MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI TIZI-OUZOU

FACULTE DU GENIE ELECTRIQUE ET DE L'INFORMATIQUE

DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Electronique

Option : Micro-électronique

Présenté par :

MOUSSOUNI Mohamed Akli

Thème :

Etude d'un capteur de gaz à base de TCO : cas du SnO_2 obtenu par APCVD

Devant le jury d'examen composé de :

Mr. MEGHERBI Mohamed, Professeur, UMMTO	**Président**
Mr. BELKAÏD Mohammed Said, Professeur, UMMTO	**Rapporteur**
Mr. LAGHROUCHE Mourad, Maître de conférences, UMMTO	**Examinateur**
Mr. ZIANI Arezki, Maître de conférences, UMMTO	**Examinateur**

Le : 27/05/2010

Dédicaces

A la mémoire de mon père, ma grand-mère et tous mes défunts proches

A ma mère qui sans elle je ne serais pas arrivé à ce stade

A mon frère Mourad, sa femme Nora et leur fils Idir

A ma sœur Zahia, son mari Mustapha et leur fille Anaïs

A ma sœur Nacima, son mari Asmane et leurs enfants : Louiza, Hocine et Ania

A mes sœurs Nora et Zédjiga

A tous mes proches

A tous mes amis (es) et tous ceux qui me sont chers

A toi

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique (LATAGE) sous la direction du professeur M^{ed} Said BELKAID, Doyen de la Faculté de Génie Electrique et d'Informatique. Je tiens de tout cœur à lui exprimer mes sentiments de reconnaissance pour avoir accepté de m'encadré et de suivre de près tout le long de mon parcours de préparation de mon magister et au delà

Je remercie le professeur M. Megharbi, vice doyen chargé de la pédagogie à la Faculté de Génie Electrique et d'Informatique de l'UMMTO qui me fait l'honneur de présider ce jury.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur A. Ziani et Monsieur M. Laghrouche Maîtres de Conférences à l'UMMTO d'avoir répondu aimablement afin d'examiner ce travail.

Enfin, je voudrai exprimer aussi ma gratitude à toute notre équipe de travail au sein de notre Laboratoire, ma famille et mes amis ainsi que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à m'aider à réaliser ce modeste travail.

Lm²Introduction

I. Etude des capteurs

I.1. Définition des capteurs 01
I.2. Les types de capteurs 01
I.2.1. Capteurs actifs 01
I.2.2. Capteurs passifs 03
I.3. Structure et fonctionnement d'un capteur 04
I.3.1. Elément sensible 04
I.3.2. Le transducteur 05
I.3.3. Amplification et linéarisation 05
I.4. Exemples de quelques capteurs utilisés en industrie 05
I.4.1. Capteurs de température 05
I.4.2. Capteur optique 07
I.4.3. Les capteurs de gaz 07
I.4.3.1. Capteur à transistors à effet de champs (GASFET) 07
I.4.3.2. Capteurs à base d'oxydes métalliques 08
I.4.3.3. Principe de fonctionnement d'un capteur à gaz 09

II. les oxydes semiconducteurs transparents ou TCO (Transparent Conducting Oxides)

II.1. Définition des TCO 12
II.2. Propriétés des TCO 12
II.2.1. Etude de l'oxyde de zinc ZnO 13
II.2.1.1. Structure du ZnO 13
II.2.2. Etude du SnO_2 14
II.2.2.1. Structure du SnO_2 14
II.2.2.2. Propriétés électriques du SnO_2 17
II.2.2.3. La conductivité du SnO_2 18
II.2.3. Les différents défauts dans SnO_2 18
II.2.3.1. Défauts ponctuels 18
II.2.3.2. Défauts linéaires 19
II.3. Elaboration du SnO_2 19
II.3.1. Technique du spray pyrolyse 19
II.3.2. Technique APCVD 20

II.3.2.1. Description et processus expérimental 21
II.3.3. Pulvérisation réactive 22
II.3.4. Technique sol-gel 24
II.3.5. Comparaison, entre les différentes techniques de dépôt 25
II.4. Dopage du SnO_2 25

III Détection de gaz par le SnO_2

III.1 Introduction 28
III.2 Effet d'absorption des gaz 28
III.3 Interaction Gaz-Solide 28
III.4. Types d'absorptions 29
III.4.1. Absorption physique (physisorption) 29
III.4.2 Absorption chimique (chimisorption) 29
III.4.2.1 Rôle du niveau de Fermi dans la chimisorption 30
III.4.2.2 Influence de l'humidité 32
III.4.3 Interaction solide-gaz (SnO2 monocristallin) 33
III.4.3.1 Rôle de l'oxygène 34
III.4.4 Modèle d'interaction solide-gaz à la surface de SnO2 polycristallin 35
III.5 Mécanismes qui influencent la détection des gaz 35
III.5.1 Influence de la taille des grains 36
III.5.2 Influence des ajouts métalliques sur l'interaction SnO_2-Gaz 40
III.6. Performances recherchées 41
III.6.1 Sensibilité 41
III.6.2 La sélectivité 42
III.6.3. La stabilité 46
III.6.4. Temps de réponse 46
III.7. Détection des différents gaz 47
III.7.1. Détection d'un gaz réducteur - cas du monoxyde de carbone CO 47
III.7.2. Détection de gaz oxydant cas du dioxyde d'azote NO_2 51

IV. Etude expérimentale

Introduction 53
IV.1. Constitution d'un capteur de gaz 53
IV.2. Dispositif expérimental 57
IV.3. Types de mesure 63
IV.3.1. Réponse statique en mode isotherme 63
IV.3.2. Réponse dynamique par modulation thermique 63
IV.3.3. Mesure de la conductance sous air 64
IV.3.4. Mesure de la conductance CO 64
Conclusion

INTRODUCTION

Le développement qu'a vu la microélectronique -basée essentiellement sur la miniaturisation- au cours du siècle précédent a donné naissance à d'autres filières dans ce domaine notamment la capacité à concevoir, élaborer de nouveaux matériaux notamment sous forme couches minces pouvant présenter des propriétés nouvelles qui permettront de donner naissance à la conception et à la fabrication de dispositifs pour des applications très variées.

Les préoccupations actuelles de protection de l'environnement notamment dans le domaine de la pollution se focalisent sur la qualité de l'air dans l'industrie, les villes ainsi que les foyers domestiques. Cette forte tendance à vouloir contrôler la pureté de l'air conduit à la création, de réseaux d'observations, de suivi et de mesures des gaz polluants et nocifs les plus abondants dans l'atmosphère tels que le monoxyde de carbone CO, les oxydes d'azotes NO_x, les hydrocarbures (comme le propane) ou encore l'ozone, ceci grâce à des appareils conçus spécialement pour ces applications ; ces derniers sont constitués essentiellement de capteurs ou de multi capteurs de gaz.

Le domaine des capteurs de gaz n'échappe en effet pas à la tendance générale de miniaturisation des dispositifs ainsi que l'amélioration de leur capacité de détection. Pour les capteurs, il convient d'une part de minimiser les puissances consommées et d'autre part de développer des systèmes multi capteurs en intégrant plusieurs éléments sensibles dans un seul système. Dans cette recherche de miniaturisation, les technologies de la microélectronique sont devenues incontournables avec l'amélioration de leur qualité de détection basée sur des matériaux à couches minces comme le cas des oxydes conducteurs transparents (TCO) en couches minces parmi lesquels l'oxyde d'étain (SnO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO) sont les plus étudiés.

Le SnO_2 en couches minces étant un matériau relativement nouveau élaboré à faible coût qui présente une possibilité d'utilisations variables : on le trouve dans le domaine de l'énergie solaire formant une cellule solaire à hétérostructure avec le silicium ou simplement comme couche anti reflet pour améliorer le rendement d'une photopile.

Dans le domaine de la détection de gaz il est utilisé comme l'élément le plus important dans la conception d'un capteur de gaz en servant de couche sensible.

L'objectif de notre présent travail est d'étudier les oxydes semiconducteurs transparents (ou TCO) en couches minces, en particulier le SnO_2 , dans le domaine de la détection des gaz.

Pour ce faire nous avons consacré la première partie du travail à une étude des capteurs particulièrement les capteurs à semiconducteurs. Nous nous sommes ensuite intéressés, dans la deuxième partie, à l'étude des propriétés physiques, structurales, électroniques et chimiques des TCO particulièrement le ZnO et le SnO_2 avec les techniques d'élaboration en couches minces.

La troisième partie est consacrée à la détection des gaz par le SnO_2 et les mécanismes mis en jeu pour améliorer la détection ainsi que la réponse de ce type de capteurs à certains gaz en l'occurrence le monoxyde de carbone (CO) et l'oxyde d'azote (NO_x).

Dans la quatrième et dernière partie nous avons présenté les différents schémas de principe de ces capteurs ainsi que l'élaboration d'un capteur de gaz à base d'oxyde d'étain que nous avons déposé par APCVD sur deux substrats (verre et silicium) et l'interprétation des résultats obtenus.

Chapitre I

Etude des capteurs

I. Etude des capteurs

I.1. Définition des capteurs

Les capteurs sont des composants essentiels de la chaîne d'acquisition dans un système fonctionnel. Ce sont les premiers éléments rencontrés dans une chaîne de mesure, ils prélèvent une information sur le comportement de la partie opérative qui sera exploitée par la partie commande c'est à dire qu'ils transforment les grandeurs que l'on veut mesurer appelées mesurandes. Cette mesure peut être physique (lumière, pression, chaleur…) ou chimique (gaz, liquide, acide…) d'un processus ou d'une installation en signaux électriques.

La chaîne de mesure du capteur nous donne une relation entre ces deux grandeurs qui est caractérisée par les notions suivantes :

- Linéarité
- Bande passante, temps de réponse
- Vieillissement
- Sensibilité à la grandeur mesurée
- Influence des perturbations
- Etalonnage

I.2. Les types de capteurs

Les capteurs peuvent être définis en fonction de la grandeur mesurée (mesurande) ; on distingue les capteurs de position, de température, de vitesse, de force, de pression, de gaz,…. On peut aussi les définir en fonction du caractère de l'information.

On peut distinguer deux types de capteurs : **capteurs à contact direct** avec la grandeur qu'on veut capter et les **capteurs de proximité** qui ne nécessitent pas de contact direct avec la grandeur mais il suffit de l'approcher de cette dernière pour obtenir l'information ; chacun de ces deux types se divise en trois catégories qui sont les capteurs mécaniques, électriques et pneumatiques.

I.2.1. Capteurs actifs

Les capteurs qui fonctionnent en générateur sont dits actifs, c'est à dire qu'ils assurent la conversion de la grandeur à mesurer qui est un effet physique en signal électrique, on peut citer parmi ces effets :

L'effet thermoélectrique : la thermoélectricité régit la conversion à l'état solide d'énergie électrique en énergie thermique et vice-versa, c'est à dire que si on soumet un circuit formé de

deux matériaux de natures différentes à deux gradients de température T_1 pour le premier matériau et T_2 pour le deuxième on peut récupérer aux extrémités des deux matériaux une tension, et si on garde une des deux températures à une valeur fixe on peut déduire l'autre température à partir de la tension délivrée par le système.

L'effet piézoélectrique : la piézoélectricité est l'apparition d'une polarisation électrique sous l'effet de contraintes mécaniques sur certains cristaux, céramiques ferroélectriques ou de matériaux polymères.

L'effet électrodynamique : l'effet électrodynamique se base sur la conversion de l'énergie en utilisant le couplage électromécanique par l'effet du champ magnétique ou du champ électrique, ce sont essentiellement des capteurs de vitesse.

Effet photoélectrique : l'effet photoélectrique est la transformation d'une grandeur lumineuse (plus précisément l'éclairement de la cellule) en courant, leur principe est la libération de paires électrons-trous sous l'influence d'une énergie fournie par les photons. Ils doivent être distingués des capteurs photoélectriques classiques dont le fonctionnement est tributaire d'une alimentation électrique.

Effet Hall : lorsqu'une une plaquette d'un matériau semiconducteur, placée dans un champ magnétique est parcourue par un courant électrique, une tension V_H (tension de Hall) perpendiculaire à l'induction magnétique apparaît entre les faces de cette plaquette.

Les capteurs à base d'effet Hall sont utilisés pour déterminer des vitesses de rotation (capteur de vitesse de rotation, capteur de vitesse d'un véhicule par exemple).

