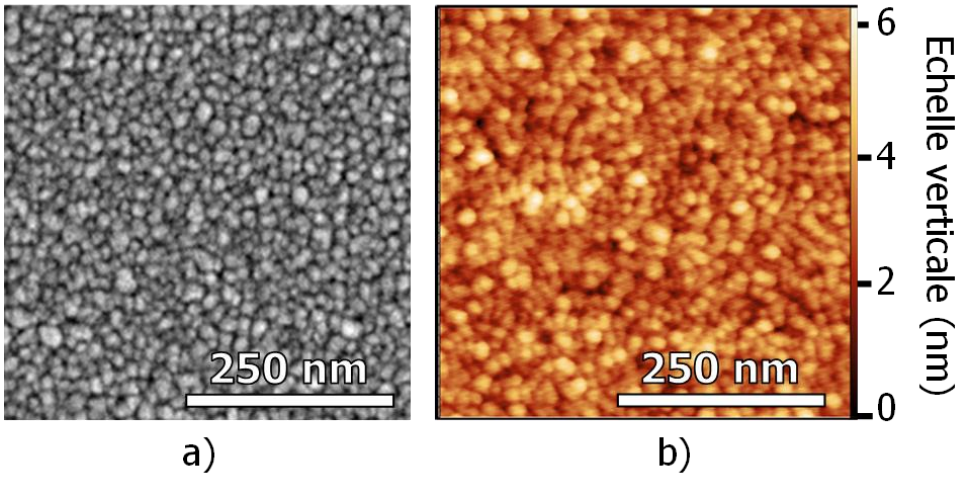


Figure III-5 : Micrographies a) MEB et b) AFM d'un film mince de GZO

Cette microstructure avec des grains nanométriques semble à première vue favorable à l'application capteur [5,6]. On peut anticiper une résistivité élevée du film mince due à la faible taille des grains et au grand nombre de joints de grains que devra traverser le courant.

L'accessibilité au gaz des faces latérales des grains semble faible, avec une profondeur moyenne des reliefs de l'ordre de 3 nm, ce qui ne représente que 6 % de l'épaisseur du film. Nous pouvons cependant noter que ce paramètre est estimé en deçà de sa véritable valeur du fait de la largeur

de la pointe AFM employée. D'autre part, il est difficile d'évaluer précisément la porosité de cette couche qui favorise les propriétés de détection du capteur.

Notons que la mesure de porosité par adsorption gazeuse à l'aide de la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) semble un moyen idéal de mesure de la porosité pour notre application de capteurs de gaz, malheureusement cette méthode est difficile à mettre en œuvre pour l'étude de films minces. La surface minimale pour une mesure (l'incertitude d'un appareil classique étant de l'ordre du m^2) est difficile à atteindre avec des films minces, de plus un appareil précis et l'emploi de krypton ou de xénon est recommandé. C'est pourquoi ces mesures n'ont pas pu être effectuées lors de ces travaux.

A.III Etude cristallographique

L'étude par diffraction des rayons X en incidence rasante révèle une orientation cristalline préférentielle du film selon (002) avec un pic secondaire à (103), comme l'illustre la Figure III-6. Ce type de diffractogramme est caractéristique des films minces de ZnO obtenus par PVD [7,8].

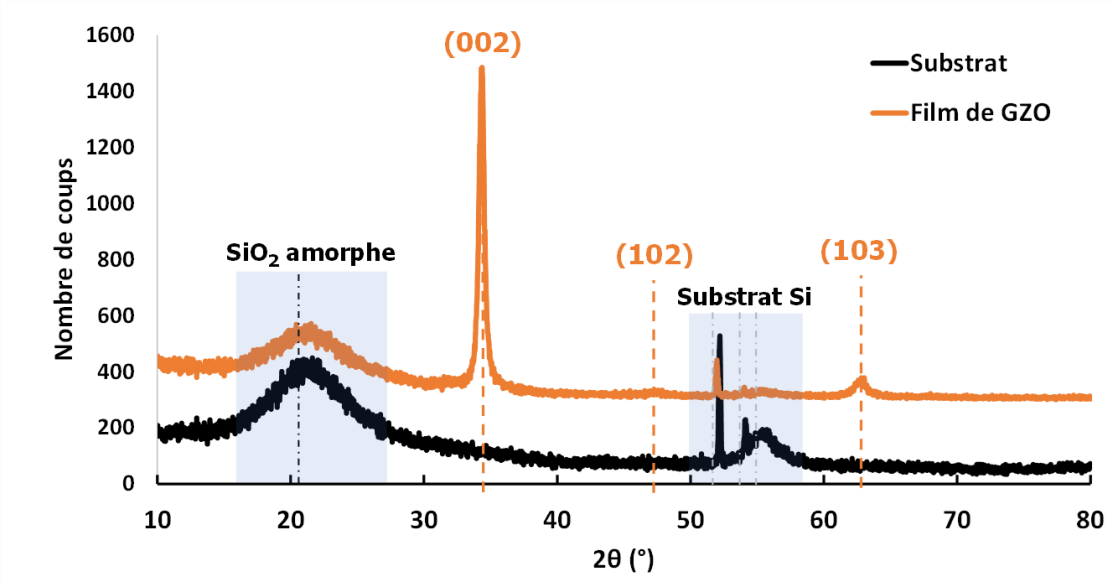


Figure III-6 : Diffractogramme d'un film fin de GZO cru de 50 nm d'épaisseur.

Le large pic entre 15 ° et 25 ° est issu de la couche de 600nm SiO_2 amorphe et les pics entre 52 ° et 57 ° ont pour origine le substrat de silicium monocristallin. Aucun pic associé au $ZnGa_2O_4$ ni à aucun autre précipité contenant du gallium n'est présent sur ce diffractogramme, ce qui nous laisse penser que le gallium est bien présent dans la maille du ZnO.

A.IV Propriétés électriques et sensibilité au NO_2

A.IV.1 Protocole expérimental

Un véhicule test avec un film mince de 50 nm de GZO a été soumis à une expérience de détection de gaz sur le banc de dilution de gaz selon un protocole standardisé. Durant toute l'expérience la résistance électrique du dispositif a été mesurée avec une densité de courant de 13 mA/cm^2 sur le motif L (voir le chapitre II). Cette expérience est composée de quatre étapes, illustrées dans la Figure III-7: i) montée en température ; ii) stabilisation à 250 °C pendant 6 heures ; iii) plusieurs injections successives de NO_2 à 100 ppb et enfin : iv) retour à la température ambiante. Une injection (ou pulse) est une alternance entre deux atmosphères : l'air propre à 50 % d'humidité relative (HR) et un mélange air propre humide-NO_2, chacune de ces atmosphères étant maintenu pendant 2h. Rappelons ici que nous nous référons systématiquement à l'humidité relative de l'air entrant dans la cellule, et donc de l'humidité relative à température ambiante.

La Figure III-8 est une représentation graphique du résultat de cette expérience. Notons que dans cette expérience la résistance n'atteint pas une valeur stable sous NO_2, de fait les valeurs de réponse et de cinétiques de réponse mesurées sont faussées et ne doivent être considérées que de manière indicative.

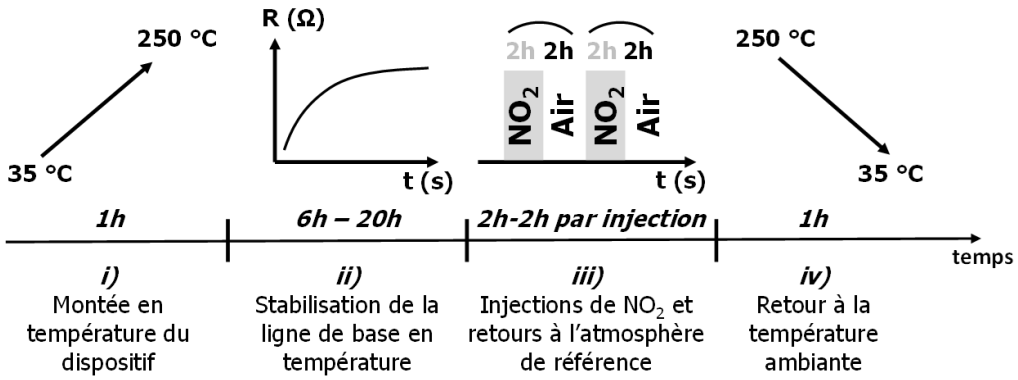


Figure III-7 : Résumé schématique des quatre étapes de notre protocole expérimental standard de détection de gaz.

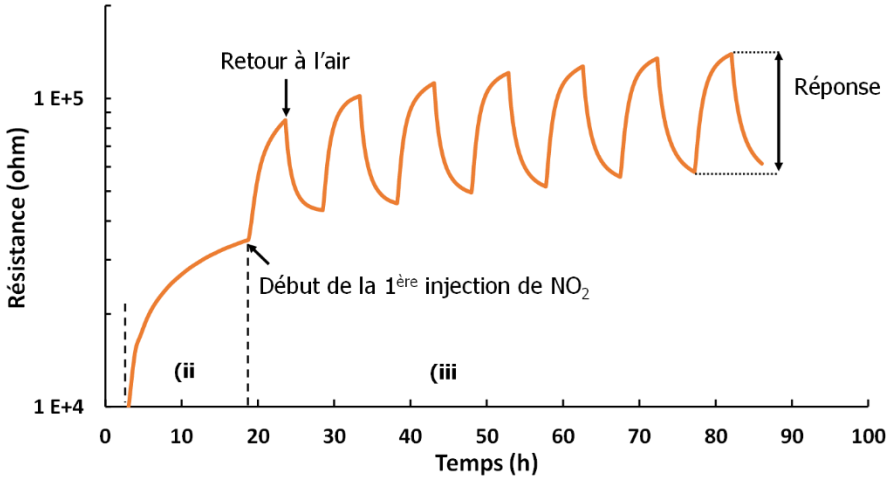


Figure III-8 : Résultat type d'une expérience de détection du NO_2. Obtenu à partir d'un film de 50 nm déposé sur VTID-G1, cru de dépôt, à 250 °C, avec 50 % d'humidité relative constante et des injections de 100 ppb de NO_2.

A.IV.2 Ligne de base et résistivité du film mince

A température ambiante, une résistivité de 3,2 10^{-2} Ω.cm est mesurée, ce qui peut être considéré comme élevé en comparaison des valeurs de résistivité disponibles dans la littérature pour des films fins de ZnO ou de GZO obtenus par PVD [9], comme l'illustre la Figure III-9. Dans cette figure, on a supposé la densité de porteurs de charge du film égal de l'ordre de 10^{21} cm^{-3} (voir chapitre I).

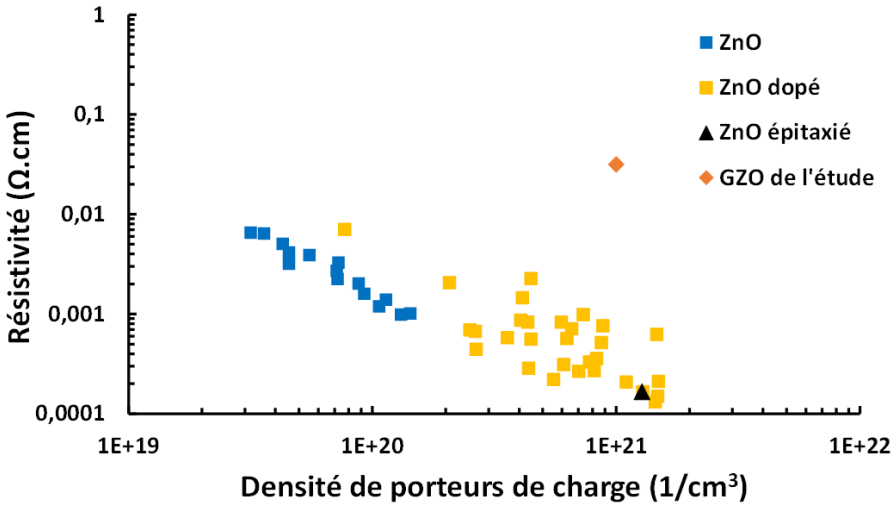


Figure III-9 : Résistivité de films minces obtenus par PVD en fonction de leur densité de porteurs de charge [9].

Cette forte résistivité en dépit du haut niveau de dopage de nos films minces peut s'expliquer par la différence de microstructure entre nos films et ceux référencés dans l'article [9]. Les films minces de ZnO qui y sont référencés sont étudiés dans le cadre du développement de TCO (*transparent conductive oxides*) et sont produits avec des paramètres PVD spécifiquement choisis pour obtenir une microstructure qui permette d'obtenir des résistivités minimales. Elles rapportent d'ailleurs que l'utilisation de faibles pressions de dépôt PVD [10] ainsi que de faibles

densités surfaciques de puissance RF lors du dépôt [11,12] tendent à favoriser une forte résistivité du film. De plus, la diminution de l'épaisseur du film en dessous de 100 nm entraîne une très forte augmentation (non linéaire) de la résistivité [13–15]. En résumé, les conditions de dépôt que nous avons employées ont été choisies dans l'optique d'obtenir une microstructure fine maximisant les joints de grains et l'interface solide-gaz. Nous pensons que c'est justement cette microstructure fine qui est à l'origine de ces fortes valeurs de résistivité, en dépit du fort pourcentage de gallium présent dans le ZnO. Il se pourrait également qu'une proportion importante du gallium ne se retrouve pas en position de substitution du Zn mais plutôt en position interstitielle.

Nous n'avons pas pu vérifier formellement que le gallium était bien en position interstitielle, mais plusieurs éléments nous amènent à le penser. Tout d'abord le dosage par sonde Castaing nous confirme la présence de gallium dans les proportions souhaitées. Ensuite, ni la DRX ni les observations au MET n'ont permis de déceler la présence de précipités contenant du gallium. Du fait des valeurs d'énergie de formation des défauts cristallins associé au gallium dans la maille de ZnO (voir chapitre I), le gallium dissous dans le ZnO est très favorablement situé en position de substitution du zinc.

A.IV.3 Comportement en température

La première montée en température du film mince de GZO s'accompagne d'une augmentation de sa résistivité électrique, comme on peut l'observer sur la Figure III-8. Lors de cette montée en température, deux phénomènes vont avoir un impact antagoniste sur la résistivité du film mince : L'augmentation de la densité de porteurs de charges par agitation thermique et les phénomènes de chimisorption des espèces oxydantes de l'atmosphère (O_2, H_2O). Sur la Figure III-10 on peut remarquer que la résistance du film diminue légèrement avec la température jusque environ 80 °C, après quoi ce sont les phénomènes de chimisorption qui dominent l'évolution de la résistance électrique.

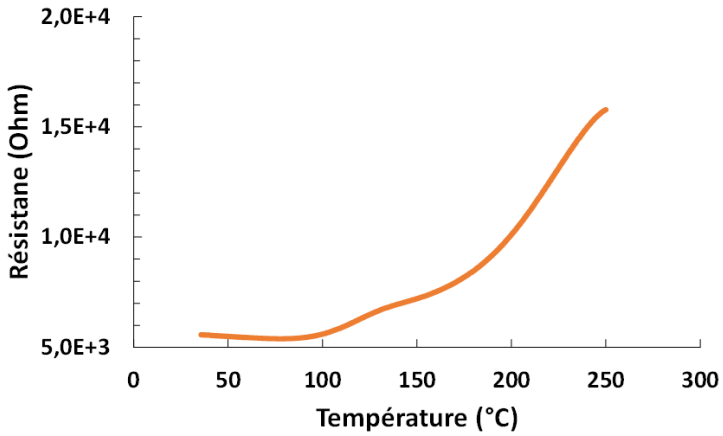


Figure III-10 : évolution de la résistance électrique du film de GZO avec la température

Lors de la stabilisation en température, la résistance passe de 18 kΩ à 35 kΩ en 6 heures. Un temps de stabilisation plus long permettrait d'atteindre une ligne de base plus stable. Cette évolution est due à la chimisorption d'espèces gazeuses à la surface du matériau. La concentration des différentes espèces tend vers un équilibre chimique. Une fois cet équilibre atteint, la résistance électrique atteint une valeur relativement stable dans le temps.

A.IV.4 Sensibilité au NO_2 du dispositif

La résistance électrique n'atteint pas de valeur suffisamment stable après deux heures d'injection car les temps de réponse et de récupération sont très longs par rapport au temps d'injection. Nous mesurons une réponse de 3,4 en moyenne sur les 7 pulses d'injection de 100 ppb de NO_2 et des temps de réponse et de récupération de 60 min et 45 min respectivement. Bien que ces valeurs soient faussées car la résistance n'a pas atteint la stabilité sous NO_2, cette expérience dénote une forte sensibilité à une injection de 100 ppb de NO_2 alors que la VLE (valeur légale d'exposition) pour le NO_2 en France est de 500 ppb.

Ce dispositif manifeste une sensibilité au NO_2 prometteuse pour des applications capteurs, bien que les cinétiques de réponse très lentes représentent un défaut certain en l'état.

Il est à noter que les propriétés capteurs de ces films minces se sont montrées instables dans le temps lors des travaux de Vignesh Gunasekaran [4]. L'origine précise de ces dérives n'a pas été identifié lors de ces travaux, mais des modifications structurales et électriques irréversibles ont été observées lors d'expériences de DRX en température (forte diminution du paramètre de maille c) ainsi qu'à travers des mesures de résistivité à partir de 100 °C.

Nous partons du constat suivant : les films minces de GZO en sortie de PVD sont dans un état structural métastable, la maille cristalline est déformée et contient une forte concentration de

défauts (défauts ponctuels, dislocations, fautes d'empilement et joints de grains). L'écart à l'équilibre thermodynamique est suffisamment important pour qu'une élévation de la température d'une centaine de degrés seulement suffise à modifier les propriétés de ce film mince d'oxyde. Nous pensons que ce désordre cristallin est issu de la dispersion rapide de l'énergie des particules incidentes sur un substrat maintenu à basse température lors du dépôt de PVD. Le film durant sa croissance est continuellement bombardé de particules alors que la diffusion thermique est inhibée par la faible température, empêchant ainsi le film d'accommoder correctement les déformations induites par ce bombardement.

Dans la suite de ce manuscrit, nous employons le terme de cristallinité pour décrire le niveau d'ordre et la métastabilité cristalline du matériau.

Nous différencierons également les grains des cristallites. Un cristallite est un volume de matière cristallisé avec une même orientation. Un grain peut être composé de plusieurs cristallites, orientés différemment et séparés d'interfaces (macles, fautes d'empilement, joints de grains…).

Un haut niveau de cristallinité se traduit par des grains composés d'une seule cristallite contenant une faible concentration de défauts cristallins (concentrations des équilibres thermodynamiques).

En sortie de PVD les films fins sont peu cristallins et nous pensons que l'évolution de leurs propriétés de détection évolue au cours du temps du fais de l'évolution de la cristallinité lors de la mesure (faite à 250 °C).

A.V Démarche expérimentale

Dans la suite de ce manuscrit vont être présentées plusieurs démarches qui nous ont permis de comprendre et maîtriser ce matériau pour le rendre stable et utilisable pour des applications de capteurs de gaz. Dans un premier temps nous étudierons l'influence du traitement thermique de ces films minces sur leurs propriétés de détection du NO_2 ainsi que sur la stabilité de cette sensibilité. Nous verrons dans un second temps l'intérêt d'utiliser des substrats plus rugueux pour améliorer les propriétés de détection de nos capteurs. Enfin, nous verrons l'impact de la diminution de l'épaisseur du film sur la sensibilité et les cinétiques de réponse.

B. Traitement thermique

B.I Le recuit

Dans un premier temps nous avons cherché à stabiliser les films minces par un traitement thermique. Les recuits sont susceptibles d'activer différents phénomènes tels que la diffusion thermique aux joints de grains ou au cœur des grains, des phénomènes de coalescence des grains ou de recristallisation, ou encore l'annihilation, la création et la migration des différents défauts ponctuels présents dans la maille du GZO, telles que le gallium ou des lacunes d'oxygène. La température de recuit a un impact sur l'activation et la cinétique de ces différents phénomènes, et donc sur le comportement ou les performances du capteur. A très haute température tous les mécanismes de recristallisation devraient être activés en même temps, alors qu'à plus basse température seule une partie d'entre eux seront activés, avec une cinétique d'autant plus faible que la température est basse.

Expérimentalement, le choix de la température, de la durée, de l'atmosphère du recuit ainsi que des rampes de températures sont autant de paramètres susceptibles de modifier le matériau final.

Trois températures de recuit ont été étudiées : 500 °C, 600 °C et 700 °C. Ce choix est motivé par deux points. Premièrement, au-delà de 700 °C les microcapteurs de technologie silicium risquent d'être altérés. Deuxièmement, les mesures sous gaz sont susceptibles d'être réalisées à des températures pouvant atteindre 400 °C. Afin de stabiliser le matériau, nous avons choisi des températures de recuit suffisamment élevées par rapport à celle de l'expérience de manière à ne pas voir le matériau évoluer pendant la mesure.

Les recuits ont été effectués dans un four tubulaire pour assurer une maîtrise de l'atmosphère du recuit et ainsi empêcher tout phénomène de chimie de surface d'introduire une variabilité sur les résultats du recuit (humidité du jour, pollution atmosphérique…). Après passage sous vide primaire, l'échantillon est recuit pendant 4 h dans un air synthétique sec. La rampe de montée en température est de 8 °C/min (élevée par rapport aux capacités du four) afin de minimiser le temps passé à des températures intermédiaires.

Des températures de recuit remarquables pour les céramiques (qui s'expriment en fonction de la température de fusion de la céramique étudié) sont répertoriées dans la littérature, notamment les températures de Hüttig et de Tamman [16,17] qui représentent respectivement les températures d'activation de la diffusion des défauts et des atomes d'une part, et des atomes du cœur des grains d'autres part. D'autres températures sont mentionnées dans le cas de la PVD particulièrement dans le modèle S-Z (*Structure Zone*) [8] qui délimitent trois domaines : un domaine avec une structure colonnaire poreuse, un second avec des colonnes compactées et un

troisième après coalescence et recristallisation du film déposé par PVD. Le Tableau 7 répertorie ces différentes températures et leurs expressions (valables à partir de la température absolue).

Modèle SZ		Hüttig	Tamman
0,25.Tf	0,35.Tf	0,3.Tf	0,5.Tf
290 °C	515 °C	400 °C	850 °C

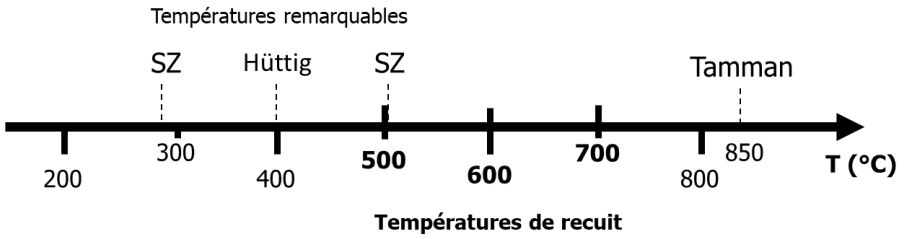


Tableau 7 : Températures de recuit remarquables, exprimées en fonction de la température de fusion T_f du ZnO et représentation graphique de ces températures en face des températures de recuit.

Plus spécifiquement, Janotti et Van de Walle [18] rapportent des températures d'activation de la mobilité des défauts propre au ZnO. L'ensemble de ces défauts cristallins voient leur mobilité activée à des températures inférieures à 500 °C, à l'exception de la lacune d'oxygène V_O^x (neutre électriquement par rapport à la maille). La mobilité de cette lacune n'est activée qu'à partir de 627 °C. Les défauts V_O^x sont donc à priori stables jusqu'à cette température.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la température de désorption de toutes les espèces à la surface du ZnO est atteinte à 430 °C.

Du point de vue des phénomènes diffusifs, le calcul nous fournit des profondeurs de diffusion de l'oxygène et du zinc dans le ZnO à 700 °C après 4 h en utilisant les valeurs de coefficients de diffusion extraits de la littérature [19–21] et de l'équation (38).

$$L_D = \sqrt{D * \Delta t} \qquad (38)$$

Avec L_D la profondeur de diffusion, D le coefficient de diffusion de l'espèce considérée dans le ZnO et Δt la durée du recuit. Les distances calculées sont de 1nm pour le zinc et de l'ordre du dixième de nm pour l'oxygène. Nous pouvons en conclure que les phénomènes de diffusion chimiques ne devraient à priori pas être activés dans tout le volume des grains lors des recuits.

B.II Propriétés de détection du NO_2

B.II.1 Expériences de détection du NO_2

Afin d'étudier l'influence du traitement thermique, trois capteurs ont été réalisés afin de les comparer au capteur intégrant un film non recuit. Pour ce faire, des films de 50 nm de GZO ont été

déposés sur des véhicules tests avec électrodes interdigitées de génération 1 (VTID-G1) décrites dans le chapitre II. Ces capteurs ont ensuite été individuellement recuits à des températures différentes. Les échantillons sont nommés en fonction de leur traitement thermique, et ce de la façon suivante : R_0 pour l'échantillon non recuit et R_{500}, R_{600} et R_{700} pour les échantillons recuits à 500 °C, 600 °C et 700 °C respectivement.

Ces quatre capteurs ont ensuite été soumis à une expérience de détection de NO_2 similaire à celle présentée dans la partie A.IV, mais avec quelques différences. Après une stabilisation de la ligne de base à 250 °C pendant 20 h, les échantillons ont été soumis à 6 injections de 100 ppb de NO_2 à 250 °C sous une HR de 50 %. La résistivité des films est mesurée à 3 densités de courant différentes (100 mA/cm^2 pour les pulses 1 et 4, 10 mA/cm^2 pour les pulses 2 et 5, et 1 mA/cm^2 pour les pulses 3 et 6). L'expérience est reportée dans la Figure III-11 et les valeurs de réponses ainsi que les cinétiques de réponses calculées sont reportées dans le Tableau 8.

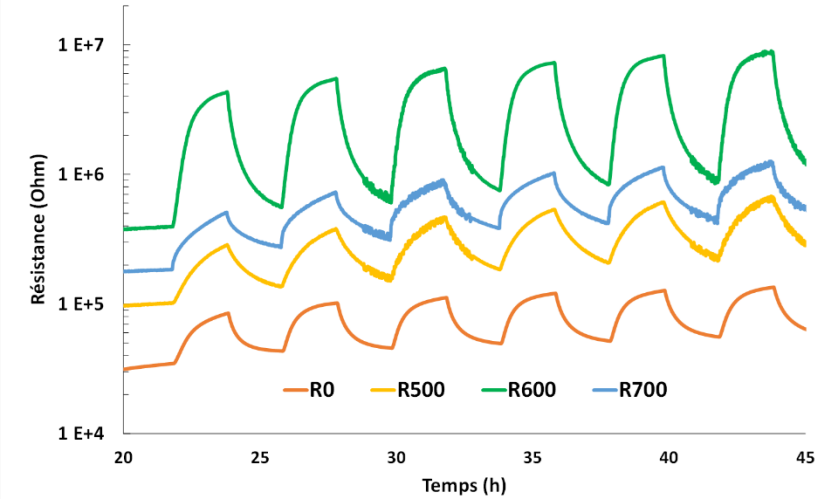


Figure III-11 : Expérience de détection de pulses de 100 ppb de NO_2 en fonction de la température de recuit et de la densité de courant.

Nous pouvons voir que le traitement thermique a un impact sur les valeurs de la réponse et la valeur de la ligne de base mais ne semble pas avoir affecté significativement les cinétiques de réponse. Nous remarquons une augmentation de la résistivité des films de GZO recuits avec l'augmentation de la température de recuit jusqu'à 600 °C, ainsi qu'une forte augmentation de la sensibilité au NO_2 de l'échantillon recuit à 600 °C comparé à tous les autres échantillons, comme l'illustre le Tableau 8.

Tableau 8 : Réponse et cinétiques de réponse obtenues pour 100 ppb de NO_2 à 250 °C en fonction de la température de recuit.

Température de recuit (°C)	Rg/Ra	$t_{0,9}$ (min)	$t_{0,1}$ (min)
Non recuit	2,4	63	48
500	2,9	86	81
600	9,8	73	46
700	2,7	82	77

Nous remarquons une dérive de la ligne de base après chaque injection de gaz. Cette dérive peut être imputée à un temps de récupération plus court que la durée du passage sous air avant l'injection suivante. Nous remarquons également que la résistance n'atteint pas de valeur stable avant la fin de l'injection. Le temps de réponse semble également plus long que la durée d'injection. Malgré cela, quelle que soit la température de recuit, les valeurs de réponse calculées varient peu pour des injections symétriques (temps sous air égal au temps sous NO_2, seule la première injection n'est pas symétrique), avec un écart type d'environ 0,01.

Les durées d'injection (pulses de gaz) sont plus courtes que les temps de réponse et de récupération, les valeurs calculées de réponses sont donc faussées par le protocole de test. Ces données permettent toutefois la comparaison des différents échantillons entre eux. De fait, les valeurs mesurées à partir de ces données ne sont pas des réponses ni des temps de réponse et de recouvrement à proprement parler, mais plutôt des valeurs indicatives propres à l'expérience.

Nous pouvons également remarquer que la sensibilité des capteurs au NO_2 n'est pas affectée par la variation de la densité de courant. La mesure de résistance devient bruitée aux faibles valeurs de densité de courant car les valeurs de tension mesurées approchent les limites de précision de l'appareil de mesure.

La stabilité des propriétés de détection du NO_2 a été atteinte pour les échantillons recuits. Les échantillons recuits manifestent la même sensibilité au NO_2 après deux ans et plus de 200 h d'expériences sous gaz. Nous avons également découvert un optimum de température de traitement thermique à 600 °C.

B.II.2 Influence de l'atmosphère sur la résistivité

Afin de comprendre l'origine de l'optimum de sensibilité du NO_2 après un recuit à 600 °C, nous avons étudié dans un premier temps l'influence de l'atmosphère sur la résistivité des films de GZO recuits. Effectuer la mesure de la résistivité sous une atmosphère inerte d'argon nous permet d'évaluer la résistivité intrinsèque à la microstructure du matériau, non affectée par les

phénomènes de chimisorption. La Figure III-12 représente la résistivité des différents films en fonction de l'atmosphère.

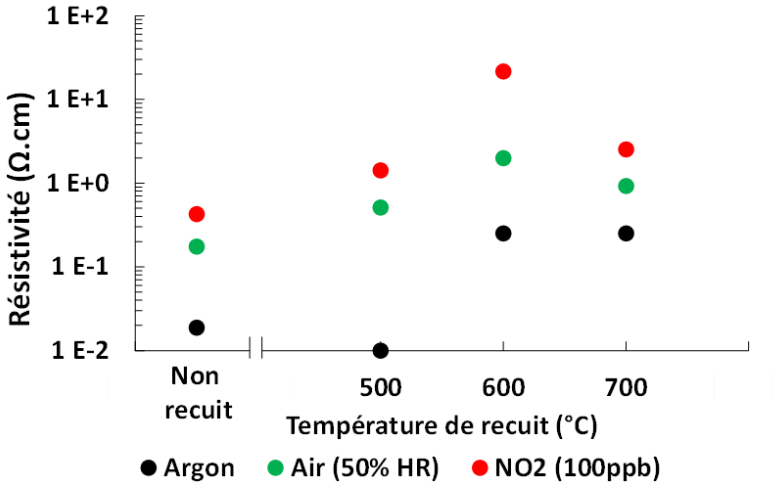


Figure III-12 : Résistivité des films de GZO recuits à différentes températures en fonction de l'atmosphère. L'échantillon non recuit a pour abscisse 250 °C, la température de la mesure.

Ces mesures révèlent que la résistivité de l'échantillon R500 est bien plus faible sous argon que sous air. Bien que moins sensible au NO_2 que R600, R500 est tout de même très sensible aux phénomènes de chimisorption, bien plus que R600.

La résistivité sous argon est minimale pour un recuit à 500°C. La résistivité des films augmente d'une décade entre 500 °C et 600 °C. R600 et R700 ont des résistivités très proches. Ces variations de résistivité sous argon ne sont influencées que par les propriétés de conduction électrique intrinsèques au matériau. Nous en déduisons que des phénomènes thermiques sont actifs lors de recuits à des températures supérieures à 500 °C, influant sur la densité de porteurs de charge ou la mobilité des porteurs dans le film mince. Des mesures de densité de porteurs de charge et de mobilité n'ont malheureusement pas pu être réalisées lors de ces travaux. Il serait très intéressant de pouvoir effectuer ces mesures sous atmosphère contrôlée.

L'évolution de la résistivité ρ_{Air}/ρ_{Ar} entre l'atmosphère inerte et une atmosphère réactive est due à la chimisorption de l'oxygène, de l'humidité ou d'autres espèces réactives telles que le NO_2 à la surface des films minces. Le Tableau 9 résume les évolutions relatives de résistivités observées pour des films minces de 50 nm de GZO recuits à différentes températures.

Tableau 9 : Evolution relative de la résistivité à 250 °C entre différentes atmosphères : Argon pur, Air humide et Air humide mélangé à 100 ppb de NO_2.

Température de recuit (°C)	R_{Air}/R_{Argon}	R_{NO2}/R_{Air}	R_{NO2}/R_{Argon}
Non recuit	9,4	2,4	22,7
500	51	2,8	142,2
600	7,9	10,9	86,3
700	3,7	2,7	10,1

La réponse NO_2/Ar est liée à la concentration de sites de chimisorption présents à la surface des échantillons actifs durant l'expérience. Les valeurs de Air/Ar et NO_2/Air nous renseignent sélectivement sur la proportion de ces sites de chimisorption activés par l'air humide et de ceux activés par le NO_2 (dans l'air humide) respectivement.

Avant recuit, le film n'a globalement que peu de sites de chimisorption. Après recuit, R500 a une très grande quantité de sites de chimisorption (NO_2/AR de 142) mais la majorité est occupée par l'air humide (Air/Ar de 51) et seule une faible fraction de ces sites reste encore disponible pour le NO_2 (NO_2/Air de 2,4). R600 a globalement moins de sites de chimisorption (NO_2/Ar de 86) mais ces sites sont moins favorables à l'air humide (Air/Ar de 7,9) qu'au NO_2 (NO_2/Air de 10,9). R700 à globalement moins de sites de chimisorption que tous les autres (NO_2/Ar de 10) même si une bonne proportion des sites restants reste plus favorable au NO_2 qu'à l'air.

Après leur activation par le traitement thermique à 500 °C, les sites de chimisorption semblent s'annihiler à de plus hautes températures. Les sites de chimisorption plus favorables au NO_2 seraient stables à de plus hautes températures que ceux favorables à des espèces telles que O_2 et H_2O. On peut supposer que ces sites de chimisorption sont des défauts cristallins présents en surface tels que des lacunes d'oxygène, qui favorisent grandement la chimisorption du NO_2 d'après la littérature [22,23]. La mobilité des lacunes d'oxygène V_O est activée à des températures comprises entre 600 °C et 700 °C [18], nous pouvons donc supposer que l'augmentation de la réponse au NO_2 observée pour R600 est due à une annihilation de défauts instables à ces températures, augmentant la proportion de ces sites favorables au NO_2. La diminution de la réponse avec l'augmentation de la température de recuit jusqu'à 700 °C serait elle induite par l'annihilation partielle des lacunes d'oxygènes V_O favorables à la chimisorption de NO_2 en parallèles de l'annihilation des sites de chimisorption favorables aux espèces de l'air humide.

Si la sensibilité au NO_2 est bien liée à la proportion de ces sites sur la surface des films minces, l'augmentation du temps de recuit à 600°C ou à 500°C pourrait permettre d'annihiler plus de défauts favorables à la chimisorption de l'air humide sans affecter les lacunes d'oxygène et ainsi

augmenter encore la sensibilité des films de GZO au NO_2. Aucune confirmation expérimentale n'a cependant pu être obtenue avant la rédaction de ce manuscrit.

B.III Impact du recuit sur l'état de la matière

Afin de d'identifier l'origine de l'optimum de sensibilité du NO_2 après un recuit à 600 °C, nous nous sommes intéressés à l'influence du traitement thermique sur le film mince d'un point de vue matériau.

B.III.1 Influence du recuit sur la composition chimique des films de GZO

Le traitement thermique peut avoir une influence sur la teneur en oxygène des films minces de GZO. Un recuit sous air sec (donc dans une atmosphère chargée à 21 % en dioxygène) pourrait permettre d'oxyder nos films minces. Afin de mesurer l'évolution de la stœchiométrie en oxygène après recuit, un film de 200 nm a été déposé sur un wafer de silicium préalablement immergé dans un mélange piranha afin de graver l'oxyde natif à la surface du wafer. L'échantillon obtenu (de 2 cm^2) a ensuite été divisé en quatre morceaux, dont trois ont été soumis à un recuit, chacun à une température différente : 500 °C, 600 °C ou 700 °C. Nous nous attendons à avoir éventuellement une surévaluation de la teneur en oxygène des films due à l'oxyde natif de silicium résiduel. Les valeurs de concentration atomique en oxygène des films, rapportées dans le Tableau 10, révèlent toutefois une sous-stœchiométrie en oxygène.

Tableau 10 : Concentrations atomique en oxygène mesurées par la sonde Castaing.

Température de recuit (°C)	Concentration atomique en oxygène (%)
Non recuit	49,5%
500	49,1%
600	49,3%
700	48,9%

Nous constatons que contrairement à nos attentes, le traitement thermique à tendance à réduire les films minces de GZO. Cela pourrait s'expliquer par la très faible profondeur de diffusion de l'oxygène gazeux dans le ZnO que nous avons mis en évidence par le calcul dans le paragraphe B.I. Nous pouvons tout de même conclure de ces mesures que les films de GZO présentent une sous-stœchiométrie en sortie de dépôt et que le traitement thermique accentue cette sous stœchiométrie en oxygène.

B.III.2 Influence du traitement thermique sur l'épaisseur du film

Les méthodes de mesures de l'épaisseur de films minces telles que la réflectométrie des rayons X ou l'ellipsométrie sont souvent sensibles à la structure des échantillons, et l'empilement de plusieurs épaisseurs parasite ces mesures. Les mesures d'épaisseurs ont donc été effectuées sur des échantillons spécifiques obtenus par dépôt de GZO sur des substrats de silice fondue pour la XRR ou sur des wafers de silicium pour les mesures d'ellipsométrie.

La XRR nécessite un échantillon d'au moins 4 cm^2, ce qui représente la surface de dépôt sur laquelle nous avons vérifié l'homogénéité du film. Nous ne pouvons donc pas produire un échantillon que nous puissions par la suite diviser en quatre et mesurer en XRR. Nous avons donc utilisé quatre échantillons différents pour lesquels l'épaisseur varie légèrement d'un dépôt à l'autre pour les mesures par XRR. L'ellipsométrie n'a pas cette contrainte, une surface de quelques mm^2 suffit pour une mesure.

Les courbe de réflectométrie sont reportées sur la Figure III-13. On trouve pour ces différents films une épaisseur moyenne de 54 ± 4 nm. On remarque que l'angle critique d'atténuation du signal (angle à partir duquel le faisceau de photons X n'est plus réfléchit totalement par la surface) est sensiblement le même pour chacun des échantillons ce qui indique une densité électronique similaire pour ces différents échantillons. La netteté et le grand nombre de périodes d'oscillation visibles nous indique une bonne homogénéité en épaisseur et une faible rugosité des films. Le nombre plus faible d'oscillation observables pour l'échantillon R500 peut être dû à une rugosité plus importante.