La tension V_H mesurée sur le générateur Hall est généralement de faibles valeurs (inférieure ou égale à quelques millivolts) ; elle doit de ce fait être amplifiée à l'aide d'un circuit intégré Hall pour une meilleure exploitation.

La *figure (I.1)* [01] présente un capteur à effet hall

Figure I.1 : exemple de capteur à effet Hall

Le tableau suivant [02] représente les principes physiques de base des capteurs **actifs**

Mesurande	Principe physique utilisé	Grandeur de sortie
Température	Thermoélectricité	Tension
Flux de rayonnement optique	Pyroélectricité Photo Émission Effet photovoltaïque Effet photo électromagnétique	Charge Courant Tension Tension
Force Pression Accélération	Piézoélectricité	Charge
Vitesse	Induction électromagnétique	Tension
Position	Effet Hall	Tension

Tableau I.1 : capteurs actifs, principes physiques de base

I.2.2. Capteurs passifs

Les capteurs dont le signal électrique délivré est une variation d'impédance dont l'un des paramètres (résistivité, perméabilité magnétique, constante diélectrique) est sensible au mesurande sont dits passifs car ils nécessitent une source d'énergie électrique pour que l'on puisse lire le signal.

Le circuit dans lequel ils sont incorporés est appelé conditionneur.

Tous les transducteurs à impédance variable font partie de cette catégorie. On peut citer à titre d'exemple :

Les potentiomètres rotatifs ou linéaires qui permettent de transformer la variation de résistance en un déplacement angulaire ou linéaire.

Les jauges de contrainte qui permettent de transformer une microdéformation (allongement allant de 10^{-6} à 10^{-3}) en une variation de résistance. Deux paramètres interviennent dans ce cas : les variations dimensionnelles de la jauge ainsi que l'influence directe des déformations sur la résistivité du matériau (effet piézorésistif).

Les thermistances métalliques permettant de prendre des mesures très précises de la température et *les thermistances à semiconducteurs* qui présentent une sensibilité plus élevée.

Le tableau suivant [02] représente les principes physiques de base des capteurs **passifs**

Mesurande	Caractéristique électrique sensible	Matériaux utilisés
Température	Résistivité	Métaux : platine, nickel, Cuivre Semi-Conducteurs
Flux de rayonnement optique	Résistivité	Semi-conducteurs
Déformation	Résistivité Perméabilité magnétique	Alliages nickel / silicium dopé Alliages ferromagnétiques
Position déplacement	Résistivité Réluctance / Inductance Capacitif	Matériaux magnétorésistants : bismuth, antimoniure d'indium Cuivre Métaux : Aluminium
Humidité	Résistivité Constante diélectrique	Chlorure de lithium Alumine, polymères
Niveau	Constante diélectrique	Liquides isolants

Tableau I.2 : capteurs passifs, principes physiques de base

I.3. Structure et fonctionnement d'un capteur

Le capteur étant défini comme un composant qui convertit la mesure en un signal qui peut être exploité. Le schéma de principe de la structure d'un capteur est illustré à la figure (I.2) [03]

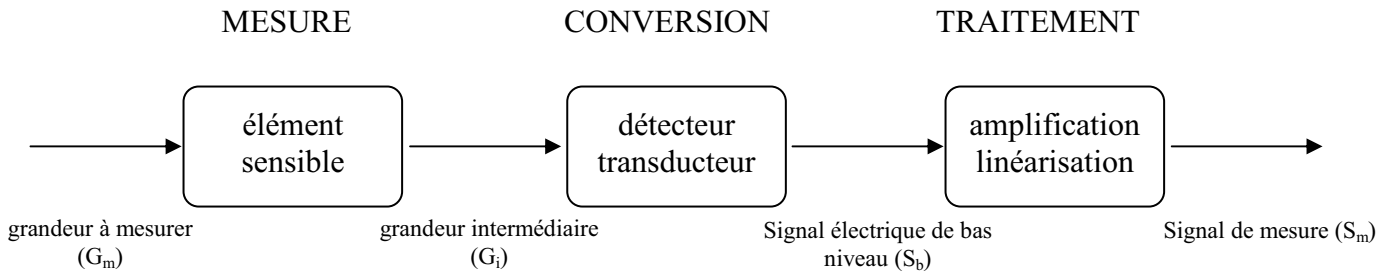


Figure I.2 : schéma de principe de la structure d'un capteur

I.3.1. Elément sensible

En principe la grandeur à mesurer n'est pas convertible directement en un signal électrique mais c'est plutôt l'élément sensible appelé aussi élément de mesure qui convertit la grandeur à mesurer **Gm** en une grandeur intermédiaire **Gi** facile à convertir en signal électrique ;

la loi qui lie la grandeur intermédiaire (Gi) à la grandeur à mesurer (Gm) doit être parfaitement connue.

La grandeur intermédiaire est souvent une déformation ou une force.

Cet élément sensible caractérise le capteur.

La conception des capteurs est basée sur les principes qui permettent d'obtenir une grandeur que l'on sait exploiter à partir de la grandeur à mesurer.

I.3.2. Le transducteur

On est dans la partie conversion avec élément principal le transducteur. Il assure la conversion de la grandeur intermédiaire en une grandeur électrique, généralement une tension ou une fréquence. Le transducteur appelé aussi capteur primaire se comporte en principe comme un générateur, il s'agit d'un capteur actif ou bien comme une impédance, on parlera dans ce cas de capteur passif. Il est alors associé à un circuit électrique conçu pour mesurer cette impédance.

I.3.3. Amplification et linéarisation

Le signal issu du transducteur vers la partie traitement étant de faible puissance, il est difficile de le transférer tel qu'il est. Si on connaît la fonction de transfert liant le signal du transducteur à la grandeur à mesurer, celle-ci est rarement linéaire (le signal émis par le capteur doit varier linéairement avec la grandeur à mesurer), elle est sensible à des grandeurs perturbatrices appelées grandeurs d'influence comme la température de l'ensemble élément sensible-transducteur.

Pour faire face à ce genre de problèmes, des circuits électroniques sont conçus afin d'amplifier, linéariser et corriger le signal du transducteur.

Avec des microprocesseurs et microcontrôleurs spécialement conçus, on peut envisager tout traitement nécessaire pour obtenir les performances du capteur qu'on veut fabriquer.

Le signal émis est, en général, un signal analogique en courant ou en tension. L'alimentation en énergie électrique du capteur est faite par la ligne de communication, c'est à dire que chaque élément reçoit de l'autre des signaux électriques de différentes grandeurs qui ne sont en réalité que des informations sur le mesurande.

I.4. Exemples de quelques capteurs utilisés en industrie

I.4.1. Capteurs de température :

On associe généralement les capteurs de température à un thermocouple ayant comme principe deux matériaux thermoélectriques reliés entre eux : en approchant une source de chaleur

au point de jonction on récupère aux bouts des deux matériaux une différence de potentiel Figure (I.3).

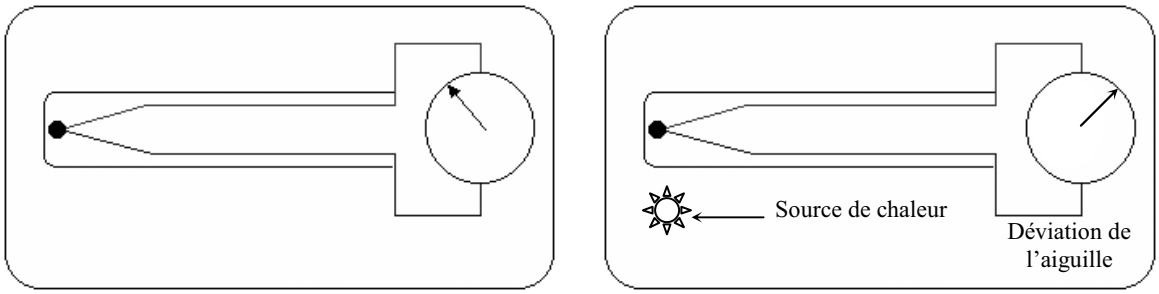


Figure I.3: principe de fonctionnement d'un thermocouple

Figure I.4 : capteur à thermocouple pour l'industrie métallurgique supérieure à 450°C

En industrie et pour la mesure de la température l'offre en capteurs est très large et le choix, à priori simple, s'avère souvent délicat vu l'effet de la température sur les caractéristiques des matériaux influant sur leurs propriétés de base ainsi que sur les résultats obtenus lors de la mesure. Cette analyse fait un point synthétique des différents paramètres à prendre en compte pour le choix de capteurs de température appropriés pour chaque domaine d'utilisation.

La figure (I.4) [01] est un capteur de température utilisé pour des températures dépassant les 450°C, il est composé d'un thermocouple chemisé (protégé) afin d'éviter toute usure pouvant engendrer son dysfonctionnement.

On remarque aussi qu'une diode ou transistor alimenté par un courant constant donne une tension qui change avec la température. On utilise cette propriété pour fabriquer des capteurs de température en ajoutant généralement un circuit conditionneur. Il existe aussi des circuits intégrés permettant d'enregistrer la température sur une période longue. Cela est utilisé dans les systèmes de contrôle d'une chaîne de froid, par exemple, en introduisant le capteur dans le produit au début d'une chaîne de production et en lisant les données à la fin.

Il existe aussi des mesures de température basées sur la mesure du bruit, c'est le cas du quartz qui change de fréquence de résonance avec la température.

I.4.2. Capteur optique : les capteurs optiques sont associés à un système composé d'un émetteur et d'un récepteur optiques reliés par un faisceau de lumière, on dit que le capteur a détecté en remarquant une rupture ou bien une variation du signal (faisceau). On exploite cette variation après avoir amplifié le signal comme est représenté dans la figure (I.5) [01].

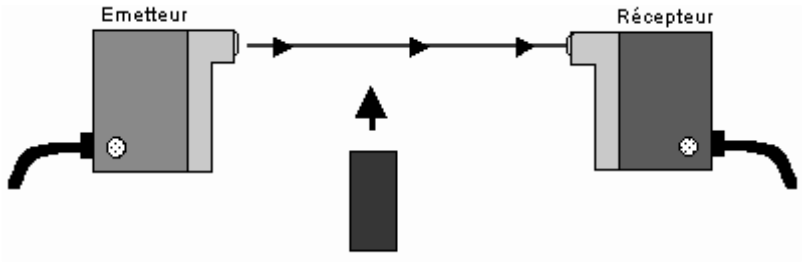


Figure I.5 : Schéma simplifié d'un capteur optique

I.4.3. Les capteurs de gaz :

Le principe de détection de gaz est représenté dans la figure (I.6) [03]

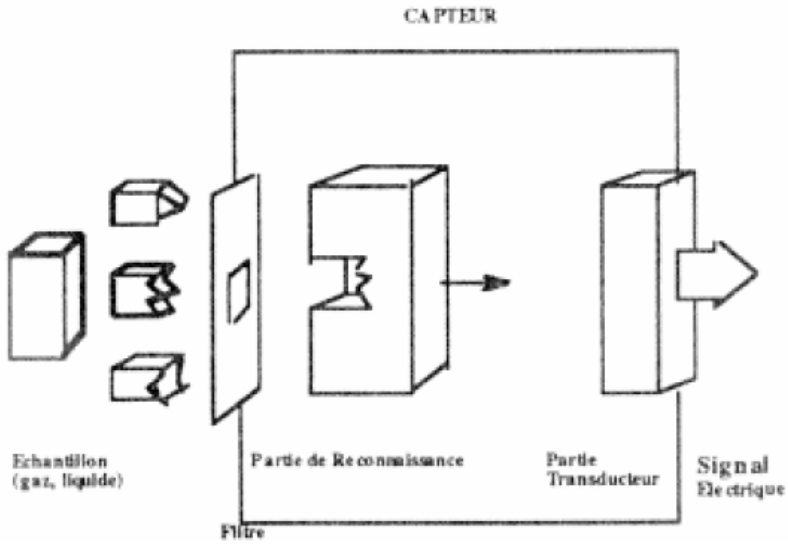


Figure I.6 : représentation du fonctionnement d'un capteur.

I.4.3.1. Capteur à transistors à effet de champs (GASFET)

Les capteurs de gaz de ce type ont la structure classique d'un transistor MOS à effet de champs mais dans le cas d'un GASFET la grille est remplacée par un **oxyde métallique *sensible au gaz***. L'interaction de l'oxyde métallique avec le gaz à détecter se traduit par une variation de

la tension de seuil du transistor. Le principe consiste à intégrer sur la grille du FET une membrane sensible au gaz à détecter. Lors de l'absorption d'un gaz accepteur ou donneur d'électrons il se produit une modification du potentiel au niveau de la surface : ceci va influencer la concentration des porteurs au niveau du canal et donc sa conductance. La figure (I.7) donne le schéma de principe d'un capteur GASFET.

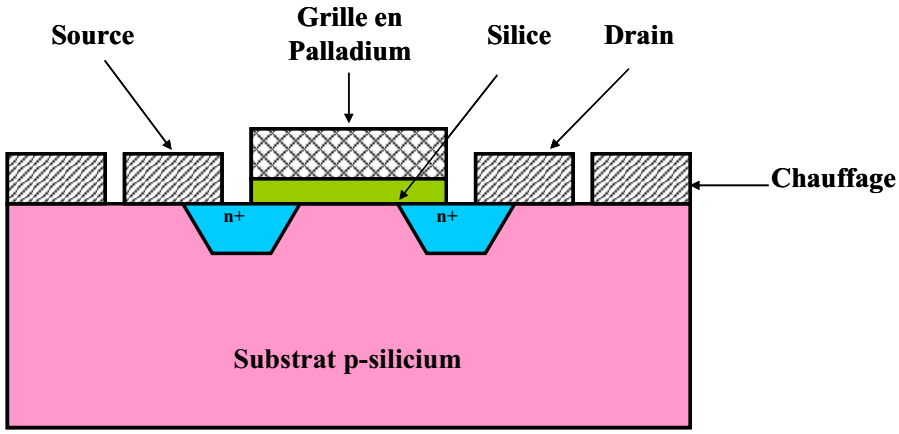


Figure I. 7 : Schéma d'un capteur de gaz de type GASFET

I.4.3.2. Capteurs à base d'oxydes métalliques

Les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques conducteurs sont, à l'origine, l'œuvre de Taguchi [04].Ce type de capteurs sont devenus ces derniers temps le centre d'intérêt de nombreux travaux de recherches [05].

L'idée fondamentale de Taguchi a été d'imaginer qu'une couche poreuse d'un oxyde semiconducteur, déposée sur un substrat neutre (céramique), verrait que ses propriétés conductrices changent sensiblement en présence d'une faible concentration de gaz oxydant ou réducteur, les gaz oxydants générant des états de surface accepteurs dans le semiconducteur et les gaz réducteurs provoquant au contraire des états donneurs.

Cette propriété est alors utilisée pour la fabrication de différents types de capteurs de gaz mais avec de nettes améliorations en ce qui concerne les techniques de fabrication ainsi que des matériaux utilisés.

Il est ainsi possible de réaliser des capteurs à base d'oxydes semiconducteurs transparents appelés TCO (Transparent Conducting Oxides).Un exemple de ce type de capteur est représenté à la figure (I.08) [06] où le TCO est représenté par de l'oxyde d'étain SnO_2.

Une nouvelle génération de micro-capteurs de gaz de grandes sensibilité, stabilité et fiabilité pour des applications spécifiques pourrait voir le jour à partir de nanoparticules d'oxyde d'étain [06]

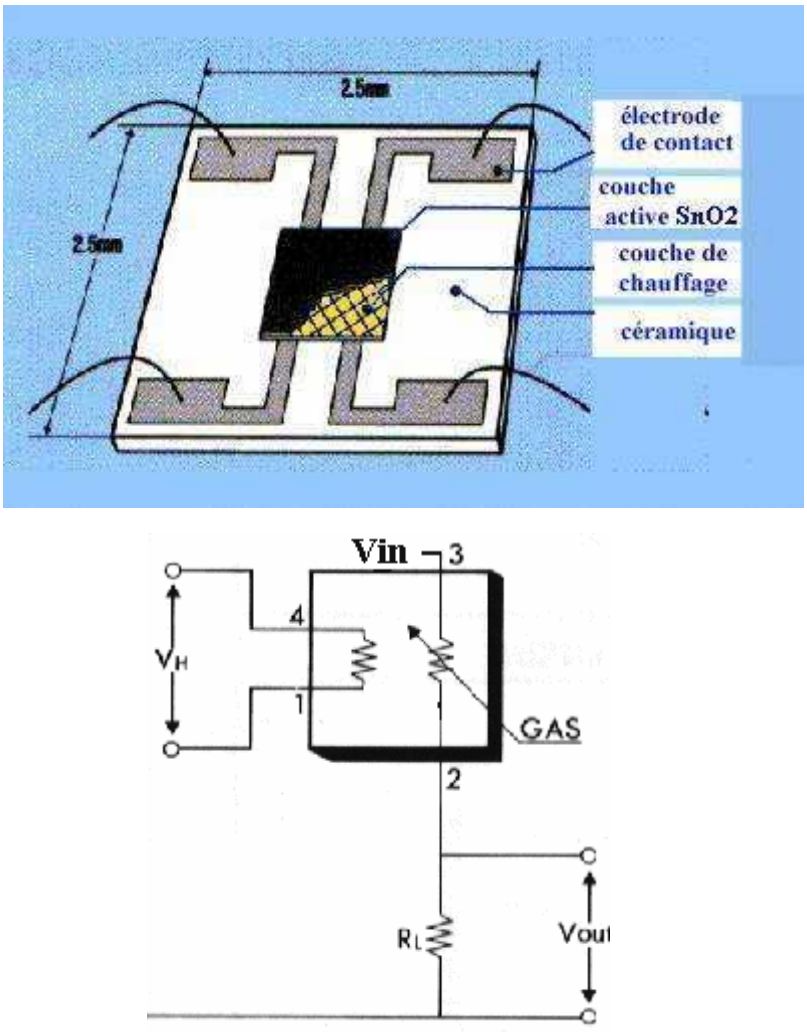


Figure I. 8 : exemple de réalisation de capteur à gaz et sont schéma de principe

I.4.3.3. Principe de fonctionnement d'un capteur à gaz

Introduction

On dénombre plusieurs méthodes de détection de gaz, on peut citer entre autres :

- La méthode chimique : elle est parmi les premières méthodes de détection des gaz.

On considère un tube détecteur qui contient une quantité bien précise d'un ou plusieurs réactifs absorbés sur un support inerte qui est généralement le gel de silice à grains fins ou bien l'alumine activée... Ce tube en verre est scellé aux deux extrémités.

Pour l'utiliser, on casse les deux extrémités, on introduit le tube dans une pompe et l'on fait circuler à travers le tube la quantité requise de gaz. Le réactif chimique réagit immédiatement avec le gaz et une couleur se développe à partir de l'entrée du tube.

- La méthode électrochimique : Cette méthode qui se base sur les réactions d'oxydo-réduction afin de fabriquer des piles engendre deux capteurs : l'un est un capteur de courant et l'autre un capteur de tension (entre la cathode et l'anode) E appelée force électromotrice [07] :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} Log\left(\frac{Ox}{\mathrm{Re}\,d}\right)$$

Avec :

E_0 : Potentiel de référence (V)

R : Constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T : Température (K)

n : Nombre d'électrons échangés

F : Faraday ($C.mol^{-1}$)

Ox: Activité de l'oxydant

Red : Activité du réducteur

La figure (I.9) [07] représente un schéma simplifié d'un capteur de gaz auquel est ajouté un amplificateur

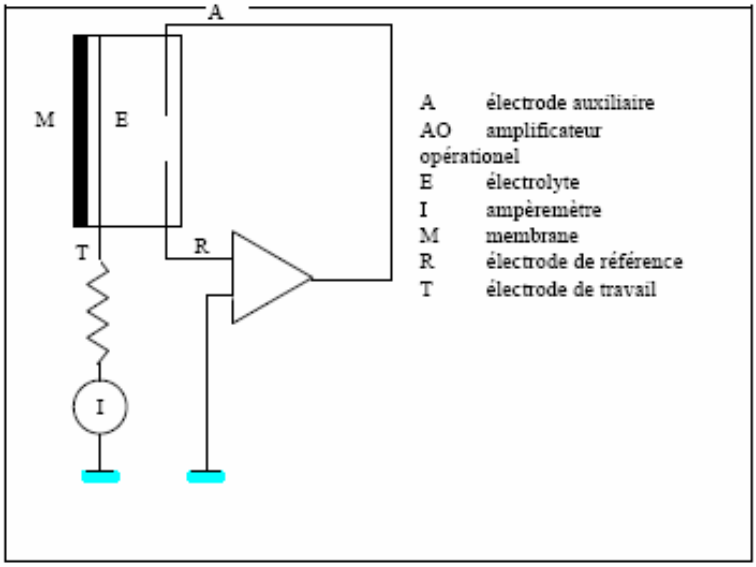


Figure I.9 : schéma simplifié d'un capteur de gaz

On prend comme exemple la détection du monoxyde de carbone en se servant d'une membrane semi-perméable en Téflon.

Ainsi, le gaz CO, en arrivant à l'électrode (couverte de catalyseur qui dans de cas H_2O) s'oxyde comme suit :

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$$

Et l'électrode auxiliaire réduit l'oxygène de l'air comme suit :

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O$$

et en reliant les deux électrodes on observe un passage de courant qui est dépendant de la concentration des particules de CO d'où *l'utilisation de ce procédé pour détecter la présence du monoxyde de carbone.*

- Méthode électronique : Cette méthode est basée sur le pouvoir oxydo-réducteur des gaz. Le matériau support de la réaction d'oxydo-réduction est un oxyde métallique semi-conducteur utilisé pour ses propriétés particulières vis-à-vis du gaz.

L'idée d'utiliser un matériau semi-conducteur comme élément sensible au gaz vient de M. Brattain et M. Barden en 1952 [08] avec des matériaux tels que le germanium. Plus tard, Seiyama a démontré l'effet de la sensibilité au gaz sur des oxydes métalliques. Taguchi a réalisé les premiers capteurs de type semi-conducteur dans les années 1970.

Chapitre II

Etude des TCO

II. les oxydes semiconducteurs transparents ou TCO (Transparent Conducting Oxides)

II.1. Définition des TCO

Les TCO sont définis comme des semi-conducteurs dégénérés (leur niveau de Fermi se situe à l'intérieur de la bande de conduction pour des TCO fortement dopés). On dit que leur bande de conduction est déjà remplie même à température ambiante, ce qui les rend conducteurs. Cette conduction est due à un excès d'électrons dans le réseau à cause de défauts de structure introduisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde et aussi à un dopage approprié.

Le tableau suivant illustre les différents types des TCO les plus utilisés et les éléments de utilisés pour leurs dopages [09] :

matériaux	liste des dopants utilisés
SnO_2	Sb, As, Nb, Ta
ZnO	Al, Ga, B, In, Sc, F, Si, Ge, Ti, Zr
In_2O_3	Sn, Ge, F, Ti, Zr, Nb, Ta, W, Te
CdO	In, Sn
$ZnO\text{-}SnO_2$	Zn_2SnO_4, $ZnSnO_3$
$ZnO\text{-}In_2O_3$	$Zn_2In_2O_5$, $Zn_3In_2O_6$
$In_2O_3\text{-}SnO_2$	$In_4Sn_3O_{12}$
$ZnO\text{-}In_2O_3\text{-}SnO_2$	$Zn_{2In}2O_5\text{-}In_4Sn_3O_{12}$
$ZnO\text{-}CdO\text{-}SnO_2$	$CdIn_2O_4\text{-}\ Cd_2SnO_4$

Tableau II.1 : Quelques TCO les plus utilisés

II.2. Propriétés des TCO

Nous allons dans ce qui suit présenter les propriétés physico-chimiques, à titre d'illustration, des deux principaux TCO parmi les plus utilisés , en l'occurrence l'oxyde de zinc ZnO et surtout l'oxyde d'étain SnO_2 qui sera le matériau que nous utiliserons dans

l'étude de la conception d'un détecteur de gaz. Nous devons remarquer que l'ITO (l'oxyde d'étain dopé à l'indium) comporte dans sa composition l'élément Indium dont la quantité à l'échelle terrestre est limitée, impliquant un prix de plus élevé de ce TCO.

II.2.1. Etude de l'oxyde de zinc ZnO

II.2.1.1. Structure du ZnO

La figure (II.2) [10] représente la structure cristalline du ZnO : forme hexagonale compacte.