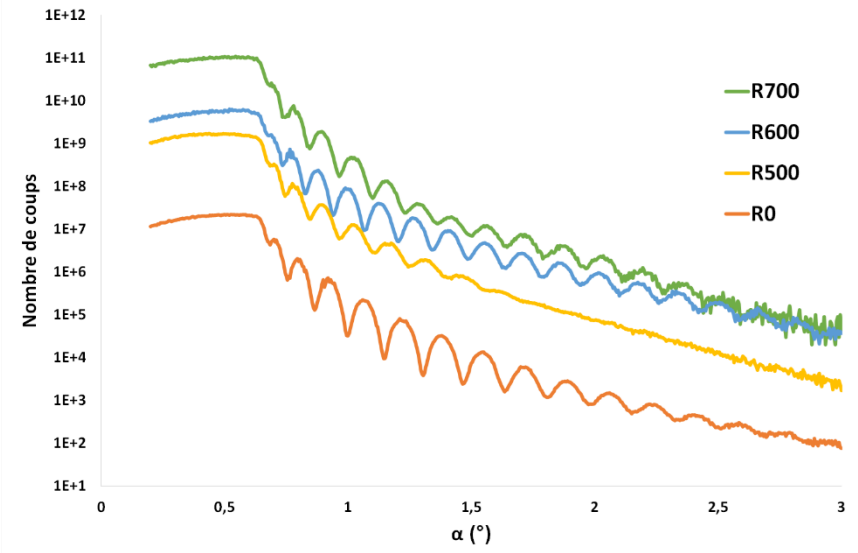


Figure III-13 : Courbes de réflectométrie des rayons X d'échantillons déposés sur de la silice fondue recuits à différentes températures.

L'évolution de l'épaisseur avec le traitement thermique a été étudiée sur un film de GZO déposé sur un substrat de silicium divisé en 4 morceaux, recuits à des températures différentes. Les épaisseurs ont été obtenues par ellipsométrie spectroscopique (à l'aide d'un SE-2000 de chez Semilab) en utilisant un mélange entre les modèles de Tanguy et de Gauss. Le Tableau 11 résume les résultats obtenus.

Tableau 11 : Tableau récapitulatif des paramètres d'ajustement des données ellipsométriques.

Température de recuit (°C)	e (nm)	n (à 633nm)	Eg (eV)	R^2
Non recuit	50,6	1,94	3,47	0.990
500	52,1	1,96	3,33	0.998
600	48,5	1,92	3,33	0.999
700	47,1	1,95	3,31	0.997

Le film non recuit de GZO a une épaisseur très proche de celle visée. Nous pouvons remarquer que l'épaisseur semble bien être affectée par le traitement thermique : le film semble se dilater (de 3 %) après un recuit à 500 °C et se contracter après un recuit à 600 °C ou 700 °C (de respectivement 4 % et 7 %).

Nous mesurons un indice optique cohérent avec les valeurs que l'on peut retrouver dans la littérature [24] mais une largeur de bande interdite (LBI) plus élevée qu'escomptée pour du ZnO (3.37 eV) [25]. Après recuit, la LBI diminue et atteint 3,33 eV, ce qui peut être la conséquence d'un effet Burstein-Moss. Après recuit la LBI est inférieure à 3,37 eV, probablement l'effet du dopage au gallium. Cette discussion sera traitée plus en détails dans le paragraphe B.IV.4.

B.III.3 Influence du recuit sur la microstructure

La surface des échantillons a été observée au MEB sans métallisation afin de pouvoir observer la microstructure nanométrique des films. Les films sont très résistifs et ont donc tendance à charger sous le faisceau d'électrons. De plus, la surface du film a également tendance à se contaminer (craquage par le faisceau d'électrons d'espèces carbonées gazeuses, présentes dans l'enceinte sous vide du MEB, venant se chimisorber à la surface du film, créant des taches sombres). Pour ces raisons la magnification maximale que l'on peut atteindre est limitée. La Figure III-14 présente les clichés MEB de R0, R500, R600 et R700 obtenues.

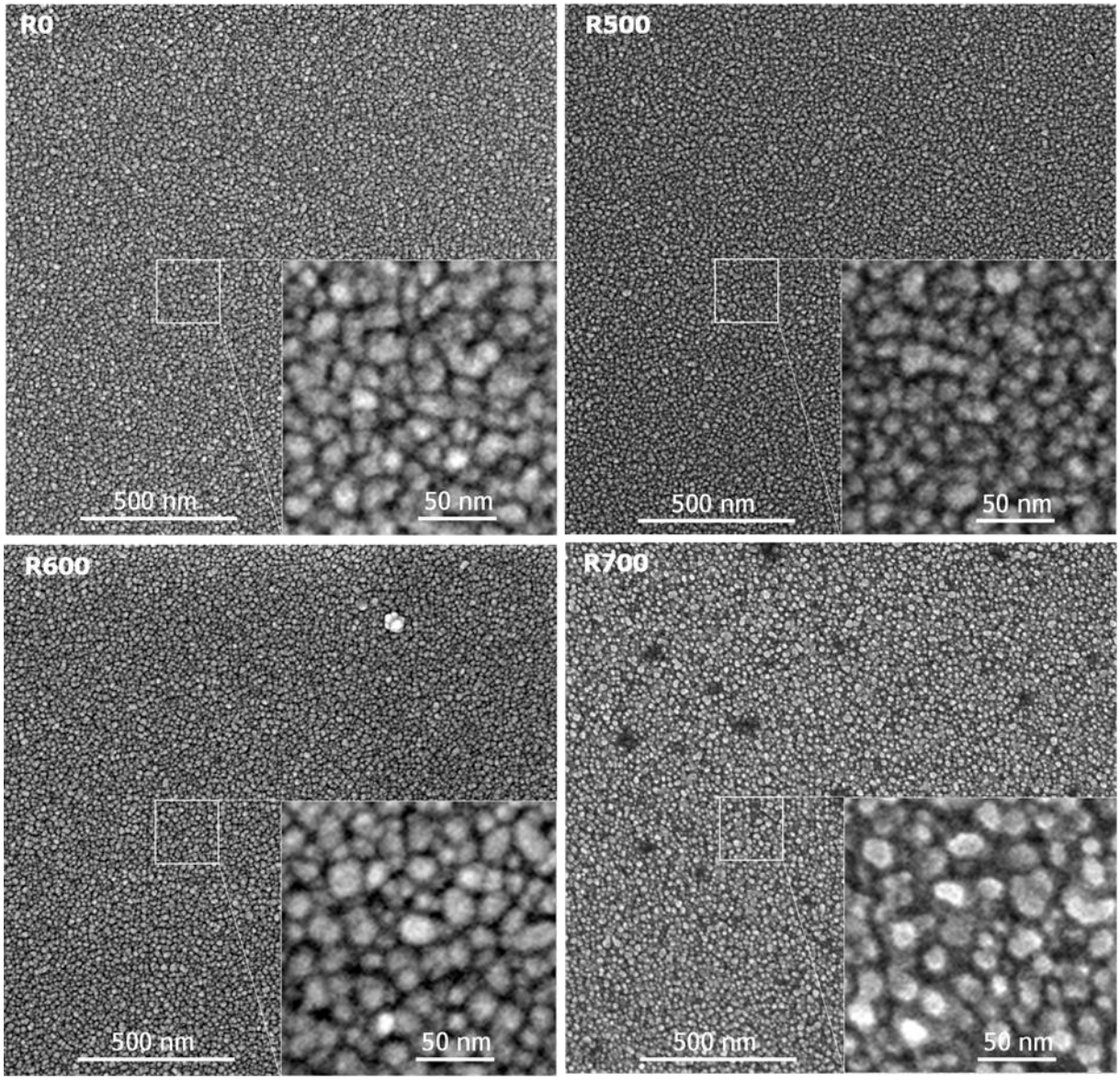


Figure III-14 : Micrographies MEB de films de GZO avant et après recuit à 500 °C, 600 °C et 700°C.

Le diamètre 2R des grains a été mesuré sur ces micrographies en prenant en compte l'incertitude liée à la taille des pixels (1.6 nm de côté). L'évolution de la porosité intergranulaire (zone sombre entre les grains) a également été mesurée par seuillage à l'aide du logiciel imageJ (en utilisant l'algorithme *iterative inter-means*). La mesure de porosité intergranulaire rapportée est indicative plus que quantitative, elle résulte du rapport de surface entre les zones sombres entres les grains par rapport à la surface totale de l'image. Ces différentes mesures sont reportées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Diamètre des grains et porosité intergranulaire en fonction de la température de recuit mesurés sur les micrographies MEB.

Température de recuit (°C)	Diamètre moyen des grains (nm)	Porosité intergranulaire
0	14,6 ± 1,3	52%
500	15,6 ± 1,4	57%
600	16,1 ± 1,3	53%
700	15,9 ± 1,4	62%

Le traitement thermique provoque une légère augmentation de la taille des grains ainsi qu'une modification de leur forme, particulièrement pour R700. Suite au traitement thermique à 700 °C, les grains ont une forme plus anguleuse et leurs contours sont plus nets. La porosité intergranulaire semble également plus élevée.

Ces modifications microstructurales sont le résultat d'une recristallisation du film mince de GZO du fait du traitement thermique. Les températures de recuits sont cependant trop faibles pour activer les phénomènes de coalescence. Gupta et al. [7] ont observé les mêmes phénomènes pour des films minces de ZnO d'environ 275 nm déposés par PVD magnétron. Ils n'observent la coalescence des grains qu'à partir de 800 °C.

Des micrographies AFM ont été réalisées afin d'observer l'évolution de la forme des grains et de la profondeur des porosités intergranulaires avec le traitement thermique. Ces micrographies sont présentées dans la Figure III-15. La rugosité moyenne arithmétique surfacique Sa ainsi que la profondeur moyenne des reliefs h_m ont été mesurés. Ces valeurs de rugosité mesurées ne prennent pas en compte les reliefs plus petits que la pointe (de 2 nm de large à son extrémité avec un demi-angle de 10 ° d'après le constructeur). De fait, les valeurs de Sa et de h_m sont en deçà de la réalité.

Afin de caractériser l'accessibilité du gaz aux faces latérales des grains (dues aux porosités intergranulaires), on introduit le paramètre τ comme étant le rapport de h_m sur l'épaisseur du film e.

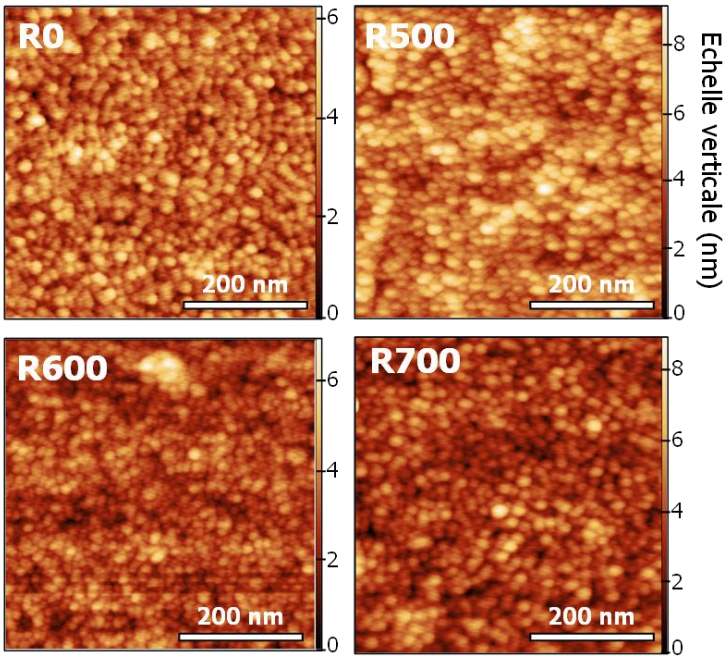


Figure III-15 : Micrographies AFM de films de 50 nm de GZO recuits à différentes températures.

Les valeurs de rugosité mesurées à l'AFM ainsi que la taille des grains mesurée au MEB et à l'AFM et l'épaisseur des films obtenue par ellipsométrie sont résumées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Paramètres microstructuraux mesurés par ellipsométrie, MEB et AFM

Température de recuit (°C)	Epaisseur du film (nm) - Ellipsométrie	Diamètre moyen des grains (nm) - MEB	Rugosité moyenne Sa (nm) - AFM	$\tau = \frac{h_m}{e}$ (%)
Non recuit	51	14,6 ± 1,3	0,6	6
500	52	15,6 ± 1,4	0,9	10
600	48	16,1 ± 1,3	0,6	6
700	47	15,9 ± 1,4	0,8	7

La rugosité du film n'est, elle aussi, que faiblement impactée par le traitement thermique. Elle est maximale pour R500, ce qui est cohérent avec le faible nombre d'oscillations que l'on observe en réflectométrie des rayons X sur la Figure III-13.

La microstructure des échantillons R0 et R600 a également été observée au microscope électronique à transmission sur des coupes. Les clichés STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopie*) sont présentés dans la Figure III-16.

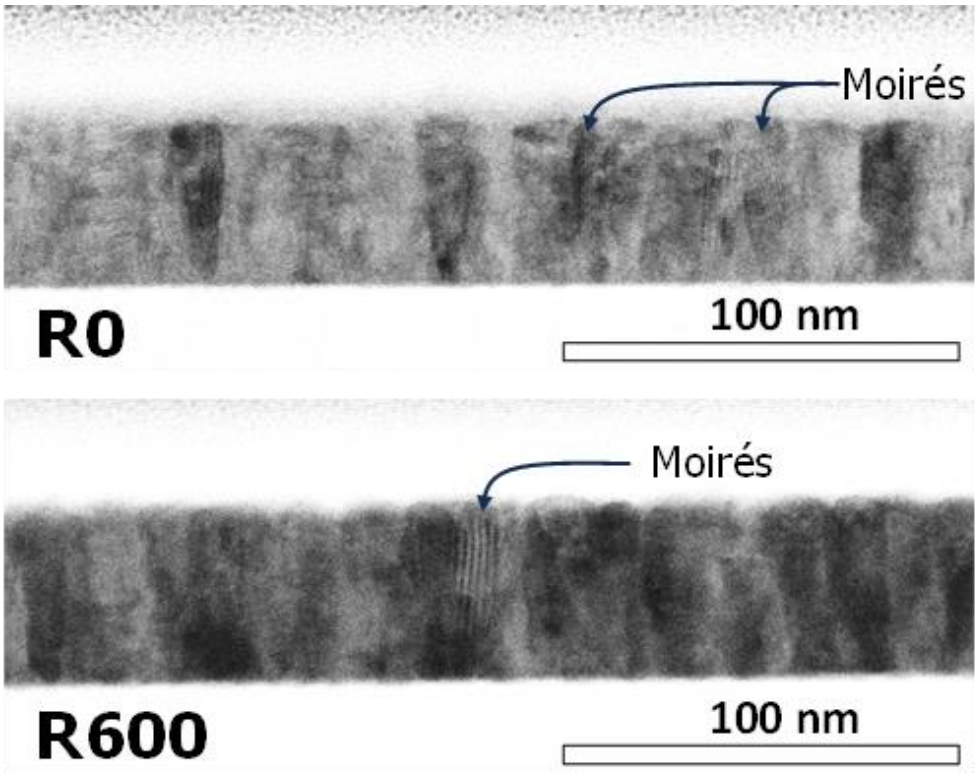


Figure III-16 : Micrographies STEM des échantillons R0 et R600.

La microstructure des échantillons observés apparaît composée de cristallites verticales s'étendant parfois sur toute l'épaisseur du film. La présence de moirés indique que le faisceau d'électrons traverse plusieurs domaines cristallins et donc plusieurs cristallites avant d'atteindre le détecteur. L'épaisseur des lames observées est variable d'une coupe FIB à l'autre mais est usuellement comprise entre 50 nm et 100 nm. De fait, le faisceau traverse en moyenne entre 4 et 7 cristallites, ce qui explique la présence de moirées et les effets de contrastes.

La mesure de l'épaisseur de grains et de la largeur des grains sur ces clichés est en bon accord avec les épaisseurs obtenues par ellipsométrie et les mesures effectuées sur les clichés MEB et AFM. Les largeurs mesurées sur les clichés TEM sont légèrement sous-évaluées du fait de la statistique du plan de coupe dans l'épaisseur de chaque grain. Les grains de l'échantillon R0 apparaissent avec des contours plus anguleux et moins réguliers que ceux de l'échantillon recuit à 600 °C.

Le traitement thermique n'a pas un effet suffisamment important sur la microstructure pour expliquer les variations de sensibilités aux gaz et notamment au NO_2 mesurées sur le banc de dilution.

B.III.4 Etat cristallin et mécanique des films recuits

L'influence du traitement thermique d'un film mince de 50 nm de GZO sur sa cristallinité a également été étudiée par diffraction des rayons X en incidence rasante. La Figure III-17 représente les diffractogrammes des échantillons recuits aux différentes températures de l'étude ainsi que celui du substrat nu (substrat de génération 1). On identifie le large pic du SiO_2 amorphe entre 15 ° et 25 ° ainsi que des pics que l'on associe au silicium (wafer) à 52 °, 54 ° et 55 °.

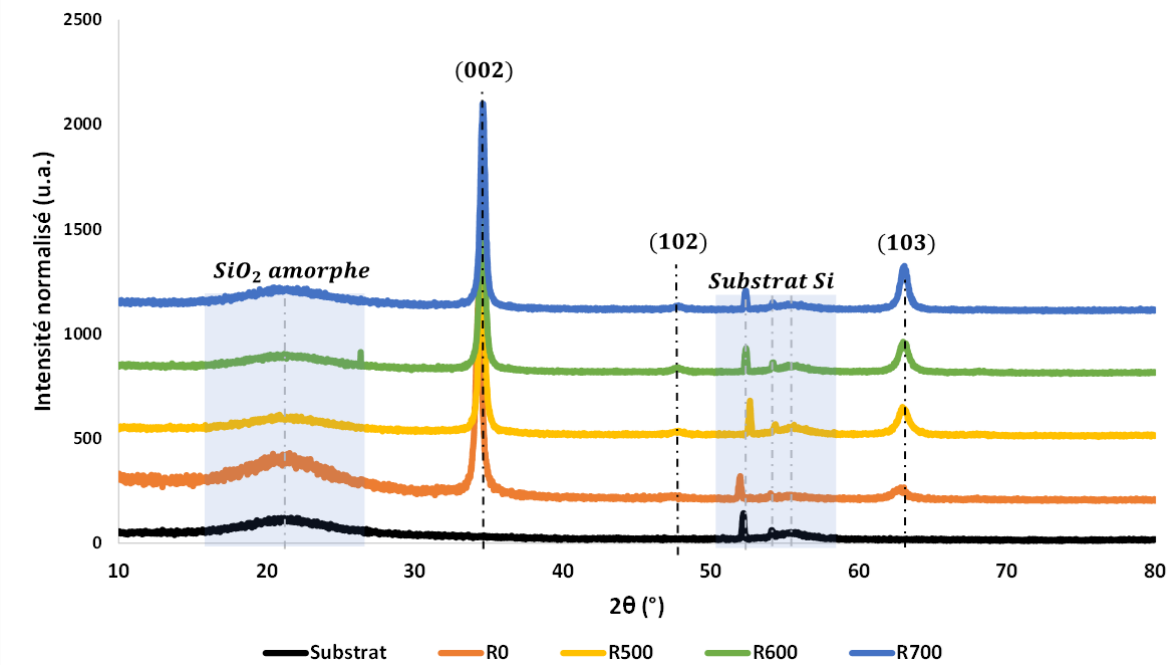


Figure III-17 : Diffractogrammes du substrat nu et des échantillons recuits à différentes températures, normalisés par rapport à l'intensité du pic (002).

Ces diffractogrammes ne révèlent pas l'apparition d'autres phases cristallines dans le film mince après recuit, il n'y a donc a priori aucun phénomène de précipitation d'espèces contenant du gallium telles que $ZnGa_2O_4$.

Un agrandissement des diffractogrammes centré sur les pics (002) et (103) est proposé en Figure III-18.

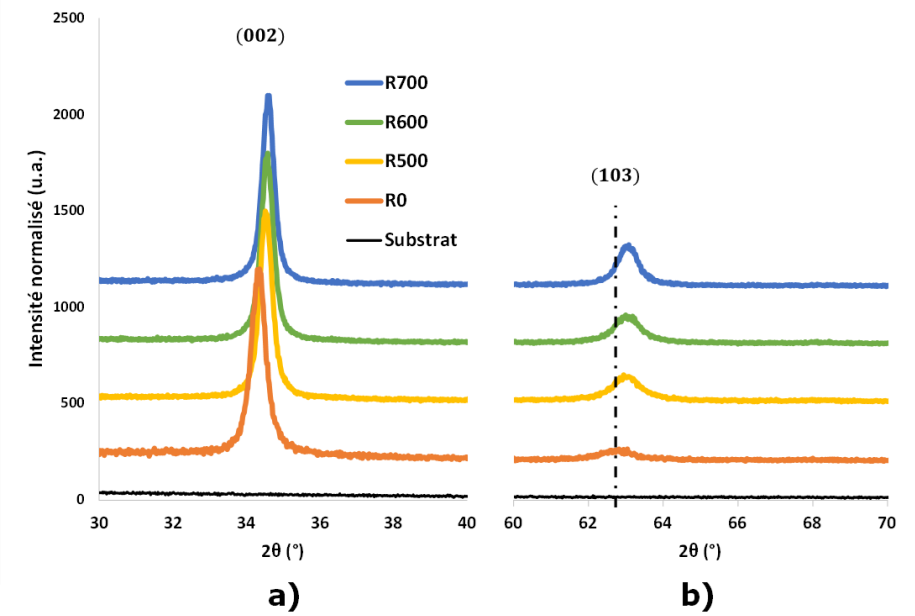


Figure III-18 : Agrandissements des diffractogrammes centrés sur les des pics a) (002) et b) (103).

Nous observons toujours une orientation préférentielle selon le plan (002) avec un second pic correspondant au plan (103) dont l'intensité relative au pic (002) augmente avec la température de recuit. Nous notons également un léger décalage de ces deux pics vers les grands angles après le traitement thermique, signe de la modification de la distance interréticulaire des plans correspondants. Le paramètre de maille c a été déterminé à partir de la distance interréticulaire du plan (002), elle-même obtenue à l'aide de la loi de Bragg appliquée au pic (002). Hoffman [26] a montré que dans un film mince, les contraintes dans le plan du film peuvent être calculées à partir de la mesure du paramètre c en utilisant l'équation (39) ainsi que les paramètres mécaniques du ZnO (module d'Young, coefficient de poisson et constantes de raideurs) elles aussi extraites de [26]. Cette formule a déjà été utilisée par S. Maniv et V. Gupta [8,27] pour calculer les contraintes résiduelles dans un film fin de ZnO obtenu par PVD en utilisant la position du pic (002).

$$\sigma = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} . \frac{(c - c_0)}{c_0} \qquad (39)$$

Avec σ les contraintes dans le plan du film, c le paramètre de maille mesuré à partir de (002) et c_0 la valeur de ce paramètre de maille dans un ZnO au repos mécanique, et c_{ij} les constantes de raideurs du ZnO.

La largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics a été mesurée, ainsi que la largeur expérimentale $H_0(\theta)$. Les différents paramètres des films calculés à partir des diffractogrammes sont reportés dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Evolution des paramètres cristallins mesurés par GIXRD en fonction de la température

	2θ (002)		Intensité relative	FWHM-H0 (degrés)	
Température de recuit (°C)	Paramètre de maille c (Å)	Contraintes résiduelles (GPa)	h(103) / h(002)	(002)	(103)
250	5,22	-0,8	5%	0,27	1,02
500	5,20	0,5	13%	0,20	0,71
600	5,19	0,8	14%	0,20	0,64
700	5,19	0,9	22%	0,18	0,42

Le film non recuit contient des contraintes résiduelles de compression, phénomène déjà rapporté dans la littérature [8]. Ces contraintes résiduelles de compression sont à priori issues du procédé de pulvérisation cathodique. Les particules incidentes ont une forte énergie cinétique lors de l'impact sur le substrat, qui lui est maintenu à température ambiante. Ces impacts continus lors du dépôt sont donc susceptibles d'être à l'origine de ces contraintes résiduelles de compression.

Ces contraintes résiduelles sont relâchées lors du traitement thermique. Du fait de la différence des coefficients de dilatation thermique entre le SiO_2 et le ZnO, le film mince se retrouve soumis à des contraintes résiduelles de tension après refroidissement, d'autant plus importantes que la température de recuit est élevée.

L'intensité du pic (103) relative à celle du pic (002) augmente avec la température de recuit. Cette réorientation cristalline a déjà été observée pour des films minces de ZnO obtenus par PVD. D'après la littérature, celle-ci s'accentue avec l'augmentation de la température jusqu'à ce que le pic (103) soit plus intense que le pic (002), et finalement jusqu'à ce que l'orientation préférentielle disparaisse à des températures de recuit supérieures à 1000 °C [7,8].

La diminution de la largeur à mi-hauteur des pics est également symptomatique d'un phénomène de recristallisation. La largeur à mi-hauteur des pics est déterminée par deux paramètres : la taille des cristallites et la présence de micro contraintes dans les cristallites. Les microcontraintes sont le résultat de la présence de défauts dans le réseau cristallin. On peut écrire FWHM de la manière suivante :

$$FWHM = H_0 + H_l + H_\mu \qquad (40)$$

Avec H_l l'élargissement due à la taille des cristallites qui est donnée par la formule de Scherrer :

$$H_l = k.\frac{\lambda}{L_X.\cos(\theta_{hkl})} \qquad (41)$$

Où k est un facteur de forme qui vaut 0,89, λ est la longueur d'onde de la source de rayons X (1,5406 Å), θ_{hkl} l'angle de diffraction du plan (hkl) et L_X la longueur de cohérence des domaines diffractant (ou le diamètre des cristallites dans une microstructure équiaxe) ;

Et H_μ l'élargissement due aux micro-contraintes présentes dans les cristallites décrit par la formule suivante :

$$H_\mu = \bar{\varepsilon}.\tan(\theta_{hkl}) \qquad (42)$$

Avec $\bar{\varepsilon}$ la moyenne quadratique des déformations.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la taille des cristallites et la présence de défauts cristallins dans la maille sont tous deux susceptibles d'influencer la sensibilité aux gaz des matériaux sensibles employés pour la captation de gaz. L'étude spécifique de H_I et H_μ pourrait donc bien nous permettre d'interpréter l'optimum de sensibilité observé pour un recuit à 600 °C.

Dans le cas de diffractogrammes bien définis, avec plusieurs pics fins correspondant à des plans de la même famille, il est possible d'utiliser la méthode de Williamson-Hall [28] pour isoler la part de chacune des contributions dans la largeur à mi-hauteur et ainsi de mesurer la taille des cristallites et la moyenne quadratique des déformations dans les cristaux. Cependant, nos diffractogrammes obtenus par GIXRD ne contiennent que deux pics larges, rendant impossible l'emploi de cette méthode.

En observant l'évolution de l'intensité relative et de la largeur à mi-hauteur des pics (002) et (103) des diffractogrammes avec la température de recuit, rapportés dans la Figure III-19, nous constatons que ces grandeurs évoluent de manière significative entre R0 et R500 et entre R600 et R700, alors que ces deux grandeurs ont des valeurs très proches pour les échantillons R500 et R600.

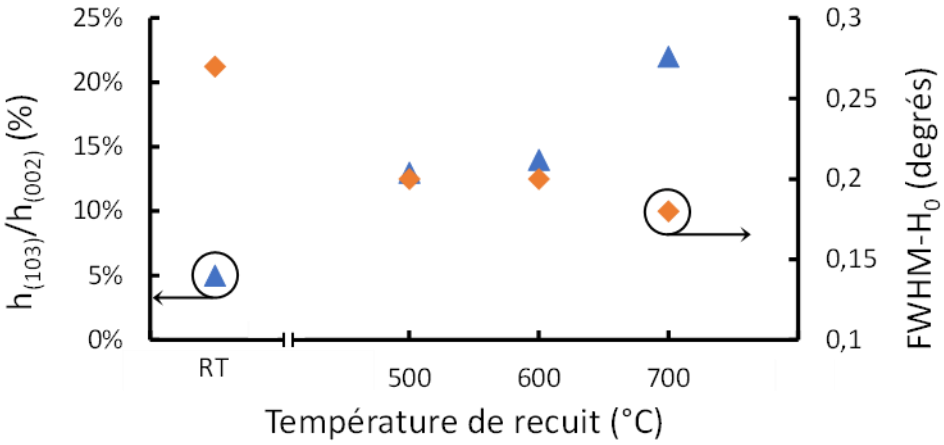


Figure III-19 : Hauteur relative $h_{(103)}/h_{(002)}$ et largeur du pic (002) en fonction de la température de recuit

L'évolution de ces paramètres dénote une cristallisation du film avec le recuit. Il semble que le niveau de cristallisation augmente fortement entre R0 et R500 mais peu entre R500 et R600. Une deuxième augmentation est également observable entre R600 et R700. Il est possible que certains phénomènes de cristallisation ne soient thermiquement activés qu'à partir d'une température

supérieure à 600 °C, comme par exemple l'annihilation des lacunes d'oxygène de charge nulle par rapport à la maille qui n'est activée qu'à partir de 700 °C [18].

Notons que c'est sur R700 que l'on a observé la modification la plus notable de la forme des grains au MEB, comme l'illustre la Figure III-14.

Nous pourrions tenter d'identifier différents phénomènes de recristallisation actifs en fonction de la température de recuit en considérant la largeur à mi-hauteur des pics. Comme mentionné plus tôt, cette grandeur contient des informations à la fois sur la taille des cristallites et sur les microcontraintes (qui sont elles-mêmes liées aux défauts présents dans les cristallites). Si nous pouvions mesurer séparément ces deux contributions, nous pourrions potentiellement associer à chacune d'elle l'une des étapes de l'évolution de la cristallinité.

Nous ne pouvons cependant pas utiliser la méthode conventionnelle de Williamson-Hall, mais nous avons tout de même chercher à identifier ces deux mécanismes de recristallisation.

Nous avons appliqué la formule de Scherrer (41) en utilisant la largeur à mi-hauteur du pic (002), le pic le plus intense et le mieux défini des diffractogrammes. En faisant ainsi, on inclut une erreur intrinsèque car cette largeur à mi-hauteur de l'échantillon inclut également la contribution des microcontraintes. Cette erreur intrinsèque induit une sous-évaluation des valeurs obtenues. Cette erreur sera discutée plus bas, au moment de l'interprétation des valeurs obtenues.

Nous obtenons donc des valeurs de L_X en fonction de la température de recuit. L_X ne traduit ni la hauteur ni la largeur des cristallites dans nos films, seulement la longueur moyenne parcourue dans lesdites cristallites. Afin d'en extraire une valeur moyenne de la largeur $2R_C$ et de la hauteur e_C des cristallites, il faut prendre en compte la géométrie du système comme l'illustre la Figure III-20.

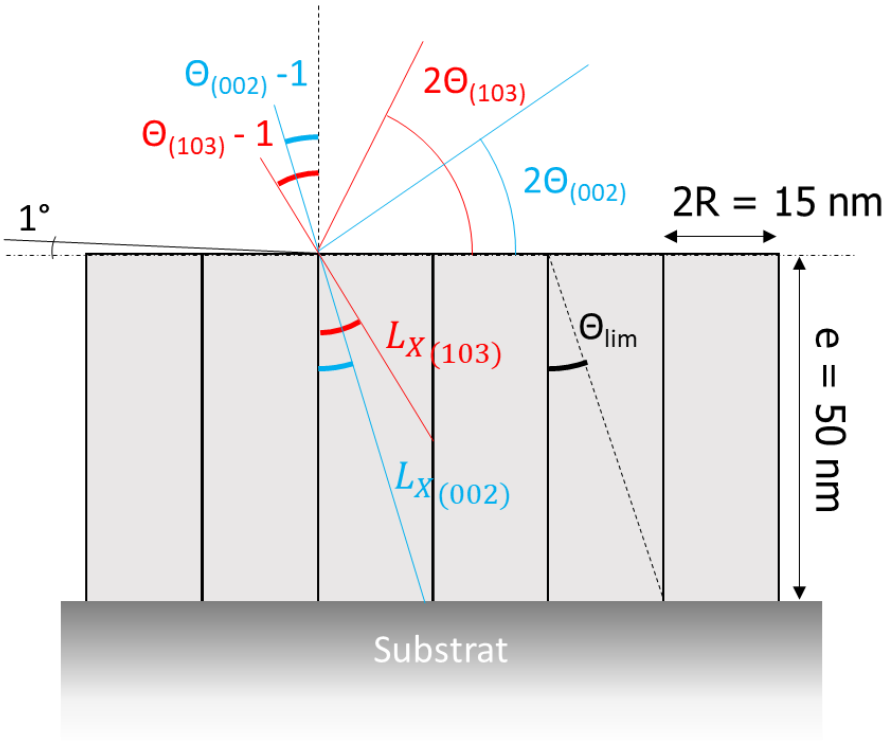


Figure III-20 : Représentation schématique à l'échelle des dimensions sondés dans le film mince en incidence rasante selon qu'on étudie le pic (002) ou (103).

La géométrie de la GIXRD est représentée dans la partie supérieure du schéma de la Figure III-20. Nous illustrons le fait que les plans cristallins du film ainsi sondés sont orthogonaux à la droite inclinée d'un angle $\theta_{(hkl)} - 1$ par rapport à la normale au film (et contenue dans le plan de l'image). Nous pouvons remarquer qu'en fonction du pic étudié le chemin parcouru par les photons X dans les cristallites est plus ou moins incliné. L'application de la formule de Scherrer nous renseigne donc plus précisément sur la hauteur ou la largeur des cristallites en fonction du pic étudié.

Connaissant les dimensions des grains du film (épaisseur et hauteur), on définit l'angle critique $\theta_{lim}=\tan^{-1}(2R/e)$ au-delà duquel la dimension sondée par les rayons X nous renseigne sur la largeur des cristallites et non pas sur leur hauteur. Dans le cas de cristallites colonnaires de 50 nm de haut et de 15 nm de large, on a θ_{lim} = 16,7 °, or on a $\theta_{(002)} - 1$= 16,2 ° et $\theta_{(103)} - 1$ = 30,4 °. Nous pouvons ainsi en déduire que la largeur du pic (002) nous renseigne à la fois sur l'épaisseur et la largeur des cristallites, tandis que celle du pic (103) ne peut à priori nous renseigner que sur la largeur des cristallites.

Le pic (002) est bien mieux défini que le pic (103) aux basses températures de recuit notamment, nous nous sommes donc contentés d'étudier la FWHM du pic (002). On a alors :

$$e_c = L_{X(002)}.\cos(\theta_{(002)} - 1) \qquad (43)$$

Et

$$2R_c = L_{X(002)}.\sin(\theta_{(002)} - 1) \qquad (44)$$

Avec e_C la hauteur moyenne des cristallites, R_C leur rayon moyen, et $L_{X(002)}$ et $L_{X(103)}$ les longueurs sondées par les rayons X calculés à l'aide de la formule de Scherrer.

Nous avons défini e et 2R comme étant les dimensions des grains, et e_C et $2R_C$ les dimensions des cristallites calculées à partir de la formule de Scherer. Dans le cas d'une forte cristallinité, on s'attend à ce que e = e_C et 2R = $2R_C$ c'est-à-dire à ce que les grains soient composés d'une seule cristallite, ne contenant aucune microcontrainte.

e_C et $2R_C$ contiennent à priori une erreur due aux microcontraintes, l'autre contribution à la largeur à mi-hauteur. De fait, les grandeurs mesurées par la formule de Scherrer devraient à priori être plus petites ou égales (s'il n'y a pas de microcontraintes) aux dimensions réelles des cristallites.

La Figure III-21 rapporte les valeurs de e et de 2R mesurées respectivement par ellipsométrie et sur micrographies MEB, et les compares aux valeurs de e_C et $2R_C$ qui ont-elles été obtenues par le calcul avec la formule de Scherer.

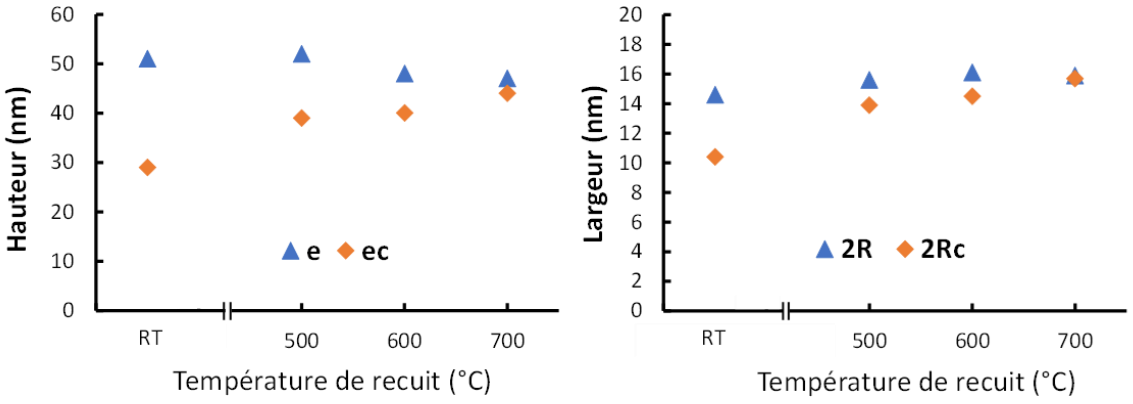


Figure III-21 : Comparaisons entre les dimensions des cristallites e_C et $2R_C$ calculées à l'aide de la formule de Scherrer avec celles des grains obtenus à l'aide de l'ellipsométrie et du MEB 2R

Nous constatons que pour un recuit à 700 °C, les dimensions des cristallites calculées par la formule de Scherer sont quasiment confondues avec celles des grains, ce qui implique un haut niveau de cristallinité : les grains sont composés d'une seule cristallite et ne contiennent que peu de microcontraintes.

Aux autres températures de recuit, la différence entre dimensions des grains et dimensions calculée des cristallites est due à la fois à la taille des cristallites et aux microcontraintes. Il est cependant impossible de différencier l'un de l'autre. Il est donc possible qu'avant 700 °C, les microcontraintes aient complètement disparues ou que les cristallites aient déjà atteint $e_C = e$ et $2R_C = 2R$. La dernière possibilité serait que l'annihilation des défauts et la croissance des cristallites ne soient complètes qu'à partir de 700 °C.

Il reste donc impossible de trancher quant à l'origine des mécanismes de recristallisation observés.

La diffraction électronique nous renseigne également sur la structure cristalline du film mince et peut être complémentaire de la DRX. En effet les photons émis en DRX diffractent sur les plans parallèles à la surface du substrat, alors que dans le cas de la diffraction électronique le faisceau d'électrons traverse le film selon un axe parallèle au plan du substrat et diffracte sur tous les plans cristallins contenant la direction du faisceau. En d'autres termes, la diffraction électronique permet non seulement de sonder les plans parallèles au substrat (ceux observés en DRX) mais aussi ceux orthogonaux au plan du substrat.

Notons que les cristallites qui apparaissent orientées selon (002) dans les diffractogrammes de DRX sont susceptibles de faire apparaître des taches de diffraction (électronique) correspondant à l'orientation (002) mais aussi à tous les plans cristallins orthogonaux à (002). Les plans pour lesquels l'indice de Miller l est nul, tel que (100) et (110), sont des exemples évidents.

La diffraction électronique obtenue au MET de ces deux échantillons révèle une orientation cristalline cohérente avec l'étude DRX. Ces clichés de diffraction électronique sont rapportés dans la Figure III-22.