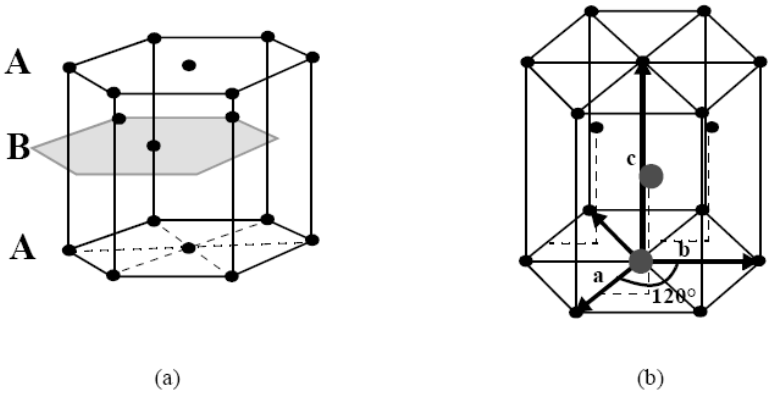


Figure (II.2) : la structure cristalline du ZnO

Cette structure consiste en un empilement de type ABAB de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal comme le montre la figure (II.2.a). Le réseau atomique suit donc le schéma hexagonal simple, mais possède une base formée de deux atomes identiques (les 2 ronds gris sur la figure (II.2.b))

La maille élémentaire comprend deux côtés a = b séparés par un angle de 120°. L'axe c est perpendiculaire au plan de A et B. Les coordonnées du premier atome de la base sont (0,0,0), et celles du deuxième atome sont (2/3;1/3;1/2). Cela signifie que, selon l'axe c, les atomes s'empilent "tous les 1/2 ".

La figure (II.3) [10] présente la morphologie d'une couche de ZnO

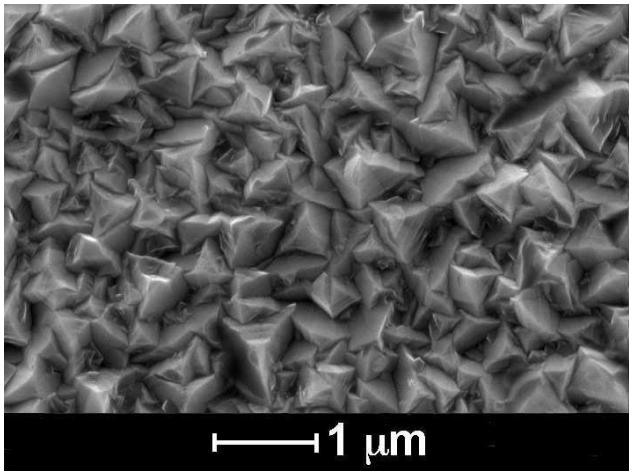


Figure (II.3) : morphologie d'une couche de ZnO

Nous nous intéresserons à l'étude du SnO_2 vu son utilisation dans la détection des gaz polluants ainsi que la surveillance de la pollution atmosphérique car il présente des propriétés électriques tout à fait remarquables liées à l'adsorption de surface. L'adsorption est en général réversible pour un grand nombre de gaz à des températures de l'ordre de 400 à 500°C. Ce matériau présente aussi un avantage lié à ses propriétés catalytiques qui favorisent la décomposition des hydrocarbures au dessous des températures de 350°C.

II.2.2. Etude du SnO_2

II.2.2.1. Structure du SnO_2 :

La structure du dioxyde d'étain est de type rutile. La maille élémentaire est quadratique (a = b = 0,475 nm et c = 0,318 nm) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène (figure II.4), les lacunes formées par le transfert d'un atome d'oxygène d'un site normal à l'état gazeux engendre l'obtention d'un semi-conducteur de type n.

Les rayons ioniques du cation Sn^{+4} et de l'anion O^{-2} ont pour valeurs, respectivement, 0,071 et 0,140 nm.

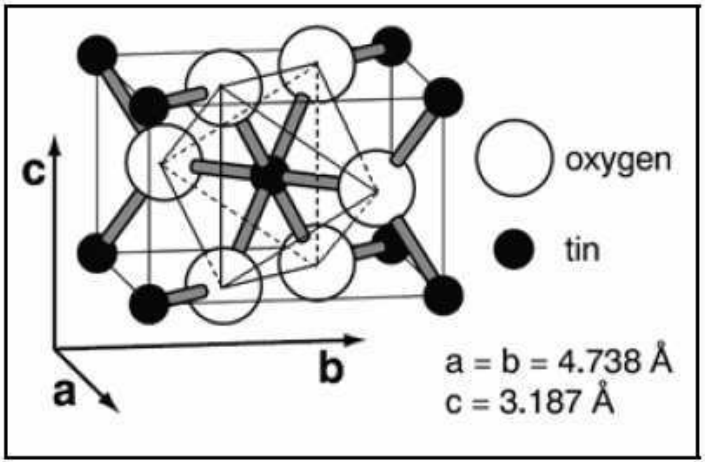


Figure (II.4) : la structure cristalline du SnO_2

La *figure (II.5)* [11] représente les différents plans d'un cristal de SnO_2

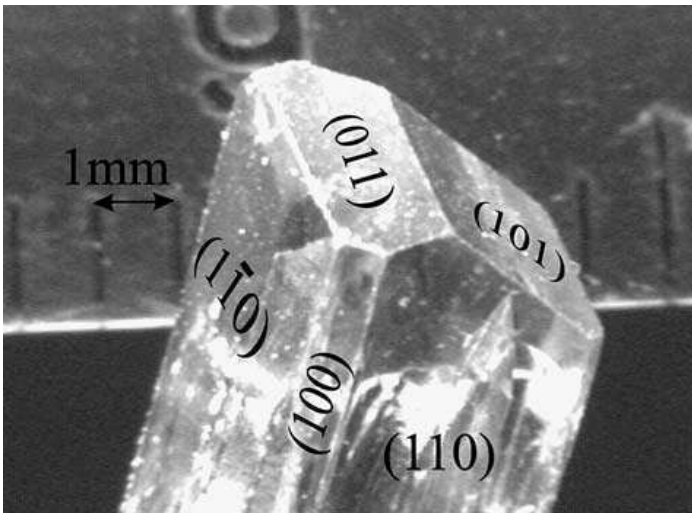


Figure (II.5) : différents plans d'un cristal de SnO_2

La *figure (II.6)* [11] représente les réseaux formés par les mailles pour chacun des plans

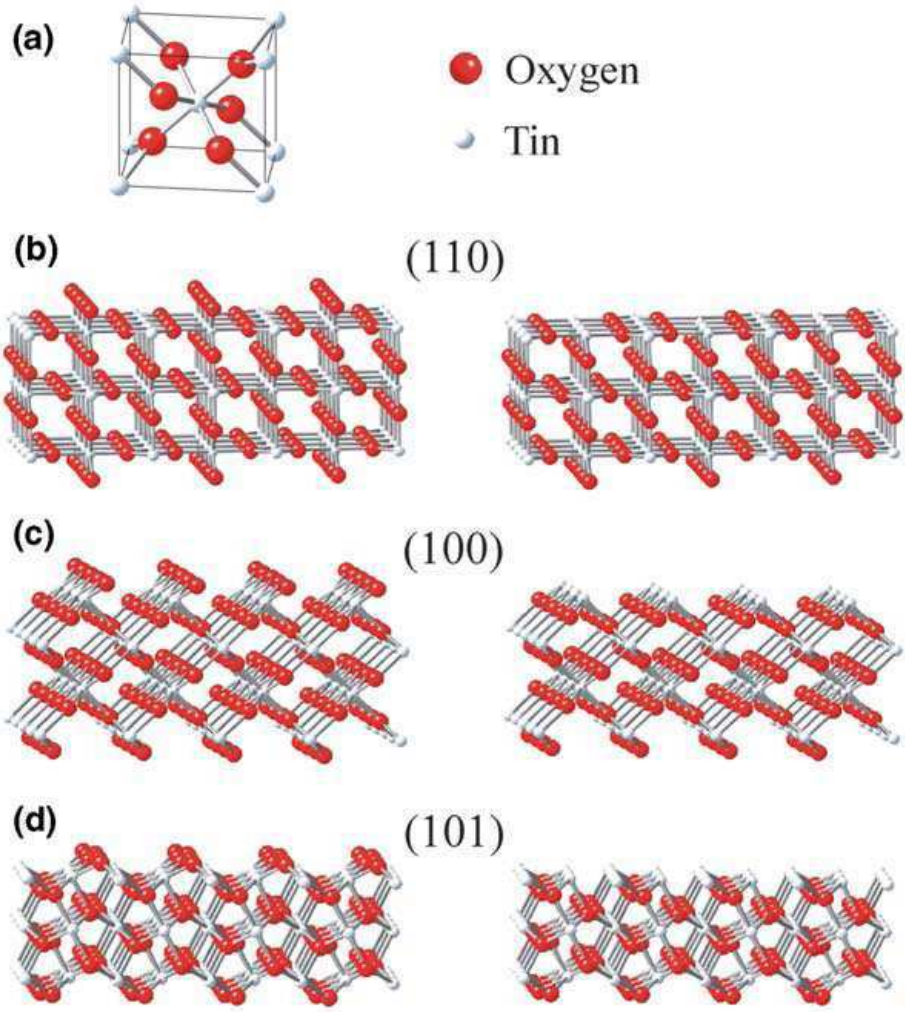


Figure (II.6) : réseaux formés par les mailles pour chaque plan

Le SnO_2 est un semi-conducteur d'un gap de 3,6 eV, sa conductivité résulte des liaisons vacantes d'oxygène.

On dit que l'oxyde d'étain présente un écart à la stœchiométrie puisque -tout dépend de la méthode élaborée lors de sa fabrication- il existe des lacunes d'oxygène au sein de la maille formées par le transfert d'un atome d'oxygène, d'un site normal à l'état gazeux sous l'effet de température allant de 200 à 1350°C, il se produit alors un déficit en atomes d'oxygène par rapport à sa composition stœchiométrique. La densité des lacunes dépend de la température et de la pression partielle de l'oxygène et varie généralement aux environs de 10^{-3} et 10^{-2} % atmosphères. On remarque alors que la concentration des électrons dans le SnO_2 est proportionnelle à la concentration des lacunes.

II.2.2.2. Propriétés électriques du SnO_2 :

Les lacunes d'oxygène (décrites ci-dessus) ainsi créées permettent d'obtenir un semiconducteur de type n, elles possèdent deux électrons qu'elles peuvent céder sous l'effet de la température. Il se produit alors une ionisation simple ou double de celle-ci et les électrons libérés seront fixés par les atomes d'étain Sn^{+4} qui deviennent des Sn^{+2} et se comportent ainsi à leur tour en donneurs d'électrons *(figure II.7)* [12].

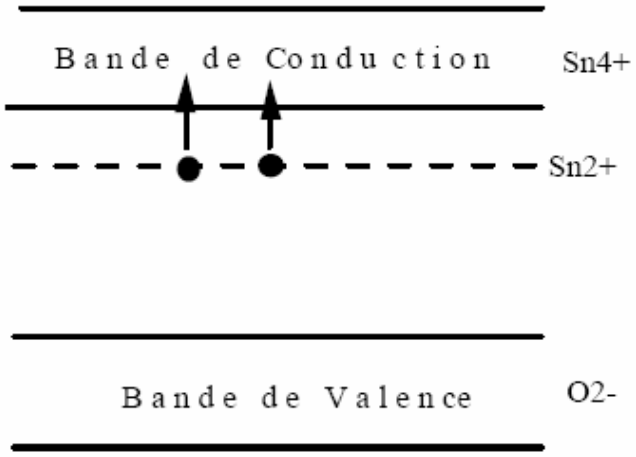


Figure II.7: diagramme énergétique du SnO_2

La figure (II.8) [13] montre le diagramme d'énergie ainsi que la densité d'états du SnO_2

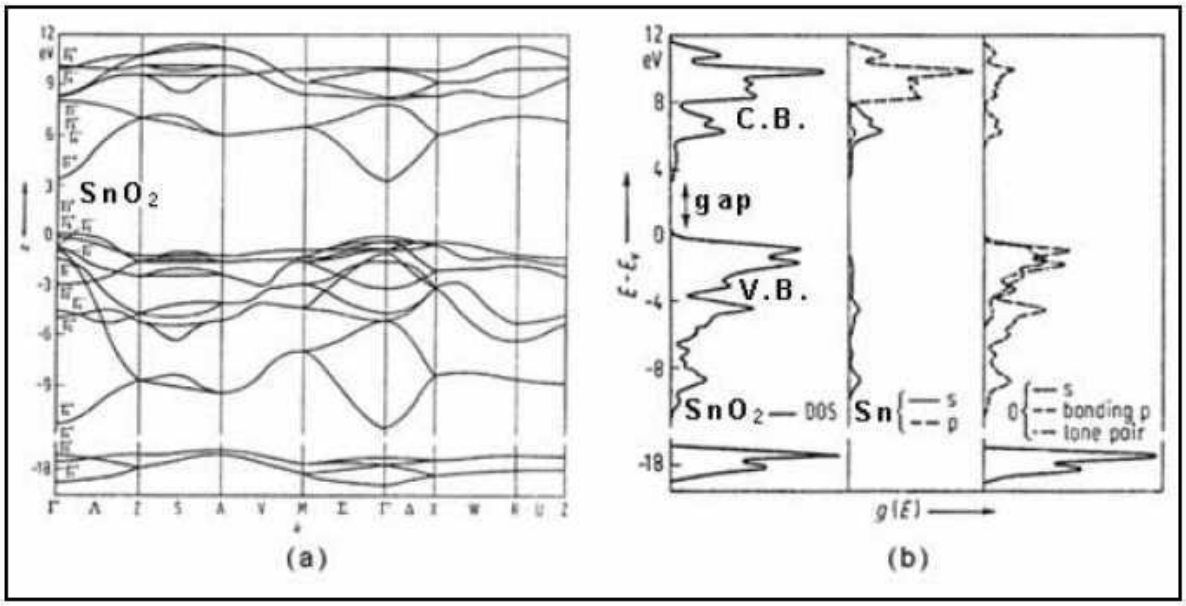


Figure (II.8) : diagramme d'énergie ainsi que la densité d'états du SnO_2

II.2.2.3. La conductivité du SnO_2

Le SnO_2 possède un gap variant de 3,5 à 4,2 eV et sa conductivité électrique résulte de ses liaisons vacantes en oxygène ou bien des atomes d'étain interstitiels et varie entre 10^{-1} et 10^{4} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$.

On a la conductivité dans un semiconucteurest égale à :

$$\sigma = q\left(n\mu_n + p\mu_p\right)$$

Avec q : est la charge d'un électron.

n et p sont les concentrations en électrons et trous dépend de la température et de l'atmosphère gazeuse.

μ_n et μ_p : les mobilités des électrons et des trous qui varient en fonction de la température

Dans le cas de l'oxyde d'étain dopé n, les électrons sont majoritaires et la conductivité peut s'écrie alors $\sigma \approx q\left(n\mu_n\right)$, elle est exprimée en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$.

La résistance du SnO2 peut s'écrire comme suit [14]

$$R = \frac{L}{\left(\sigma_e + \sigma_p\right)S} = \frac{L}{q\left(n\mu_n + p\mu_p\right)S}$$

Avec S est la surface de la couche de SnO_2 et L est son épaisseur.

II.2.3. Les différents défauts dans SnO2

On trouve différents défauts de structure dans l'oxyde d'étain que ce soit au niveau ponctuel ou linéaires

II.2.3.1. Défauts ponctuels

Ce sont des défauts qui proviennent du réseau cristallin, on peut citer les défauts de lacunes qui sont l'absence d'un atome dans le réseau, ou la présence d'un atome en plus qui perturbe la périodicité du réseau appelé défaut interstitiel. On rencontre aussi la présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau ou même à la place d'un atome du réseau, comme on peut avoir un cumul de défauts plus complexes tels que les défauts de Frenkel ou ceux de Schottky pour les composés stoechiométriques.

Les défauts de Frenkel se caractérisent par le déplacement d'un électron de da position normale dans le réseau vers une position interstitielle.

Les défauts de Schottky se caractérisent par l'association de deux défauts (une paire) qui sont les lacunes cationiques et les lacunes anioniques et vice-versa.

II.2.3.2. Défauts linéaires

On parle de défauts linéaires quand un réseau présente des dislocations qui causent une discontinuité dans la périodicité du réseau et qui facilite ainsi la diffusion des atomes étrangers dans le réseau et les piéger autour d'elle et créer ainsi un nuage d'atome étrangers appelé "nuage de Cottrell".

On peut citer aussi les défauts liés aux joints de grains. Ces derniers jouent un rôle essentiel dans la conduction des systèmes polycristallins (ce qui est le cas, ici, du SnO_2). De plus, ces joints de grains constituent un chemin avantagé de diffusion, lorsqu'on dépose, par exemple, un film de dopant métallique sur une couche sensible d'oxyde semiconducteur.

II.3. Elaboration du SnO_2 :

On élabore le SnO_2 par différentes techniques parmi lesquelles la technique du spray, la déposition chimique en phase vapeur APCVD, la pulvérisation réactive et le sol-gel sont les plus utilisées. Nous allons décrire ces techniques et les conditions permettant d'obtenir des dépôts en couches minces d'oxyde d'étain.

II.3.1. Technique du spray pyrolyse :

Cette technique consiste à projeter une solution contenant les éléments que l'on veut déposer sur un substrat chauffé et tout se fait sous une atmosphère contrôlée que ce soit sur le plan température, impuretés mais aussi la pression des différents éléments. La figure (II.9) [15] représente un schéma détaillé de la technique.

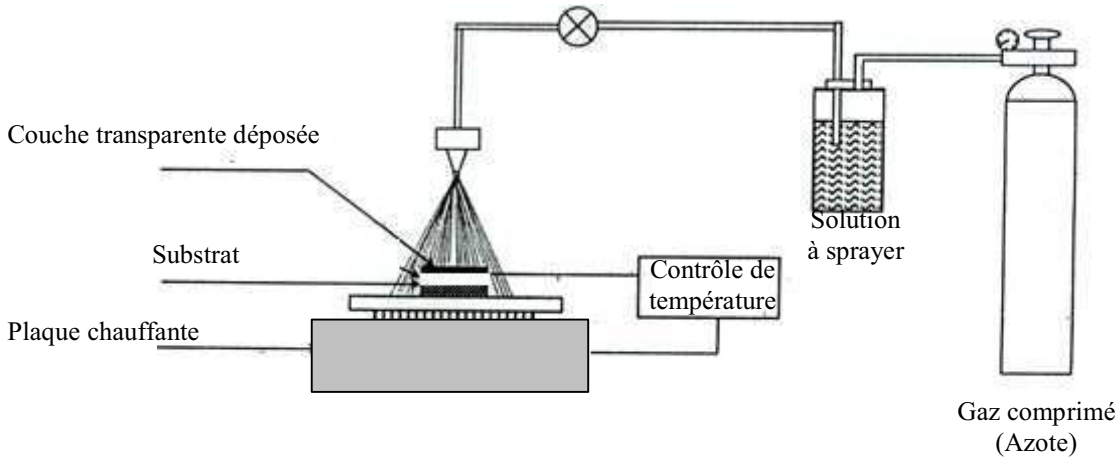


Figure (II.9) : technique du spray pyrolyse

Pour une distribution homogène de la solution spray tout le long de la surface du substrat l'orifice du jet doit avoir un mouvement circulaire synchrone avec le mouvement latéral de la plaquette chauffante.

Pour la fabrication de films d'oxyde d'étain, une solution aqueuse de chlorure d'étain $SnCl_4$ est pulvérisée sur un substrat silicium chauffé à 300-650°C.
La réaction chimique est la suivante [15]

$$SnCl_4 + 2H_2O \rightarrow SnO_2 + 4HCl$$

Cette technique a un intérêt majeur vu son faible coût et la bonne qualité des couches de SnO_2 qu'elle permet d'obtenir et aussi à la possibilité de pouvoir contrôler les conditions de dépôt (température, concentration de la solution de départ, la distance substrat, orifice de jet …) Cette technique est adaptée aux dépôts à larges surfaces.

II.3.2. Technique APCVD

La technique APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition) ou dépôt chimique en phase vapeur sous pression atmosphérique est une technique qui consiste à provoquer une réaction entre un précurseur gazeux avec un autre gaz pour former un dépôt sur la surface d'un substrat placé dans un four tubulaire porté à une température désirée et sous une pression égale à celle de l'atmosphère.
La figure (II.9) [16] montre un schéma simplifié de la technique APCVD.

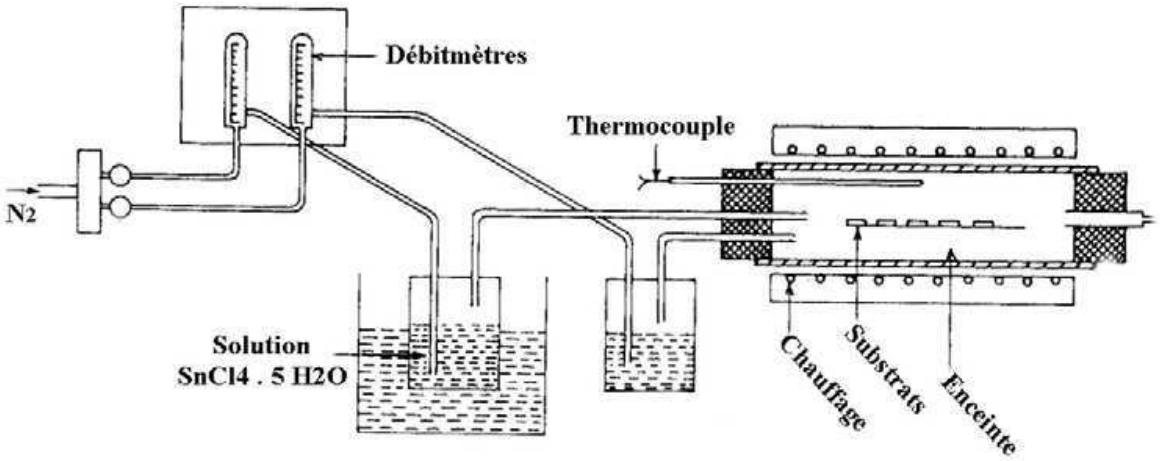


Figure (II.9) : schéma simplifié de la technique APCVD

II.3.2.1. Description et processus expérimental :

Le montage de la technique APCVD est constitué d'un four de diamètre d'environ 80 mm avec régulateur de température allant jusqu'à 1500°C à travers lequel sont introduits les tubes dans lesquels circulent les vapeurs des précurseurs ainsi que le gaz porteur (en général de l'argon) et l'oxygène sec nécessaire aux réactions.Le substrat est placé à l'intérieur d'un tube et les vapeurs avec les gaz mis en jeu forment un dépôt qui s'y dépose.

Dans le cas de SnO_2 cette technique permet d'avoir des couches minces de quelques centaines à quelques milliers d'angstroems.

On commence par un nettoyage du substrat sur lequel on dépose le SnO_2 afin d'éliminer les impuretés susceptibles de générer des défauts structuraux, on utilise généralement de l'acétone pour éliminer les graisses de la surface puis on le plonge dans l'acide fluorhydrique HF puis le rincer à l'eau distillée.

On met ensuite le substrat dans le réacteur puis on procéde au dépôt qui consiste à chauffer une quantité de chlorure d'étain hydraté ($SnCl_4$, $2H_2O$) jusqu'à ébullition puis les vapeurs dégagées seront transportées ainsi que de l'oxygène sec par un flux d'argon vers le réacteur et le dépôt se forme selon la réaction suivante [16] :

$$SnCl_4 + 2H_2O \rightleftarrows SnO_2 + 4HCl$$

En ce qui concerne le ZnO, on l'obtient de la même manière mais à partir du chlorure de zinc suivant la réaction [16] :

$$ZnCl_2 + H_2O \rightleftarrows ZnO + 2HCl$$

On obtient alors au réacteur du SnO_2 qui sera déposé sur le substrat après avoir dégagé le gaz Cl_2

Pour l'élaboration de couches minces de SnO_2 on doit tenir compte principalement de la température dans le cas de la CVD, il est ainsi possible d'obtenir des structures différentes l'une de l'autre par simple variation de température de dépôt tel que montré à la figure ci-dessous [12]

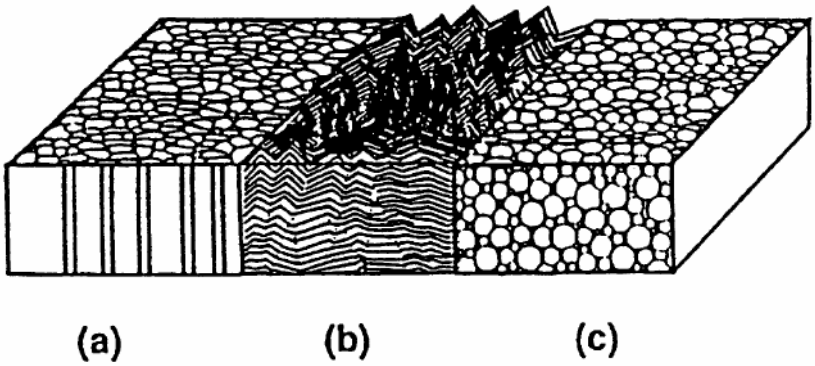


Figure (II.10) : structures du SnO_2 obtenues avec la variation de la température

Il est obtenu à basses températures le modèle (a) constitué de grains en forme colonnaire avec un dôme aplati à l'interface, et en augmentant le gradient de température on obtient la structure (b) constituée de grains facettés et à la fin et sous une haute température on obtient un modèle de couche ayant des grains sous forme sphérique.