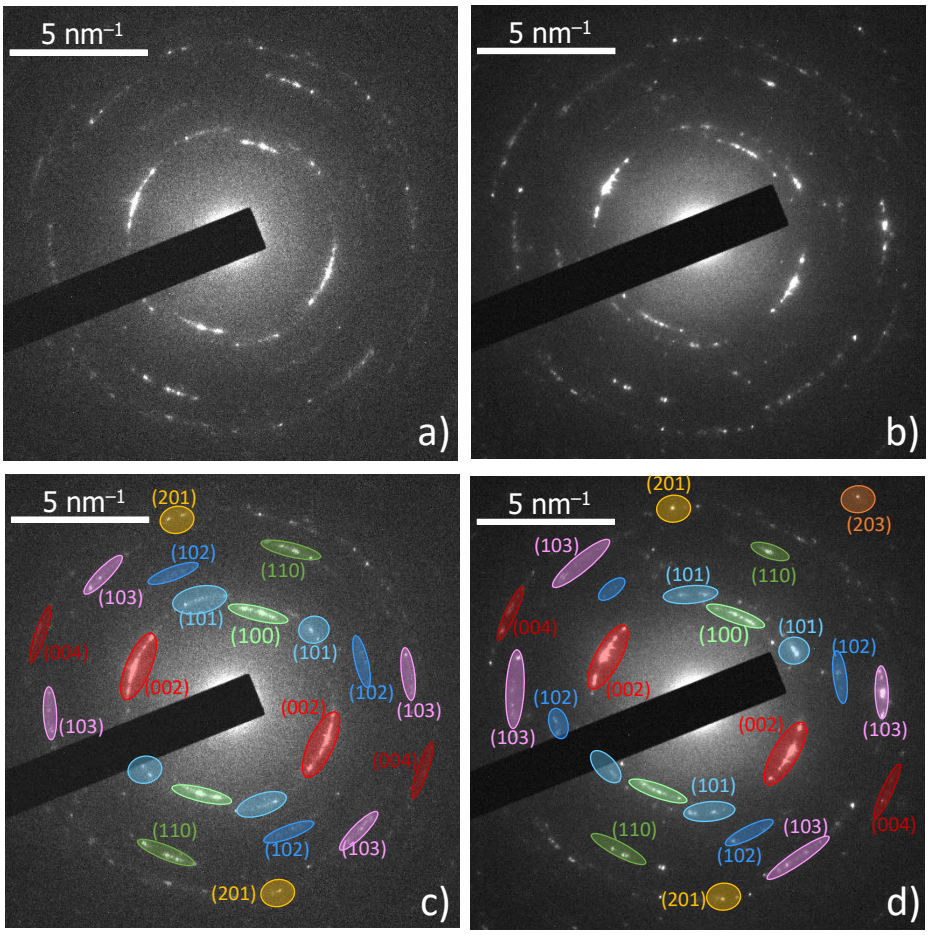


Figure III-22 : Clichés de diffraction électronique d'un film mince de GZO de 50 nm a) et c) non recuit b) et d) recuit à 600 °C ainsi que l'identification des différents plans diffractant c) et d)

Les clichés de diffraction prennent la forme d'arcs de cercles concentriques, signe d'une microstructure polycristalline avec une orientation préférentielle. Nous remarquons que les angles auxquels les différentes taches de diffraction apparaissent sont cohérents avec une orientation préférentielle selon (002). En effet, nous mesurons un angle de 90 ° avec les plans (100) et (110), d'environ 45 ° avec les plans (101) et des angles inférieurs à 45° avec les plans (103) et (102).

Les tâches de diffraction semblent se contracter (en termes de longueur d'arc) et leur intensité augmenter après recuit à 600 °C, notamment les tâches de diffraction correspondant aux plans (103), ce qui est cohérent avec le phénomène de recristallisation et de réorientation partielle du film selon le plan (103) observée en DRX.

La technique 4D-STEM a été employée sur les échantillons R0 et R600, permettant ainsi d'observer différents clichés en champ sombre simulés selon différentes orientations cristallines. Les clichés simulés par cette technique sont rassemblés dans la Figure III-23. Ces clichés nous permettent d'observer la cristallinité des films dans l'épaisseur, en effet seules les zones cristallines peuvent diffracter le faisceau d'électrons.

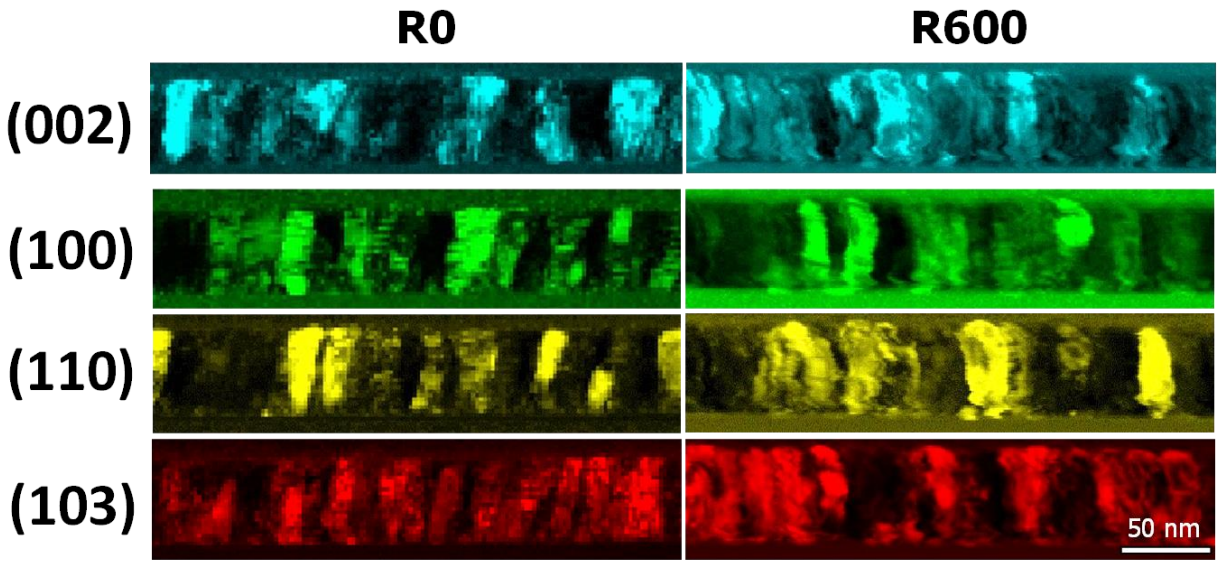


Figure III-23 : Clichés en champ sombre simulés par 4D-STEM des échantillons R0 et R600, selon les orientations cristallines (002), (100), (110) et (103).

Les clichés simulés par 4D-STEM révèlent des domaines cristallins orientés différemment les uns par rapport aux autres.

La continuité et l'homogénéité de ces domaines cristallins est difficile à qualifier car le faisceau d'électron traverse plusieurs cristallites dans l'épaisseur de la lame. Cependant, il apparait que la continuité de ces domaines cristallins soit accentuée par le traitement thermique. Les cristallites de l'échantillon R600 ont une forme colonnaire plus régulière dans l'épaisseur du film, signe encore une fois de la densification du film après recuit. Ces observations confirment les résultats de l'étude DRX sur la largeur à mi-hauteur du pic (002).

Dans l'échantillon recuit à 600 °C, les dimensions des cristallites correspondent bien à celles des grains que nous avons mesurées au MEB et par ellipsométrie. En comparant ces observations aux résultats obtenus lors du calcul des dimensions des cristallites avec la formule de Scherer de la Figure III-21, nous pouvons faire le raisonnement suivant : si dès 600 °C le recuit a permis aux cristallites d'atteindre les conditions $e_C = e$ et $2R_C = 2R$ alors la variation de la largeur à mi-hauteur entre R600 et R700 n'est due qu'à la disparition de microcontraintes. Cette disparition des microcontraintes pourrait bien être liée à l'annihilation des lacunes d'oxygènes qui ne devrait être activée qu'à partir de 630 °C d'après [18].

Cependant, ce raisonnement repose uniquement sur les champs sombres simulés par la technique 4D-STEM de la Figure III-23, ce qui ne nous permet pas d'affirmer avec confiance ce résultat. Une étude complète à l'aide de la technique 4D-STEM pour chaque température de recuit aurait été plus adaptée. La partie B.IV qui porte sur la photoluminescence apporte cependant des éléments convainquants quant à l'évolution de la concentration des défauts cristallins.

Le film de GZO brut de dépôt PVD a des contraintes résiduelles de compression, qui sont évacuées lors du traitement thermique. Lors du refroidissement, du fait des différences de coefficient de dilatation entre le GZO et le substrat de SiO_2, le film accumule des contraintes résiduelles en tension, d'autant plus importantes que la température de recuit est élevée.

Le traitement thermique entraîne une réorientation partielle du film selon (103), mais l'orientation (002) reste largement préférentielle.

Le traitement thermique entraîne une recristallisation partielle du film d'autant plus forte que la température de recuit est élevée, comme le révèle la diminution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (002) et (103).

Dans l'espoir d'interpréter l'optimum de détection du NO_2 observée pour des échantillons recuits à 600 °C, nous avons tenté d'identifier les variations particulières de la taille des cristallites et des microcontraintes en alliant traitement des données DRX et MET sans parvenir à une conclusion claire. Il nous semble tout de même qu'un mécanisme de recristallisation n'est activé que pour un recuit à 700 °C, ce qui pourrait correspondre à l'annihilation de lacunes d'oxygènes de charge nulle par rapport à la maille.

B.IV Etude spécifique de l'influence du traitement thermique sur les défauts cristallins

B.IV.1 Défauts cristallins présents dans les films de GZO

Les défauts cristallins représentent un écart à l'équilibre thermodynamique dans le matériau, rendant ce dernier métastable. Ces défauts à la cristallinité peuvent être « soignés » à travers la migration de ces défauts dans la maille (une lacune jusqu'à la surface du matériau ou jusqu'à un interstitiel de la même nature par exemple), on parle alors d'annihilation du défaut cristallin. Cette migration se fait généralement par diffusion thermique, cependant les mécanismes de diffusion ont une enthalpie élevée dans un oxide, de fait la migration (et l'annihilation) de ces défauts peut être figée à basse température. Amené un matériau métastable à plus haute température permet d'apporter aux défauts cristallins suffisamment d'énergie pour leur permettre de se déplacer dans la maille, on parle d'activation de la diffusion thermique à partir d'une certaine température. Cette température dépend de l'enthalpie de migration d'un défaut donné et donc de la nature dudit défaut. En résumé, l'annihilation d'un défaut (à une vitesse raisonnable) ne peut avoir lieu (lors d'un recuit thermique) que si la température dépasse une valeur, spécifique au défaut cristallin.

Dans le cas du ZnO par exemple, la plupart des défauts cristallins ont une température d'activation de la diffusion thermique inférieure à 500 °C, à l'exception des lacunes d'oxygène chargées neutre par rapport à la maille, notées V_O^x (notation de Kröger) dont la température d'activation de la diffusion thermique est rapportée à 627 °C. Notons que les V_O^x correspondent à des lacunes d'oxygène qui ont captés deux électrons, qui sont donc plus fréquemment trouvées dans des ZnO riches en électrons tel que notre matériau GZO correspondant à un ZnO fortement dopé n. Ces informations sur le comportements des défauts cristallins dans le ZnO sont rapportés en détails par Janotti et Van de Walle [18].

Les différents défauts cristallins vont donc être affectés différemment par le recuit thermique. Suivant la température de recuit, les mécanismes d'annihilation vont s'enclencher avec une cinétique dépendant de la nature des défauts : une cinétique d'annihilation négligeable si la température de recuit est inférieure la température d'activation de la diffusion thermique du défaut, ou d'autant plus élevée que la température est supérieure à cette température d'activation. Le choix de la température de recuit thermique aura donc un effet sur les concentrations finales des différents défauts cristallins, notamment en entrainant l'élimination de certains défauts sans en affecter d'autres. On parle alors d'annihilation sélective.

Les défauts cristallins peuvent avoir plusieurs origines, notamment deux particulières propres à notre étude : ils peuvent être issus du procédé de fabrication ou de l'excitation thermique du matériau :

Du point de vue du procédé, lors du dépôt PVD, les particules pulvérisés depuis la cible arrivent avec une grande énergie cinétique sur le substrat. Le film est bombardé par ces particules incidentes tout au long de sa croissance. Dans le même temps, le film est maintenu à baisse température, l'empêchant d'accommoder les microdéformations induites par les chocs répétés des particules incidentes. On obtient ainsi un film solide métastable et riche en défauts cristallins (joints de grains, dislocations, lacunes et interstitiels…).

Du point de vue de l'origine thermodynamique des défauts, on peut calculer les concentrations des défauts engendrés par l'agitation thermique en fonction de la température et de leur enthalpie de formation à l'aide de l'équation **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** :

$$n_D = N.\exp\left(-\frac{\Delta H_f}{k_B.T}\right) \qquad (45)$$

Où n_D est le nombre de défauts par unité de volume, N le nombre d'atome du cristal par unité de volume, ΔH_f est l'enthalpie de formation du défaut considéré, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

A l'aide de cette équation et des valeurs d'énergies de formation des défauts extraites de l'article de A. Janotti et al. [18], nous obtenons des concentrations théoriques de défauts négligeables par rapports au nombre d'atomes dans la maille par unité de volume. Dans le cas le plus favorable, c'est-à-dire pour V_{Zn} à 700 °C (avec une enthalpie de formation de 3,5 eV), le calcul prédit une concentration de $3*10^{4}$ cm^{-3}, or le volume des films minces est de l'ordre de 10^{-7} cm^{3}.

On peut donc conclure qu'à température ambiante tout défaut ponctuel présent dans la maille est la conséquence de l'historique du matériau (PVD) et non pas de l'agitation thermique.

Notons que des défauts de grande dimension (dislocations, macles, joints de grains) sont susceptibles de donner naissance à d'autres défauts de dimensions inférieure au cours de leur annihilation lors du recuit. La densité de certains défauts, pourtant instables thermodynamiquement aux températures de l'étude, sont donc susceptibles d'augmenter après recuit.

Notons également que cette discussion s'applique également au gallium présent dans la maille. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, le gallium se place très favorablement en position dopante Ga_{Zn} à l'équilibre thermodynamique [29] avec une énergie de formation négative. Tout atome de gallium présent dans le matériau dans une autre position devrait donc prendre sa position de dopant lors de la recristallisation. En d'autres termes, les éventuels Ga_i présents après dépôt devraient facilement être transformés en Ga_{Zn} par le recuit.

Rappelons enfin que l'étude des défauts cristallins présents dans le matériau est d'une grande importance dans le cadre de ces travaux car comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, ils sont susceptibles de facilité la chimisorption des espèces gazeuses, comme il a été rapporté que les lacunes d'oxygène facilitent la chimisorption du NO_2 à la surface du ZnO, permettant ainsi une amélioration de la sensibilité du film.

Afin d'étudier la nature et la concentration relative des défauts cristallins dans les films de GZO ainsi que leur évolution avec le traitement thermique, des mesures de photoluminescence ont été réalisées sur des échantillons de 200 nm (pour maximiser le rapport signal sur bruit) recuits à différentes températures.

En effet, les informations que l'on peut extraire d'un spectre de photoluminescence sont multiples :

- La raie de la plus haute énergie (raie UV) correspond généralement à la désexcitation radiative directe des excitons depuis la bande de conduction vers la bande de valence. Elle nous renseigne sur la largeur de la bande interdite (LBI) optique du film par sa

position dans le spectre. De plus, l'intensité et la largeur à mi-hauteur de la raie est un indicateur de la cristallinité du film.

- La position des autres raies du spectre (raies visibles) peut nous permettre d'identifier les différents défauts cristallins présents dans le matériau. L'identification des raies du ZnO fait encore état de controverse dans la littérature malgré les nombreuses études sur le sujet [30,31].
- L'intensité des raies visibles est liée notamment à la concentration des défauts qui leur est associée.

B.IV.2 Photoluminescence : raies UV et LBI

Des mesures de photoluminescence (PL) ont été réalisées sur des échantillons de 200 nm d'épaisseur déposés sur un substrat représentatif des plateformes capteurs. L'augmentation de l'épaisseur risque de se traduire par une augmentation la largeur des cristallites et donc par une diminution de l'influence des effets de surface sur les mesures. Ce choix d'épaisseur est motivé par l'amplitude du pas de déplacement du plan focal du banc de photoluminescence qui est de 50 nm, et par l'optimisation du rapport surface sur bruit. Il faudra donc garder ce détail à l'esprit lors de la mise en perspective des interprétations des spectres de photoluminescence avec les performances capteurs.

L'intensité des raies d'un spectre de photoluminescence est modulée par les différents mécanismes de désexcitations possibles, et par la probabilité qu'un électron se désexcite à travers tel ou tel mécanisme. Ces mécanismes peuvent être organisés en deux groupes, ceux résultants en l'émission de photons par des transitions radiatives, et ceux qui vont à la place émettre un phonon (transitions non radiatives) [32].

On définit l'efficacité de l'émission PL comme le rapport entre les transitions radiatives et non radiatives, décrite par l'équation (46) :

$$\eta = \frac{I_r}{I_r + I_{nr}} \qquad (46)$$

Où η est l'efficacité de luminescence, I_r et I_{nr} sont les probabilités de transition radiatives et non radiatives. Dans le cas du ZnO, les transitions non radiatives sont associées à des défauts cristallins notamment certains défauts ponctuels, des dislocations, les joints de grains voire des espèces chimisorbées en surface pouvant capter des trous ou des électrons [32,33]. La Figure III-24 schématise les différents mécanismes de désexcitations qui peuvent entrer en jeu.

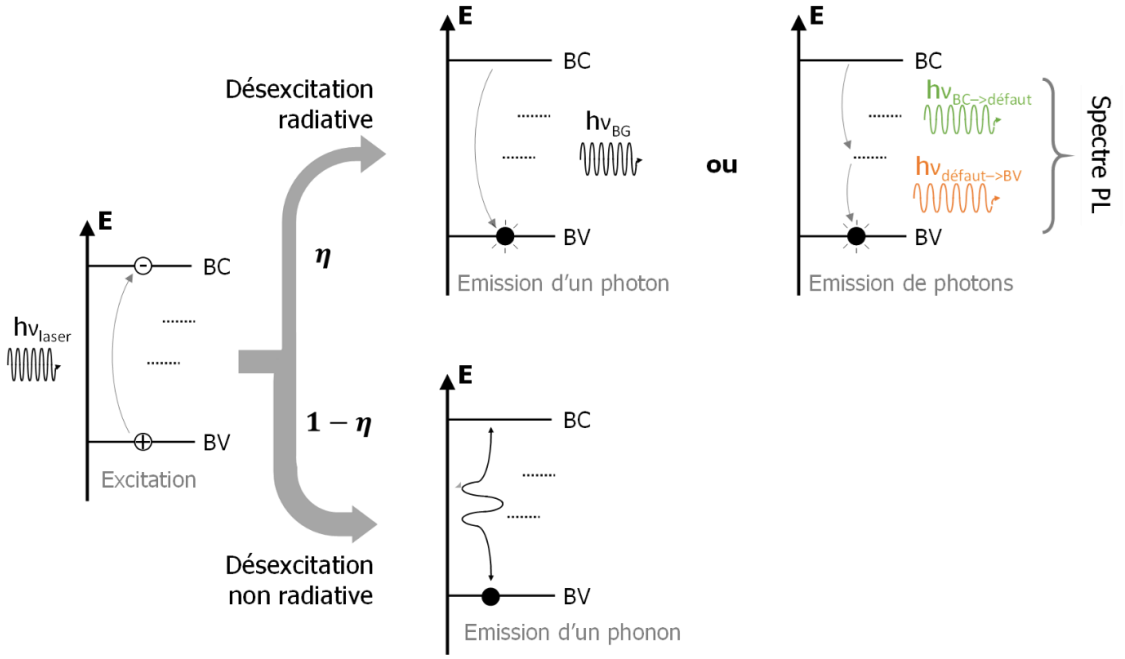


Figure III-24 : Schéma des différents mécanismes de désexcitation possibles après excitation laser

Les spectres de photoluminescence obtenus pour les échantillons de 200 nm sont représentés dans la Figure III-25.

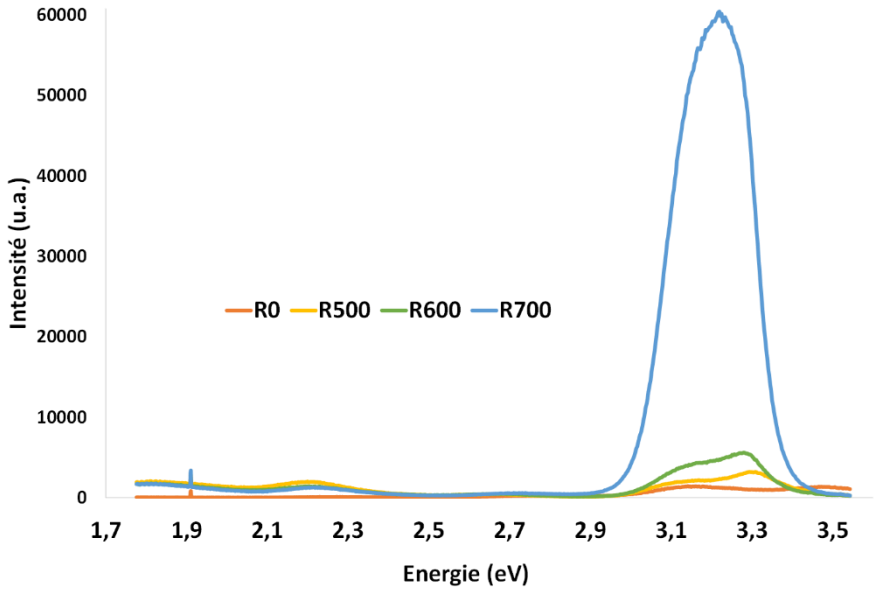


Figure III-25 : Spectres de photoluminescence des films de GZO R0, R500, R600 et R700

La première raie de l'échantillon R700 est largement plus intense que toutes les autres raies observées. Afin de représenter ces spectres de manière cohérente nous proposons une normalisation de ces spectres ainsi qu'un deuxième tracé permettant l'observation des raies de plus faibles intensités. Il faut cependant être attentif au choix de la méthode de normalisation des spectres.

D'après l'équation (46), l'intensité des raies de PL est liée à la fraction des désexcitations se traduisant par l'émission d'un photon, et donc à la densité d'un défaut cristallin donné dans le matériau, mais aussi à la densité de défauts jouant le rôle de centres de désexcitations non radiatives dans le matériau. Or nous savons que ces deux paramètres peuvent varier avec le traitement thermique. Afin d'obtenir des spectres comparables et ainsi pouvoir comparer l'évolution des densités de défauts, nous proposons de normaliser les spectres. Certains auteurs proposent de différentes méthodes de normalisation, comme normaliser les spectres par rapport à l'intensité maximale de la raie de la BI. Ici nous proposons de normaliser les spectres par rapport à la raie lié à l'harmonique du laser car cette raie ne dépend à priori que du banc de photoluminescence. Les spectres obtenus sont présentés dans la Figure III-26 ci-dessous.

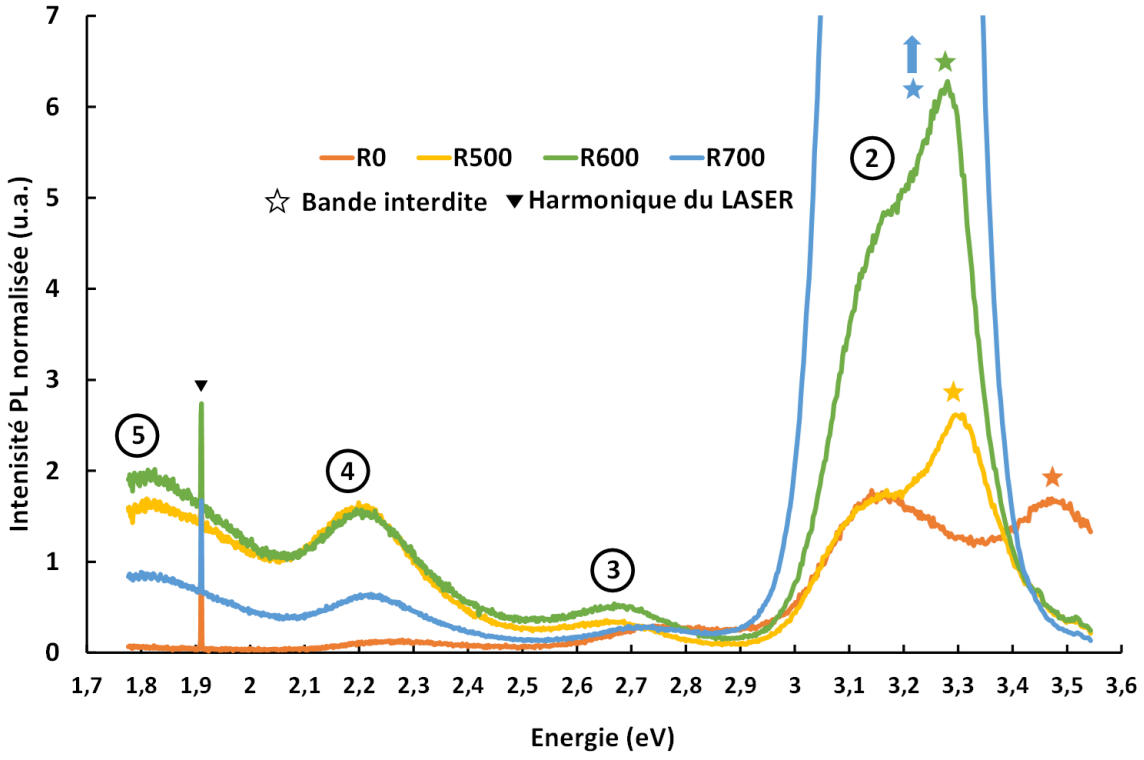


Figure III-26 : Spectres de photoluminescence normalisés par rapport à la raie du deuxième harmonique du laser

Nous pouvons identifier cinq raies dans ces spectres : une raie UV que l'on peut associer à la bande interdite (BI), ainsi que 4 raies dans le visible : une raie violette, une raie bleue, une raie jaune et une raie rouge, numérotées respectivement de 1 à 5 sur la Figure III-26, par énergie décroissante.

Afin de permettre l'étude de chacune des raies, une déconvolution (ou plutôt désaddition) des spectres a été effectuée afin de mesurer leur maximale, leur aire ainsi que leur largeur à mi-hauteur.

B.IV.3 Etude de la cristallinité par photoluminescence

L'intensité et la largeur à mi-hauteur de la raie UV est couramment identifié comme étant un indicateur de la qualité cristalline du matériau. En intégrant les spectres de la Figure III-26 nous obtenons une intensité PL totale qui est liée à l'efficacité PL des films. Le Tableau 15 rapporte les caractéristiques de la raie associé à la bande interdite du film en fonction de la température de recuit. Nous définissons l'intensité PL totale comme l'aire totale sous le spectre normalisé.

Tableau 15 : Récapitulatif des paramètres de la gaussienne associé à la raie de la bande interdite en fonction de la température de recuit

Echantillon	Position (eV)	Intensité maximale (u.a.)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Aire du pic de la BI (u.a.)	Intensité PL totale (u.a.)
R0	3,48	1,6	0,29	0,5	1,1
R500	3,30	2,4	0,21	0,5	1,9
R600	3,28	5,6	0,15	0,9	3,0
R700	3,25	27	0,14	4,1	7,6

Il semble que l'intensité PL de la raie de la BI augmente avec le traitement thermique, d'autant plus que la température est élevée, avec une augmentation particulièrement élevée entre R600 et R700. En s'intéressant à l'aire des raies cependant, nous remarquons que cette dernière n'est pas modifiée entre R0 et R500, la diminution de la largeur de la raie à aire constante provoque une augmentation de la valeur maximale de l'intensité.

Nous pouvons donc identifier deux transformations de la raie de la BI, chacune associée à une température de recuit différente. D'un côté, le raie s'affine sensiblement de R0 à R600 mais n'évolue plus de R600 à R700. D'un autre côté, l'intensité PL de la raie augmente fortement avec le traitement thermique entre R500 et R700, particulièrement pour un recuit à 700 °C où l'intensité de la raie est près de trente fois plus intense que celle du film non recuit. Cette évolution est la conséquence de la disparition de défauts cristallins par recristallisation qui se traduit par la forte diminution de la densité de niveaux intermédiaires dans le BI, favorisant ainsi fortement la transition radiative du band gap.

Nous constatons également que l'efficacité PL totale des films (calculée en sommant l'aire de toutes les raies d'un spectre) augmente très fortement avec le traitement thermique, avec la même particularité pour R700.

L'intensité PL totale suit une tendance similaire à celle de l'intensité de la raie de la BI. La forte augmentation de l'efficacité PL observée pour R700 peut s'expliquer par l'annihilation d'une grande fraction de centres de désexcitations non radiatives dans le film. Certains auteurs ont

associé ces désexcitations non radiatives à des défauts cristallins spécifiques, tels que des complexes de défauts à base de V_{Zn} [34] ou au zinc interstitiel Zn_i [35]. Notons que les clichés MEB tendent à montrer que la surface des grains est visiblement modifiée après un recuit à 700 °C, ces centres de désexcitation non radiatifs pourraient donc bien être liées aux joints de grain.

Nous pouvons interpréter ces résultats comme une recristallisation en deux étapes, une première marquée par l'amincissement de la raie, la deuxième par la très forte augmentation de son intensité PL. Ces deux évolutions peuvent être le résultat de mécanismes de recristallisation différents dont l'un est actif dès 500 °C et atteint une saturation dès 600 °C, alors que le second est inactif à 500 °C, partiellement actif à 600 °C et très actif à 700 °C. Ces résultats concordent avec ceux de l'étude DRX.

Notons que la raie n° 2 voit son intensité PL augmenter parallèlement à l'aire de la raie de la BI, signe que le centre de désexcitation radiative associé à la raie n° 2 est lié au phénomène de recristallisation actif à partir de 600 °C.

Ces résultats semblent cohérents avec les observations de la partie B.III.4 basées sur les analyses DRX et TEM vis-à-vis de l'évolution des microcontraitntes et de la taille des cristallites avec la température de recuit. En prenant en compte l'étude de la cristallinité par photoluminescence, il nous apparaît qu'une grande quantité de défauts sont annihilés après un recuit de 700 °C, ce qui se traduirait par une diminution des microcontraintes dans le film. Il nous semble donc possible que les cristallites atteignent leur taille maximale (e_C = e et $2R_C$ = 2R) avant 700 °C, ou tout du moins que la dernière évolution visible de la largeur à mi-hauteur du pic (002) soit associée majoritairement à une diminution des microcontraintes, et donc de la diminution de la concentration des défauts cristallins.

B.IV.4 Etude de la largeur de la bande interdite optique

La raie n°1 est la raie la plus élevée en énergie, proche de la valeur attendue pour la largeur de la bande interdite dans le ZnO (3.37 eV dans le bulk) on peut donc l'associer à la BI optique du GZO.

La raie n°2 étant très proche de la raie n°1, une déconvolution (ou plutôt désaddictions) par des gaussiennes a été utilisée pour mieux définir les positions, les aires et les largeurs des différentes raies.

Nous pouvons constater que non seulement les largeurs des bandes interdites (LBI) diffèrent de celle attendue, mais elles varient avec la température de recuit. Les valeurs de LBI mesurées sont : 3,48 ; 3,30 ; 3,28 ; 3,25 eV pour les échantillons allant de R0 à R700 respectivement. Plusieurs

phénomènes sont susceptibles de modifier la valeur de la LBI : le phénomène de confinement (cristallites nanométriques), des contraintes résiduelles et le phénomène de Burstein-Moss.

Le phénomène de confinement ne peut induire qu'une augmentation du band gap avec la diminution de la taille des cristallites. Nous avons vu que le taille des cristallites ne variait pas de manière significative avec le traitement thermique, nous en déduisons que ce phénomène ne peut pas être à l'origine les évolutions de la LBI. De plus, les films sur lesquels ces mesures sont faites font 200 nm d'épaisseur et le diamètre des cristallites doit être de l'ordre de 30 nm [4], or l'effet de confinement varie avec le carré de l'inverse du diamètre des grains.

Les contraintes résiduelles vont provoquer une augmentation ou une diminution de la LBI en fonction du sens des contraintes, ce qui est cohérent avec le sens des évolutions observées. La littérature rapporte cependant des variations de LBI de l'ordre de 0,03 eV par GPa de contraintes résiduelles [36,37] ce qui ne correspond pas aux variations de contraintes résiduelles observées, comme le résume le Tableau 16. Ce ne sont donc pas les contraintes résiduelles qui sont à l'origine de l'évolution de la largeur de la bande interdite.

Tableau 16 : Récapitulatif des variations de contraintes résiduelles et de LBI avec la température de recuit.

Echantillons comparés	Variation de contraintes résiduelles (GPa)	Variation de la LBI (eV)
R0 → R500	1,3	- 0,18
R500 → R600	0,26	- 0,02
R600 → R700	0,13	- 0,03

L'effet Burstein-Moss et l'effet du dopage sont les deux effets les plus susceptibles d'être responsable des variations de la LBI dans le cas de films minces de GZO, comme le rapporte la littérature [38–42]. Ces phénomènes ont un effet antagoniste sur la LBI. Un dopage extrinsèque trop élevé à tendance à faire baisser la LBI [43]. Dans le cas du GZO, il est reporté que pour des niveaux de dopages similaires, la LBI peut varier jusqu'à 0,3 eV [44].

L'effet Burstein-Moss se manifeste dans des semiconducteurs dégénérés. Si la concentration de porteurs de charge dépasse la densité d'états du bord de la bande de conduction, des désexcitations radiatives vont avoir lieu entre le niveau peuplé le plus élevé de la bande de conduction vers la bande de valence. La BI apparente est alors décalée vers des valeurs supérieures d'une valeur ΔE_g correspondant au niveau d'énergie qu'occupait cet électron dans la bande de conduction, comme l'illustre la Figure III-27.

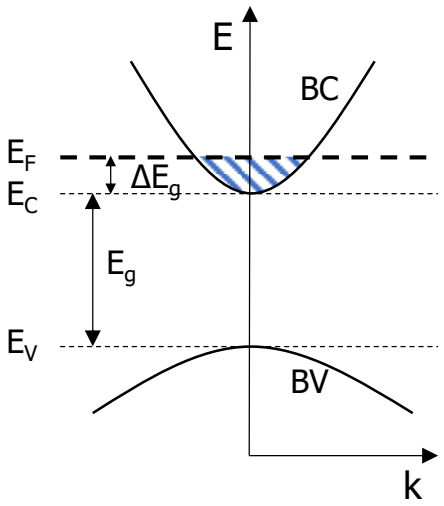


Figure III-27 : Schéma de l'effet Burstein-Moss

Nous imputons la valeur élevée de la LBI de R0 au phénomène de Burstein-Moss, le film non recuit est très riche en défauts ce qui a pour effet d'augmenter sensiblement sa densité de porteurs de charge. Les échantillons recuits ont vu une partie de leurs défauts disparaître ou se transformer, de plus après un recuit à plus de 430 °C, toutes les espèces chimisorbées en surface ont pu être remplacées par des espèces plus oxydantes (par exemple : $O_{2\,(ads)}^{-} \rightarrow 2\,O_{(ads)}^{2-}$) susceptibles de dépléter les grains en électrons. La densité de porteurs de charge en est donc fortement diminuée, faisant ainsi disparaître l'effet Burstein-Moss et diminuant la valeur effective de la LBI. On note tout de même que la LBI continue de diminuer avec chaque augmentation de la température de recuit, d'un pas d'environ 0,025 eV en moyenne ce qui peut être le signe d'un effet combiné entre l'augmentation des contraintes résiduelles et de la diminution d'un effet Burstein-Moss résiduel du fait de la diminution de la densité de porteurs de charge (à température ambiante sous air ambiant).

B.IV.5 Intensité relative des raies de photoluminescence et effets de surface

Le rapport entre l'intensité cumulée des raies associés aux défauts cristallins avec l'intensité de la raie associée à la BI peut nous renseigner sur l'influence des effets de surface dans des nanostructures de ZnO. En effet il a été montré que ce rapport évoluait linéairement avec le rayon des grains (entre 20 nm et 100 nm) dans des films minces de ZnO [45]. Ce phénomène résulte d'une compétition entre les centres de désexcitation radiatifs situés à la surface des grains avec ceux situés en leur cœur. Non seulement la taille des grains mais aussi la profondeur de la zone de déplétion de porteurs de charge induite par la chimisorption d'espèces gazeuses influent sur l'activité optique de ces défauts [46]. Certains auteurs proposent des lois liant le ratio d'intensité des raies de PL avec la profondeur de déplétion W_D [47,48].

Dans le cadre de notre étude nous pouvons constater des variations de ce ratio des raies de PL avec la température de recuit, ces valeurs de ratios sont rapportées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Tableau récapitulatif des intensités PL totales et des ratios d'intensité PL

Echantillon	Intensité PL totale (u.a.)	Ratio d'intensités PL I_D/I_{BI}
R0	1,1	1,2
R500	1,9	2,6
R600	3,0	2,2
R700	7,6	0,9

En supposant que ces variations sont bien liées à des variations de W_D et en rappelant que W_D est proportionnel au rapport N_S (densité surfacique de sites de chimisorption) par N_d (la densité de porteurs de charge de matériau), nous proposons l'interprétation suivante de ces données. De R0 à R500, le ratio d'intensité PL augmente fortement, dans le même temps nous avons vu qu'un fort effet Burstein-Moss présent pour R0 disparaissait pour R500, signe d'une forte diminution de N_d, cohérent avec une augmentation de W_D. De R500 à R600 le ratio des raies de PL passe de 2,6 à 2,2, signe d'une diminution de W_D. De R600 à R700, l'intensité totale du spectre croît subitement et le ratio des raies de PL passe en dessous de 1, signe d'une très forte diminution de W_D. Nous associons ces diminutions de W_D à une diminution de N_S : les sites de chimisorption sont annihilés avec le traitement thermique.

Nous remarquons avec intérêt que ces variations de W_D avec la température de recuit seraient en adéquation avec les variations de réponse capteur à l'air, R_{air}/R_{Ar} présentés dans le paragraphe B.II.2, cependant nous comparons là les propriétés de détection de gaz de films de 50 nm et les spectres PL de films de 200 nm. Nous ne pouvons donc conclure que de manière qualitative.

B.IV.6 Identification des raies du spectre PL

L'identification de l'origine des raies du spectre de PL n'est pas triviale. Il n'existe pas de consensus quant à l'identification des raies de PL dans le ZnO. Nous pouvons trouver dans la littérature plusieurs propositions de valeurs de transition énergétique pour les défauts cristallins [18,31,34,49,50]. Plusieurs articles proposent leur interprétation des différents raies observables dans un spectre de photoluminescence en se basant sur des résultats expérimentaux [51–53] ou en utilisant des modèles calculatoires plus ou moins complexes basés sur la DFT (*density functionnal theory*) [31,49,53]. Suivre ces différentes sources mène parfois à des interprétations contradictoires, comme la présence simultanée de défauts propres à un ZnO riche en oxygène et d'autres propres à un ZnO pauvre en oxygène (ex : V_O et O_i). Une interprétation fine prenant en

compte les spécificités de nos films minces est donc nécessaire. La plupart de ces études portent sur des échantillons de ZnO « massifs » (au moins de dimension micrométrique) et ne prennent pas en compte les effets de surface, effets qui sont particulièrement exacerbés dans nos films minces comme l'ont montré les mesures sous gaz.

Nous pouvons associer aux raies n° 2 à 5 des couleurs dans le visibles : violet, bleu, jaune-orange et rouge, comme le font de nombreux articles. Le ZnO est bien connu pour sa raie de PL vers 2,45 eV dans le vert. L'origine de cette raie est d'ailleurs le sujet de nombreux débats [18,25,30,46,52,54], mais force est de constater que cette raie n'est pas présente dans les spectres que nous avons obtenus.

L'absence de raie verte dans le spectre de PL peut être due aux phénomènes de surface [32,55] et particulièrement à la déplétion électronique de la surface des grains. La raie de 2,45 eV est souvent associée aux lacunes d'oxygène chargé +1 par rapport à la maille cristalline (V_O^+). Cependant, du fait de la courbure de bande induite par la chimisorption d'espèces gazeuses en surface des grains, le niveau de Fermi passe en dessous du niveau de transition des lacunes d'oxygène $V_O^+ \rightarrow V_O^{++}$ et de fait, ce sont des lacunes d'oxygène chargées +2 par rapport à la maille (V_O^{++}) qui peuplent la zone de déplétion, associé à une autre énergie de transition (2 eV ou 2,2 eV suivant les sources [32,45]). De plus, dans un ZnO suffisamment riche en électrons, comme c'est le cas de notre film de GZO dégénéré, les lacunes V_O^+ ont tendance à capter un électron et à se transformer en lacunes électriquement neutres par rapport à la maille, notées V_O^x, associées à une raie de PL à 2,78 eV [45,46,56]. Ces interprétations semblent cohérentes avec nos observations et en accord avec la sous-stœchiométrie en oxygène observée avec la sonde Castaing.