On illustre dans la figure (II.11) [17] une image prise par un MEB d'une couche de SnO_2 déposée sur de l'alumine Al_2O_3

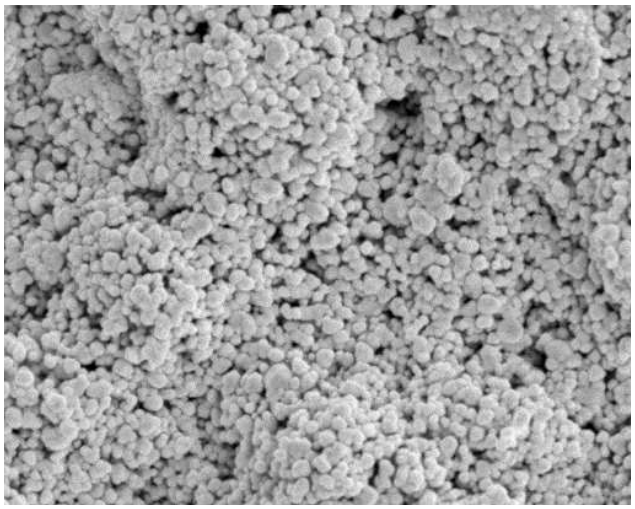


Figure (II.11) : image MEB d'une couche de SnO_2 déposée sur le l'alumine (Al_2O_3)

II.3.3. Pulvérisation réactive :

La pulvérisation réactive se base sur des réactions chimiques qui ont lieu avant le dépôt et la pulvérisation se fait sur l'élément obtenu.

Une cathode d'étain est traversée par un courant dans une atmosphère argon-oxygène. Le courant provoque une pulvérisation de l'étain qui réagit avec l'oxygène présent dans l'atmosphère comme suit :

$$Sn + O_2 \rightarrow SnO_2$$

Les films d'oxyde d'étain se déposent au niveau du substrat déposé à l'anode tournante afin d'améliorer l'homogénéité des films. Un dispositif de refroidissement peut être ajouté pour mieux contrôler la température. Cette opération se fait sous vide pour faciliter la pulvérisation de l'étain. Les films formés sont en général amorphes si la température du substrat est inférieure à 200°C. La nature des dépôts peut être contrôlée par la pression, la nature de la cible, des gaz de pulvérisation, la nature du substrat, la température ; la figure (II.12) [15] montre un schéma type utilisé dans la technique de pulvérisation réactive.

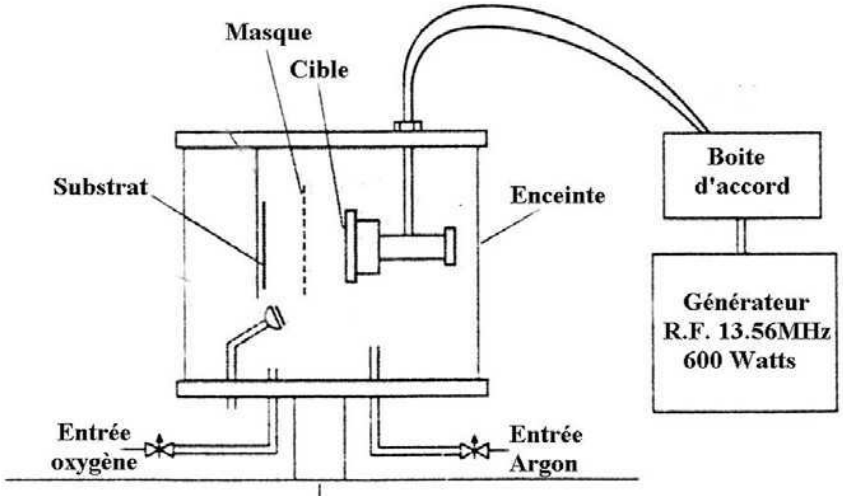


Figure (II.12) : schéma de la technique de pulvérisation réactive

La figure (II.13) [18] montre une couche de SnO_2 obtenue par la technique de pulvérisation réactive.

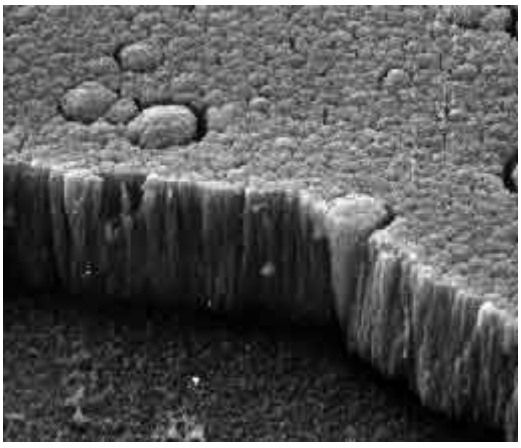


Figure (II.13) : couche de SnO_2 déposée pat la technique de pulvérisation réactive

II.3.4. Technique sol-gel :

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ».

La méthode "sol-gel" est une des technologies les plus employées pour l'élaboration des couches d'oxydes métalliques en particulier le SnO_2 de formes continues et de bonne cohésion sur les substrats tels que le silicium. Quoi qu'elle présente quelques inconvénients comme la faible température de recuit qui ne nous permet pas d'obtenir une cristallisation totale du SnO_2 ainsi que la présence d'éléments étrangers difficile à les éliminer comme le $SnCl_4$.

La figure (II.14) [19] montre un schéma simplifié de la technique sol-gel

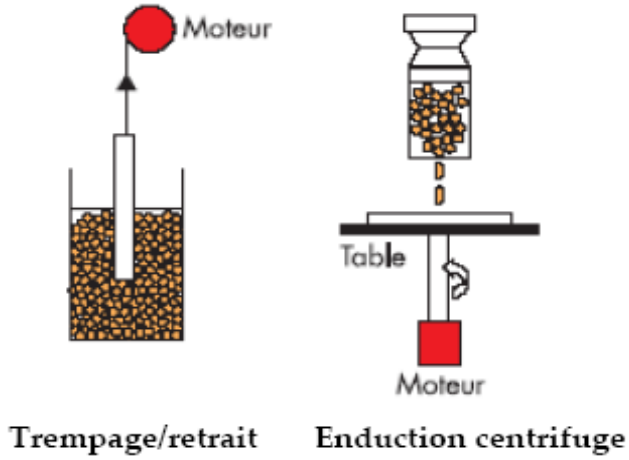


Figure (II.14) : schéma simplifié de la technique sol-gel

Dans notre travail on a opté pour la technique APCVD vu sa disponibilité ainsi que les résultats assez performants qu'on obtient par cette technique.

La figure (II.15) [08] montre une couche de SnO_2 obtenue par la technique CVD

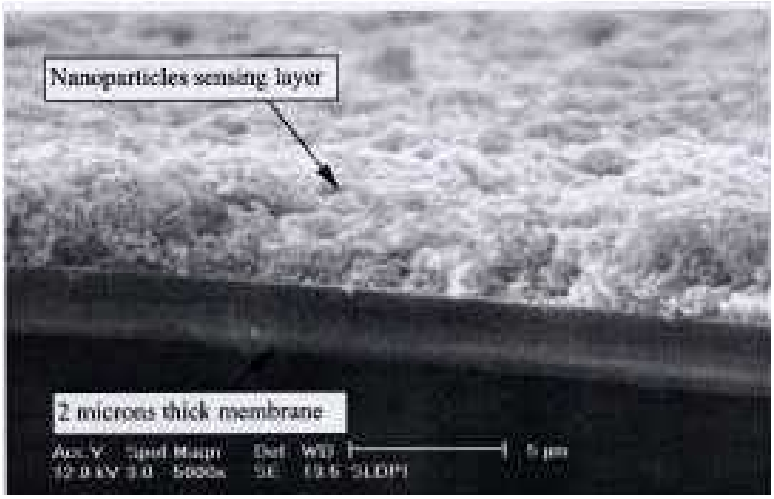


Figure (II.15) : couche de SnO_2 obtenue par la technique CVD

II.3.5. Comparaison, entre les différentes techniques de dépôt :

En comparant les différentes techniques et leurs influences sur les caractéristiques du SnO_2 on a obtenu le tableau suivant [13]

Technique de fabrication	**CVD**	**Spray**	**Evaporation réactive**
Température du substrat	Haute	Haute	Haute
Taux de croissance	Elevé	Elevé	Elevé
Uniformité	Bonne	Faible	Modérée
Coût	Modéré	Faible	Modéré
Conductivité électrique	Très bonne	Très bonne	Très bonne

Tableau II.2 : comparaison entre les différentes techniques de dépôt

II.4. Dopage du SnO_2 :

On procède afin d'améliorer la sélectivité de la couche de SnO_2 à des ajouts qui sont divisés en trois catégories qui sont :

- les ajouts de frittage (verres) mélangés aux poudres, qui accélèrent ou bloquent la croissance des grains et la densification au niveau de la couche de SnO_2.
- les dopants, au sens propre du terme (Sb, As, Nb, Ta...) qui sont des atomes qui viennent en positions interstitielles ou en substitution à l'intérieur même des grains et qui augmentent la conductivité du SnO_2.
- les ajouts catalytiques parfois qualifiés de "dopants". Ce sont des métaux (Pt, Pd,...) ou des oxydes (ZnO).

On ajoute des quantités de métaux au SnO_2 afin de servir de catalyseurs pour la détection des gaz et qui permettent aussi de d'améliorer la sensibilité et la sélectivité des différents gaz ainsi que la diminution de la température de fonctionnement du capteur (économie d'énergie) et l'amélioration du temps de réponse. On parle ici d'un dopage qui modifie le SnO_2 au niveau structural et pas électroniquement comme c'est le cas des autres dopants.

On sait que la présence de catalyseur améliore la vitesse d'oxydation d'un gaz et parfois elle peut même conduire à des oxydations sélectives. Le problème posé consiste à comprendre le rapport qui existe entre le catalyseur et l'élément sensible.

La figure suivante illustre la morphologie de la surface d'une couche de SnO_2 pure, dopé à 3% en platine et dopé à 10% en platine [12]

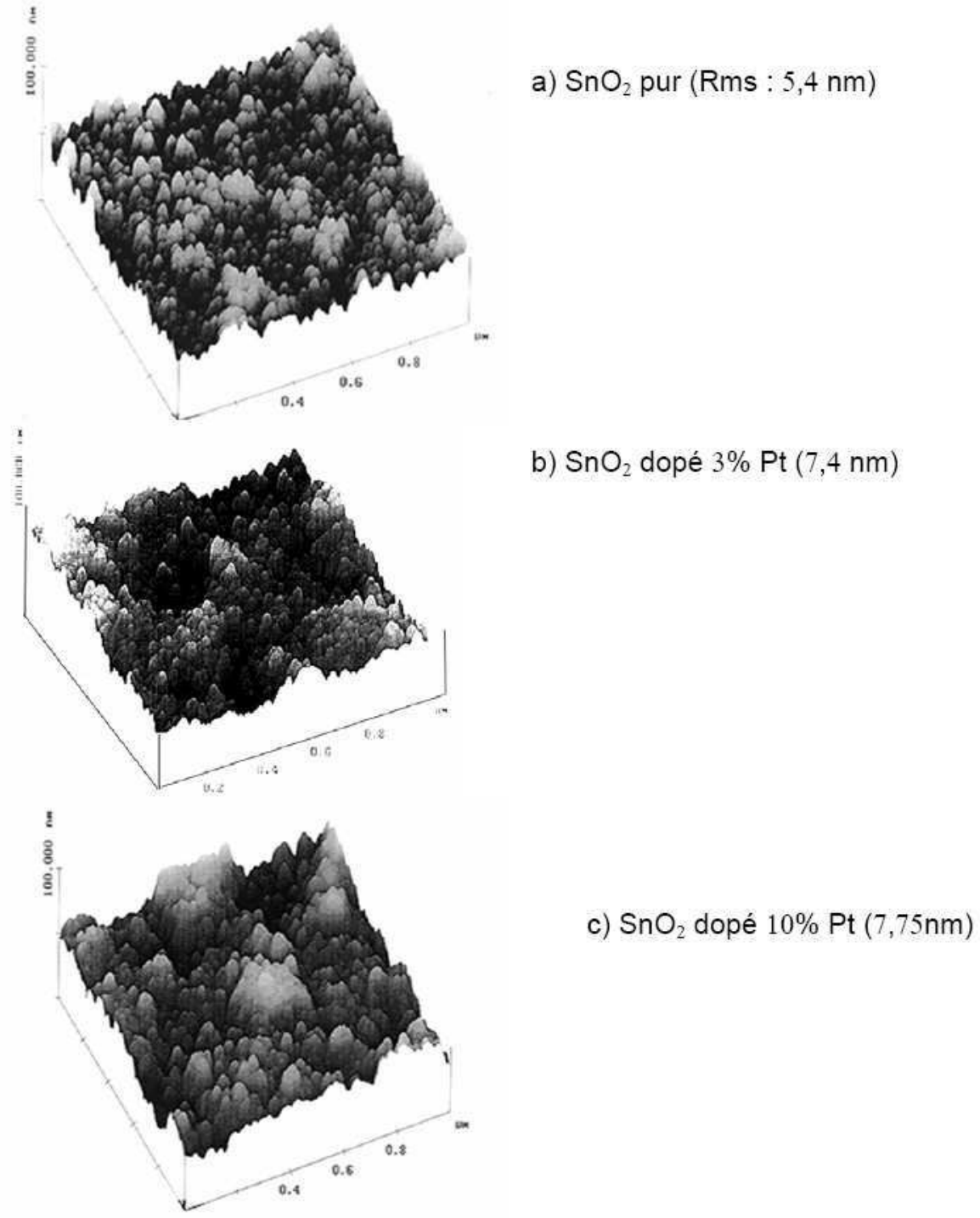


Figure (II.16) : morphologies d'une surface de SnO_2
a) pure b) dopé à 3% en platine c) dopé à 10% en platine

La figure (II.17) [13] montre les structures de SnO_2 déposées sur de la céramique obtenues par SEM (Scanning Electron Microscopy) à l'Institut Européen des membranes.

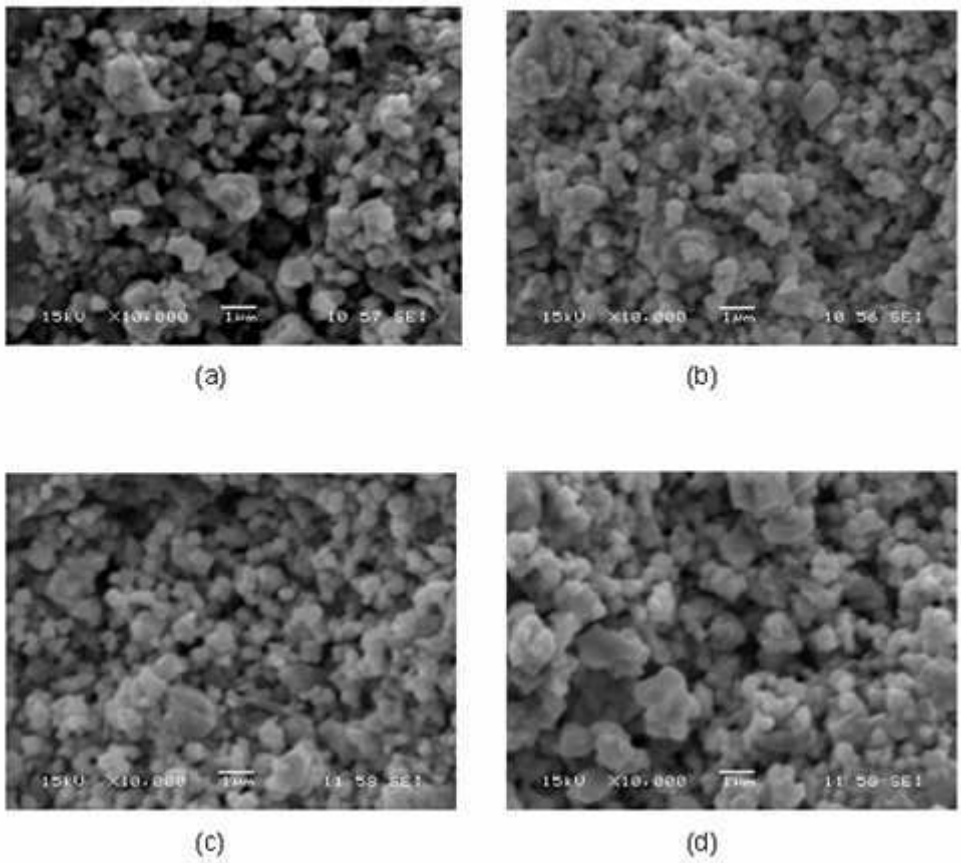


Figure (II.17) : structures sous SEM de SnO_2 déposées sur de la céramique

On a montré récemment que ces dopants en plus de leur rôle important dans la sélectivité ils interviennent sur le plan morphologique du SnO_2 en bloquant le grossissement des grains et les évolutions des joints de gains.

Chapitre III

Détection des différents gaz

III Détection de gaz par le SnO_2

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous rappelons, dans un premier temps, les différentes propriétés physiques et électriques qui interviennent dans les capteurs de gaz à base du SnO_2, puis nous décrivons les différents mécanismes mis en jeu lors de la détection d'un gaz. Nous nous intéresserons ensuite à l'étude des phénomènes qui aident à améliorer la fiabilité du capteur.

La figure (III.1) [21] représente une comparaison de la détection d'odeurs (dans notre cas le gaz) entre le corps humain et les systèmes de détection électronique

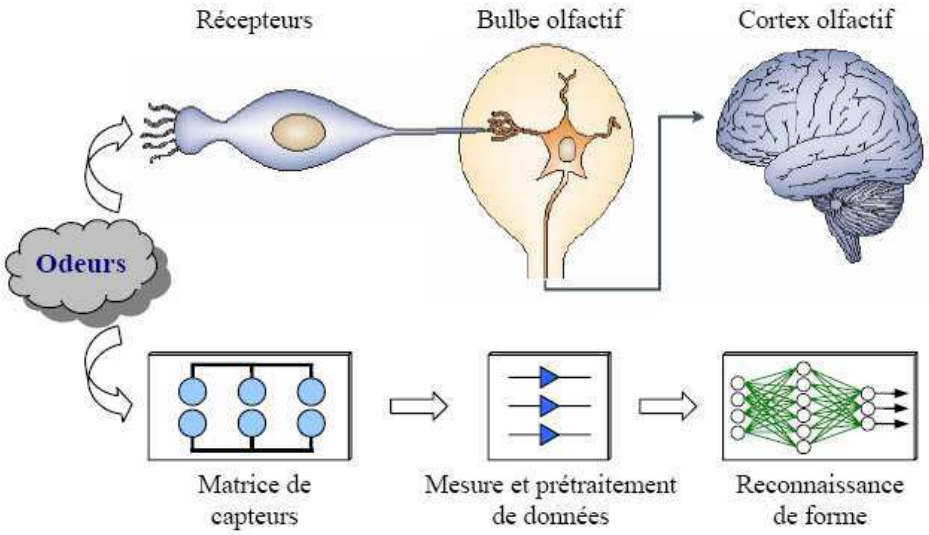


Figure (III.1) : comparaison du phénomène de détection entre les humains et les dispositifs électriques.

III.2 Effet d'absorption des gaz

La détection de gaz est basée sur la variation de la conductivité des matériaux constituant le capteur. Dans le cas du SnO_2 la conductivité **augmente** en présence d'un **gaz réducteur** et ***diminue*** en présence d'un ***gaz oxydant***.

La détection est ainsi le résultat de réactions chimiques et physiques qui se produisent entre la surface de la couche sensible du capteur et le gaz se trouvant dans l'air.

III.3 Interaction Gaz-Solide

On peut classer les interactions gaz- solides en quatre catégories.

• **Les chocs entre les molécules gazeuses et le solide** : le matériau est insensible au gaz dans ce type d'interaction.

• **L'adsorption** : une part de la phase gazeuse se fixe sur la surface du solide. Il existe deux types d'absorptions : physisorption et chimisorption

• **La réaction** : l'adsorption du gaz dans le solide engendre une réaction qui crée un nouveau matériau.

• **La désorption** : l'adsorption des molécules gazeuses engendre la création d'une autre espèce gazeuse.

Dans un semiconducteur imaginé infini, son volume présente des états énergétiques qui permettent de déterminer son type de conduction. Ces états énergétiques se forment, après création de défauts structuraux provenant d'écarts à la stoechiométrie ou d'impuretés introduites par dopage.

Dans un cas réel, lorsqu'on coupe un semiconducteur imaginé infini pour créer une nouvelle surface, des liaisons entre atomes à la surface sont brisées et des défauts de topologie (lacunes, marches…) apparaissent. Ces surfaces sont qualifiées de surfaces propres et doivent être distinguées des surfaces réelles sur lesquelles des atomes provenant de la phase gazeuse environnante sont adsorbés. Dans la bande interdite ils apparaissent alors des états énergétiques supplémentaires ou états de surface qui sont classés en deux catégories.

- Les états intrinsèques dus à la discontinuité brusque du réseau cristallin,
- Les états extrinsèques dus à la présence d'espèces étrangères à la surface du semiconducteur.

L'absorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz appelé **absorbat** se fixent sur une surface solide du SnO_2 appelé **absorbant**. Le phénomène inverse qui est la désorption est activé par une croissance du gradient de température ou par une diminution de la pression.

III.4. Types d'absorptions

Il existe deux types d'absorption : physique et chimique

III.4.1. Absorption physique (physisorption) elle se base sur les liaisons faibles comme les de Van Der Waals et se produit à des températures basses ou ambiantes, la physisorption est en général réversible. Dans le cas d'une physisorption on a $O_{2\,(gaz)} = O_{2\,(absorbé)}$

III.4.2 Absorption chimique (chimisorption) elle fait appel aux énergies des liaisons fortes (liaisons chimiques) et engendre une modification de la répartition des charges électroniques des molécules absorbées. Dans le cas de la chimisorption on a $O_{2\,(absorbé)} + e^- = O_2^-$

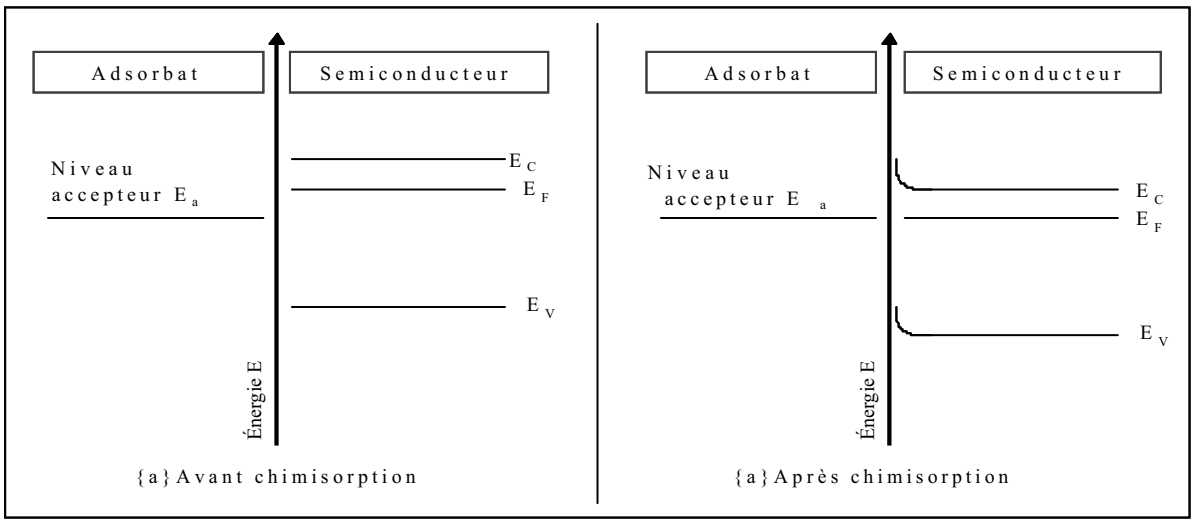
III.4.2.1 Rôle du niveau de Fermi dans la chimisorption :

Les molécules absorbées à la surface du SnO_2 sont considérées comme des impuretés dopantes qui créent des états d'interface et c'est le niveau de Fermi qui détermine les propriétés de la surface de l'oxyde.