L'influence de l'atmosphère sur le spectre de photoluminescence du ZnO a été étudiée, notamment par Jason A. et al. [52] qui ont mis en évidence une très force dépendance de l'intensité relative entre les raies visibles et la raie de la BI avec l'atmosphère. Plusieurs auteurs proposent des espèces chimisorbées en surface telles que $O_{(ads)}^{2-}$ comme origine d'une raie à environ 2,2 eV ou 2 eV [32,52,57], d'autres considèrent la présence d'hydroxyles en surface dans le cas de l'emploi de procédés chimiques pour expliquer la présence d'une raie de PL à 2,2 eV ou 2,3 eV [49,50,58–61]. La présence d'oxygène chimisorbé à la surface serait cohérente après un recuit à plus 500 °C sous air sec, la présence d'hydroxyles quant à elle est bien moins probable. Elle pourrait être le résultat de la chimisorption de l'eau mais les échantillons n'ont pas été exposés à l'humidité à des températures où la chimisorption est active. Les spectres observés sont stables dans le temps, il est donc également peu probable qu'il s'agisse de résidus de la chimisorption de l'eau à la surface sous l'intensité du faisceau laser.

La raie rouge à 1,8 eV est associé soit à des lacunes d'oxygène [62,63], soit à des complexes de défauts donneurs et accepteurs, pouvant comprendre du zinc interstitiel [49,61]. Il est également associé par certains auteurs à des défauts liés à un ZnO riche en oxygène (V_{Zn}, O_i) [64] mais cette interprétation n'est pas cohérente avec nos résultats de dosage en oxygène.

La raie violet est en général associé à du zinc interstitiel Zn_i [65], parfois à des lacunes d'oxygène [31] ou encore à des complexes de défauts liés au gallium comme Ga_{Zn}-O_i (même si nous n'avons trouvé que peu de données sur le sujet dans la littérature) [29].

Nous proposons les associations suivantes pour les différentes raies de PL des spectres de la Figure III-26, rangés dans l'ordre de cohérence selon nos interprétations, résumé dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Proposition d'identification des raies du spectre de photoluminescence

Raie n°2	**Raie n°3**	**Raie n°4**	**Raie n°5**
3,15 eV	**2,7 eV**	**2,2 eV**	**1,8 eV**
$\boldsymbol{Zn_i}$ **[65]**	$\boldsymbol{V_O^x \rightarrow BV}$ [56]	$\boldsymbol{V_O^{++} \rightarrow V_O^{+}}$ [45]	$\boldsymbol{V_O}$ [62,63] (charge non précisé)
$\boldsymbol{Ga_{Zn}}$**-**$\boldsymbol{O_i}$ **[29]**		$\boldsymbol{O_{ads}^{2-}}$ [52]	$\boldsymbol{Zn_i\ complex}$ [49]
$\boldsymbol{V_O^{++}}$ **[31]**		$\boldsymbol{Zn}$-$\boldsymbol{(OH)_2}$ [49,50,58–61]	$\boldsymbol{Ga_i}$ [29]

En résumé, l'attribution des raies du spectre de photoluminescence à des défauts cristallins est difficile. Nombre de propositions sont disponible dans la littérature et un nombre important d'entre-elles sont en contradiction ou dépendent fortement du procédé de fabrication du matériau et des conditions de la mesure de photoluminescence.

En croisant cette étude bibliographique avec les caractérisations que nous avons effectués sur nos propres films, nous pouvons cependant nous permettre de mettre en avant certaines propositions par rapport à d'autres, notamment en revenant sur l'analyse de la composition chimique de nos films à l'aide de la sonde Castaing. Celle-ci avait permit d'affirmer que tous les films de l'étude, recuits ou non, manifestaient une sous-stœchiométrie en oxygène. De fait les défauts tels que O_i et Zn_i qui sont propres à des films de ZnO riches en oxygène sont moins probables, d'autant plus dans un matériau fortement dopé avec un niveau de Fermi élevé [18].

Ainsi, nous faisons l'hypothèse que les raies 3, 4 et 5 sont principalement liées à des transitions électroniques associées à des lacunes d'oxygène.

B.IV.7 Discussion et parallèle entre spectres PL et propriétés de détection

Afin de discuter de l'évolution relative des différentes raies des spectres de PL en fonction de la température du traitement thermique, nous proposons de nous appuyer sur le graphe de la Figure III-26 en échelle logarithmique dans la Figure III-28.

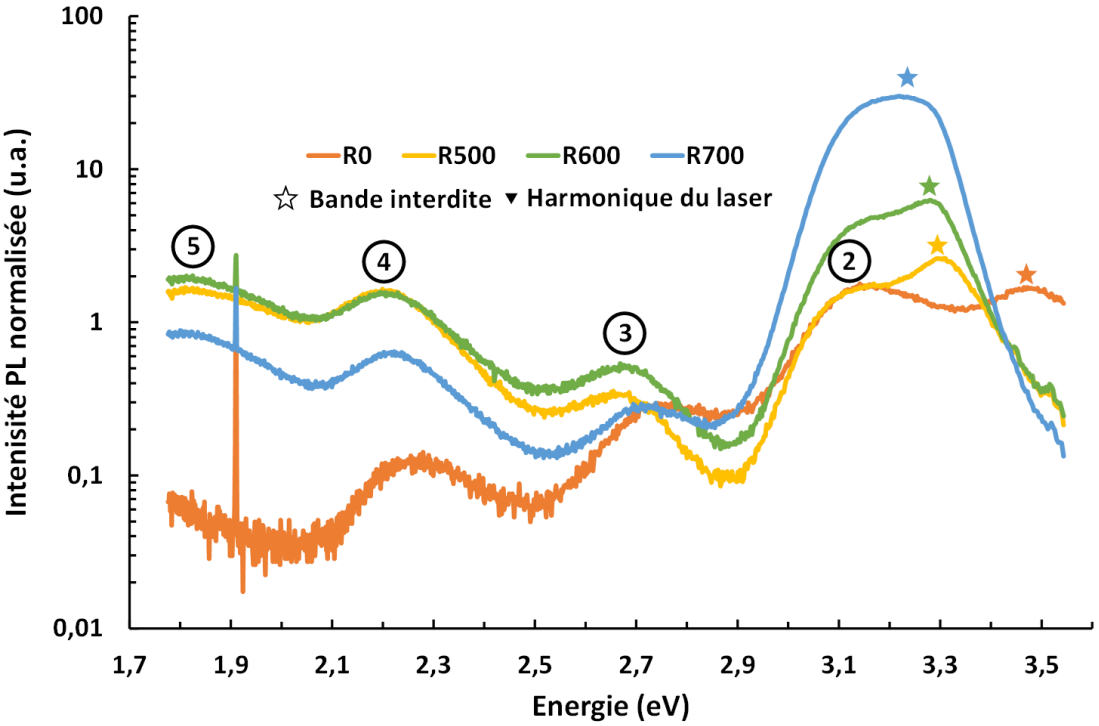


Figure III-28 : Spectres de PL en fonction de la température de recuit tracé sur une échelle logarithmique

L'interprétation des données de photoluminescence nous permet de proposer une explication des variations de sensibilité observées dans nos différents films en fonction de la température de traitement thermique. Afin d'illustrer ces interprétations, nous étudions la Figure III-29, la Figure III-30 et la Figure III-31, représentant respectivement les réponses de sensibilité à l'air humide (HR de 50 %) par rapport à une atmosphère d'argon et du NO_2 (100 ppb) par rapport à l'air humide ; les variations du ratio d'intensité PL (raies des défauts par rapport à la raie de la BI) ; les intensités des raies 3, 4 et 5, en fonction du traitement thermique.

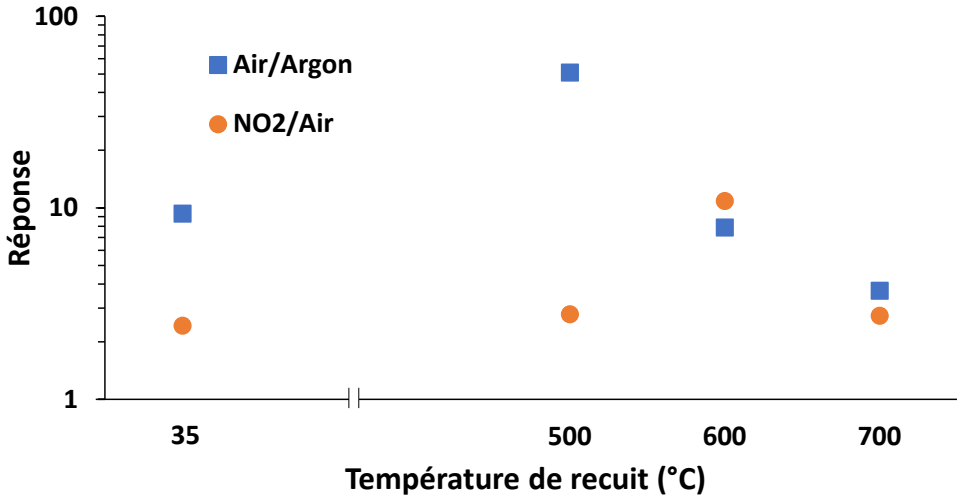


Figure III-29 : Réponses à l'air humide (HR 50 %) par rapport à l'argon, et réponses à 100 ppb de NO_2 par rapport à l'air humide, en fonction de la température de traitement thermique

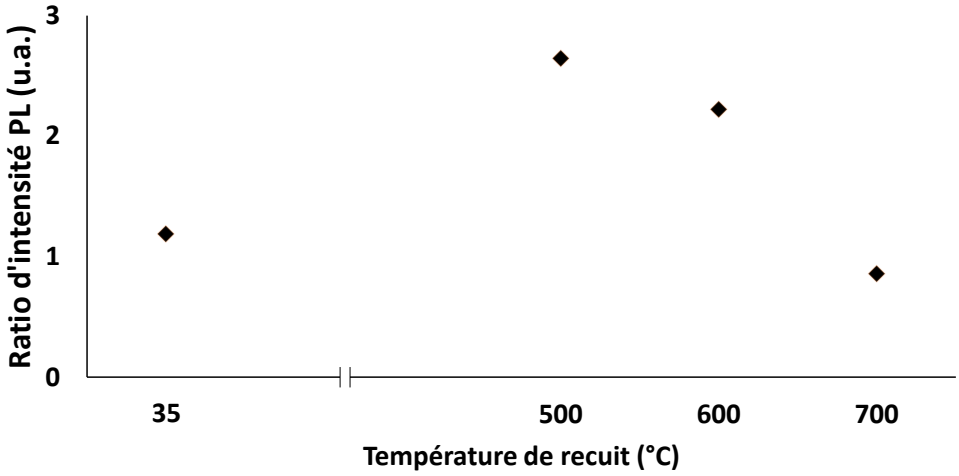


Figure III-30 : Variations du ratio d'intensité PL entre les raies des défauts et la raie de la BI en fonction de la température de traitement thermique

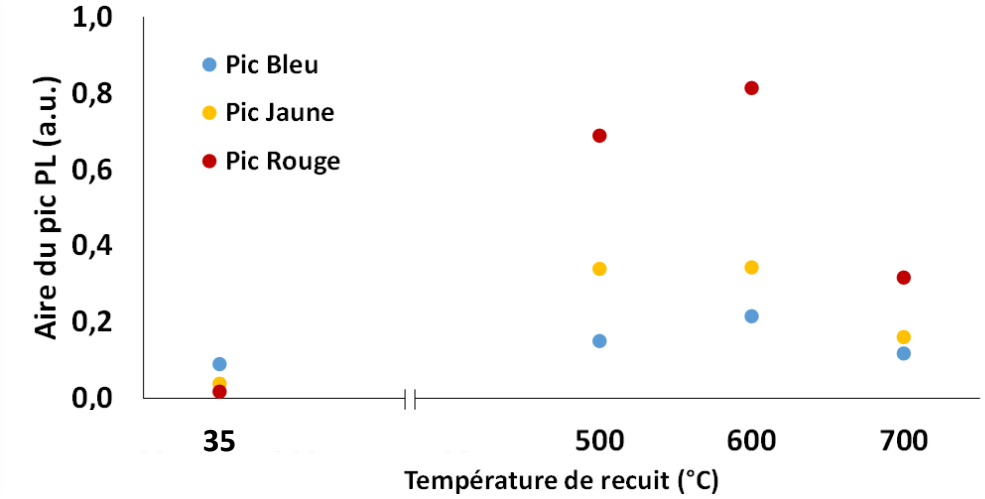


Figure III-31 : Intensités PL des raies 3 (bleu), 4 (jaune) et 5 (rouge) en fonction de la température de traitement thermique

La réponse à l'air humide par rapport à l'argon très élevée pour R500 est liée à un maximum atteint pour W_D comme l'illustre l'évolution du rapport d'intensités PL de la Figure III-30, sujet

discuté dans le paragraphe B.IV.5. La valeur de W_D est directement liée à la sensibilité du film mince, d'où une sensibilité maximale atteinte pour R500. Selon cette perspective, les valeurs de ratios d'intensité PL des autres échantillons sont cohérentes avec les variations de réponse air/Ar.

Nous avons associé aux raies 3, 4 et 5 à des lacunes d'oxygènes avec des degrés d'oxydation variables par rapport à la maille. L'intensité de ces raies est maximale pour R600. Nous pensons que ces lacunes d'oxygènes représentent des sites de chimisorption préférentiels pour le NO_2. Les variations de réponse au NO_2 par rapport à l'air humide sont cohérentes avec cette observation, particulièrement la raie n°3 associées aux lacunes V_O^x.

La raie n° 2 correspondrait à des défauts localisés au cœur des grains qui ne jouerait pas ou peu de rôle dans la détection de gaz, expliquant l'augmentation de son intensité PL dans le même temps que celle de la BI.

La diminution de la réponse à l'air humide par rapport à l'argon pourrait être liée à la diminution de la densité de défauts non radiatifs avec l'augmentation de la température de recuit. Ces défauts non radiatifs, potentiellement liés aux joints de grains, pourraient être des sites de chimisorption favorables à la chimisorption de l'oxygène et de l'air.

Pour rappel, les mesures présentées ici ont été obtenues sur des films de 200 nm alors que nos mesures de sensibilité au gaz ont été effectuées avec des films de 50 nm. De fait les effets de surface sont fortement diminués par rapport au films minces de l'étude. Bien que techniquement difficile, obtenir des mesures sur des films de 50 nm nous permettrait de confirmer les interprétations concernant les effets de surface, notamment vis-à-vis du ratio d'intensité PL.

C. Conclusion

Nous avons étudié l'influence de la température d'un recuit sous air sec de films minces de GZO obtenus par PVD à la fois sur leurs propriétés de détection du NO_2 (par rapport à un air humide de référence) et sur leur sensibilité globale à un air humide pollué au NO_2 par rapport à une atmosphère inerte. Deux résultats marquants ont été obtenus :

1) Un maximum de sensibilité globale à l'air humide combiné au NO_2 pour l'échantillons recuit à 500 °C.
2) Un optimum de sensibilité au NO_2 pour un recuit à 600 °C, l'échantillon R600 manifestant une sensibilité 3 fois supérieure aux autres échantillons.

En comparant ces résultats de détection aux analyses des spectres de photoluminescence obtenus sur ces mêmes échantillons, nous notons deux tendances propres aux échantillons R500 et R600 :

1) R500 manifeste la plus forte sensibilité aux gaz chimisorbés à sa surface (air, humidité et NO_2 confondus, Tableau 9) d'après les mesures de résistances sous argon, sous air et sous air pollué. Dans le même temps les mesures de photoluminescence nous laissent penser que ce même échantillon serait le plus affecté électriquement par les effets de chimisorption à sa surface, il aurait une profondeur de déplétion w_D maximale (rapports d'intensité PL, Figure III-30).

Cette sensibilité maximale aux gaz (réponse globale aux gaz) couplée à une sensibilité maximale des propriétés électroniques du matériau aux effets de chimisorption sont cohérentes avec la théorie de Yamazoe [5].

2) R600 manifeste une sensibilité globale aux gaz chimisorbés en surface plus faible, mais une sensibilité spécifique au NO_2 (comparé à un air humide propre, Figure III-29) trois fois supérieure à celle de R500. Dans le même temps la photoluminescence nous laisse penser que la concentration relative en lacunes d'oxygène V_O^x est maximale pour R600 (intensité PL des raies 2, 3 et 4, ou bleu, jaune et rouge, Figure III-31) comparés aux autres défauts cristallins correspondant à des centres de désexcitations non radiatifs (diminution de l'intensité PL totale, Tableau 17).

Ces résultats sont cohérents avec la théorie selon laquelle les lacunes d'oxygène facilitent la chimisorption du NO_2 à la surface de notre matériau.

Pour résumer les résultats de cette étude et les interpréter de manière globale, nous proposons les hypothèses suivantes :

a) Les films minces de GZO obtenus par PVD sont riches en défauts cristallins de différents types.
b) Ces défauts, lorsqu'ils sont proches de la surface, facilitent la chimisorption des espèces gazeuses.
c) Certains de ces défauts cristallins peuvent présenter une affinité spécifique envers un gaz, tels que les lacunes d'oxygène envers le NO_2.
d) La sensibilité des films minces au NO_2 est modulée par l'affinité spécifique du film envers le NO_2 par rapport aux autres espèces chimiques présentes dans l'atmosphère de référence (air humide). Cette affinité spécifique est liée aux concentrations relatives des différents défauts cristallins en surface.
e) Les lacunes d'oxygènes ne sont annihilées que pour des recuits à des températures supérieures à 627 °C [18]. Les autres types de défauts voient leurs mécanismes d'annihilation activés pour des températures inférieures à 500 °C [18].

A travers ces hypothèse, on propose le scénario suivant :

- Après un recuit un 500 °C, une partie des défauts cristallins a été annihilé, mais les lacunes d'oxygène ne sont pas impactées.
- Après un recuit à 600 °C, une plus grande partie des défauts cristallins a été annihilés, ce qui induit une augmentation de la concentration relative de lacunes d'oxygène en surface du film et donc une plus forte sensibilité au NO_2.
- Après un recuit à 700 °C, une grande partie de tous les défauts cristallins ont été annihilés, y compris les lacunes d'oxygène. Cela se traduit par une diminution de la concentration de tous les défauts cristallins, influençant peu les concentrations relatives des différents défauts et donc sans effet positif sur la sensibilité au NO_2.

Notons que dans cette étude tous les recuits ont été effectués pendant 4 h. D'après cette conclusion, l'augmentation ou la diminution de la durée de recuit à 600 °C devrait augmenter encore ou diminuer la proportion de lacunes d'oxygène dans les films minces, et donc modifier la sensibilité au NO_2. Cette expérience pourrait être menée pour confirmer ou infirmer cette conclusion.

Nous notons qu'augmenter la concentration relative des lacunes d'oxygènes, des défauts cristallins facilitant la chimisorption du NO_2, a entrainé une augmentation de la sensibilité de film sensible au NO_2. Si d'autres défauts cristallins (Zn_i, O_i…) ont une affinité chimique pour d'autres gaz, un film avec une plus forte concentration relative de ces défauts devrait avoir une plus forte sensibilité aux gaz associés.

Après avoir analysés les films minces recuits, nous sommes arrivés à la conclusion que l'origine de cette augmentation de sensibilité était la conséquence d'une élimination sélective de défauts cristallins, permettant d'obtenir une forte concentration relative de lacunes d'oxygène (par rapport aux autres défauts cristallins). Ces lacunes d'oxygène jouent le rôle de sites de chimisorption plus favorables au NO_2.

Pour des recuits à plus basse températures, l'annihilation des défauts est moins efficace. De ce fait la concentration relative des lacunes d'oxygènes (et donc la proportion en surface de ces sites de chimisorption favorables au NO_2) est plus faible, ce qui se traduit par une sensibilité au NO_2 plus faible.

Pour un recuit à une température plus élevée où l'annihilation des lacunes d'oxygène est activée (température supérieure à 627 °C d'après la littérature [18]), tous les défauts sont annihilés, ce qui tend à diminuer la concentration totale des défauts cristallins sans pour autant augmenter ou diminuer la proportion de lacunes d'oxygène.

L'optimisation de la durée de recuit aux différentes températures de l''étude pourrait permettre d'accentuer ou de minimiser les effets du recuit, permettant ainsi de modifier la sensibilité au NO_2.

L'élimination sélective de sites de chimisorption peut également représenter un moyen d'améliorer la sélectivité des couches sensibles, voire une solution d'adaptation d'un film sensible à un gaz cible particulier.

En perspective, des mesures de PL sous atmosphère contrôlée pourraient nous permettre de mieux comprendre les phénomènes en jeu, et de mettre en perspective les valeurs de résistivité et les spectres de PL en fonction de l'atmosphère. Des mesures de PL sous atmosphère inerte (après une montée en température pour activer la désorption) nous permettraient notamment de vérifier si certaines raies des spectres sont issus d'espèces chimisorbées en surface.

[1] J.A. Thornton, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings," *Journal of Vacuum Science and Technology*. 11 (1974) 666–670. https://doi.org/10.1116/1.1312732.

[2] A.G. Dirks, H.J. Leamy, "Columnar microstructure in vapor-deposited thin films," *Thin Solid Films*. 47 (1977) 219–233. https://doi.org/10.1016/0040-6090(77)90037-2.

[3] A. Anders, "A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching," *Thin Solid Films*. 518 (2010) 4087–4090. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.10.145.

[4] V. Gunasekaran, "Intégration et caractérisation de couches sensibles de ZnO:Ga et de cobaltites spinelles (CoxFe3-xO4 ; 1<=x<=3) sur véhicules de test pour la détection de dioxyde d'azote sub-ppm et d'éthanol," phd, *Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier*, 2021. http://thesesups.ups-tlse.fr/5083/ (accessed July 17, 2023).

[5] N. Yamazoe, K. Shimanoe, "Roles of Shape and Size of Component Crystals in Semiconductor Gas Sensors: I. Response to Oxygen," *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) J85. https://doi.org/10.1149/1.2832655.

[6] N. Yamazoe, K. Shimanoe, "Roles of Shape and Size of Component Crystals in Semiconductor Gas Sensors: II. Response to and," *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) J93. https://doi.org/10.1149/1.2832662.

[7] M. Bura, G. Singh, D. Gupta, N. Malik, A. Salim, A. Kumar, R. Singhal, S. Kumar, S. Aggarwal, "Transition in the preferred orientation of RF sputtered ZnO/Si thin films by thermal annealing: Structural, morphological, and optical characteristics," *Optical Materials*. 133 (2022) 113024. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113024.

[8] V. Gupta, A. Mansingh, "Influence of postdeposition annealing on the structural and optical properties of sputtered zinc oxide film," *Journal of Applied Physics*. 80 (1996) 1063–1073. https://doi.org/10.1063/1.362842.

[9] K. Ellmer, "Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit," (n.d.).

[10] J.-Y. Tseng, Y.-T. Chen, M.-Y. Yang, C.-Y. Wang, P.-C. Li, W.-C. Yu, Y.-F. Hsu, S.-F. Wang, "Deposition of low-resistivity gallium-doped zinc oxide films by low-temperature radio-frequency magnetron sputtering," *Thin Solid Films*. 517 (2009) 6310–6314. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.02.061.

[11] J.K. Kim, S.J. Yun, J.M. Lee, J. Wook Lim, "Effect of rf-power density on the resistivity of Ga-doped ZnO film deposited by rf-magnetron sputter deposition technique," *Current Applied Physics*. 10 (2010) S451–S454. https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.01.008.

[12] B.H. Choi, H.B. Im, J.S. Song, "Electrical Properties of Gallium-Doped Zinc Oxide Films Prepared by RF Sputtering," *Journal of the American Ceramic Society*. 73 (1990) 1347–1350. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05203.x.

[13] S.-S. Lin, J.-L. Huang, "Effect of thickness on the structural and optical properties of ZnO films by r.f. magnetron sputtering," *Surface and Coatings Technology*. 185 (2004) 222–227. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.11.014.

[14] H. Mahdhi, S. Alaya, J.L. Gauffier, K. Djessas, Z. Ben Ayadi, "Influence of thickness on the structural, optical and electrical properties of Ga-doped ZnO thin films deposited by sputtering magnetron," *Journal of Alloys and Compounds*. 695 (2017) 697–703. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.117.

[15] H. Mahdhi, J.L. Gauffier, K. Djessas, Z.B. Ayadi, "Thickness dependence of properties Ga-doped ZnO thin films deposited by magnetron sputtering," *J Mater Sci: Mater Electron*. 28 (2017) 5021–5028. https://doi.org/10.1007/s10854-016-6158-x.

[16] J.A. Moulijn, A.E. van Diepen, F. Kapteijn, "Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do?," *Applied Catalysis A: General*. 212 (2001) 3–16. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00842-5.

[17] "Oxygen vacancy modification of commercial ZnO by hydrogen reduction for the removal of thiabendazole: Characterization and kinetic study," *Applied Catalysis B: Environmental*. 324 (2023) 122265. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122265.

[18] A. Janotti, C.G. Van De Walle, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor.," *Reports on Progress in Physics*. 72 (2009) 126501. https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501.

[19] G.W. Tomlins, J.L. Routbort, T.O. Mason, "Zinc self-diffusion, electrical properties, and defect structure of undoped, single crystal zinc oxide," *Journal of Applied Physics*. 87 (2000) 117–123. https://doi.org/10.1063/1.371832.

[20] "Diffusion of oxygen in single crystal zinc oxide - Transactions of the Faraday Society (RSC Publishing)," (n.d.). https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1970/tf/tf9706602346 (accessed February 22, 2024).

[21] A.C.S. Sabioni, M.J.F. Ramos, W.B. Ferraz, "Oxygen diffusion in pure and doped ZnO," *Materials Research*. 6 (2003) 173–178. https://doi.org/10.1590/S1516-14392003000200011.

[22] G. Li, H. Zhang, L. Meng, Z. Sun, Z. Chen, X. Huang, Y. Qin, "Adjustment of oxygen vacancy states in ZnO and its application in ppb-level NO2 gas sensor," *Science Bulletin*. 65 (2020) 1650–1658. https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.05.027.

[23] M.J.S. Spencer, I. Yarovsky, "ZnO Nanostructures for Gas Sensing: Interaction of NO2, NO, O, and N with the ZnO(10$\bar{1}$0) Surface," *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 10881–10893. https://doi.org/10.1021/jp1016938.

[24] A.M. Alsaad, Q.M. Al-Bataineh, A.A. Ahmad, Z. Albataineh, A. Telfah, "Optical band gap and refractive index dispersion parameters of boron-doped ZnO thin films: A novel derived mathematical model from the experimental transmission spectra," *Optik*. 211 (2020) 164641. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164641.

[25] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkǫ, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of Applied Physics*. 98 (2005) 1–103. https://doi.org/10.1063/1.1992666.

[26] R.W. Hoffman, "Mechanical Properties of Non-Metallic Thin Films"*Springer US*, *Boston, MA*, 1976: pp. 273–353. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-0847-8_12.

[27] S. Maniv, W.D. Westwood, E. Colombini, "Pressure and angle of incidence effects in reactive planar magnetron sputtered ZnO layers," *Journal of Vacuum Science and Technology*. 20 (1982) 162–170. https://doi.org/10.1116/1.571350.

[28] V. Mote, Y. Purushotham, B. Dole, "Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles," *J Theor Appl Phys*. 6 (2012) 6. https://doi.org/10.1186/2251-7235-6-6.

[29] D.O. Demchenko, B. Earles, H.Y. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, H. Morkoç, "Impurity complexes and conductivity of Ga-doped ZnO," *Phys. Rev. B*. 84 (2011) 075201. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.075201.

[30] A. Djurisic, Y. Leung, K. Tam, L. Ding, W. Ge, H.-Y. Chen, S. Gwo, "Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength," *Applied Physics Letters*. 88 (2006) 103107–103107. https://doi.org/10.1063/1.2182096.

[31] J.L. Lyons, J.B. Varley, D. Steiauf, A. Janotti, C.G. Van de Walle, "First-principles characterization of native-defect-related optical transitions in ZnO," *Journal of Applied Physics*. 122 (2017) 035704. https://doi.org/10.1063/1.4992128.

[32] A. van Dijken, E.A. Meulenkamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, "The luminescence of nanocrystalline ZnO particles: the mechanism of the ultraviolet and visible emission," *Journal of Luminescence*. 87–89 (2000) 454–456. https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00482-2.

[33] Y.G. Wang, S.P. Lau, H.W. Lee, S.F. Yu, B.K. Tay, X.H. Zhang, H.H. Hng, "Photoluminescence study of ZnO films prepared by thermal oxidation of Zn metallic films in air," *J. Appl. Phys.* 94 (2003).

[34] S.F. Chichibu, A. Uedono, A. Tsukazaki, T. Onuma, M. Zamfirescu, A. Ohtomo, A. Kavokin, G. Cantwell, C.W. Litton, T. Sota, M. Kawasaki, "Exciton–polariton spectra and limiting factors for the room-temperature photoluminescence efficiency in ZnO," *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) S67. https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/4/009.

[35] D.N. Montenegro, V. Hortelano, O. Martínez, M.C. Martínez-Tomas, V. Sallet, V. Muñoz-Sanjosé, J. Jiménez, "Non-radiative recombination centres in catalyst-free ZnO nanorods grown by atmospheric-metal organic chemical vapour deposition," *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 235302. https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/23/235302.

[36] Y. Wang, W. Tang, J. Liu, L. Zhang, "Stress-induced anomalous shift of optical band gap in Ga-doped ZnO thin films: Experimental and first-principles study," *Applied Physics Letters*. 106 (2015) 162101. https://doi.org/10.1063/1.4918933.

[37] T.P. Rao, M.C.S. Kumar, S.A. Angayarkanni, M. Ashok, "Effect of stress on optical band gap of ZnO thin films with substrate temperature by spray pyrolysis," *Journal of Alloys and Compounds*. 485 (2009) 413–417. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.116.

[38] F.K. Shan, G.X. Liu, W.J. Lee, B.C. Shin, S.C. Kim, "Nanoscale phenomena of gallium-doped ZnO thin films on sapphire substrates," *J Electroceram*. 17 (2006) 287–292. https://doi.org/10.1007/s10832-006-9436-9.

[39] L.-W. Wang, S.-Y. Chu, "Effects of Post-Annealing on the Properties of ZnO:Ga Films with High Transparency (94%) and Low Sheet Resistance (29 Ω/square)," *Materials*. 16 (2023) 6463. https://doi.org/10.3390/ma16196463.

[40] G. Gonçalves, E. Elamurugu, P. Barquinha, L. Pereira, R. Martins, E. Fortunato, "Influence of Post-Annealing Temperature on the Properties Exhibited by ITO IZO and GZO Thin Films," *Thin Solid Films*. 515 (2007) 8562–8566. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.126.

[41] K.U. Sim, S.W. Shin, A.V. Moholkar, J.H. Yun, J.H. Moon, J.H. Kim, "Effects of dopant (Al, Ga, and In) on the characteristics of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering system," *Current Applied Physics*. 10 (2010) S463–S467. https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.02.028.

[42] B. Du Ahn, S. Hoon Oh, C. Hee Lee, G. Hee Kim, H. Jae Kim, S. Yeol Lee, "Influence of thermal annealing ambient on Ga-doped ZnO thin films," *Journal of Crystal Growth*. 309 (2007) 128–133. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.09.014.

[43] P. Leturcq, G. Rey, Physique des composants actifs à semiconducteurs, *Dunod*, *Paris*, 1978.

[44] B.H. Choi, H.B. Im, J.S. Song, K.H. Yoon, "Optical and electrical properties of Ga2O3-doped ZnO films prepared by r.f. sputtering," *Thin Solid Films*. 193–194 (1990) 712–720. https://doi.org/10.1016/0040-6090(90)90223-Z.

[45] T. Matsumoto, H. Kato, K. Miyamoto, M. Sano, E.A. Zhukov, T. Yao, "Correlation between grain size and optical properties in zinc oxide thin films," *Applied Physics Letters*. 81 (2002) 1231–1233. https://doi.org/10.1063/1.1499991.

[46] K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, J.A. Voigt, B.E. Gnade, "Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders," *Journal of Applied Physics*. 79 (1996) 7983–7990. https://doi.org/10.1063/1.362349.

[47] I. Shalish, H. Temkin, V. Narayanamurti, "Size-dependent surface luminescence in ZnO nanowires," *Phys. Rev. B*. 69 (2004) 245401. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.245401.

[48] J. Fan, F. Güell, C. Fábrega, A. Fairbrother, T. Andreu, A.M. López, J.R. Morante, A. Cabot, "Visible Photoluminescence Components of Solution-Grown ZnO Nanowires: Influence of the Surface Depletion Layer," *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 19496–19502. https://doi.org/10.1021/jp302443n.

[49] M. Willander, O. Nur, J.R. Sadaf, M.I. Qadir, S. Zaman, A. Zainelabdin, N. Bano, I. Hussain, "Luminescence from Zinc Oxide Nanostructures and Polymers and their Hybrid Devices," *Materials (Basel)*. 3 (2010) 2643–2667. https://doi.org/10.3390/ma3042643.

[50] H. Gupta, J. Singh, R. N. Dutt, S. Ojha, S. Kar, R. Kumar, V. R. Reddy, F. Singh, "Defect-induced photoluminescence from gallium-doped zinc oxide thin films: influence of doping and energetic ion irradiation," *Physical Chemistry Chemical Physics*. 21 (2019) 15019–15029. https://doi.org/10.1039/C9CP02148E.

[51] C.H. Ahn, Y.Y. Kim, D.C. Kim, S.K. Mohanta, H.K. Cho, "A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods," *Journal of Applied Physics*. 105 (2009) 013502. https://doi.org/10.1063/1.3054175.

[52] J.A. Röhr, J. Sá, S.J. Konezny, "The role of adsorbates in the green emission and conductivity of zinc oxide," *Commun Chem*. 2 (2019) 1–7. https://doi.org/10.1038/s42004-019-0153-0.

[53] P.S. Xu, Y.M. Sun, C.S. Shi, F.Q. Xu, H.B. Pan, "The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 199 (2003) 286–290. https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)01425-8.

[54] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, "Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates," *Applied Physics Letters*. 79 (2001) 943–945. https://doi.org/10.1063/1.1394173.

[55] N.E. Hsu, W.K. Hung, Y.F. Chen, "Origin of defect emission identified by polarized luminescence from aligned ZnO nanorods," *Journal of Applied Physics*. 96 (2004) 4671–4673. https://doi.org/10.1063/1.1787905.

[56] Z.-M. Liao, H.-Z. Zhang, Y.-B. Zhou, J. Xu, J.-M. Zhang, D.-P. Yu, "Surface effects on photoluminescence of single ZnO nanowires," *Physics Letters A*. 372 (2008) 4505–4509. https://doi.org/10.1016/j.physleta.2008.04.013.

[57] A.R. Gheisi, C. Neygandhi, A.K. Sternig, E. Carrasco, H. Marbach, D. Thomele, O. Diwald, "O2 adsorption dependent photoluminescence emission from metal oxide nanoparticles," *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 23922–23929. https://doi.org/10.1039/C4CP03080J.

[58] K.H. Tam, C.K. Cheung, Y.H. Leung, A.B. Djurišić, C.C. Ling, C.D. Beling, S. Fung, W.M. Kwok, W.K. Chan, D.L. Phillips, L. Ding, W.K. Ge, "Defects in ZnO Nanorods Prepared by a Hydrothermal Method," *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006) 20865–20871. https://doi.org/10.1021/jp063239w.

[59] M. Baek, D. Kim, K. Yong, "Simple but Effective Way To Enhance Photoelectrochemical Solar-Water-Splitting Performance of ZnO Nanorod Arrays: Charge-Trapping Zn(OH)2 Annihilation and Oxygen Vacancy Generation by Vacuum Annealing," *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 2317–2325. https://doi.org/10.1021/acsami.6b12555.

[60] R. Xie, D. Li, D. Yang, T. Sekiguchi, M. Jiang, "Thermal-desorption induced enhancement and patterning of ultraviolet emission in chemically grown ZnO," (n.d.).

[61] A.B. Djurisˇic, Y.H. Leung, K.H. Tam, Y.F. Hsu, L. Ding, W.K. Ge, Y.C. Zhong, K.S. Wong, W.K. Chan, H.L. Tam, K.W. Cheah, W.M. Kwok, D.L. Phillips, "Defect emissions in ZnO nanostructures," (2007).

[62] N.H. Alvi, K. ul Hasan, O. Nur, M. Willander, "The origin of the red emission in n-ZnO nanotubes/p-GaN white light emitting diodes," *Nanoscale Res Lett*. 6 (2011) 130. https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-130.

[63] V. Kumar, H. Swart, O. Ntwaeaborwa, R. Kroon, J. Terblans, S. Shaat, A. Mohmmed, M.-M. Duvenhage, "Origin of the red emission in zinc oxide nanophosphors," *Materials Letters*. 101 (2013) 57. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.03.073.

[64] A. Prakash, D. Bahadur, "Chemically derived defects in zinc oxide nanocrystals and their enhanced photo-electrocatalytic activities," *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 21429–21437. https://doi.org/10.1039/C4CP03583F.

[65] M. Chen, Z. Wang, D. Han, F. Gu, G. Guo, "Porous ZnO Polygonal Nanoflakes: Synthesis, Use in High-Sensitivity NO2 Gas Sensor, and Proposed Mechanism of Gas Sensing," *The Journal of Physical Chemistry C*. (2011).

Chapitre IV : Influence de la rugosité du substrat et de l'épaisseur du film

A. Dépôts sur substrats rugueux

A.I Propriétés de détection du NO_2

Nous avons étudié l'influence de la rugosité du film sur les propriétés de détection de nos films minces de GZO. Pour ce faire, à défaut de jouer sur les paramètres PVD eux-mêmes, nous avons augmenté la rugosité du substrat sur lequel nous avons déposé le film de GZO. Nous espérions ainsi obtenir après recuit à 600 °C un film avec un microstructure modifiée mais un état thermodynamique similaire (défauts en surface, densité de lacunes d'oxygène et niveau de cristallinité similaires).

Des films minces de GZO de 50 nm d'épaisseur ont été déposés sur des substrats dont la rugosité a été augmenté par l'ajout à la surface d'une couche supplémentaire de SiO_2 déposé par PECVD par-dessus le SiO_2 obtenu par oxydation thermique du wafer de silicium. Cette méthode de dépôt permet d'augmenter la rugosité du substrat d'un facteur 8 environ. Nous appelons ces substrats des substrats de génération 2 (SG2). La rugosité S_a d'un SG1 est d'environ 0,6 nm là où celle d'un SG2 est de 4,5 nm.

L'échantillon ainsi obtenu a été recuit à 600 °C pendant 4 h avant de subir un test de détection du NO_2 selon le même protocole que l'échantillon R600, nous permettant de mettre en perspective l'influence de la rugosité du substrat. La Figure V-1 permet de comparer les mesures sous gaz obtenues pour un film de 50 nm de ZnO recuit à 600 °C sur un SG1 et sur un SG2.

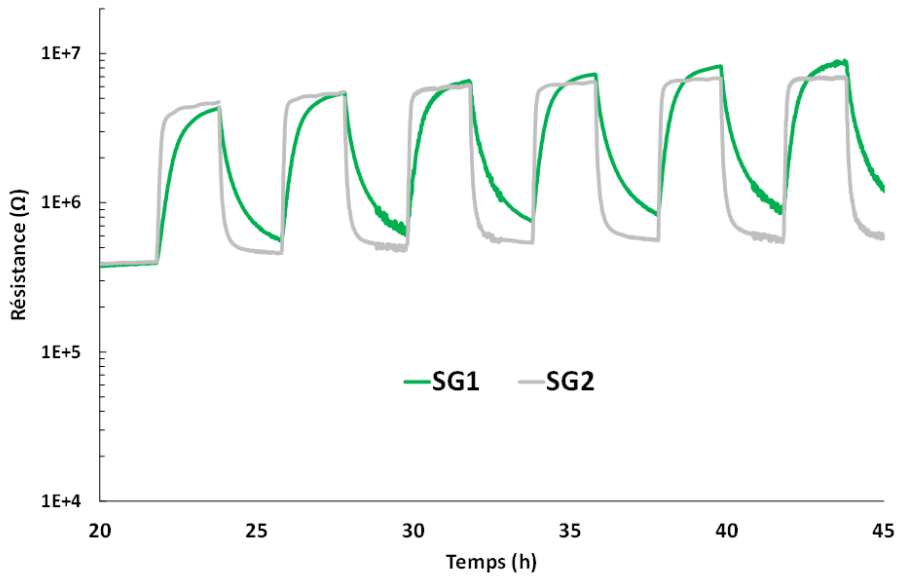


Figure V-1 : Expérience de détection du NO_2 de deux films de 50 nm d'épaisseur recuits à 600 °C en fonction de leur substrat.

Nous remarquons d'abord que la résistivité des films sous air est la même quel que soit le substrat. Du point de vue de la sensibilité au gaz, les cinétiques de réponse ont été grandement améliorées.

Nous constatons que la résistivité des films atteint une valeur stable durant le temps d'injection ce qui signifie que nous pouvons calculer sur ces courbes de véritables valeurs de réponse, de temps de réponse et de temps de recouvrement. Le Tableau 19 rapporte les valeurs de réponse et des cinétiques de réponse obtenues à partir de la Figure V-1 (les valeurs rapportées pour SG1 étant faussées car nous n'atteignons pas la stabilité de la résistance sous gaz).

Tableau 19 : Valeurs de réponse à 100 ppb de NO_2 et cinétiques de réponse en fonction du substrat.

Echantillon	Réponse (Rg/Ra)	Temps de réponse (min)	Temps de recouvrement (min)
SG1	9,8 ± 0,1	73 ± 3	46 ± 1
SG2	12,0 ± 0,1	20 ± 2	9 ± 1

Les cinétiques de réponse ont été divisée par trois et sont maintenant largement inférieures au temps d'injection. La valeur de la réponse rapportées dans le tableau semble indiquer une augmentation de la réponse avec l'augmentation de la rugosité (de 9,8 à 12). Cependant, la valeur de réponse mesurée pour l'échantillon SG1 n'est pas représentative de la véritable capacité de détection du NO_2 de l'échantillon. En effet nous constatons que la résistance de l'échantillon SG2 atteint rapidement une valeur stable pendant le temps d'injection, à la différence de l'échantillon SG1, comme l'illustre la Figure V-1.

Afin de mesurer une réponse propre à l'échantillon SG1 qui ne soit pas affectée par le choix des temps d'injection, nous l'avons testé avec une injection de 100 ppb de NO_2 de 6h. La réponse obtenue était proche de 12, semblable à celle de SG2.

L'augmentation de la rugosité du substrat induit une forte diminution des temps de réponse et des temps de recouvrement, qui passent respectivement 20 min et 9 min. La ligne de base et la réponse ne sont cependant pas affectées.

Afin d'expliquer ce comportement ainsi que d'identifier clairement les paramètres microstructuraux à l'origine de cette modification des propriétés de détection, nous avons étudié l'influence de cette rugosité de substrat sur l'état de la matière dans le film mince.

A.II Etude cristallographique

La diffraction des rayons X a révélé la moins forte orientation préférentielle des films bruts sur substrats rugueux. Les diffractogrammes obtenus sont rapportés dans la Figure V-2.

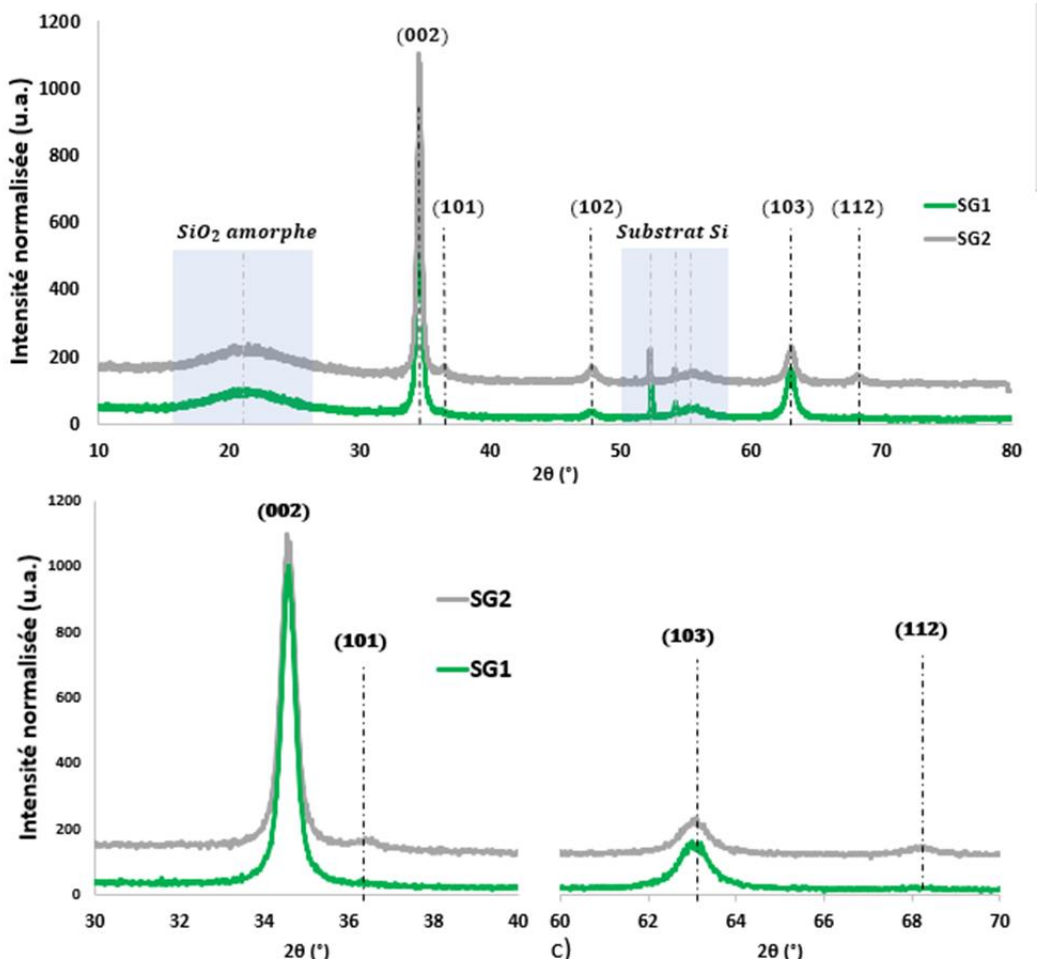


Figure V-2 : Diffractogrammes des échantillons SG1 et SG2 a) entier, et agrandi autour b) du pic (002) et c) du pic (103).

Le substrat plus rugueux atténue l'intensité du pic (103) relative au pic (002). Notons cette intensité relative $I_{(103)}/I_{(002)}$. Dans le même temps des pics de diffractions correspondant aux plans cristallins (101) et (112) apparaissent sur le diffractogramme de SG2, signe qu'en surface du film d'autres orientations cristallines sont en affleurement, au contact du gaz ambiant. Ces plans cristallins qui peuvent avoir des affinités chimiques différentes les uns par rapport aux autres, et donc influer sur les propriétés de détection de gaz [1–3].

Cette multiplication d'orientations visibles en GIXRD du fait de l'augmentation de la rugosité du substrat peut être la simple conséquence du mode de croissance. En supposant que les cristallites croissent normalement au substrat avec une orientation préférentielle selon (002) alors l'augmentation de la rugosité induit l'augmentation du nombre de direction normales à la surface mais inclinées par rapport au plan du film et donc au plan sondé par les rayons X. La Figure V-3 schématise ce phénomène.



Figure V-3 : Schématisation de l'origine présumée de l'augmentation du nombre de pics de diffraction présents dans le film mince avec l'augmentation de la rugosité du substrat.

Notons que cette atténuation de l'orientation préférentielle du film visible en diffraction des rayons X l'est aussi sur les clichés de diffraction électronique, comme l'illustre la Figure V-4. La présence de tâches de diffraction le long de cercles concentriques est le signe d'un matériau polycristallin. Le regroupement de ces taches de diffraction sur des sections de ces cercles sont le signe d'une orientation préférentielle. Dans le cas de SG1, des arcs de cercles sont clairement visibles, alors que pour SG2 les taches de diffraction se répartissent sur tout le pourtour du cercle. Dans le cas de SG2, la DRX rasante indique la présence d'une orientation préférentielle, or les taches de diffraction du cliché de diffraction électronique de SG2 sont réparties sur tout le tour de cercles.

Nous observons donc sur SG2 une orientation préférentielle en DRX mais pas en diffraction électronique, ce qui est cohérent avec l'illustration de la Figure V-3, en effet le faisceau d'électron diffractant est contenu dans le plan du film et traverse plusieurs cristallites qui sont alors inclinées les unes par rapport aux autres, selon cette direction il est donc normal de ne pas observer d'orientation préférentielle.

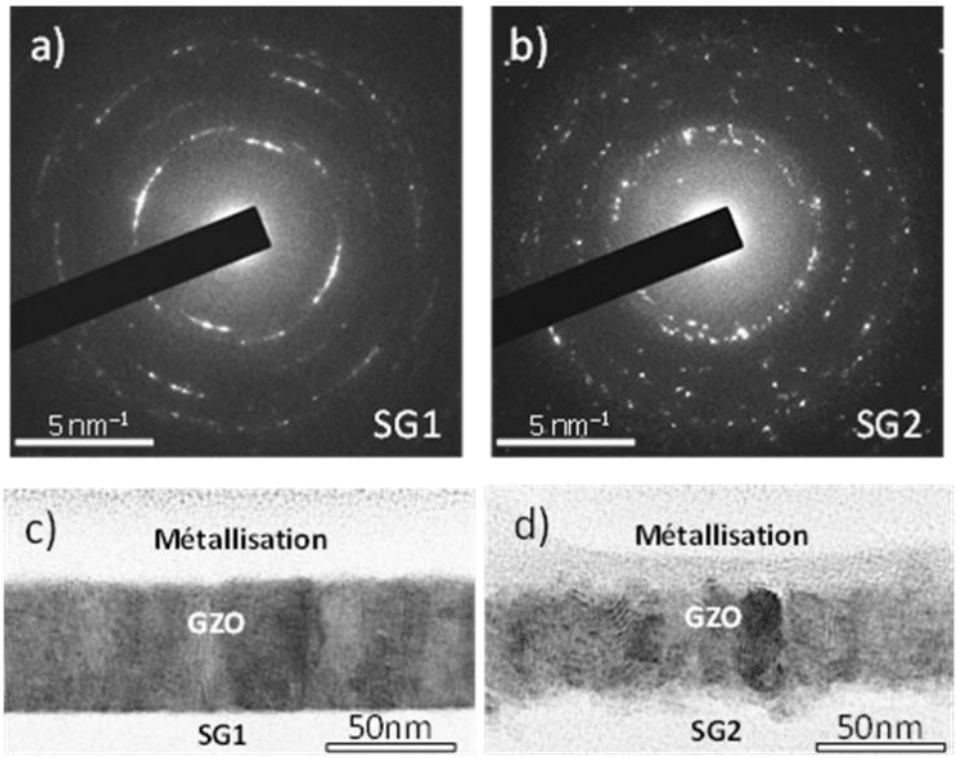


Figure V-4 : a) et b) Clichés de diffraction électronique et c) et d) micrographies obtenues au TEM sur les échantillons SG1 et SG2.

A.III Influence sur la microstructure

Nous avons comparé la microstructure des échantillons SG1 et SG2 au MEB et au MET. La Figure V-5 montre les clichés MEB obtenus pour ces deux échantillons. Nous avons mesuré des largeurs de grains de 16,1 ± 0,4 nm et de 19,7 ± 0,5 nm pour les échantillons SG1 et SG2 respectivement.

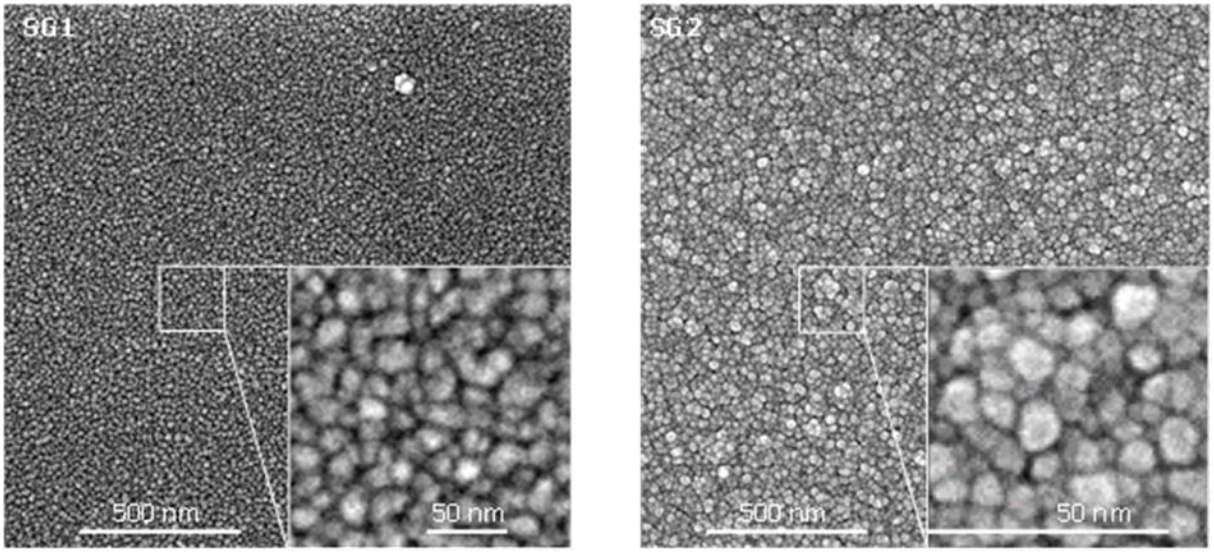


Figure V-5 : Micrographies MEB des échantillons SG1 et SG2, sans métallisation.

La Figure V-6 présente les clichés MEB obtenus sur les substrats nus (avant le dépôt de GZO) correspondants. Ces clichés n'ont pas pu être obtenu avec une bonne qualité car trop résistifs (ils ont eux-aussi été obtenus sans métallisation de l'échantillon).

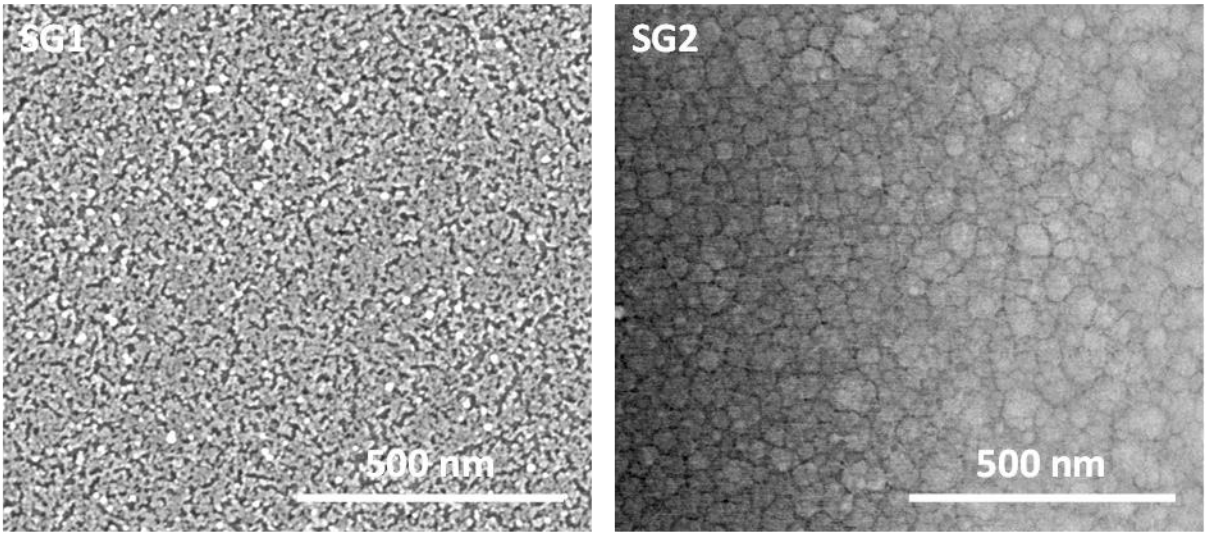


Figure V-6 : Micrographies MEB des substrats nus de génération 1 et 2 (sans film de GZO ni métallisation)

L'emploi d'un substrat plus rugueux résulte en une augmentation de la largeur des grains pour un film mince de GZO déposé et recuit dans les mêmes conditions. Les micrographies de la Figure V-6 révèlent des motifs en surface des substrats dont les dimensions varient fortement d'un substrat à l'autre, passant d'environ 10 nm à 40 nm en largeur.

Les micrographies MET des échantillons SG1 et SG2 sont rapportés dans la Figure V-7. Nous remarquons que le contraste s'est inversé entre ces deux clichés (le film de GZO d'apparence sombre pour SG1 est d'apparence claire pour SG2). Cette inversion est due à la diminution de

l'épaisseur de la lame MET. Après nos premières observations MET sur SG1, nous sommes parvenus à réaliser une lame la plus fine possible pour les échantillons suivants.

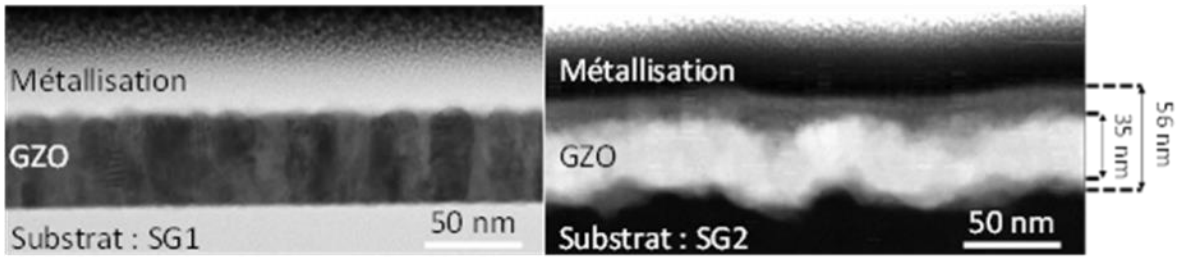


Figure V-7 : Micrographies MET des échantillons SG1 et SG2.

Les micrographies MET de la Figure V-7 révèlent que la profondeur des reliefs en surface des substrats de génération 2 est de l'ordre de 10 nm, alors que les reliefs du substrat de première génération ont une profondeur de l'ordre du nanomètre.

La dimension des reliefs de surface des SG1 est négligeable par rapport aux dimensions du film et des grains qui le composent, de fait ce substrat peut être considéré comme « lisse » à l'échelle du film mince. A sa surface, les grains croissent librement lors du dépôt PVD. En ce qui concerne les SG2 en revanche, les dimensions des reliefs de surface sont comparables à celles des grains de GZO, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de la taille des grains. Cette rugosité pourrait gêner la croissance des grains lors du dépôt PVD. Une croissance contrariée des grains provoquerait une diminution du taux de germination et donc une augmentation de la taille des grains après dépôt.

Nous pouvons remarquer sur la Figure V-7 que l'épaisseur du film semble être bien en deçà de la valeur attendue (35 nm au lieu de 50 ± 5 nm).

Il n'a pas été possible de mesurer l'épaisseur de ce film par XRR, en effet cette méthode se base sur la réflexion des rayons X entre les interfaces air-GZO et GZO-substrat or la rugosité introduite dans le SG2 perturbe trop ces réflexions pour que des oscillations de l'intensité X avec l'angle d'incidence soient observables. La mesure d'épaisseur par ellipsométrie n'a pas non plus été employée car nous n'avons pas pu intégrer de manière satisfaisante dans le modèle d'interprétation une couche intermédiaire de SiO_2 rugueuse obtenue par PECVD, différente du SiO_2 dense obtenue par oxydation thermique. Nous avons cependant rigoureusement calibré le bâti de PVD pour obtenir une épaisseur précise à plus ou moins 5 nm.

En comptant la zone « grise » de la partie supérieure du film (Figure V-7) dans la mesure de l'épaisseur du film nous trouvons bien une valeur cohérente d'épaisseur attendue. Nous constatons également une forte augmentation de la rugosité de l'interface substrat-GZO entre SG1 et SG2.

Nous expliquons l'origine de cette partie supérieure du film d'apparence grise par des phénomènes de rugosité de surface du film (induite par le substrat lui-même) que nous avons illustré dans la Figure V-8. Comme nous l'avons mentionné plus haut, ces reliefs ont des dimensions comparables aux dimensions des grains du film et influent sur la morphologie des grains.

La surface du film qui en résulte est plus accidentée et laisse une plus grande partie des faces latérales de ses grains exposées à l'air. Cette surface accidentée se retrouve après métallisation (nécessaire pour la découpe au FIB de la lame MET) noyée dans le carbone et le platine. En MET, le faisceau traverse donc une zone mixte où la frontière entre la métallisation et la surface du film s'étend sur une épaisseur non négligeable par rapport à l'épaisseur du film.

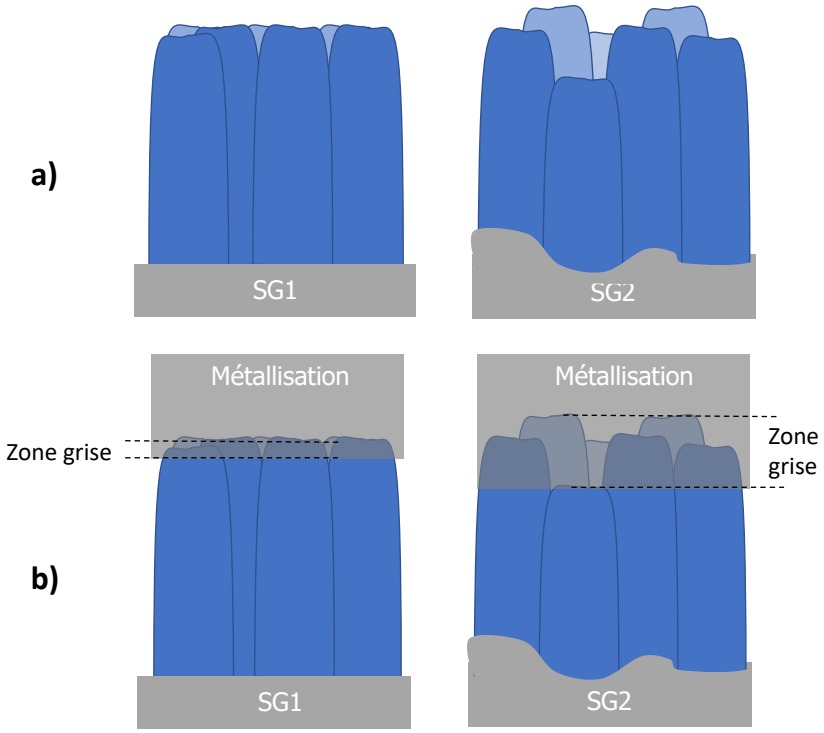


Figure V-8 : Illustration schématique de l'origine de la zone grise dans les micrographies TEM.

Des cartographies EDS, rapportées dans la Figure V-9, confirment cette hypothèse. Nous pouvons constater que cette zone grise est bien riche en Zn.

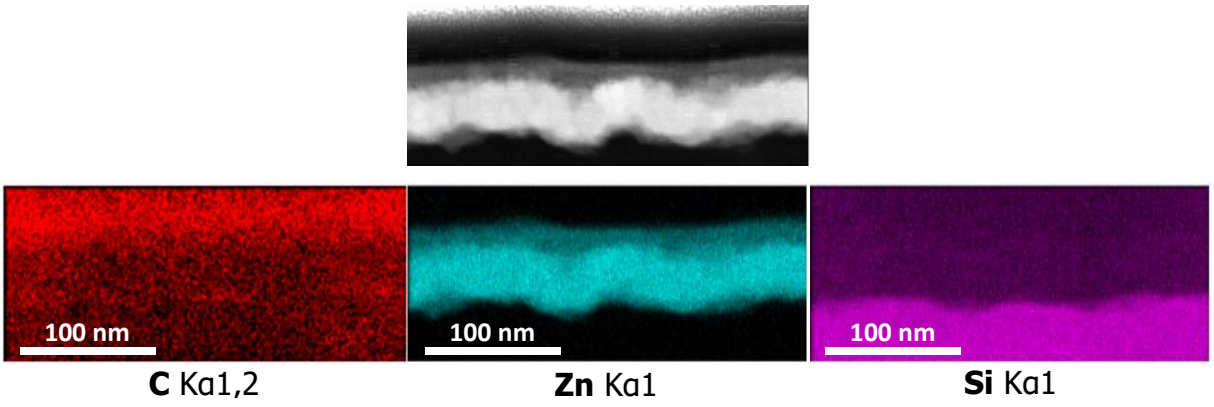


Figure V-9 : Micrographie et cartographies EDS d'une coupe d'un film de 50 nm de GZO sur substrat rugueux.

La rugosité du substrat induit donc une rugosité en surface du film, une rugosité intergranulaire qui augmente la surface exposée aux gaz et qui est donc susceptible d'avoir une influence sur les propriétés de détection du film. Les grains de GZO ont la même dimension moyenne quel que soit le substrat, ce qui implique (d'après les modèles présentés dans le Chapitre I) que la valeur de la réponse devrait être la même [4,5]. Cependant, cette porosité intergranulaire facilite grandement l'accessibilité à la surface des grains pour les gaz atmosphériques. En effet, la comparaison des dimensions des reliefs de la surface au libre parcours moyen du dioxygène dans l'air à 300 K, qui est de l'ordre de 30 nm, nous laisse penser qu'une rugosité aux dimensions plus grandes permettra aux gaz de recouvrir plus rapidement la surface des grains et d'ainsi atteindre la stabilité de la résistance sous gaz. Dans le cas où les dimensions des porosités intergranulaires est de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen, les gaz peuvent atteindre la surface des grains selon une trajectoire balistique. Dans le cas contraire, le recouvrement de la surface dépendra principalement des phénomènes de diffusion à la surface des grains et de la diffusion Knudsen dans les porosités (plus lente encore) [6].

Afin de caractériser l'accessibilité aux gaz en surface des différents films étudiés, on introduit la grandeur τ comme le rapport entre la profondeur de la zone poreuse accessible aux gaz et l'épaisseur totale du film. Cette définition est illustrée dans la Figure V-10. Ici cela se traduit sur les micrographies TEM par le rapport entre l'épaisseur de la zone grise et l'épaisseur totale du film. Nous trouvons des valeurs de 8 % et de 38 % pour les échantillons SG1 et SG2 respectivement. Notons que ces valeurs ne tiennent compte que des porosités intergranulaires observables contenues dans l'épaisseur $(1 - \tau)$.

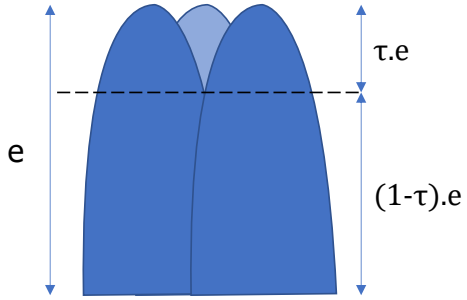


Figure V-10 : Représentation schématique de la grandeur τ traduisant la porosité intergranulaire en fonction de l'épaisseur e du film.

A.IV Conclusion

L'utilisation d'un substrat plus rugueux entraine la très forte amélioration des cinétiques de réponse des capteurs, sans toutefois modifier leur réponse.

Les diffractogrammes obtenus sur des échantillons plus rugueux révèlent une atténuation de l'orientation préférentielle du film de GZO, ce qui traduit la présence de plusieurs types de plans cristallographiques en surface qui n'étaient pas présents en surface des échantillons obtenus sur substrat lisse (SG1). Ces orientations pourraient avoir une affinité chimique différente avec les gaz de l'atmosphère, mais nous pensons que ce n'est pas ce phénomène cristallin qui soit le principal responsable de la modification des propriétés de détection.

L'introduction d'une rugosité avec des reliefs ayant des dimensions similaires à celles des grains de GZO entraine l'apparition d'une forte rugosité intergranulaire, s'étendant sur presque 40 % de l'épaisseur de film. Nous pensons que cette rugosité intergranulaire augmentée est responsable de l'augmentation des cinétiques de réponse. L'optimisation de la rugosité de surface du substrat (aux dimensions adaptées aux dimensions des grains de GZO) semble être une voie d'optimisation des cinétiques de réponse des films minces.

Notons également que les films étudiés dans cette partie ont la même résistivité sous air, la même épaisseur mais des largeurs de grains différentes. Il semble donc que la largeur des grains ne joue pas un rôle prépondérant sur la résistivité des films de GZO étudiés.

B. Influence de l'épaisseur du film

B.I Influence de l'épaisseur sur les propriétés de détection de gaz

L'influence de l'épaisseur des films de GZO sur leurs propriétés de détection de gaz a été étudiée durant ces travaux. Les dépôts ont été effectués sur des véhicules tests de première génération (SG1), substrats identiques à ceux utilisés dans l'étude sur l'influence du recuit.

Afin d'obtenir des films d'épaisseurs différentes, le bâti de dépôt a été calibré afin d'obtenir une vitesse de dépôt connue et répétable. Une fois le bâti de PVD calibré, l'épaisseur de films de GZO obtenus avec des temps de dépôt variables ont été mesurées par ellipsométrie, nous permettant de tracer une courbe d'étalonnage (épaisseur vs. Temps de dépôt).

Des dépôts de 12 nm, 25 nm, 50 nm et 100 nm ont été déposés par PVD sur des véhicules tests de première génération une puis recuits sous air synthétique pendant 4 h. Ces échantillons ont par la suite tous subit la même expérience de détection du NO_2, le même protocole que pour les deux études précédentes. Les courbes de l'évolution de la résistance en fonction du temps de ces échantillons sont reportés dans la Figure V-11.

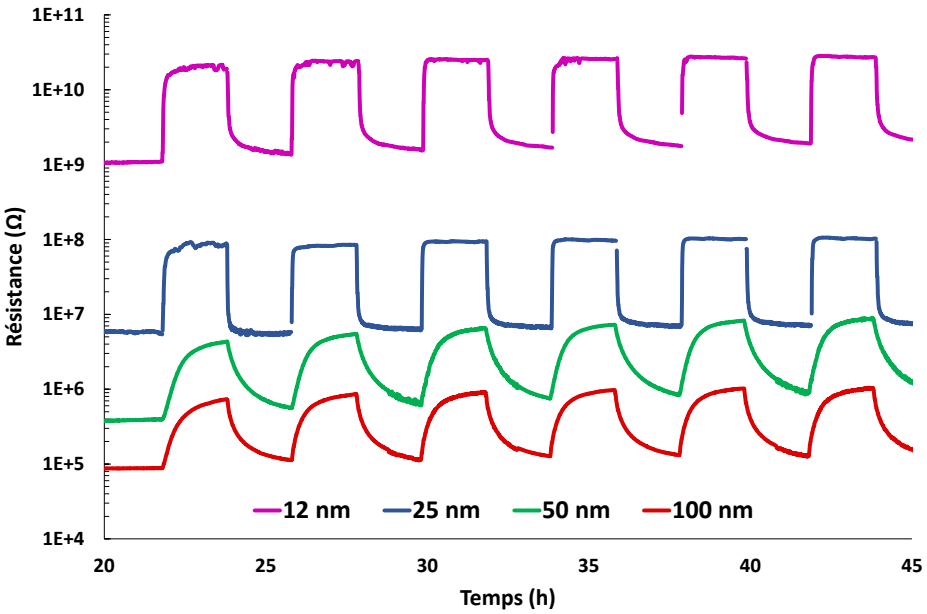


Figure V-11 : Expérience de détection du NO_2 de films de différentes épaisseurs recuits à 600 °C sur SG1 :12 nm, 25 nm, 50 nm et 100 nm.

La valeur des réponses ainsi que les cinétiques de réponse sont fortement améliorées avec la diminution de l'épaisseur. Les valeurs de réponse et de cinétiques de réponse sont reportées dans le Tableau 20. Nous rappelons cependant que du fait des cinétiques de réponse très lentes des échantillons de 50 nm et 100 nm d'épaisseur, les valeurs reportées sont seulement indicatives compte tenu du fait que les valeurs maximales et minimales ne sont jamais atteintes.

Tableau 20 : Tableau récapitulatif des valeurs de réponse et de cinétiques de réponse en fonction de l'épaisseur des films de GZO.

	12 nm	25 nm	50 nm	100 nm
Réponse (Rg/Ra)	15,6 ± 1,3	14,6 ± 0,3	9,8 ± 0,1	7,8 ± 0,2
Temps de réponse (min)	11,3 ± 8,5	6,0 ± 2,2	72,6 ± 4,0	72,6 ± 3,3
Temps de recouvrement (min)	5,5 ± 0,5	3,5 ± 0,2	45,8 ± 1,6	35,3 ± 1,2

Le passage de 50 nm à 25 nm marque de grands changements en termes de performance capteurs, non seulement la réponse augmente fortement, mais les temps de réponse et de recouvrement atteignent des valeurs proches de 5 min là où deux heures d'exposition au NO_2 ne suffisent pas à atteindre la stabilisation de la résistance pour les films de 50 nm et de 100 nm.

La différence entre 12 nm et 25 nm est ténue, les performances sont sensiblement les mêmes mis à part la variabilité des mesures qui est trois fois plus importante pour le film de 12 nm que pour celui de 25 nm. La mesure de résistance des films de 12 nm est deux décades plus élevées que celle du film de 25 nm et dépasse la dizaine de GΩ. La mesure de telles résistance pousse les instruments dans leur limite ce qui induit une augmentation du rapport signal sur bruit.

Des échantillons de 12 nm, 25 nm et 100 nm ont été déposés sur des véhicules tests de première génération puis recuits à 500 °C, 600 °C et 700 °C. Ces échantillons ont subi la même expérience de détection de gaz. La réponse et les cinétiques de réponse de tous ces échantillons ont été mesurées et sont reportées dans la Figure V-12, en donnant en ordonnée le temps de réponse et en abscisse la vitesse de réponse.

Ces expériences ont permis de vérifier que pour toutes les épaisseurs de GZO étudiées, le recuit à 600 °C constituait bien un optimum en termes de détection du NO_2. Notons que quel que soit l'épaisseur, c'est l'échantillon recuit à 600 °C qui montre la plus forte résistivité sous air humide à 250 °C.

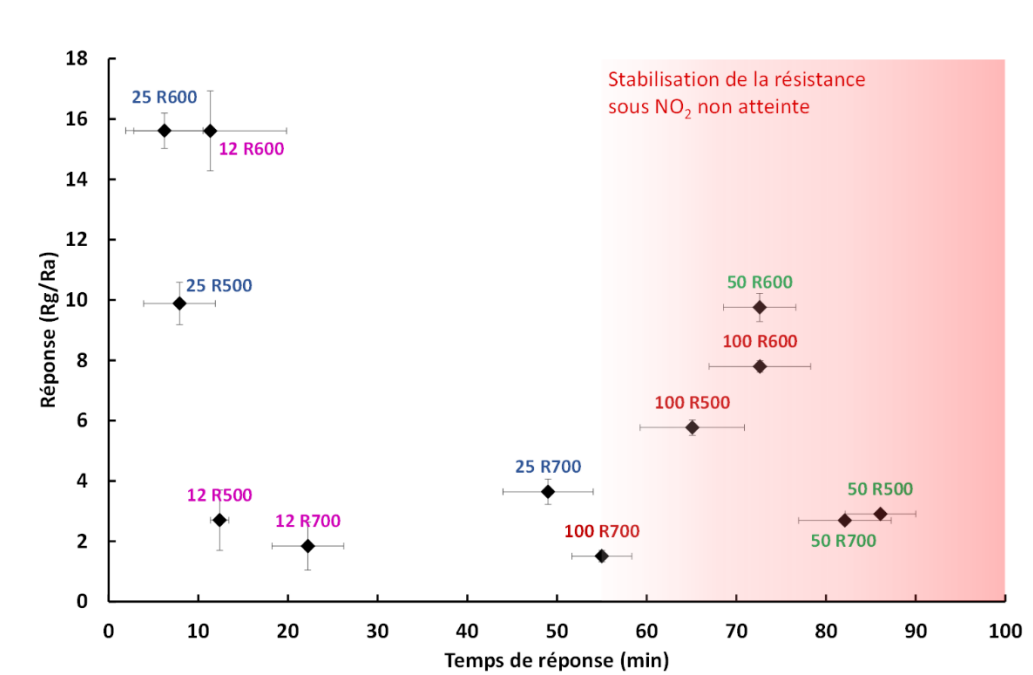


Figure V-12 : Réponse en fonction des temps de réponse obtenues des échantillons de 12 nm à 100 nm recuits à 500 °C, 600 °C ou 700 °C.

De ces résultats nous pouvons retenir que pour les véhicules tests de première génération, ce sont les films de GZO de 25 nm recuits à 600 °C qui présentent les meilleurs résultats en termes de sensibilité au NO_2 avec des temps de réponse les plus faibles.

Nous avons cherché à vérifier que les conclusions faites au chapitre III sont transposables à des films d'épaisseurs variables, c'est-à-dire que le recuit thermique à le même effet sur un film mince de GZO pour les quatre épaisseurs de l'étude. Pour ce faire des mesures sous argon similaires à celles effectuées dans le chapitre III ont été effectuées sur des véhicules tests de 25 nm recuits à 500 °C, 600 °C et 700 °C. Les valeurs des résistivités mesurées sous différentes atmosphères sont rapportées dans la Figure V-13 avec les valeurs obtenues pour des films de 50 nm recuits dans les mêmes conditions.

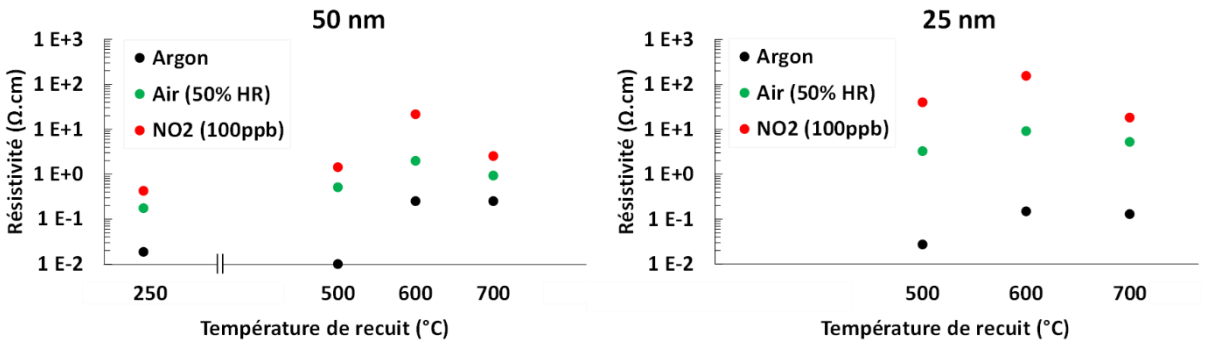


Figure V-13 : Résistivité des films de GZO de 50 nm et 25 nm recuits à différentes températures en fonction de l'atmosphère. L'échantillon non recuit a pour abscisse 250 °C, la température de la mesure.

Les valeurs de réponse entre chacune de ces atmosphères sont reportées dans le Tableau 21 ci-dessous.

Tableau 21 : Evolution relative de la résistivité de films de 50 nm et 25 nm mesurée à 250 °C sous différentes atmosphères : Argon pur, Air humide et Air humide mélangé à 100 ppb de NO_2.

	50 nm			25 nm		
Recuit	**Air/Argon**	**NO2/Air**	**NO2/Argon**	**Air/Argon**	**NO2/Air**	**NO2/Argon**
250	9,4	2,4	22,7			
500	51	2,8	142	119	12,2	1453
600	7,9	10,9	86,3	60,9	17,0	1033
700	3,7	2,7	10,1	40,4	3,5	141,3

Toutes les valeurs de réponse sont fortement augmentées avec la diminution de l'épaisseur à 25 nm. Les réponses NO_2/Argon ont été accrues d'un facteur 10 ce qui traduit une forte augmentation de la sensibilité des films aux gaz. L'augmentation de cette réponse semble être principalement due à l'augmentation de la sensibilité à l'air, qui augmente plus fortement que celle au NO_2. L'influence du traitement thermique sur la sensibilité aux gaz semble être la même pour les films de 25 nm que pour ceux de 50 nm. L'augmentation de la température de recuit tend à diminuer la réponse Air/Argon et NO_2/Argon (jusqu'à un facteur 10 entre R500 et R700). R600 présente une plus grande sensibilité au NO_2 que les échantillons recuits à 500 °C ou 700 °C, notons tout de même que la sensibilité de R500 pour 25 nm au NO_2 reste très bonne, comparée à R600 de la même épaisseur. Nous remarquons donc que les conclusions tirées au Chapitre III sont valides lorsque l'on fait varier l'épaisseur de 50 nm à 25 nm. Nous n'avons cependant pas pu réaliser les mesures équivalentes nécessaires sur 12 nm et 100 nm, nous ne pouvons donc pas affirmer que ces conclusions resteront valides pour ces épaisseurs de GZO.

La résistivité des films de GZO évolue non linéairement avec l'inverse de l'épaisseur. De 100 nm à 12 nm, l'épaisseur du film de GZO est divisée par deux trois fois consécutives. En passant de 100 nm à 50 nm, puis de 50 nm à 25 nm et enfin de 25 nm à 12 nm, la résistivité du film est

multipliée par 2,5 ; 5 et 180 respectivement. Une interprétation de ces données est proposée ci-après. Les valeurs de résistivité des films recuits à 600 °C mesurées sous air humide (HR = 50 %) à 250 °C sont présentées en fonction de l'épaisseur du film dans la Figure V-14.

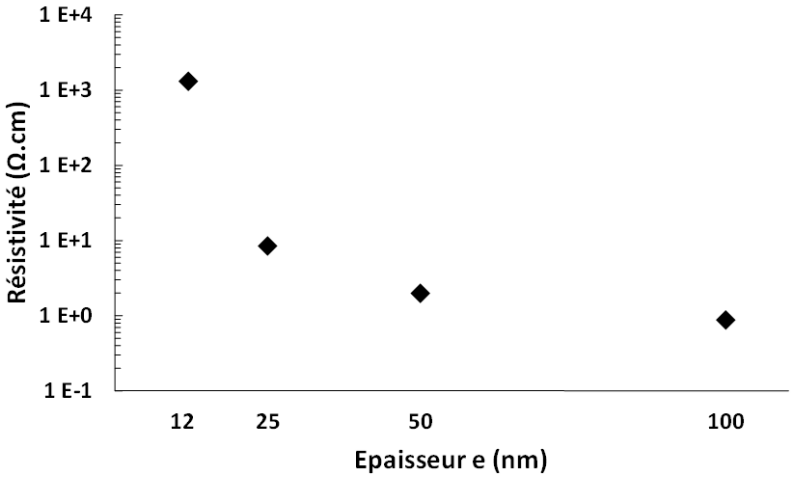
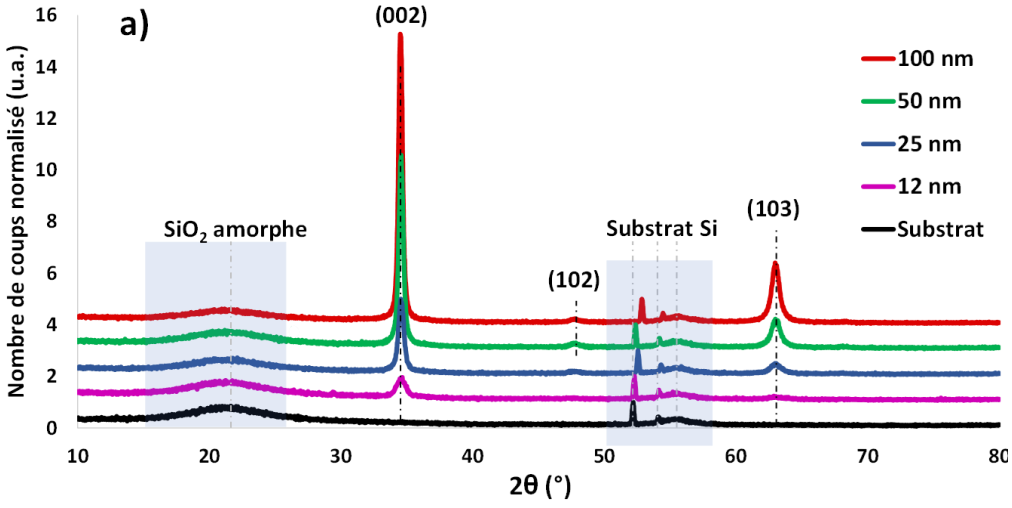


Figure V-14 : Résistivité de films de GZO recuits à 600 °C mesurée sous air humide à 250 °C en fonction de l'épaisseur du film.

Cette allure de courbe se retrouve pour des mesures à température ambiante et à 250 °C sous argon, elle se retrouve également pour les échantillons recuits à 500 °C ou à 700 °C. Ces résultats seront discutés plus en détails en fin de chapitre.

B.II Influence de l'épaisseur sur la microstructure et l'état cristallin des films

Afin de comprendre l'origine de la modification des propriétés de détections résultant de la diminution de l'épaisseur des films minces de GZO, une étude matériau a été menée. Les diffractogrammes de films recuits à 600 °C d'épaisseurs correspondant à celles de l'étude ont été obtenues par GIXRD et sont représentées en Figure V-15.



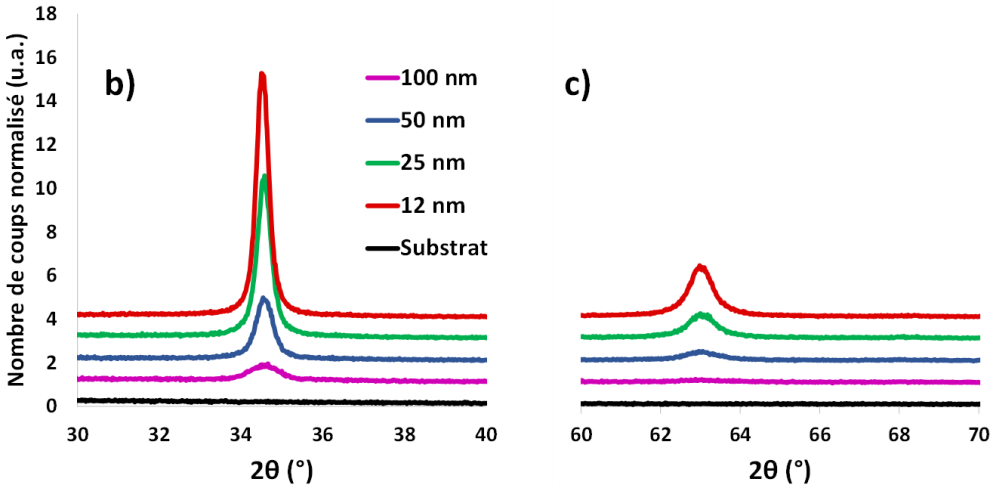


Figure V-15 : a) Diffractogrammes de films de GZO d'épaisseurs différentes, et agrandissement de ces diffractogrammes entre b) 30 ° et 40 ° et c) entre 60 ° et 70 °

Tous ces diffractogrammes ont été obtenus selon le même protocole expérimental, la diminution de l'intensité du (002) avec la dimension de l'épaisseur est directement due à la diminution de la quantité de matière cristalline. Quelle que soit l'épaisseur des films, les films de GZO présentent la même orientation préférentielle selon les plans (002) avec une orientation secondaire selon (103), sauf pour l'échantillon de 12 nm sur le diffractogramme duquel apparaît seulement l'orientation (002), probablement en raison du trop faible signal. L'intensité préférentielle du pic (103) par rapport au pic (002) va croissant de 13 % à 20% pour les échantillons de 25 nm, 50 nm et 100nm. Le pic correspondant aux plans (102) apparaît légèrement pour les échantillons de 50 nm et 100 nm. La position du pics (002) est la même pour trois des échantillons, seul l'échantillon de 100 nm apparaît légèrement décalé vers les petits angles. Ce décalage en position révèle une même valeur de contrainte résiduelle de 0,77 GPa pour les échantillons de 12 nm, 25 nm et 50 nm, et une valeur de 0,64 GPa pour le film de 100 nm. Aux vues des faibles intensités des pics, aucune étude sur l'influence de l'épaisseur sur la largeur à mi-hauteur n'a été effectuée.

Aucune modification des paramètres cristallins révélés par la GIXRD ne semble susceptible d'expliquer les modifications de sensibilité observées.

L'ellipsométrie a été utilisée pour mesurer l'épaisseur de différents films avant et après recuit à 600 °C. Nous observons que les films de 50 nm, 100 nm et 200 nm ont tous vu leur épaisseur baisser de 4 % après recuit, alors que le film de 12 nm semble s'être au contraire épaissi de 12 % à la suite du recuit, passant d'une épaisseur de 13,5 nm à 15 nm. Les ajustements obtenus à partir de ces données nous donnent des valeurs de LBI optique de 3,3 ± 0,2 eV pour les épaisseurs de 50 nm, 100nm et 200 nm, et une valeur plus faible de (3,25 eV) pour l'échantillon de 12 nm.

L'évolution de la microstructure de films minces de GZO recuits à 600 °C avec l'épaisseur du film a été observée au MEB, à l'AFM ainsi qu'au MET. Les micrographies électroniques obtenues sur des échantillons de 12 nm, 25 nm, 50 nm et 100 nm sont reportées dans la Figure V-16.

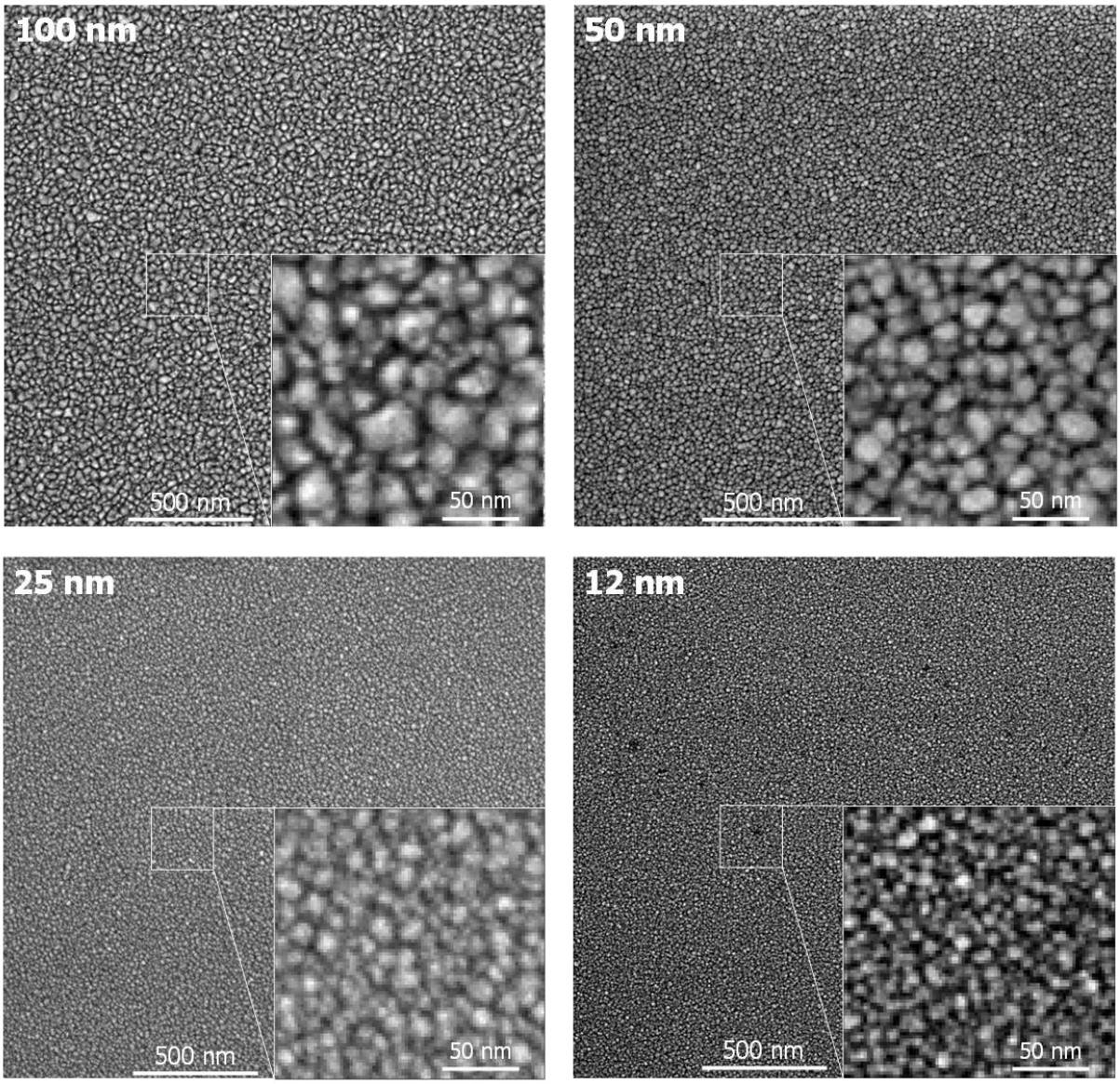


Figure V-16 : Micrographies MEB en vue du dessus de films de GZO recuits à 600 °C et d'épaisseurs variables (sans métallisation)

Le diamètre moyen des grains a été mesuré sur ces micrographies, et augmente non-linéairement avec l'épaisseur du film (sur le domaine d'épaisseur étudié), comme l'illustre la Figure V-17.

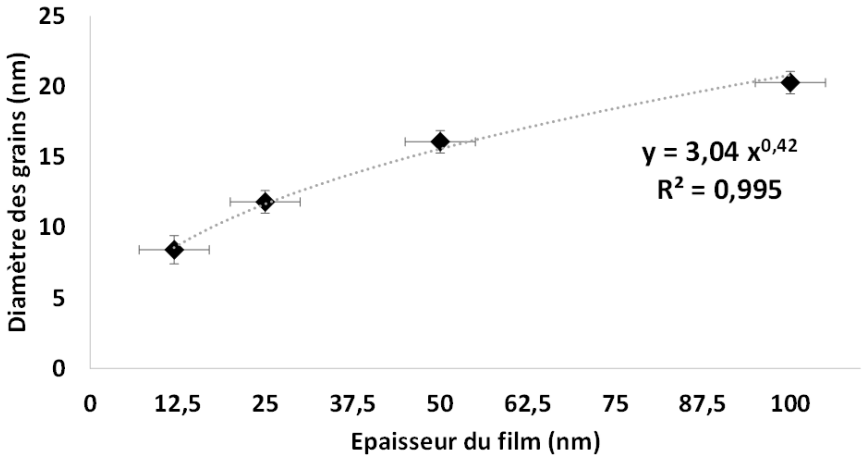


Figure V-17 : Evolution du diamètre des grains en fonction de l'épaisseur du film de GZO.

La diminution de l'épaisseur du film ainsi que du diamètre des grains qui l'accompagne induit également une diminution du rapport entre la hauteur des grains et l'épaisseur des grains. Ainsi la surface supérieure des grains, facilement accessible au gaz, représente une portion de plus en plus grande de la surface totale des grains. Ce pourrait être une cause de l'augmentation des cinétiques de réponses avec la diminution de l'épaisseur.

Des mesures de rugosité par AFM ont également été réalisées sur ces films. Notons toutefois que le diamètre de la pointe de l'AFM est de 2 nm, les reliefs de cette dimension où inférieure ne sont donc pas accessibles à l'AFM, bien qu'accessible au gaz à travers la diffusion Knudsen (dans des porosités d'un diamètre inférieur au libre parcours moyen du gaz, c'est-à-dire environ 30 nm). Les mesures de rugosité obtenues ne sont donc pas forcément représentatives de toutes les rugosités qui nous intéressent, mais la comparaison des rugosités obtenues en fonction de l'épaisseur reste un indicateur intéressant de l'évolution de la morphologie de la surface.

Ces micrographies nous renseignent sur la hauteur moyenne des reliefs présents en surface. Nous pouvons considérer que l'accessibilité de la surface aux gaz est largement améliorée sur l'épaisseur correspondant à la rugosité moyenne dans le film. Nous introduisons τ_{AFM} comme le rapport entre la rugosité moyenne des films (mesurée à l'AFM) et leur épaisseur. Les valeurs de rugosité moyenne et de τ_{AFM} obtenues sont rapportées dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Valeurs de rugosité moyenne et du rapport τ entre la rugosité moyenne et l'épaisseur du film.

Epaisseur (nm)	Rugosité moyenne (nm)	τ_{AFM}(%)
12	10,0	83
25	8,3	33
50	9,2	18
100	7,7	8

Tout comme le rapport entre le diamètre des grains et l'épaisseur du film, τ_{AFM} augmente dans le sens d'une meilleure accessibilité au gaz avec la diminution de l'épaisseur des films sensibles. Notons que la rugosité moyenne du film de 12 nm représente plus de 80 % de son épaisseur.

Des micrographies TEM ainsi qu'une cartographie EDS de l'échantillon de 25 nm ont été obtenues et sont rapportées dans la Figure V-18. Ces micrographies peuvent être comparées à celles obtenues pour le film de 50 nm sur substrat rugueux (SG2), dans la Figure V-9.

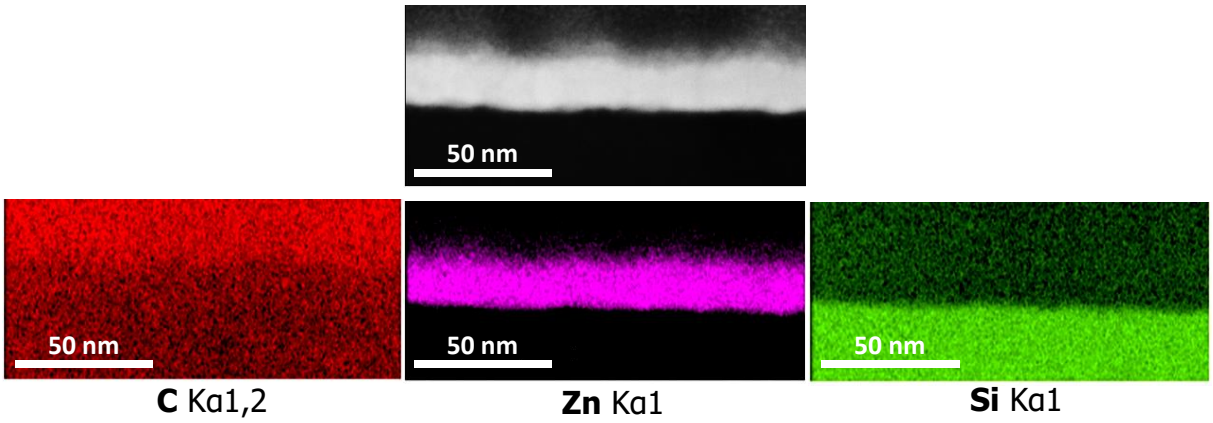


Figure V-18 : Micrographie TEM et cartographies EDS de l'échantillon de 25 nm.

Il n'apparaît pas de « zone grise » entre le ZnO et la métallisation au carbone aussi nette que dans les micrographies de l'échantillon 50 nm IDG2 de la Figure V-9. La mesure des épaisseurs de la zone « nette » et de la zone « grise » nous donne 18 nm et 4 nm respectivement, ce qui nous donne une valeur de τ_{TEM} de 18 %, inférieure à celle obtenue à l'AFM. Les valeurs de τ_{AFM} et τ_{TEM} sont obtenues au travers de moyens différents et ne devraient pas être comparées l'une par rapport à l'autre, mais plutôt deux échantillons au travers de la même méthode de mesure.

Les grains du film de 25 nm sont difficiles à discerner même par MET. La micrographie de la Figure V-19 nous permet tout de même de confirmer des dimensions d'épaisseur de film et de diamètre de grains cohérentes avec les mesures effectuées sur les micrographies MEB.

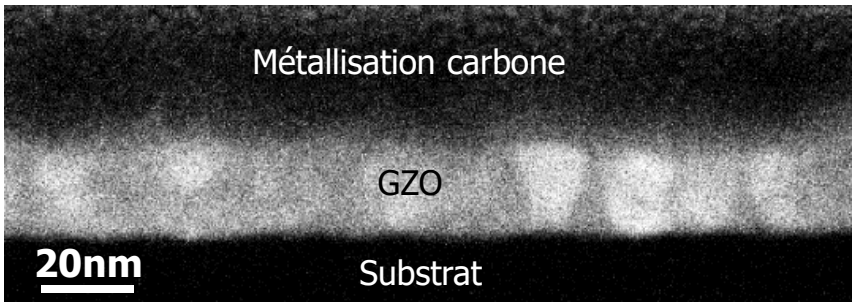


Figure V-19 : Micrographie MET de la couche de 25 nm de GZO sur un substrat de première génération.

En revenant sur l'évolution de la résistance du film en fonction de l'épaisseur, nous avons remarqué que tracer la résistivité du film en fonction de l'épaisseur réduite de la rugosité moyenne du film nous permettait d'obtenir une courbe plus régulière.

La résistance d'un film peut s'écrire sous la forme R = ρ.L/(e.w), avec ρ la résistivité, e l'épaisseur du film et w la largeur du film. Sur nos échantillons, nous avons L/w =1. Connaissant e, nous pouvons déterminer ρ par le calcul. D'après cette expression la résistance mesurée devrait être inversement proportionnelle à l'épaisseur du film, or ce n'est pas ce que nous observons, comme l'illustre la Figure V-20 a). Certains auteurs rapportent que la résistance de films minces de GZO, d'épaisseurs supérieures à 50 nm, est proportionnelle à l'inverse du diamètre des grains [7–9], ce que nous n'avons pas constaté dans cette étude. En effet, nous avons vu plus tôt que nous obtenions la même valeur de résistance pour deux films fins de 50 nm composés de cristallites de diamètre moyen différents (voire les conclusions intermédiaires de la partie traitant de la rugosité du substrat). Nous n'observons pas non plus cette évolution dans le cas des films de notre étude sur l'épaisseur.

Nous pouvons supposer que cette différence de comportement est due au fait que pour ces films plus épais [7–9], c'est le diamètre des grains (presque négligeables devant l'épaisseur du film) qui joue le rôle de facteur limitant la conduction (dimension la plus faible s'opposant au flux d'électrons).

En supposant que R est proportionnel à $1/e^n$ avec n un entier naturel, et en partant de la valeur de R pour un film de 100 nm nous essayons de prévoir les valeurs de R aux épaisseurs plus faibles en utilisant des lois en $1/e^n$, comme rapporté dans le graphe a) de la Figure V-20.

Nous pouvons observer qu'aucune loi en $1/e^n$ ne permet d'obtenir un ajustement convainquant. Cependant, en considérant que la rugosité moyenne joue un rôle non négligeable pour les faibles épaisseurs sur la section à travers laquelle passe le courant, nous avons refait le tracer en considérant cette fois e' = e – Rugosité moyenne. Nous obtenons alors les courbes du graphe b) de la Figure V-20.

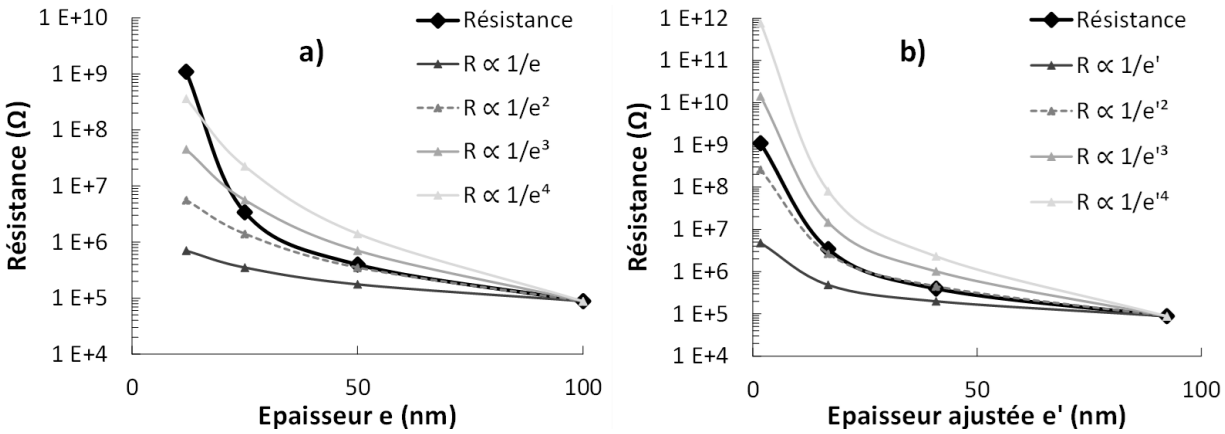


Figure V-20 : Evolution de la résistivité sous air (50 % HR à 250 °C) en fonction a) de l'épaisseur et b) de l'épaisseur ajustée de la rugosité moyenne, accompagnées de courbes simulant l'évolution de la résistivité avec l'épaisseur.

Nous constatons que d'après cet ajustement, la résistance du film semble varier avec l'inverse de l'épaisseur ajustée de la rugosité moyenne élevée au carré e'², alors que d'après la définition de la résistance d'un film, cette résistance ne devrait dépendre que de 1/e'.

Nous pouvons faire l'hypothèse qu'à ces faibles épaisseurs c'est la résistivité qui augmente avec la diminution de l'épaisseur du film. Ce phénomène pourrait être la conséquence de la diminution de la mobilité (suite à l'augmentation du nombre de joints de grains, ou des cristallites aux dimensions assez faibles pour perturber le déplacement des électrons…) ou de la densité de porteurs de charge (par déplétion volumique du matériau). Il nous semble alors que la résistivité est inversement proportionnelle à e'. Des études de mobilité et de densité de porteurs de charge sous argon nous permettraient de confirmer cette hypothèse.

B.III Conclusion

La diminution de l'épaisseur de la couche sensible de GZO a eu pour effet une exaltation des propriétés de détection du NO_2 autant du point de vue des valeurs de réponse que des cinétiques de réponse et de recouvrement. Nous faisons un parallèle avec les résultats obtenus avec l'augmentation de la rugosité du substrat sans augmentation de la valeur de réponse pour en tirer la conclusion suivante : le rapport que nous avons appelé τ (τ_{TEM} ou τ_{AFM}) entre la rugosité de surface du film et son épaisseur est un paramètre d'ordre un sur les cinétiques de réponse.

La diminution de la taille des grains est un paramètre d'ordre un sur la valeur de la réponse au NO_2. Yamazoe et al. [4,5] ont proposé un modèle selon lequel non seulement la taille mais aussi la forme des grains joue un rôle important sur la sensibilité des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique. Une forme sphérique serait jusqu'à trois fois plus sensible qu'une forme plane car

géométriquement il est plus aisé de dépléter les grains jusqu'à leur cœur sur ce genre de forme, même si la surface totale est plus faible que celle obtenue avec des grains plats.

La diminution de l'épaisseur des films induit une diminution du rapport épaisseur / rayon des grains, qui se rapproche de 1 pour les films minces. La forme générale des grains, colonnaire, finit par se rapprocher de celle d'une sphère pour de faible épaisseurs ce qui se traduit par une augmentation de la valeur de la réponse.

La taille des grains ne peut jouer un rôle sur la valeur de réponse que si la déplétion volumique des grains n'est pas encore atteinte [4–6]. Nous avons vu que les valeurs de réponse augmentaient avec la diminution de l'épaisseur des grains jusqu'à 25 nm, mais que les réponses obtenues pour 12 nm et 25 nm étaient semblables. Nous pouvons donc supposer que d'après ce modèle, la déplétion volumique des films minces de GZO est atteinte (à 250 °C) dès 25 nm d'épaisseur.

[1] M.J.S. Spencer, I. Yarovsky, "ZnO Nanostructures for Gas Sensing: Interaction of NO2, NO, O, and N with the ZnO(10$\bar{1}$0) Surface," *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 10881–10893. https://doi.org/10.1021/jp1016938.

[2] G. Zwicker, K. Jacobi, "Site-specific interaction of H2O with ZnO single-crystal surfaces studied by thermal desorption and UV photoelectron spectroscopy," *Surface Science*. 131 (1983) 179–194. https://doi.org/10.1016/0039-6028(83)90127-9.

[3] M. Breedon, M.J.S. Spencer, I. Yarovsky, "Adsorption of atomic nitrogen and oxygen on surface: a density functional theory study," *J. Phys.: Condens. Matter*. 21 (2009) 144208. https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/14/144208.

[4] N. Yamazoe, K. Shimanoe, "Roles of Shape and Size of Component Crystals in Semiconductor Gas Sensors: I. Response to Oxygen," *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) J85. https://doi.org/10.1149/1.2832655.

[5] N. Yamazoe, K. Shimanoe, "Roles of Shape and Size of Component Crystals in Semiconductor Gas Sensors: II. Response to and," *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) J93. https://doi.org/10.1149/1.2832662.

[6] R. Jaaniso, O.K. Tan, eds., Semiconductor gas sensors, *WP, Woodhead Publ*, *Oxford*, 2013.

[7] X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, C. Cheng, H. Ma, "Thickness dependence of properties of ZnO:Ga films deposited by rf magnetron sputtering," *Applied Surface Science*. 245 (2005) 310–315. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.10.022.

[8] H. Mahdhi, S. Alaya, J.L. Gauffier, K. Djessas, Z. Ben Ayadi, "Influence of thickness on the structural, optical and electrical properties of Ga-doped ZnO thin films deposited by sputtering magnetron," *Journal of Alloys and Compounds*. 695 (2017) 697–703. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.117.

[9] V. Gunasekaran, "Intégration et caractérisation de couches sensibles de ZnO:Ga et de cobaltites spinelles (CoxFe3-xO4 ; 1<=x<=3) sur véhicules de test pour la détection de dioxyde d'azote sub-ppm et d'éthanol," phd, *Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier*, 2021. http://thesesups.ups-tlse.fr/5083/ (accessed July 17, 2023).

Chapitre V : Intégration des couches sensibles sur microcapteurs

A. Propriétés de conduction électrique

Certaines des propriétés électriques de ces films nanométriques ne suivent pas les lois électriques classiques (loi d'Ω…).

Nous rapportons ici les différents phénomènes que nous avons observé ainsi que les moyens adoptés pour intégrer ces films minces de manière à obtenir des capteurs fonctionnels.

Nous n'avons malheureusement pas pu récolter les données suffisantes pour comprendre en détails l'origine de ces phénomènes, mais nous nous efforçons de proposer des interprétations possibles au mieux de nos connaissances actuelles.

A.I Impact de la résistance de contact sur la résistance globale mesurée

La résistance électrique R_{tot} d'un film fin de GZO déposé sur une plateforme de test correspond à la somme des résistances d'accès (électrodes), celle liée à la conduction dans le MOx (*metal oxide*) et enfin celles liées aux interfaces entre le métal et le film de MOx. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, le design de la plateforme de test TLM permet d'identifier leurs contributions respectives.

Nous pouvons écrire la résistance globale de la manière suivante, selon l'équation *(47)* :

$$R_{tot} = R_{MOx} + R_C + R_{accès} \qquad (47)$$

Avec R_{MOx} la résistance du film fin de GZO, R_C la résistance de contact liée aux interfaces entre les électrodes et le film de MOx, et $R_{accès}$ la résistance des électrodes et des fils d'amenée de courant.

La réponse du capteur à l'injection d'un gaz est le rapport entre la résistance globale mesurée sous gaz et sa valeur sous l'atmosphère de référence. De fait, le poids respectif des différentes résistances composant R_{tot} va avoir un impact sur la réponse mesurée.

En général, $R_{accès}$ n'est pas affectée par l'atmosphère et peut être considérée comme une constante. Dès lors, cette contribution insensible aux gaz vient réduire la sensibilité effective du capteur. Il est donc important de rendre $R_{accès}$ négligeable par rapport aux autres contributions sensibles à la présence de gaz. Sur nos plateformes de test, Les électrodes de platines et les fils de connexions représentent une $R_{accès}$ d'environ 200 Ω, qui pourra être considérer négligeable devant R_{MOx} qui atteint plusieurs dizaines de kilo Ohms (au minimum) mesurées sur nos différents motifs.

R_{MOX} correspond à la conduction dans le film sensible (MOx), étudié dans les chapitres III et IV. La sensibilité de ces films est due à la déplétion en porteurs de charge dans le matériau induite par la chimisorption des espèces gazeuses. Même si nous modélisons cette conduction à l'aide

d'une simple résistance, la conduction au niveau des joints de grains pourra se traduire par un comportement non linéaire en fonction du niveau de courant.

R_C correspond quant à elle à la conduction aux interfaces métal-semiconducteur. On distinguera le franchissement des porteurs du métal vers le MOx (injection) et celui de la sortie de ces mêmes porteurs du MOx vers le métal. Notre résistance de contact R_C sera la somme de la conduction à travers ces deux barrières (diode Schottky tête bêche) et aura un comportement non linéaire en courant, mais aussi en température et pourra aussi être affecté par les gaz. De fait, il est possible que les variations de R_C avec l'atmosphère soit distinct de celles de R_{MOx}, et digne d'intérêt dans le cadre d'une application capteur. Des travaux antécédents ont montré que la sensibilité de la résistance de contact diffère de celle de R_{MOx} [1] et son étude pourra participer à l'optimisation de nos capteurs, mais également leur conférer une sélectivité rarement observée.

A.II Méthode dite TLM (Transfert Lenght Method)

Pour extraire ces deux contributions (R_C et R_{MOx}) de la résistance globale mesurée utilisons la méthode TLM décrite dans le chapitre II. Des films minces de GZO, respectivement de 25 nm et 50 nm, ont été déposés sur des motifs TLM puis recuits à 600 °C sous air sec pendant 4h.

Classiquement, les mesures TLM présentent des motifs dont le nombres de carrés variants sur une décade ($n_{\square}$ = 1 ; 2 ; 5□ etc…). Nos motifs TLM présentent un nombre de carré $n_{\square}$ allant de 0,01 □ à 1 □ (2 décades) pour mesurer des films minces d'oxydes dopés souvent très résistifs.

Nous observons, pour différentes atmosphères de mesure, qu'à faible densité de courant (J ~ 10 mA/cm^2, utilisée dans les chapitres III et IV), les résistances R1□, R0,1□ et R0,01□ ne suivent pas de loi affine en fonction de $n_{\square}$, comme l'illustre la Figure V-1. Le phénomène présent pour les deux épaisseurs, est plus marqué pour 25 nm d'épaisseur que pour 50 nm.

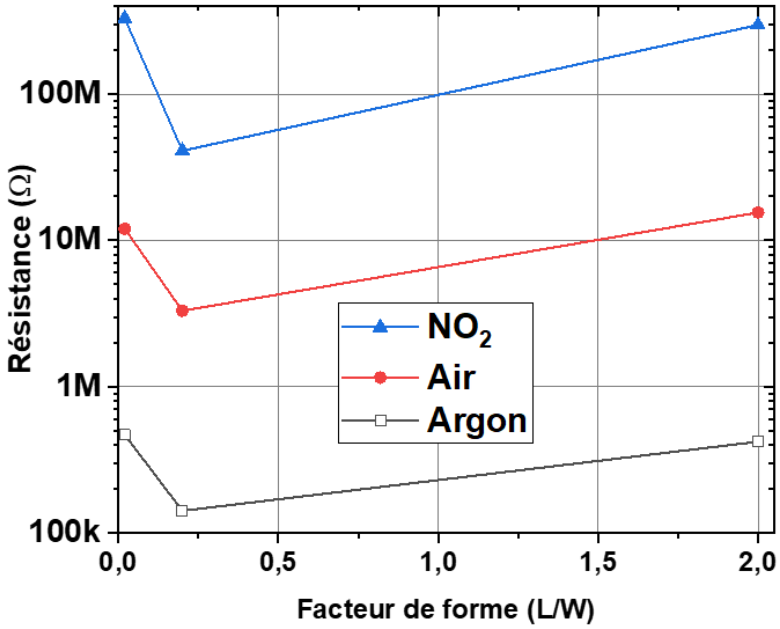


Figure V-1 Mesures TLM obtenues avec un film GZO de 25 nm, à 13 mA/cm²

Avant d'entrer dans de détail, on note l'importante sensibilité de nos couches GZO aux atmosphère oxydantes (Air et NO2) en passant de quelques dizaines à plusieurs centaines de MΩ. De plus, nous constatons également que les valeurs de résistances globales mesurées sur le motif à faible facteur de forme F = 0,01□ sont nettement plus importantes qu'attendues. En effet, la diminution du facteur de forme de F = 1 □ à 0,01□ aurait dû réduire d'un facteur 100 de la résistance R_{MOx} liée à la conduction dans le MOx. Or, on constate que les valeurs pour F = 0,01 □ sont semblables à celle pour F = 1 □ et il devient délicat de conclure sur ce type de motif à F = 0,01 □.

Nous avons observé au microscope optique ces motifs de F = 0,01 □ sur nos plateformes TLM, et des problèmes de gravure du passivant (SiO_2) dans les zones d'ouvertures de contact apparaissent, ce qui expliquerait l'incohérence des mesures correspondantes.

A présent observons sur la Figure V-2 ci-dessous, les mesures TLM obtenues à partir des motifs à 0,1 □ et 1 □ pour trois atmosphères distinctes :

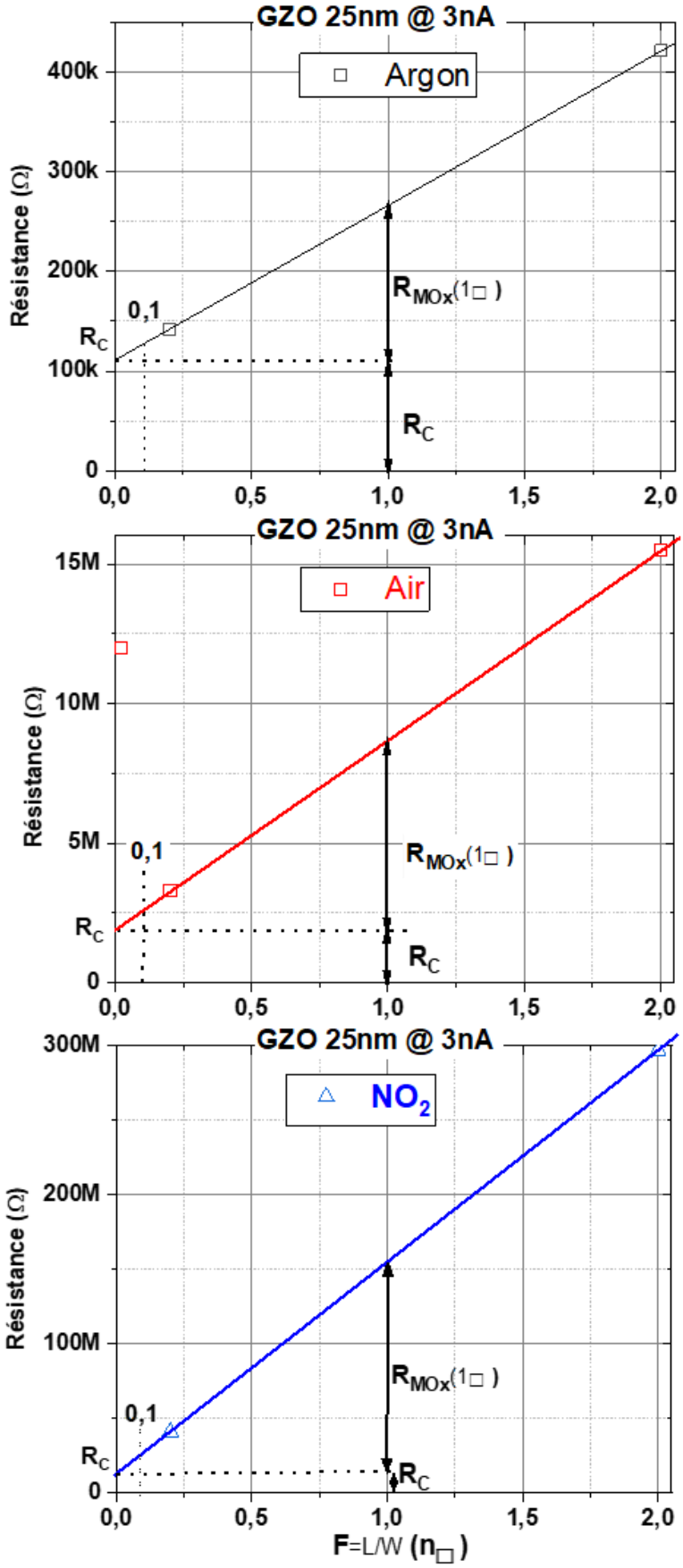


Figure V-2 : Mesures TLM obtenues avec un film de 25 nm, à 13 mA/cm² sous Argon, Air et NO_2

Des mesures sur ce motif TLM, des facteurs de forme de F = 0,1 □ et 1 □, on déduit les contributions respectives de R_C et R_{MOx} et leur pondération par rapport à la résistance globale mesurée. Notons que pour $n_□ = 1$, $R_□ = R_{MOx}$ ($1_□$). Les valeurs mesurées sont rapportées dans le Tableau 23 :

Tableau 23 : Récapitulatif des résultats des mesures TLM

Gaz	R_C	R_{MOX} (1□)	Rtot (1□)	R_{MOX}(1□)/ Rtot (1□)
Argon	111 kΩ	155 kΩ	266 kΩ	58 %
Air	1,95 MΩ	6,77 MΩ	8,72 MΩ	77,6 %
NO_2	13,26 MΩ	142 MΩ	155MΩ	91,4 %
Réponse	6,8	21	17,8	

On constate rapidement pour un facteur de forme de 1 carré (L = W) que la résistance de R_{MOx} est prépondérante et représente 91% de la résistance globale sous NO_2. Néanmoins, cette pondération en faveur de la résistance du film sensible évolue avec le gaz choisi et se voit réduite en passant du NO_2 à l'air ou l'Argon. En revanche, dans le cas du motif de 0,1 carré, la contribution du MOx est réduite d'un facteur 10 et la résistance liée aux contacts représente plus de la moitié de la résistance globale et déterminera la réponse globale. Nous constatons que la variation de la résistance de contact est proche d'un facteur 7 contre une réponse de 21 pour la résistance du MOx. La réponse globale est d'environ 18, légèrement plus faible que celle du MOx seul. De ce constat, on déduit pour le design du capteur qu'un motif avec un facteur supérieur à 1 (L > W) sera plus favorable qu'un design fortement interdigité (F < 0,01 □).

Pour étudier la non-linéarité précédemment évoquée, des mesures de résistances ont été faites en imposant des valeurs de courant allant de 1n A à 10µ A (2 valeurs par décades) sur ces motifs (0,1 □ et 1 □). L'expérience a été effectuée à une température de 250 °C sous argon, sous air humide puis sous air humide avec 100 ppb de NO_2. Les évolutions des résistances avec le niveau de courant appliqué I_A sont rapportés dans la Figure V-3.

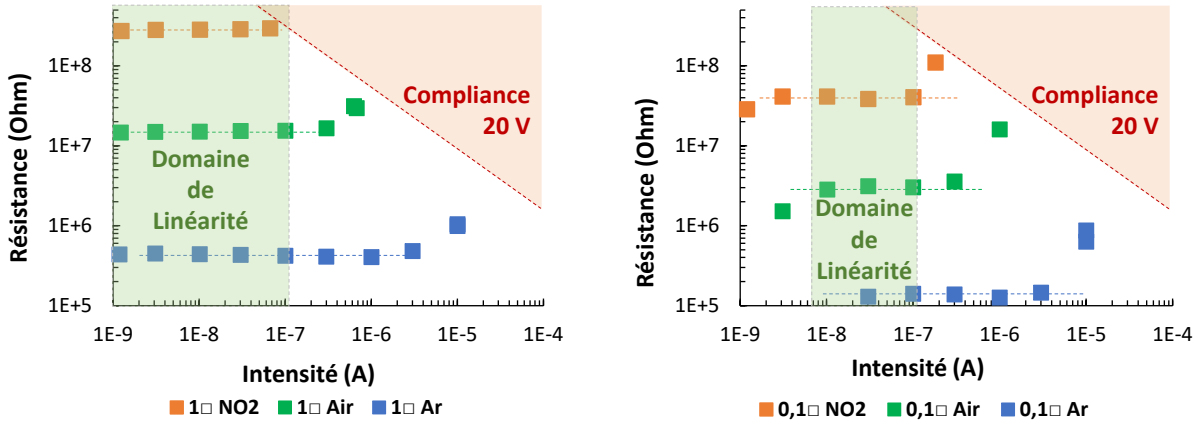


Figure V-3 : Evolution de la résistance totale mesurée sur le motif a) 0.1□ et b) 1□ avec l'intensité appliquée sous atmosphères Argon, Air et NO_2 avec les domaines de linéarité communs aux trois atmosphères et la zone associée à la compliance en tension du SMU

La non-linéarité est observable à haut niveau de courant et se traduit par un accroissement de la résistance et semble imputable à l'auto-échauffement de nos couches lors de la montée en courant au-delà d'un seuil de puissance dissipée de 0,5 µW.

A faible niveau de courant, la mesure est souvent bruitée, manque de précision, alors qu'à haut niveau de courant c'est la tension de compliance de notre Source Masure Unit qui nous limite notre excursion en courant.

Pour rappel, nos tests de détection de gaz rapportés dans les chapitres III et IV ont été menés sur le motif L de facteur de forme F = 1 □ et avec des intensités de mesures comprises entre 10n A et 100 nA. Ces mesures confirment que cela correspond bien au domaine de linéarité de $R_{1□}$.

$R_{0,1□}$ se comporte de manière très similaire à $R_{1□}$ pour de hautes intensités, avec un même seuil de puissance (~0.5µW) et ce quel que soit l'atmosphère. Nous constatons cependant qu'à faible niveau de courant, $R_{0,1□}$ diminue.

Les défauts de gravures et leur impact sur une valeur importante et sporadique nous invite à écarter les mesures sur le motif F=0.01□ dans la suite de l'analyse TLM pour extraire les valeurs de R_{MOx} et de R_C à partir de $R_{0,1□}$ et $R_{0,1□}$, en nous plaçant dans le domaine linéaire avec le courant appliqué compris entre I_A=10 nA et 100 nA.

A.III Analyse de la sensibilité de R_{MOx} et de R_C

A partir des données présentées dans le Tableau 23 nous obtenons les valeurs de R_{MOx} et de R_C sous argon, sous air humide et sous air humide avec 100 ppb de NO_2 pour un film de 25 nm d'épaisseur.

Pour bien quantifier l'impact de la contribution de la résistance des contacts sur la valeur de la résistance globale mesurée, nous proposons le *Contact Impact Factor* (CIF) comme indicateur et définit par l'équation :

$$CIF = \frac{R_C}{n_{\square}.R_{\square} + R_C} \qquad (48)$$

Le Tableau 24 répertorie les valeurs de R_C, de R_{MOx} et du CIF en fonction de l'atmosphère, ainsi que les différentes réponses obtenues dans le domaine de linéarité de la résistance globale.

Tableau 24 : Récapitulatif des valeurs extraites des mesures TLM

	Ar	Air	NO2	Réponse Air/Ar	Réponse NO2/Air
R_{MOX}	155 kΩ	6,77 MΩ	142 MΩ	43,7	**21**
R_C	111 kΩ	1,95 MΩ	13,3 MΩ	17,6	**6,8**
CIF (1 □)	42 %	22 %	8,5 %		
CIF (0,1 □)	88 %	74 %	48 %		

Si l'on considère le motif avec F = 1 □, on constate que le CIF diminue avec le changement d'atmosphère. En effet, le CIF chute de 42 % sous argon, à 22 % sous Air et enfin à 8,5 % sous air humide pollué par 100 ppb de NO_2. De la même manière pour le motif avec F = 0,1 □, nous constatons que le CIF diminue quand l'atmosphère devient plus oxydante, il passe de 88 % à 74 % et enfin 48 % pour l'argon, l'air humide et l'air pollué au NO_2.

Le poids du contact diminue comme attendu avec $n_{\square}$, mais également avec le changement d'atmosphère. Ce résultat dénote une plus faible augmentation de R_C par rapport à celle de $R_{MOx\square}$.

Nous constatons également que la résistance de contact est sensible au NO_2, cependant moins que le film mince de GZO lui-même. Nous mesurons une réponse (NO_2/Air) de 21 pour R_{MOx} et de 6.8 pour R_C. La réponse globale mesurée pour une même injection de NO_2 sera donc comprise entre 21 et 6.8 quel que soit le facteur de forme F du capteur. Les réponses au NO_2 obtenues pour $R_{1\square}$ et $R_{0,1\square}$ sont respectivement de 19 et 13.

Le concept de microcapteur le plus adapté à la détection du NO_2 serait donc celui qui privilégie le poids de R_{MOx} par rapport à R_C en adoptant un facteur de forme important (F > 1) sans atteindre une résistance totale trop élevée et donc trop délicate à mesurée.

Nous avons montré que ce résultat était valable pour la détection du NO_2, la sensibilité relative de R_C et de R_{MOx} pourrait bien dépendre de la nature du gaz que l'on cherche à détecter et donc représenter un moyen d'augmenter la sélectivité de nos capteurs.

A.IV Etude des non-linéarité de R_C et R_{MOx}

La non linéarité de la résistance globale de la Figure V-3 mérite d'être approfondie pour distinguer celle liée à la résistance des interfaces (MOx/Métal & Métal Mox) de celle de la conduction dans le Mox. La Figure V-4 présente les évolutions comparées des résistances de globale, de contact et de Mox avec le courant et ceux sous ambiances d'argon, d'air humide et enfin de NO_2.

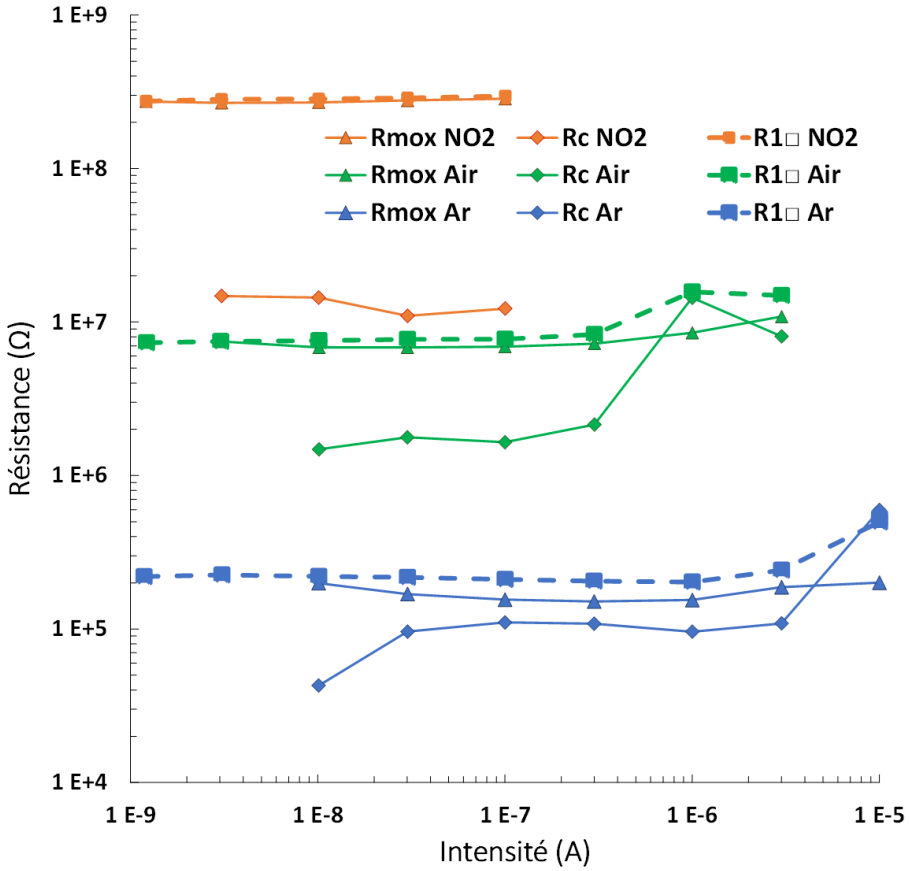


Figure V-4 : Evolutions des résistances globales, de contact et de Mox en fonction du courant et de l'atmosphère : Argon, Air et NO_2

A présent on constate que la non linéarité observée à haut niveau de courant est la corrélée à l'accroissement significatif de la résistance de contact. S'il s'agissait d'un contact Schottky classique, cela aurait dû se traduire par une diminution de cette résistance avec la montée en courant. Comme on observe l'inverse il faut trouver une autre explication. Quand le courant de mesure croit, la tension appliquée et celle supportée par les contacts croissent eux aussi, en induisant dans le MOx sous le contact une déplétion croissante. C'est cet accroissement de la

déplétion, conjugué à la modification de la couche MOx par les gaz ambiants qui finissent par induire l'augmentation de la résistance des contacts.

A présent essayons de comprendre et de quantifier les transitoires électriques lors de l'établissement du courant aux bornes des motifs. Dans la Figure V-5, nous avons tracé la tension et la résistance mesurée aux bornes de motif 1 □ sous NO_2 en fonction du temps à des niveaux d'intensité différent. Pour chaque niveau de courant, nous établissons le courant dans le matériau puis nous laissons 10 min à la mesure pour se stabiliser. On note que la tension met un certain temps avant d'atteindre une valeur stable et on constate que la durée de ce transitoire électrique croit avec le niveau de courant de la mesure. Le transitoire d'un circuit électrique est dicté par les éléments (R et C) du circuit équivalent, mais comment expliquer dans ce cas ?

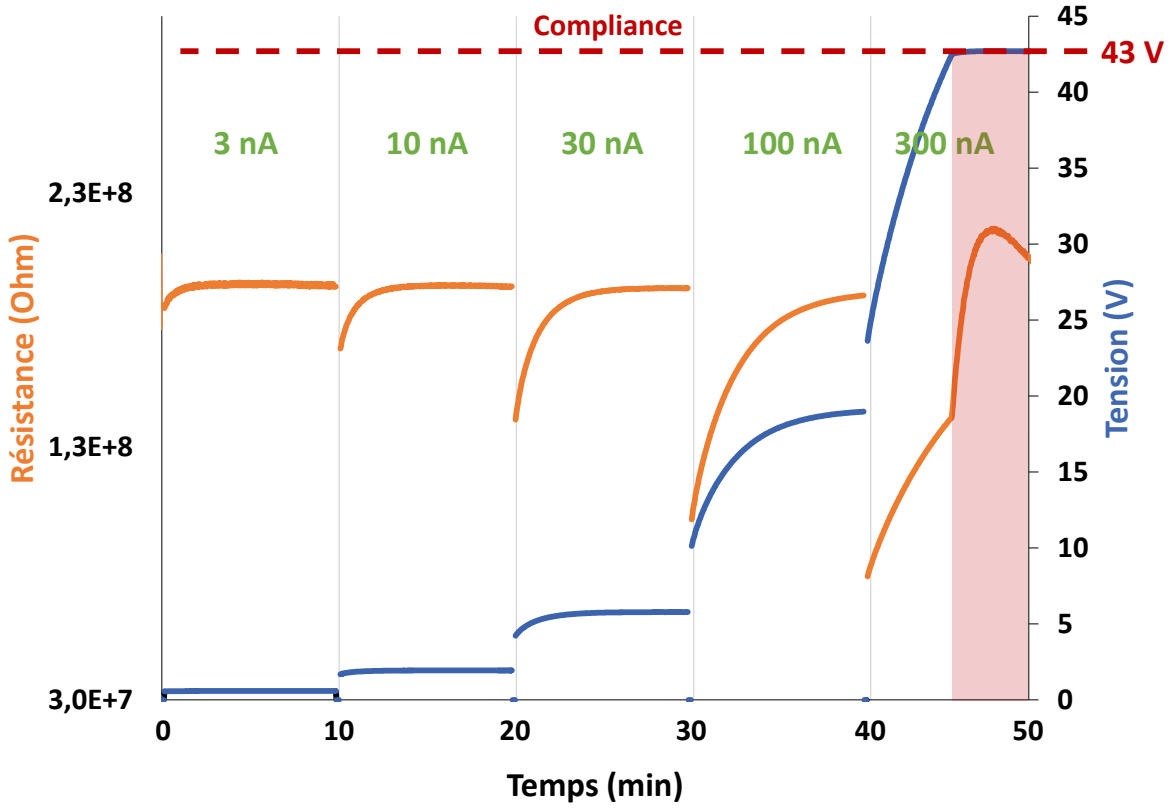


Figure V-5 : Etude de l'évolution du transitoire électrique lors de l'établissement du courant sur la résistance 1 □ en fonction du niveau de courant.

On observe que pour un courant appliqué de I_A = 10n A, moins de 3 min suffisent pour la stabilisation de la résistance, alors que pour I_A = 100 nA c'est 10 min pour atteindre la valeur stabilisée de cette même résistance. Enfin, pour I_A = 300 nA, la compliance de l'appareil de mesure est atteinte.

Cette augmentation du transitoire à résistance globale constante pourrait s'expliquer par une augmentation de la capacité équivalente du circuit, qui est la résultante des contacts Schottky au niveau des électrodes mais aussi des joints de grains dans le film. Le mécanisme à l'origine

pourrait être lié à R_C car comme nous l'avons vu, le CIF augmente fortement avec le niveau de courant à partir d'une valeur de courant seuil.

Une autre interprétation à ces transitoires électriques pourrait être trouvé au niveau de la nature des porteurs. La durée de ces transitoires dépasse la minute, ce qui est très long pour de la conduction électronique et pourrait davantage correspondre à une forme de conduction ionique, qui pourrait être due à l'entrainement des lacunes d'oxygène par la forte tension appliquée. Une étude de l'impédance du film mince pourrait nous permettre d'identifier les différents types de conduction en jeu, notamment s'il y a de la conduction ionique dans le matériau.

Pour de fortes valeurs de résistances globale des transitoires électriques important apparaissent. La durée de ces transitoires pouvant dépasser le temps de réponse de nos capteurs, ils agissent comme un facteur limitant sur les performances de cinétique de détection dès lors que l'on souhaite interroger le capteur de manière intermittente.

Le niveau de courant seuil à partir duquel nous observons cette forte augmentation de la résistance globale dépend de la composition de l'atmosphère. Nous pouvons envisager d'utiliser ce phénomène pour développer non pas un capteur permettant une mesure quantitative mais un détecteur ultrasensible dont on mesurerait la résistance avec un courant à la limite du régime non linéaire sous atmosphère de référence. L'introduction d'une faible concentration de gaz polluant (oxydant) pourrait alors faire passer le niveau de courant seuil sous le niveau de courant de mesure et ainsi provoquer une très forte augmentation de la résistance.

La Figure V-3 révèle un autre comportement non linéaire, pour $R_{0,1\square}$ seulement, et cette fois-ci à bas niveau de courant. Cette évolution est encore une fois contre intuitive car la diminution du niveau de courant appliqué induit une diminution de la résistance globale or nous nous attendons à l'inverse. En effet, nous avons supposé que la conduction dans notre dispositif était limitée par les joints de grains du film de GZO et éventuellement les contacts Schottky au niveau du contact métal-semiconducteur, or ces phénomènes limitant la conduction devraient voir leur impact accru avec la diminution du potentiel de mesure (comme dans le cas d'une diode qui empêcherait un courant de passé en deçà d'une tension seuille). Bien qu'inattendu ce phénomène pourrait s'avérer intéressant dans le cadre d'une application capteur comme le suggère la Figure V-3 b où la réponse à faible niveau de courant semble augmenter.

Une étude approfondie des propriétés de conduction de nos dispositifs pourrait nous permettre une meilleure compréhension de son comportement non linéaire à haut et bas niveau de courant, des phénomènes qui représentent de potentielles opportunités d'amélioration des propriétés capteurs.

Nous pensons que des mesures d'impédances dans les différents régimes de conduction permettrait d'écarter certaines des hypothèses que nous avons formulées.

A.V Conclusion

Les résistances que nous mesurons sur nos dispositifs sont issues à la fois de la résistance du film mince et des résistances de contact au niveau des contact métal-semiconducteur. Dans le cas de la détection du NO_2 par nos films de GZO recuits à 600 °C, c'est la résistance du film R_{MOx} qui manifeste la plus forte sensibilité (réponse de 20 pour 100 ppb de NO_2), bien que nous ayons vu que la résistance de contact R_C montre elle aussi une sensibilité non négligeable. Le design optimal pour la détection du NO_2 semble donc être un design favorisant R_{MOx} par rapport à R_C. La maximisation de R_{MOx} implique un design avec un $n_{\square} = L/w$ maximal. Ce résultat est à priori spécifique au NO_2, il nous semble intéressant d'étudier la sensibilité relative de R_{MOx} et R_C à d'autres gaz, notamment des gaz réducteurs. Cela pourrait représenter une solution à d'éventuels problèmes de sélectivité de nos capteurs.

Le choix du design doit aussi prendre en compte l'apparition de transitoires de courants d'autant plus longs que la résistance globale est élevée. Un long transitoire électrique apparaissant lors de l'établissement du courant dans le dispositif pourrait ne pas avoir d'impact sur les performances capteurs si celui-ci était en permanence parcourus par un courant, mais aux vues des applications visées pour un microcapteur embarqué, il nous semble que l'impossibilité de pouvoir interroger rapidement le capteur par intermittence, notamment à des niveaux de courant variables, représente une limitation.

Le contrôle des niveaux de courants de mesure est important. Pour garantir la stabilité des mesures, il nous semble nécessaire d'interroger le capteur avec des niveaux de courant correspondant à un régime ohmique linéaire. Une meilleure compréhension des phénomènes responsables du comportement non linéaire desdits capteurs pourrait être une autre voie d'amélioration de leurs propriétés de détection.

B. Propriétés capteurs

Jusqu'ici dans ce manuscrit, toutes les expériences de détection du NO_2 ont été réalisées sur des véhicules de tests intégrant des films minces de GZO dans des conditions de ligne de base et de température standardisé. Rappelons que ces mesures sont réalisées dans une chambre de 150 cm^3 avec un débit d'entré de 200 sccm (voir chapitre II).

Dans cette partie nous nous intéressons à l'influence de la température du film et de l'humidité sur ces propriétés de détection. Nous verrons ensuite la sensibilité du film à d'autres gaz.

B.I Température de fonctionnement du capteur

Des travaux antécédents menés au laboratoire ont identifié une température optimale de détection du NO_2 à 250 °C pour des films de 50 nm de GZO (non recuits) [2]. A partir de ces résultats et après vérification sur nos films recuits, nous avons effectué tous nos tests capteurs présentés dans ce manuscrit jusque-là à cette température.

Afin d'étudier en détail le comportement en température de nos films recuits à 600 °C et ainsi vérifier cette température optimale de détection, nous avons mesuré la réponse et les cinétiques de réponses d'un film mince de 50 nm sur substrat rugueux recuit à 600 °C à une injection de 100 ppb de NO_2 à différentes températures autour de 250 °C (entre 150 et 300 °C). Pour chaque température, nous restons 20 h sous air « zéro » (air filtré de référence) afin d'observer la stabilisation de la ligne de base. Pour chaque pulse nous programmons un temps d'injection de NO_2 de 2h et un temps de récupération sous air de 3 h. Le résultat de cette expérience est rapporté dans la Figure V-6.

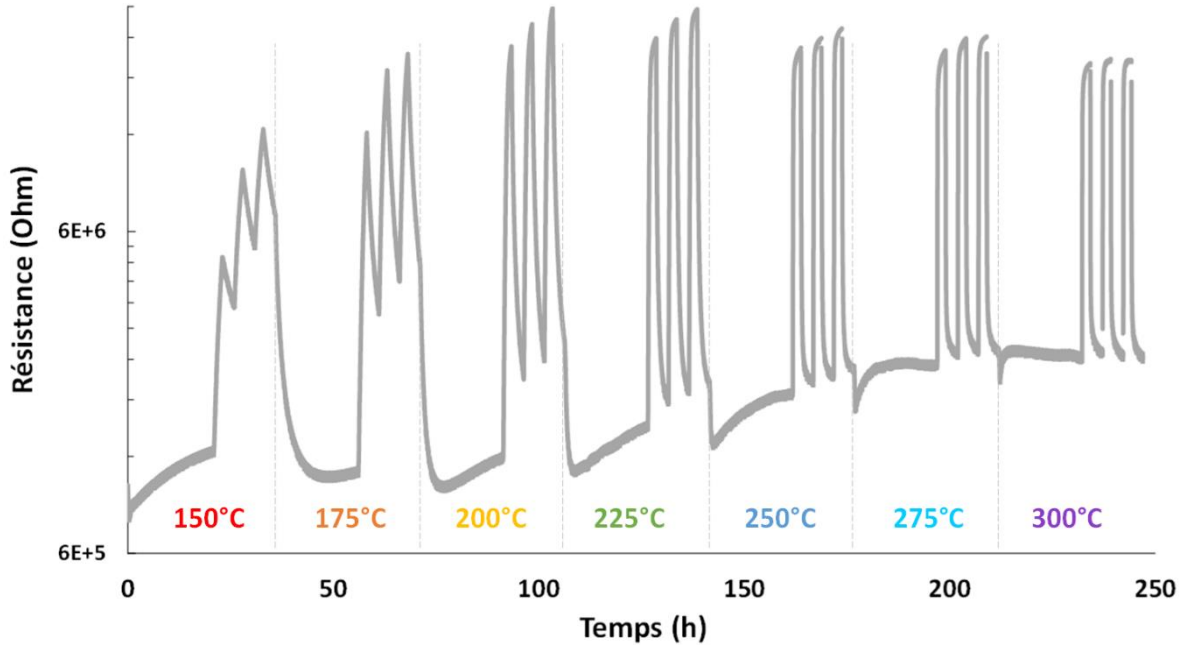


Figure V-6 : Expérience de détection de NO_2 en fonction de la température.

Pour une meilleure représentation de l'influence de la température, nous traçons le deuxième pulse pour chaque température dans la Figure V-7.

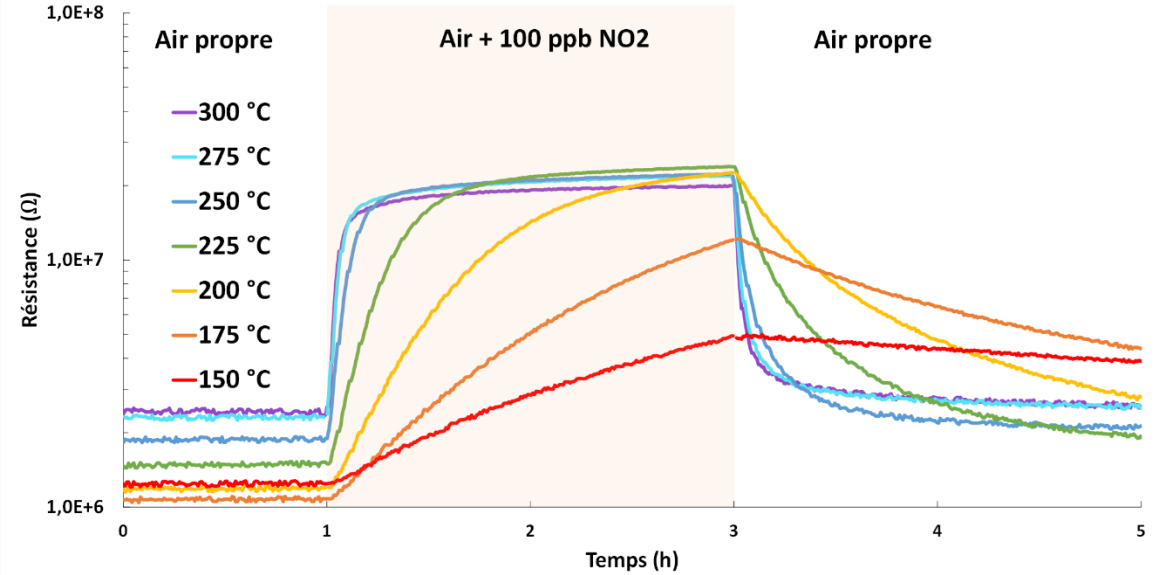


Figure V-7 : Evolution de la résistance sous un pulse de 100 ppb de NO_2 en fonction de la température.

Pour les cinétiques d'injection appliquée et sur notre banc de dilution, le capteur n'atteint une valeur stable de résistance sous air qu'à partir de 200 °C. Les temps de réponse et de récupération diminuent également avec l'augmentation de la température.

La ligne de base augmente avec la température au-delà de 175 °C. Dans le même temps, R_g diminue avec l'augmentation de la température. Cela se traduit par une diminution de la réponse R_g/R_a avec la température.

La Figure V-8 rapporte les évolutions de la réponse et des cinétiques de réponse avec la température.

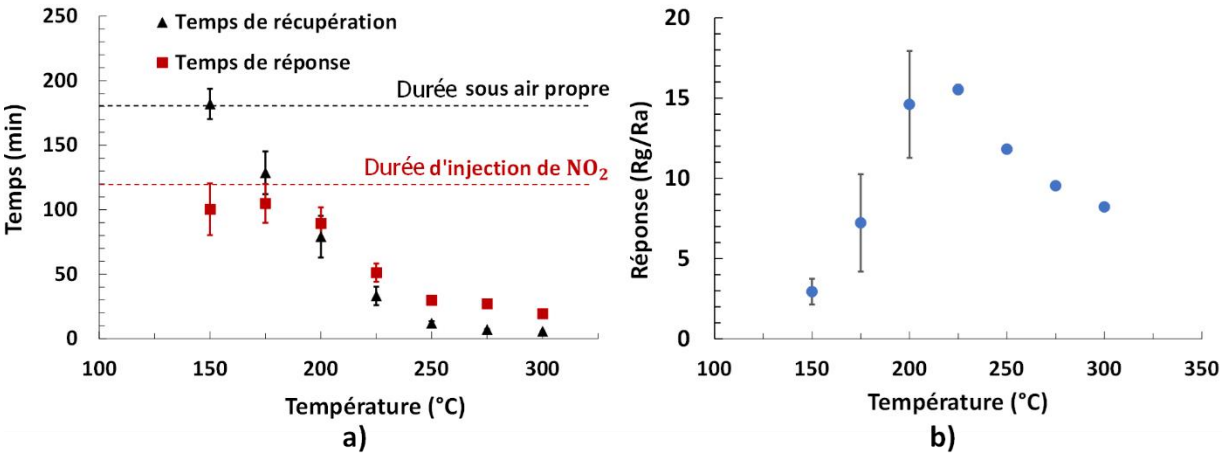


Figure V-8 : a) Cinétiques de réponses et b) Réponse Rg/Ra en fonction de la température

Ce comportement en température est celui attendu pour un capteur de gaz résistif à base de semiconducteur de type N pour la détection de gaz oxydants [3], comme rapporté dans le chapitre I. Pour ce qui est des performances capteurs, l'optimum de détection est ici le choix d'un compromis entre la réponse et les cinétiques de réponse. Notons que la consommation d'un capteur est, d'un point de vue technique, un facteur d'efficacité et d'attractivité important et doit donc être également pris en compte lors du choix de la température de fonctionnement.

Nous mesurons à 250 °C une réponse de 12 pour une injection de 100ppb, avec un temps de réponse de 30 min et un temps de récupération de 12 min. Suivant l'application visée, nos capteurs peuvent être modulés en température pour optimiser les cinétiques de réponse au coût d'une diminution de la valeur de la réponse. Etant donné que nous obtenons une réponse de 12 pour 100 ppb et que le VLE du NO_2 est de 100 ppb, augmenter la température pour améliorer les cinétiques de réponse tout en gardant une réponse supérieure à 8 pour 100 ppb de NO_2 semble tout à fait raisonnable pour des applications de contrôle pour la santé par exemple.

Rappelons que ces cinétiques dépendent fortement du montage expérimental (débit d'entré de gaz, volume de la chambre, orientation du capteur par rapport au flux de gaz, ainsi que des considérations liées à la fluidique dans la chambre, aspect qui n'est pas discuté dans ce manuscrit). La nature du gaz étudié a aussi un rôle important, le NO_2 étant un gaz très recouvrant qui a du mal à s'évacuer à faible débit.

Nous avons vu au Chapitre IV que des films fins de 25 nm permettaient d'obtenir des performances supérieures à celles des films de 50 nm. Contraint par le temps, nous n'avons pas pu effectuer d'étude de l'influence de la température sur les performances d'un capteur de 25 nm d'épaisseur, compte tenu des durées très importantes de test.

B.II Influence de l'humidité et LOD

Nous avons étudié l'influence de l'humidité sur les propriétés de détection du NO_2 de nos capteurs. Cette étude a été effectuée avec une température de mesure de 250 °C. Nous avons testé un capteur de 50 nm recuit à 600 °C déposé sur un substrat rugueux à 30 %, 50 % et 80 % d'humidité. Les valeurs d'humidité relatives (HR) sont calculées pour un air à température ambiante. Pour chacune de ces atmosphères, nous avons effectué des pulses de NO_2 (2 h/2 h à l'exception du premier, 3 h/2 h 30 min) à des concentrations variées selon l'ordre suivant : 200 ; 20 ; 50 ; 100 ; 250 ; 500 ; 750 ppb. Le résultat de l'expérience est rapporté dans la Figure V-9.

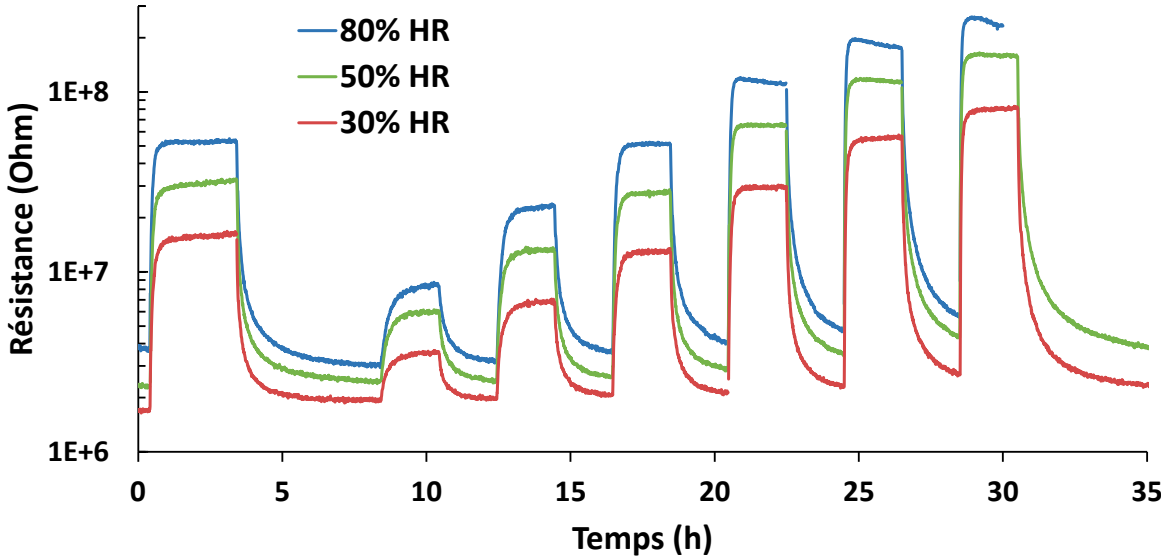


Figure V-9 : Résultat du test de l'influence de l'humidité sur les propriétés de détection du NO_2, à 250 °C.

Nous pouvons constater que la ligne de base Ra ainsi que la résistance sous NO_2 Rg sont affectées par le taux d'humidité. En revanche, les cinétiques de détection sont inchangées. Les valeurs des réponses en fonction du taux d'humidité ainsi que de la concentration en NO_2 sont rapportées dans la Figure V-10. A partir de ce graphe nous pouvons extraire une *Power Law*, ou loi de puissance, pour chacune des humidités étudiées en ajustant les points de la courbe. Ces ajustements des lois de puissances obtenues sont également rapportés dans la Figure V-10 sous forme de pointillés.

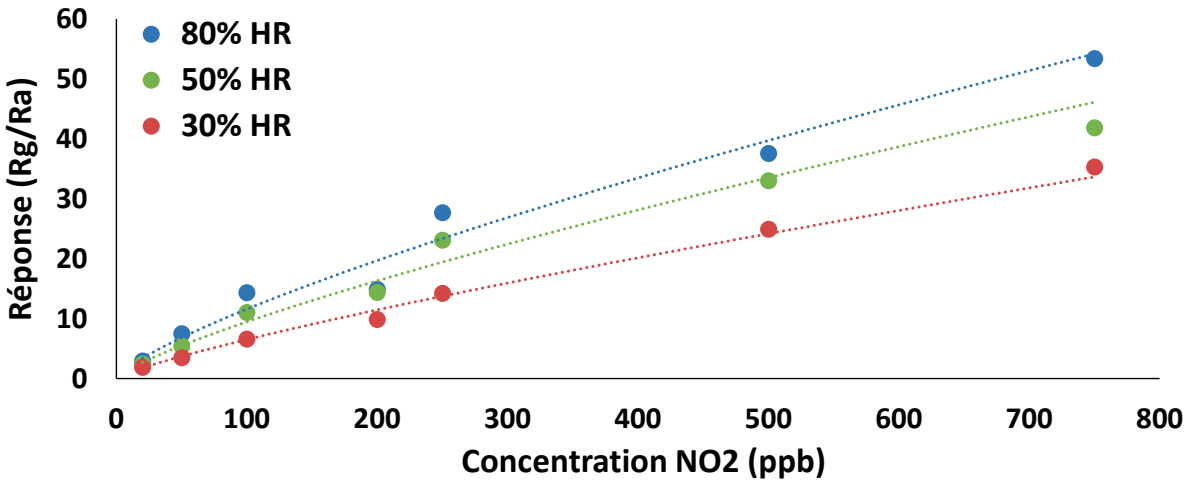


Figure V-10 : Réponse en fonction de l'humidité et de la concentration en NO_2, accompagné d'ajustement par des lois de puissance à 250 °C.

Les lois de puissances obtenues sont rapportées dans le Tableau 25. Notons que nous mesurons des réponses de 1,9 ; 2,4 et 2,9 pour 20 ppb de NO_2 pour des humidités relatives de 30 %, 50 % et 80 % respectivement.

Tableau 25 : Lois de puissances obtenues, en fonction de l'humidité

Humidité relative (température ambiante)	Loi de puissance
80 %	$R_g/R_a = 0{,}34\ P_{NO_2}^{0{,}77}$
50 %	$R_g/R_a = 0{,}25\ P_{NO_2}^{0{,}79}$
30 %	$R_g/R_a = 0{,}15\ P_{NO_2}^{0{,}82}$

Pour rappel, le coefficient de proportionnalité devant P_{NO_2} est appelé sensibilité.

Nous n'avons pas accumulé suffisamment de données pour pouvoir mesurer une véritable valeur de LOD (*Limit of detection*) de nos capteurs, cependant en utilisant ces lois de puissance pour extrapoler des valeurs de réponse à des concentrations inférieures, il apparaît raisonnable de prédire une réponse supérieure à 50 % pour une injection de 10 ppb de NO_2.

Nous pouvons remarquer que le facteur de puissance est peu affecté par l'humidité. Nous avons vu dans le chapitre I que l'indice de puissance était propre au mode d'interaction entre le matériau sensible et le gaz et donc propre à chaque couple matériau-gaz [3]. Dans le cas du couple ZnO-NO_2, ce facteur de puissance est souvent considéré comme étant égal à 1.

La sensibilité diminue avec l'augmentation de l'humidité relative. D'après les modèles théoriques rapportés par Yamazoe et al. [4], la sensibilité peut être exprimée en fonction de la concentration

des différentes espèces chimiques susceptibles de se chimisorbés sur le matériau sensible, ainsi que des constantes de réaction de chimisorption associées. La présence d'eau semble faciliter la réactivité du NO_2 à la surface de notre film de GZO. Cela peut être due notamment à la transformation du NO_2 en acide nitrique avec l'eau, selon l'équation (49).

$$3\,NO_2 + H_2O \leftrightarrow 2\,HNO_3 + NO \qquad (49)$$

Nous n'avons cependant pas pu vérifier cette hypothèse car aucune étude de la chimie de surface ni d'analyse de la composition chimique en sortie du banc de dilution n'a pu être effectué lors de ces travaux. Nous avons cependant pu noter que sous une atmosphère sèche (RH : 0-1 %), le capteur était encore capable de détecter le NO_2 avec des valeurs de réponse proches de celles obtenues à 30 % HR.

La réponse et la ligne de base de nos capteurs est fonction de l'humidité relative, ce qui représente une faiblesse du point de vue de l'application capteur. Plusieurs stratégies peuvent être envisagées pour remédier à ce problème. Nous pourrions augmenter la température de mesure afin de limiter la concentration d'espèces liées à l'eau chimisorbées en surface. Il serait également possible de doubler notre capteur d'un capteur d'humidité afin d'adapter la mesure à l'humidité ambiante. La meilleure solution nous semble toutefois d'obtenir une mesure de l'humidité à partir de notre capteur à l'aide d'un traitement du signal de sortie.

B.III Sensibilité à d'autres gaz

Les travaux présentés dans ce manuscrit se concentrent sur la détection du NO_2. Nous avons également testé la sensibilité de nos capteurs à certains gaz issus de la combustion et donc susceptibles d'être présents dans le même milieu que le NO_2, mais aussi d'autres gaz tels que des composés organiques volatils (COV) ou encore l'hydrogène. Le Tableau 26 répertorie les réponses obtenues pour différents gaz en fonction de leur concentration sur un capteur de 50nm recuit à 600 °C dépose sur un substrat rugueux. Toutes ces mesures ont été faites à 250 °C sous une atmosphère à 50 % d'humidité relative.

Notons que certaines de ces mesures ont également pu être effectuées sur un capteur de 25 nm d'épaisseur qui a montré une plus forte sensibilité sur l'ensemble de gaz.

Tableau 26 : Récapitulatif des réponses mesurées pour différents gaz sur un capteur avec un film de 50 nm de GZO sur substrat rugueux

Famille de gaz	Gaz	Concentration (ppm)	Réponse (Rg/Ra ou *Ra/Rg)
Combustion	NO_2	0,1	11
	O_3	0,12	51
	CO_2	500	aucune
	CO	50	aucune
COV	Formaldéhyde	0,2	*1,2
	Acétaldéhyde	0,2	aucune
	Acétone	5	aucune
	Ethanol	50	aucune
Autres	H_2	100	aucune

Nous pouvons remarquer que parmi les gaz classiques issus de la combustion (il manque encore le méthane et le benzène), seul le NO_2 et l'O_3 sont détectés par le capteur, et ce à de très faibles concentrations. La réponse à l'O_3 est très forte, cinq fois supérieure à celle du NO_2, or ces deux gaz sont susceptibles d'être présents dans un même milieu ce qui présente une problématique d'un point de vue de la sélectivité de nos capteurs.

Parmi les COV, seul le formaldéhyde est détecté par notre capteur. Etant un gaz réducteur, notre capteur voit sa résistance diminuée lors de l'injection de ce gaz. Une sensibilité au formaldéhyde serait cependant possible à plus haute concentration sur ces capteurs, et est d'ailleurs observable sur les capteurs de 25 nm d'épaisseur.

B.IV Conclusion

Nous pouvons noter que notre capteur en l'état montre une sélectivité partielle tout en étant très sensible à certains gaz même à de faibles concentrations. Cependant, la très forte sensibilité à deux gaz d'une même famille tels que le NO_2 et l'O_3 parmi les gaz issus de la combustion représente un défaut de sélectivité important comme nous pouvions nous y attendre.

Afin de résoudre ce problème de sélectivité entre le NO_2 et l'O_3, plusieurs stratégies peuvent être adoptées : la sensibilité des différents gaz peut évoluer de manière asymétrique en fonction de la température de fonctionnement du capteur. La mesure à deux températures pourrait permettre de discriminer ces deux espèces par traitement de données. Nous pourrions également considérer l'intégration d'un filtre à la surface du capteur afin de gêner l'accès à la surface du capteur d'un gaz en particulier.

Une autre piste pourrait être trouvée du côté des méthodes de mesure : la non linéarité ou encore une éventuelle différence de sensibilité à l'ozone entre R_C et R_{MOx} permettrait la discrimination entre ces deux espèces. Des mesures TLM sous ozone nous permettrait d'explorer cette option.

C. Intégration microcapteurs

C.I Les microcapteurs

Les études de l'influence des paramètres microstructuraux présentés dans les chapitres III et IV, ainsi que l'étude des propriétés électriques de nos capteurs dans la première partie du chapitre V ont toutes été effectuées sur des plateformes de tests (VT ou TLM) conçues pour faciliter cette étude. Nous nous penchons maintenant sur l'intégration de cette couche sensible optimisée sur un microcapteurs plus proche du dispositif pour une véritable application industrielle.

Dans cette partie nous cherchons à vérifier que les performances des microcapteurs sont les mêmes que celles mesurées jusqu'ici sur les véhicules test, et dans un deuxième temps, à discuter des perspectives d'optimisation des microcapteurs compte tenue des connaissances acquise sur véhicules test.

Les microcapteurs développés au LAAS sont conçus selon un design de « membrane suspendue » qui minimise grandement l'inertie thermique des capteurs. Cela permet de minimiser la puissance de chauffe des microcapteurs à quelques dizaines de mW tout en permettant des stratégies de mesures innovantes en variant rapidement la température de fonctionnement des capteurs [2].

Les plateformes de tests ont été conçues pour faciliter le transfert vers des microcapteurs, mais diffèrent légèrement de ces derniers dans leur conception. Les microcapteurs utilisés dans cette étude (voir chapitre II) ont des électrodes interdigitées en spirale, forme qui diffère fortement des électrodes droites utilisés dans les plateformes VT et TLM. Nous pouvons tout de même associer une longueur de contact w de 1640 µm, une distance inter électrodes L de 10 µm et donc un $n_{\square}$ de 0,006. Un $n_{\square}$ aussi faible favorise fortement le poids du contact par rapport au poids du MOx dans la résistance globale. Nous rappelons également que la surface des capteurs (le substrat sur lequel est déposé la couche sensible) est recouverte d'une couche de SiO_2 rugueux obtenu par PECVD équivalent à celui des plateformes VT de génération 2 (VT G2).

C.II Test sous NO_2

Nous avons donc réalisé des microcapteurs en intégrants des films de 25 nm et de 50 nm recuits à 600 °C. Nous avons testé la sensibilité de ces capteurs à une injection de 100 ppb de NO_2 sous une humidité relative de 50 %, les résultats de cette expérience sont rapportés et mis en perspective avec les résultats obtenus pour ces mêmes épaisseurs sur des plateformes de test dans la Figure V-11. Les échantillons de références sont les suivants : 50 nm sur substrat rugueux

et 25 nm sur substrat lisse (substrats de génération 2 et 1 respectivement), tous deux étudiés dans le chapitre IV.

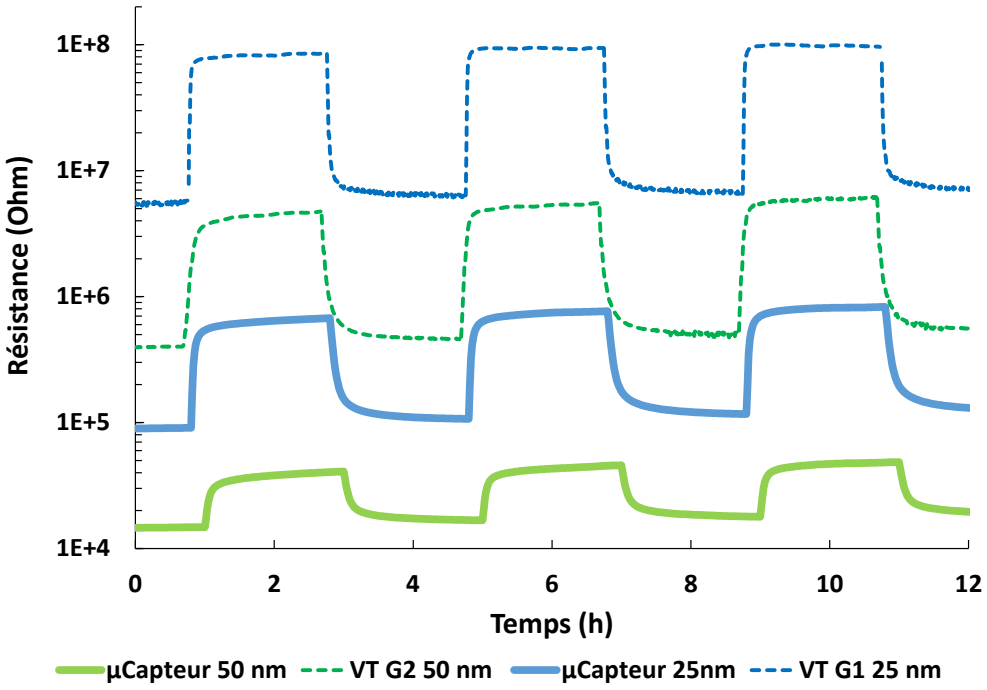


Figure V-11 : Test de sensibilité à 100 ppb de NO_2 des microcapteurs en comparaison des résultats obtenus sur des plateformes de test pour des épaisseurs équivalentes.

Nous nous intéressons dans un premier temps au changement de la ligne de base après intégration sur microcapteur.

Pour rappel, la résistance du film R_{MOx} est égale à $R_{\square}*n_{\square}$, où $R_{\square}$ est le rapport entre la résistivité du film et son épaisseur, et où $n_{\square}$ est le rapport entre la distance entre les électrodes L et la largeur du contact MOx-électrodes w. Afin de comparer les R_a obtenues sur des plateformes aux géométries différentes, nous introduisons la résistance géométrique $R_{Géom} = R_{tot}/n_{\square}$ en Ω/□.

Les valeurs de résistances géométriques des plateformes présentées dans la Figure V-11 sont rapportées dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Résistances géométriques en fonction de la plateforme et de l'épaisseur du film

		Résistance globale (kΩ)		Résistance géométrique (MΩ/□)	
Plateforme	**$N_{\square}$**	**25nm**	**50 nm**	**25nm**	**50 nm**
VT	**1**	1 500	400	1,5	0,40
µCapteur	**0,006**	90	14,8	15,1	2,5

Nous constatons que R_a est diminuée d'un facteur 17 et 27 pour les films de 25 nm et 50 nm respectivement, alors que dans le même temps le $n_{\square}$ est diminué d'un facteur 167. De fait, les paramètres géométriques seuls ne permettent pas d'expliquer cette évolution des lignes de base.

En résumé, nous observons une forte diminution de la résistance globale, ce qui était attendu au vu du faible facteur de forme de ces dispositifs avec F = 0,006 □. Cette diminution n'est cependant pas aussi marquée qu'attendu, ce qui serait à priori dû à une résistance de contact

en partie compensée à priori par l'augmentation du poids de la résistance de contact et d'accès, ce qui se traduit par une augmentation de la résistance géométrique.

La résistance globale mesurée sur le microcapteur n'est que de 90 kΩ alors que la résistance de contact mesurée sur les plateformes TLM pour un film de 25 nm est de l'ordre du MΩ, soit plus de dix fois plus élevée que la résistance globale mesurée. La résistance de contact sur le microcapteur semble donc plus faible sur le microcapteur que sur la plateforme TLM.

Cette diminution peut être en partie imputée à la forme interdigitée des électrodes de mesure et à l'augmentation de la longueur du contact métal-semiconducteur, qui passe de 1 mm pour la plateforme TLM à 1,6 mm sur le microcapteur car R_C est inversement proportionnel à w.

La membrane suspendue du microcapteur sur lequel est déposé puis recuit le film mince est très contraint mécaniquement. L'état mécanique du film mince de GZO est donc susceptible d'être différent de ce que nous avons mesuré sur VT, ce qui pourrait provoquer des variations des propriétés électriques globales des films minces.

Notons que cette variation pourrait aussi avoir une origine expérimentale car les tests sous gaz sur microcapteurs étant effectués sur un banc de dilution différent de celui utilisé pour le test des plateformes, avec le chauffage des microcapteurs est intégré ce qui peut provoquer des légères variations notamment en température effective et en humidité relative d'un banc un l'autre.

Les microcapteurs de 50 nm et 25 nm ont été testés sous plusieurs injections de 100 ppb de NO_2, les valeurs de réponse et les cinétiques de réponse sont rapportées dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Récapitulatif des valeurs de réponse et des cinétiques de réponses mesurées sur des microcapteurs intégrants des films de 25 nm ou de 50 nm de GZO pour des injections de 100 ppb de NO_2

Epaisseur GZO (nm)	Réponse (Rg/Ra)	$t_{réponse}$ (min)	$t_{récup}$ (min)
25	7,2	33	13
50	2,7	57	28

Les réponses mesurées sont respectivement de 2,7 et 7,2. Le film le plus fin est donc le plus sensible au NO_2, ce qui corrobore les résultats obtenus sur véhicules tests dans le chapitre IV. D'après l'étude TLM que nous avons présenté plus tôt, la réponse obtenue avec une plateforme varie entre 7 et 20 (les réponses de R_{MOx} et R_C) suivant la valeur de $n_{\square}$. Les microcapteurs avec un $n_{\square}$ très faible manifestent une sensibilité de 7,2, ce qui est cohérent avec le résultat précédent. De la même manière le microcapteur intégrant un film de 50 nm a une sensibilité plus faible que son équivalent VT-G2 car le poids de R_C dans la résistance globale est bien plus important.

Du point de vue des cinétiques de réponses, les temps mesurés sont bien plus longs que ceux obtenus pour les véhicules tests équivalents (voir chapitre IV), mais ces temps sont difficilement comparables car ces tests de détection de gaz ont été réalisés sur deux bancs de dilution différents. En effet, le volume de la cellule de mesure utilisée dans le banc dédié aux microcapteurs est de 250 cm^3 alors que celle dédiée aux véhicules tests est de 150 cm^3 seulement, les deux étant alimentées par un même débit d'entrée de 200 sccm.

La mesure de la cinétique propre de chacun des bancs (temps nécessaire pour qu'un changement total de l'atmosphère de la cellule de mesure soit effectué) nous permettrait de comparer les cinétiques de réponse aux temps nécessaires au changement de l'atmosphère dans chacun des bancs, et ainsi de comparer les cinétiques des véhicules tests à celles des microcapteurs. Les microcapteurs semblent avoir le potentiel d'être au moins aussi rapides que les véhicules tests, comme le laisse suggérer la diminution du temps de stabilisation en température (voir paragraphe suivant).

Le film de 25 nm manifeste des cinétiques de réponse deux fois supérieures à celles du film de 50 nm, ce qui est en accords aux résultats rapportés au chapitre IV pour des véhicules tests.

C.III Stabilisation en température

La Figure V-12 rapporte la différence de comportement lors de la stabilisation de la ligne de base en température entre les véhicules tests et les microcapteurs, pour des films de 25 nm et 50 nm. Dans cette figure, nous avons positionnés les graphes de manière à ce que pour chaque expérience t = 0 corresponde au moment où l'échantillon atteint 250 °C.

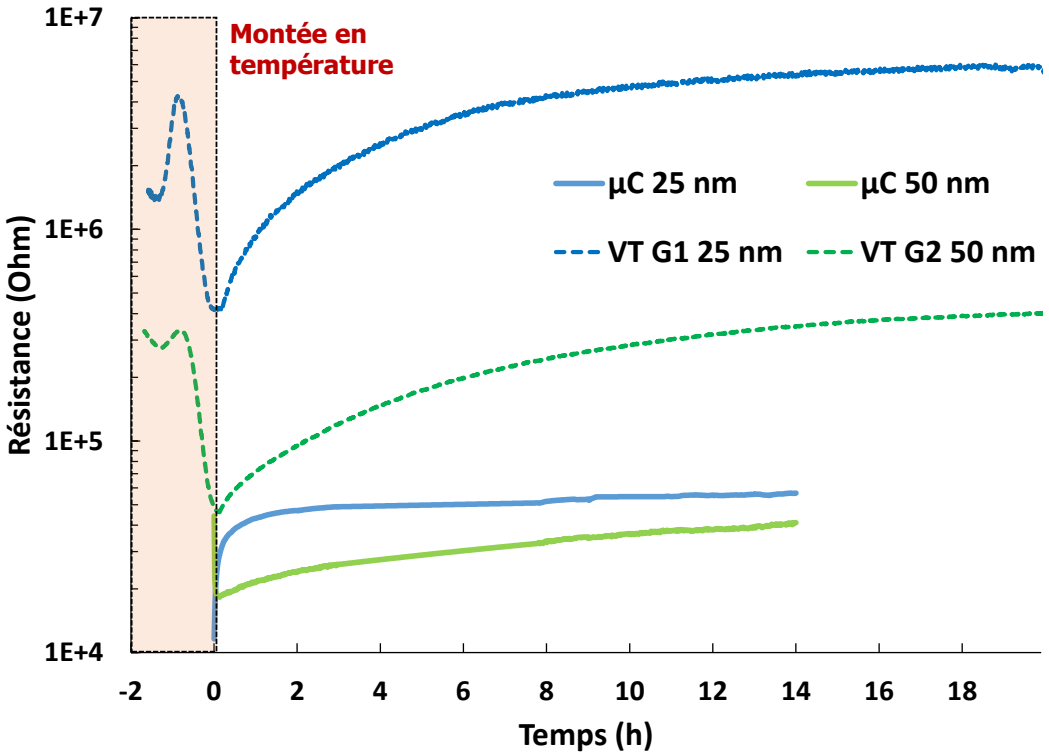


Figure V-12 : Stabilisation en température de la ligne de base pour des microcapteurs et des véhicules tests de 25 nm et de 50 nm

Nous pouvons apprécier l'effet de faible inertie thermique du microcapteur grâce à son architecture de membrane suspendue. Pour les véhicules tests plus massif (1 cm^2 de surface pour 0,6 mm d'épaisseur) la température de la platine est réglée pour monter de 4 °C/min afin d'éviter la fatigue de cette dernière. Pour les microcapteurs, la température de consigne est atteinte en seulement quelques dizaines de millisecondes grâces aux électrodes de chauffage enterrées sous le film sensible.

Le temps de stabilisation de la ligne de base est également considérablement amoindri, passant de plus de 12 h à moins de 2 h pour un film de 25 nm. Une nette amélioration est également notable pour le film de 50 nm.

Nous imputons cette amélioration du temps de stabilisation de la ligne de base à la faible masse thermique de la membrane du microcapteur couplé aux électrodes enterrées, qui permettent d'obtenir rapidement une température homogène dans le film mince [5,6].

C.IV Linéarité de la résistance globale

L'évolution de la résistance des microcapteurs en fonction du niveau de courant a été étudiée pour les deux épaisseurs, sous air et sous NO_2. Les résultats obtenus sont rapportés dans la Figure V-13.

Malheureusement la mesure sous NO_2 pour le microcapteur de 50 nm a été entachée par une erreur expérimentale, c'est pourquoi les résultats associés ne sont pas rapportés.

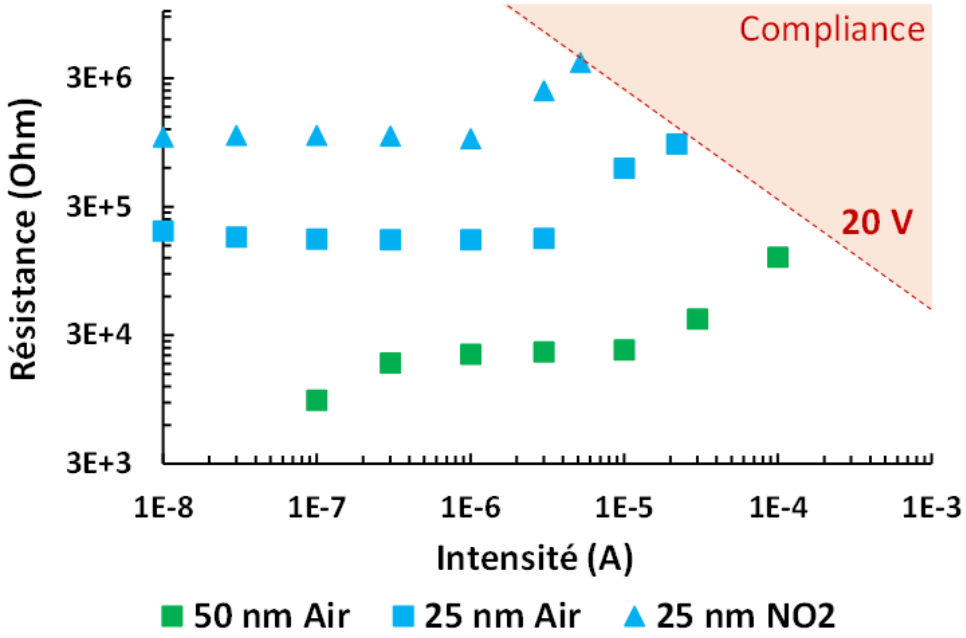


Figure V-13 : Evolution de la résistance des microcapteurs en fonction du niveau de courant, pour des microcapteurs de 25 nm et 50 nm, sous air et sous NO_2.

Nous constatons que les microcapteurs ont un comportement non-linéaire semblable à celui des résistances globales $R_{1\square}$ et $R_{0,1\square}$ des plateformes TLM (présentées dans la Figure V-13). Seul le microcapteur intégrant un film de 50 nm manifeste une non-linéarité à faible niveau de courant similaire à celui de $R_{0,1\square}$.

La résistance globale $R_{0,01\square}$ du la plateforme TLM a elle un comportement bien différent (ressemblant à celui d'un contact Schottky) et nous avons supposé que l'origine de ce comportement pourrait être lié au poids dominant de R_C dans la résistance globale, et donc de $n_\square$. Cependant nos microcapteurs ont un $n_\square$ de 0,006 □, encore inférieur à celui de $R_{0,01\square}$. Ce résultat ne nous permet pas d'éclaircir l'origine du comportement atypique de $R_{0,01\square}$, à moins que ce dernier ne soit lié à une erreur expérimentale (mauvaise gravure du passivant sur les électrodes, se traduisant par une fine épaisseur de SiO_2 entre le platine de l'électrode et le MOx). Les courbes R de I obtenues sous air sur la plateforme TLM et le microcapteur intégrants un film de 25 nm de GZO sont rapportées dans la Figure V-14.

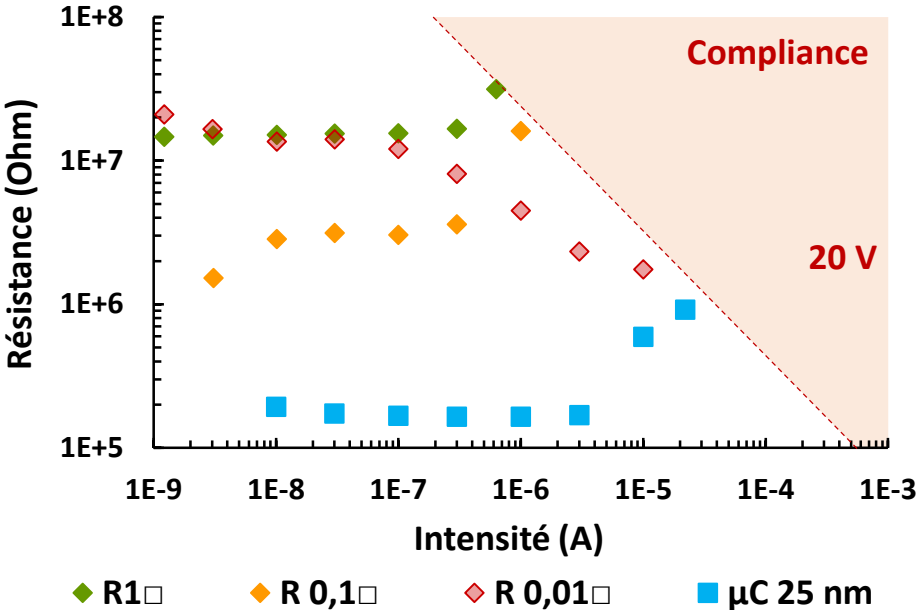


Figure V-14 : Evolution de la résistance en fonction du niveau de courant des résistances globales R1□, R0,1□ et R0,01□ misez en parallèle avec un microcapteur, tous intégrant un film de 25 nm de GZO.

Le comportement des microcapteurs est donc bien similaire à celui de $R_{1\square}$ et $R_{0,1\square}$ à partir desquelles ont été extraites les valeurs de R_C et de R_{MOx}. Ce résultat va dans le sens d'un bon transfert des conclusions obtenues sur les TLM à nos microcapteurs, comme par exemple la valeur de la réponse de 7 pour le microcapteur anticipée par l'étude TLM prédisant ce résultat pour un capteur à petit $n_\square$.

Notons que lors de ces mesures, aucune durée de transitoire électrique supérieur à 1 min n'a été mesurée, ce qui avait été observé sur VT à faible $n_\square$.

C.V Conclusion

L'intégration des films sensibles de GZO sur des microcapteurs se révèle être fructueuse, les valeurs de réponse à une injection de 100 ppb de NO_2 sont conformes à ce que nous pouvions attendre pour un motif favorisant le poids de R_C par rapport à R_{MOx}. Les réponses et cinétiques de réponses suivent également les mêmes tendances avec la diminution de l'épaisseur.

L'étude d'une éventuelle évolution des sensibilités respectives de R_C et de R_{MOx} à d'autres gaz n'ont cependant pas pu être étudiée, ce point reste donc en suspens.

[1] S. Zahaf, "REALISATION D'UN SYSTEME MULTICAPTEURS DE GAZ POUR L'ANALYSE EN TEMPS REEL DE COVS POLLUANTS DANS UNE CABINE AVION," These en préparation, *Toulouse 3*, 2020. https://theses.fr/s295246 (accessed June 6, 2024).

[2] V. Gunasekaran, "Intégration et caractérisation de couches sensibles de ZnO:Ga et de cobaltites spinelles (CoxFe3-xO4 ; 1<=x<=3) sur véhicules de test pour la détection de dioxyde d'azote sub-ppm et d'éthanol," phd, *Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier*, 2021. http://thesesups.ups-tlse.fr/5083/ (accessed July 17, 2023).

[3] R. Jaaniso, O.K. Tan, eds., Semiconductor gas sensors, *WP, Woodhead Publ*, *Oxford*, 2013.

[4] N. Yamazoe, K. Shimanoe, "Theory of power laws for semiconductor gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*. 128 (2008) 566–573. https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.036.

[5] S. Robbiani, B.J. Lotesoriere, R.L. Dellacà, L. Capelli, "Physical Confounding Factors Affecting Gas Sensors Response: A Review on Effects and Compensation Strategies for Electronic Nose Applications," *Chemosensors*. 11 (2023) 514. https://doi.org/10.3390/chemosensors11100514.

[6] B. Bierer, J. Kneer, J. Wöllenstein, S. Palzer, "MEMS based metal oxide sensor for simultaneous measurement of gas induced changes of the heating power and the sensing resistance," *Microsyst Technol*. 22 (2016) 1855–1863. https://doi.org/10.1007/s00542-016-2862-y.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre du développement de capteurs de gaz résistifs à base de films minces d'oxyde de zinc dopé au gallium (GZO) déposés par pulvérisation cathodique, nous avons mis en évidence différentes méthodes d'optimisation et fait le lien entre état de la matière et propriétés de détection visées.

Nous avons adopté dans un premier temps une « démarche matériau », puis une « démarche d'électronicien ». L'objectif de ces travaux consistait essentiellement en l'optimisation de la partie matérielle des dispositifs microcapteurs. Nous nous sommes centrés sur ces aspects sans chercher à optimiser nos dispositifs à travers des stratégies de traitement du signal.

Notre étude matériau nous a permis de faire des liens entre la microstructure des films minces et les propriétés de détection de capteurs. Nous avons pu établir que :

Le rapport entre la profondeur moyenne des reliefs en surface (rugosité) et l'épaisseur du film est un paramètre d'ordre 1 influent sur la vitesse de réponse des capteurs.

Les performances de détection des films est liée à la présence de défauts cristallins dans le matériau et à sa surface. La sensibilité au NO2 est liée à la proportion de lacunes d'oxygène dans le matériau. Un traitement thermique à 600 °C sous air sec permet une annihilation sélective des défauts cristallins résultant en une augmentation de la proportion de lacunes d'oxygène dans le film, une diminution de la sensibilité à l'air humide et une augmentation de la sensibilité au NO2.

La diminution de l'épaisseur du film induit une diminution de la taille des grains et une augmentation du rapport entre la profondeur des rugosités de surface et l'épaisseur. Ces deux phénomènes se traduisent d'une part par une augmentation de la sensibilité au NO2 référencée dans la littérature, mais aussi d'une augmentation des cinétiques de réponse.

Nous sommes parvenus à stabiliser les propriétés de détection de nos films dans le temps et à identifier différentes méthodes pour améliorer la sensibilité et les cinétiques de réponse. Sur notre banc de test, nous obtenons des capteurs avec une réponse Rgaz/Rair de 19 en 8 minutes lors une injection de 100 ppb de NO2.

Notre étude des propriétés électriques du matériau nous a permis d'identifier un domaine de courant de mesure dans lequel le film mince manifestait un comportement stable adapté aux mesures. Nous avons également identifié un design optimal pour la détection du NO2 qui minimise la part de la résistance de contact dans la résistance globale du dispositif grâce à l'étude menée sur des dispositifs TLM. Nous avons constaté que parmi les gaz de combustion, les films de GZO étaient fortement sensibles au NO2 et encore plus à l'O3. Enfin, nous sommes parvenus à intégrer ces films minces sur des micro-plateformes capteurs, bien plus proches d'un dispositif commercial

et permettant à terme d'améliorer les capacités de détection de ces capteurs en employant des stratégies de traitement de données.

Ces travaux ont ouvert de nouvelles perspectives dans l'optimisation des films minces. L'élimination sélective des défauts cristallins en jouant sur l'épaisseur nous a permis de jouer sur la sélectivité entre l'air humide et le NO2. Cette stratégie pourrait être poussée en jouant par exemple sur le temps de recuit pour accentuer l'élimination sélectives des différents défauts. Jouer sur l'atmosphère de recuit permettrait de créer certains défauts, un recuit sous vide ou un recuit sous oxygène permettrait d'augmenter ou de diminuer encore la concentration des lacunes d'oxygène par exemple. En jouant sur différents défauts et potentiellement différents matériaux, la photoluminescence pourrait nous permettre d'identifier des sites de chimisorption préférentiels à différentes espèces gazeuses parmi les défauts cristallins, permettant d'ajuster un matériau sensible aux gaz cibles.

Une autre stratégie de stabilisation des films a été étudiée lors de ces travaux. Des films minces ont été déposés par PVD réactive : nous avons introduit 1 % d'O2 dans le plasma lors du dépôt. Ces films ont montré des propriétés de détection très intéressantes. Ayant une bonne sensibilité et avec une bonne vitesse de détection pour des films de 50 nm non recuits, cette méthode de dépôt nous parait prometteuse. La sélectivité de ces films est également altérée, ces films obtenus par PVD réactive manifestent des sensibilités à des gaz que les films recuits ne parviennent pas à détecter. Ceci représente une opportunité : appliquer les méthodes d'analyse développées lors de ces travaux, notamment la photoluminescence, pourrait nous permettre d'identifier un autre site de chimisorption, potentiellement parmi les défauts cristallins. L'état d'avancement de cette étude étant trop lacunaire, nous avons fait le choix de ne pas présenter ces résultats dans ce manuscrit.

Un effort expérimental reste à produire pour tenter de trouver un moyen de capter sélectivement le NO2 et l'O3. Plusieurs stratégies ont été proposées dans ce manuscrit, des expériences futures nous permettront de conclure quant à ces hypothèses.

Titre : étude de films minces de ZnO:Ga déposés par pulvérisa on cathodique pour la réalisa on de capteurs de gaz résistifs : Influence de la microstructure sur les performances de détection sub-ppm de NO2.

Mots clés : microtechnologie, capteur de gaz, ZnO, couche mince, pulvérisation cathodique, réseau métal-organique

Résumé : La pollution de l'air a des effets néfastes sur la santé et l'environnement et représente aujourd'hui un enjeu majeur pour nos sociétés. En effet, l'Organisation Mondiale de la Santé es me que la pollution de l'air est responsable de 7 millions de décès prématurés chaque année. Face à cette problématique, de nombreux gouvernements se sont engagés à garantir un air propre et respirable à leur population. Dans cette optique des projets de développement d'un réseau de contrôle de la qualité de l'air à l'échelle de grands territoires ont été lancés. Ces projets ambitieux se retrouvent cependant confrontés aux limites des systèmes classiques d'analyse de la composition de l'air, ceux-ci étant capables de détecter les gaz polluants aux faibles concentrations à partir desquels leur nocivité s'exprime, mais ces systèmes d'analyse des gaz sont encombrants, couteux et difficiles à me re en œuvre dans un réseau à cette échelle. De fait, les acteurs du secteur se tournent vers une solu on plus compacte, plus économe, et plus facile à implémenter : les capteurs de gaz. Un effort important de développement est cependant nécessaire pour que les performances des capteurs rattrapent celles des analyseurs et soient réellement implémentables à l'échelle d'un large réseau. Dans ce contexte, les laboratoires CIRIMAT et LAAS travaillent sur le développement de nouveaux capteurs de gaz résistifs à base de films minces d'oxydes métalliques pour la détection de traces de polluants dans l'atmosphère. L'étude présentée dans ce manuscrit se concentre sur la détection du NO2, un gaz polluant issu de la combustion qui est nocif pour la santé et l'environnement à de très faibles concentrations.
Dans ce manuscrit sont présentés les résultats d'une étude de 3 ans portant sur le développement de capteurs résistifs à base de films d'épaisseur nanométrique d'oxyde de zinc dopés au gallium (GZO) intégrés sur des plateformes de microélectroniques. L'influence de la microstructure de ces films sur leur capacité de détection du NO2 (à une concentra on de 100 par es par milliard, ou ppb) a été finement étudiée. Ces films ont été obtenus par pulvérisa on cathodique radiofréquence assistée par magnétron sur un substrat maintenu à température ambiante. Les films obtenus sont métastables et riches en imperfections cristallines. La microstructure des films a été étudiée à l'aide des méthodes de microscopie électronique à balayage et à transmission, de la diffraction des rayons X et de la photoluminescence notamment. Ces films ont été recuits à différentes températures afin d'améliorer leur stabilité. Nous avons observé qu'un recuit à 600 °C perme ait de multiplier par trois la sensibilité des films à une injection de 100 ppb de NO2 par rapport aux dispositifs recuits à 500 °C et 700 °C. Notre étude met en évidence un lien entre l'optimum de température de recuit et l'élimination préférentielle de certains défauts résultant en une augmenta on de la concentra on relatives des lacunes d'oxygènes dans le film. Ces lacunes jouent le rôle de sites préférentiels pour la chimisorption du NO2 vis-à-vis d'autres espèces gazeuse telles que l'oxygène et l'humidité. Nous rapportons également que l'emploi d'un substrat rugueux induit une forte améliora on des cinétiques de détection des dispositifs ; qu'en dessous de 25 nm d'épaisseur, la sensibilité et de la vitesse de détection des capteurs est grandement améliorée. Les propriétés électriques des dispositifs ont également été étudiée. Nous constatons que la résistance de contact manifeste une sensibilité aux gaz ce qui nous a permis d'identifier un design de plateforme op mal. Sur des dispositifs ainsi optimisés, une réponse de 17 est obtenue en moins de 10 min pour une injection de 100 ppb de NO2. Une étude de l'influence de l'humidité et de la température sur la performance de ces dispositifs est également rapportée.

Title: study of ZnO:Ga thin films deposited by radio frequency sputtering for the development of resistive gas sensors: influence of the microstructure on NO2 sub-ppm detection performances.

Key words: thin film, ZnO, sputtering, Metal organic framework, gas sensor, Microtechnology

Abstract: Air pollution has harmful effects on health and the environment and is now a major challenge for our societies. Indeed, the World Health Organiza on es mates that air pollution is responsible for 7 million premature deaths each year. Faced with this problem, many governments have committed to ensuring clean and breathable air for their populations. With this in mind, projects to develop an air quality monitoring network on the scale of large territories have been launched. However, these ambitious projects are confronted with the limitations of conventional air composition analysis systems, which are capable of detecting polluting gases at the low concentrations from which their harmfulness is expressed, but these gas analysis systems are cumbersome, expensive and difficult to implement in high scale networks. In fact, the players in the sector are turning to a more compact, more economical and easier to implement solution: gas sensors. However, significant development efforts are necessary for the performance of the sensors to catch up with that of the analyzers and to be truly implementable at the scale of a network. In this context, the laboratories of CIRIMAT and LAAS are working on the development of new resistive gas sensors based on thin films of metal oxides for the detection of traces of pollutants in the atmosphere. The study presented in this manuscript focuses on the detection of NO2, a polluting gas resulting from combustion reactions that is harmful to both health and the environment at very low concentrations. In this manuscript, the results of a 3-year study on the development of resistive sensors based on nanometric thickness films of gallium-doped zinc oxide (GZO) integrated on microelectronics platforms are presented. The influence of the microstructure of these films on their ability to detect NO2 (at a concentration of 100 parts per billion, or ppb) has been studied in detail. These films were obtained by magnetron-assisted radiofrequency sputtering on a substrate maintained at room temperature. The resulting films are metastable and rich in crystalline imperfections. The microstructure of the films was studied using scanning and transmission electron microscopy, X-ray diffraction and photoluminescence methods in particular. These films have been annealed at different temperatures to improve their stability. We observed that annealing at 600 °C allowed us to triple the sensitivity of the films to an injection of 100 ppb of NO2 compared to devices annealed at 500 °C and 700 °C. Our study highlights a link between the op mum annealing temperature and the preferential elimination of certain defects resulting in an increase in the relative concentration of oxygen vacancies in the film. These vacancies act as preferred sites for NO2 chemisorption with respect to other gaseous species such as oxygen and moisture. We also report that the use of a rough substrate induces great improvements in the kinetics of detection of the devices; Below 25 nm thickness, the sensitivity and detection speed of the sensors are greatly improved. The electrical proper es of the devices were also studied. We found that the contact resistance showed sensitivity to gases, which allowed us to identify an op mal platform design. On devices optimized in this way, a response of 17 is obtained in less than 10 min for an injection of 100 ppb of NO2. A study of the influence of humidity and temperature on the performance of these devices is also reported.