Les propriétés électriques du SnO_2 sont influencées par l'environnement chimique gazeux en contact avec sa surface. Ainsi, l'absorption par physisorption ou chimisorption d'espèces chimiques en surface de la couche engendre une modification de sa conductivité causée par un déplacement d'électrons de la bande de valence E_v vers la bande de conduction E_c. Ce processus se fait en trois étapes.

1ère étape : la surface de SnO_2 est mise en contact avec l'air et l'adsorption de molécules du gaz d'oxygène engendre leur dissociation et ionisation sous forme O^- qui est la forme la plus stable à haute température par arrachement d'un électron de la bande de conduction de la couche.

2ème étape : les molécules de gaz réducteur à détecter réagissent en surface avec les anions libérant un électron vers la couche de conduction de l'oxyde et varier ainsi sa conductivité électrique en fonction du nombre de sites d'oxydation actifs et du nombre de molécules de gaz chimisorbées en surface engendrant une modification de la structure des bandes par l'apparition en surface de deux états : accepteur ou donneur. Sur les figures (III.2) et (II.3) [20], on montre l'effet de la chimisorption d'une molécule de gaz créant des états de surface accepteur Ea ou donneur Ed suivant que le SnO_2 soit de type n ou de type p.



FigureIII-2 : Chimisorption d'une espèce A en surface d'un oxyde semiconducteur de type n.

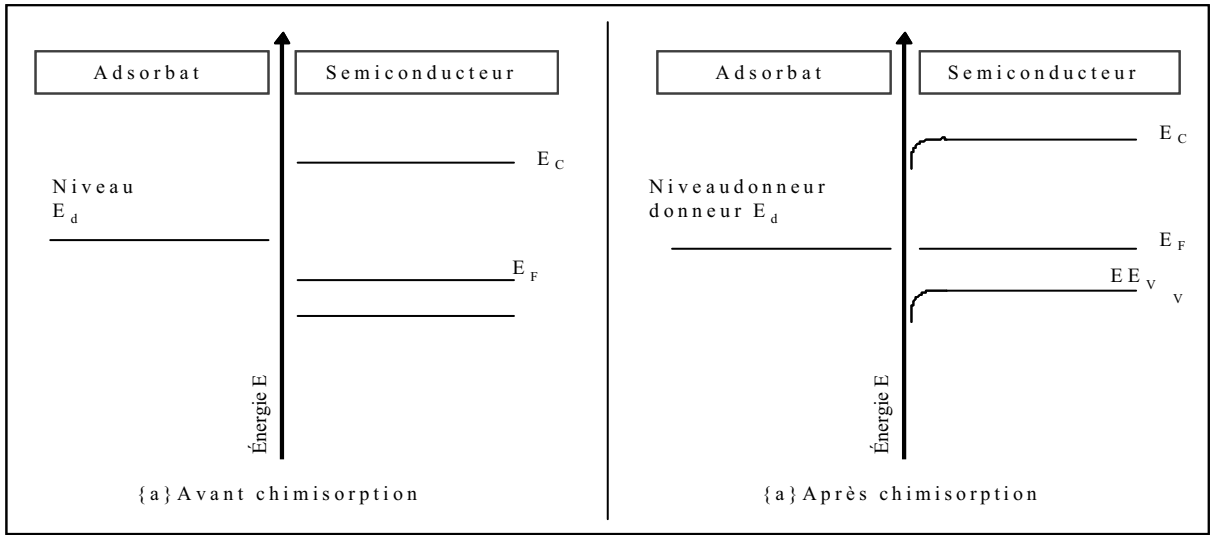


Figure II-3 : Chimisorption d'une espèce A en surface d'un oxyde semiconducteur de type p.

3ème étape : l'équilibre entre les molécules du gaz et le SnO_2 se limitera par un simple transfert d'électrons entre eux présents sous forme adsorbée à la surface du SnO_2 et qui se traduit par un appauvrissement en électrons dans le SnO_2. Cet appauvrissement proportionnel à la concentration en espèces chimisorbées est à l'origine d'une zone de déplétion localisée dans le matériau, au voisinage de sa surface. Cette zone aussi nommée zone de charge d'espace très pauvre en porteurs libres présente une très forte résistivité et sa largeur **δ** dépend de la concentration en défaut dans le matériau selon la relation [17]

$$\delta = \frac{n(gaz)}{[défauts]}$$

Avec n(gaz) est la concentration en espèces absorbées et [défauts] est la concentration en défauts ou donneurs.

Suite à l'arrêt de l'introduction du gaz, l'oxygène présent dans l'atmosphère s'adsorbe à nouveau en surface de l'oxyde avec retour à l'état d'équilibre établi lors du premier processus. Cependant, ce retour à l'état d'équilibre suppose l'absence de phénomènes d'empoisonnement des sites par des molécules secondaires issues des réactions d'oxydation.

L'adsorption chimique de l'oxygène à la surface du SnO_2 conduit à un transfert des électrons libres du réseau vers les molécules adsorbées. Il résulte donc une diminution de la

conductivité électrique. Quand le SnO_2 est exposé à des gaz autres que l'oxygène présent dans l'air, il peut y avoir une réaction chimique avec les espèces préapsorbées, notamment les espèces oxygénées. Les réactions qui ont lieu sont essentiellement des réactions d'oxydoréduction. Par exemple, pour un gaz réducteur comme CO, la réaction suivante se produit :

$$CO\ (gaz) + O_2\ (surface) \rightleftarrows CO_2\ (gaz) + e^-$$

On a vu que l'oxyde d'étain a une stoechiométrie en oxygène qui peut être décrit à partir des lacunes de ce dernier V_0. Ces lacunes sont en équilibre avec l'oxygène gazeux environnant selon :

$$2V_0 + O_{2(gaz)} \rightleftarrows 2O_0$$

Avec O_0 est un oxygène du réseau

Les lacunes s'ionisent comme suit :

$$V_0 \rightleftarrows V_0^{++} + 2e_{ox} \qquad \text{et} \qquad O_{2(gaz)} + 2V_0^{++} + 2e_{ox} \rightleftarrows 2O_0$$

e_{ox} sont les électrons libres de la bande de conduction qui aident à croitre la conductivité du semiconducteur et dans le cas d'un semiconducteur de type n [17]

$$K_1(T) = \frac{1}{PO_2\left[V_0^{00}\right]^2.\left[e_{ox}\right]^2}$$

On aura alors

$$\left[e_{ox}\right] = \frac{1}{\sqrt{PO_2\left[V_0^{00}\right]^2.K_1(T)}} \simeq \sigma$$

On remarque la pression de l'oxygène (PO_2) augmente en fonction de la conductivité diminue mais par contre si la température T augmente elle engendre l'augmentation de la conductivité.

III.4.2.2 Influence de l'humidité

On a vu que la détection se base sur les réactions chimiques entre éléments gazeux et la surface de SnO_2 mais en réalité l'atmosphère est exposée aussi à un taux d'humidité allant de 30 à 70% et cette humidité n'est autre que des particules d'eau (H_2O) qui peuvent ainsi

influencer la détection. Et la figure (III.4) montre l'influence des particules d'eau présentent au niveau de la surface dans la détection du monoxyde de carbone.

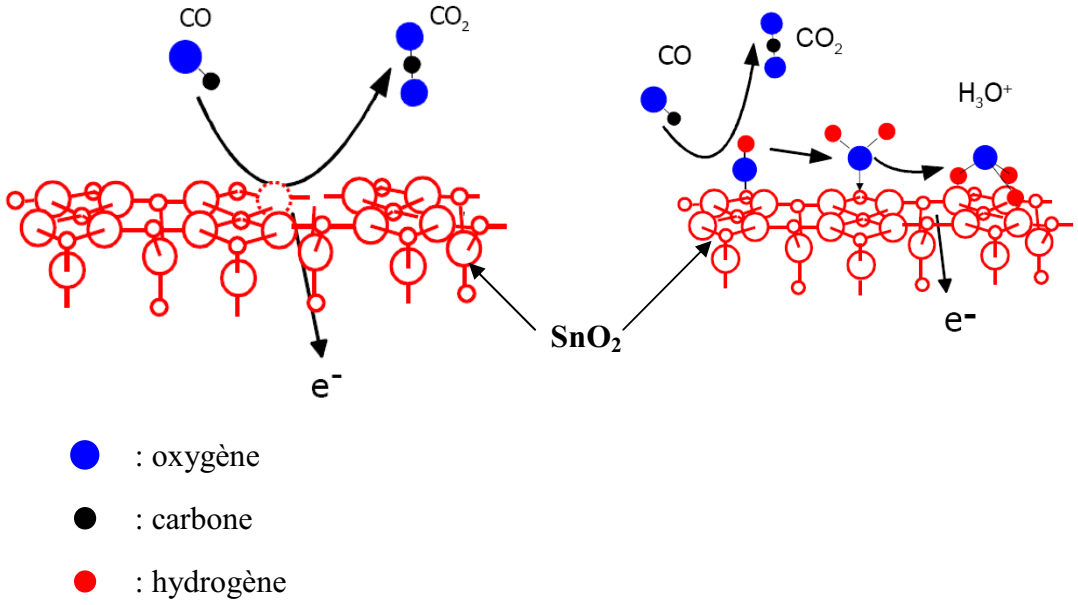


Figure (III.4) : influence des particules d'eau présentent au niveau de la surface dans la détection du monoxyde de carbone

III.4.3 Interaction solide-gaz (SnO_2 monocristallin)

Dans le cas de SnO_2, l'adsorption de l'oxygène de l'atmosphère engendre un niveau accepteur et c'est ainsi que les lacunes d'oxygène (défaut majoritaire dans la structure de SnO_2) qui se trouvent près de la surface peuvent capter l'oxygène de la phase gazeuse et la concentration des lacunes au niveau de la surface diminue par rapport à celle de volume. Cette diminution entraîne la formation d'une couche de déplétion pauvre en porteurs libres, dont l'épaisseur (L) dépend d'une longueur caractéristique des propriétés du matériau appelée longueur de Debye (L_D) et de la hauteur de la barrière de potentiel V_S, créée à l'interface solide-gaz (barrière de Schottky) [12], on aura alors l'épaisseur L sera égale à :

$$L = L_D \left(\frac{eV_S}{k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{avec } L_D = \left(\frac{\varepsilon k_B T}{e^2 n} \right)^{\frac{1}{2}}$$

On aura alors $L_D = \left(\frac{\varepsilon V_S}{en} \right)^{\frac{1}{2}}$

e : charge d'un électron

V_S : barrière de potentiel

ε : constante diélectrique du matériau

n : concentration des électrons dans SnO2

k_b : constante de Boltzmann

T : température en Kelvin

Ainsi, toute variation de n dans la largeur L provoque une variation de la conductivité et c'est les espèces chimiques présentent au voisinage de la surface qui va provoquer cette variation.

III.4.3.1 Rôle de l'oxygène

On présente dans le tableau (III.1) les formes de l'oxygène absorbé obtenues en fonction des températures du milieu

Formes	Températures (°C)
O_2	80
O_2^-	150
O^-	560
O^{2-}	600

Tableau (III.1) : formes de l'oxygène absorbé obtenues en fonction des températures du milieu

Quand le SnO_2 est exposé à l'oxygène la réaction chimique (1) se produit [04]

$$O_2 + 2e \rightleftarrows O_2^-$$

Maintenant que O_2^- est obtenu on assiste à une deuxième réduction comme suit :

$$O_2^- + e \rightleftarrows 2O^-$$

$$O^- + e \rightleftarrows O^{2-}$$

le SnO_2 cède 2 électrons pour chaque atome du gaz d'oxygène ce qui va engendrer la diminution de sa conductivité (moins d'électrons libres dans le réseau) et si la surface de SnO_2 est exposée à un gaz autre que l'oxygène, il peut y avoir une réaction chimique avec les espèces oxygénées présentes dans le gaz (comme dans le cas du CO) et la réaction chimique (2) qui va se produire dans ce cas est :

$$CO_{(gaz)} + O^-_{(surface)} \rightleftarrows CO_{2(gaz)} + e$$

On remarque dans cette réaction l'apparition d'un électron en plus dans le réseau ce qui va engendrer une augmentation de la conductivité électrique

III.4.4 Modèle d'interaction solide-gaz à la surface de SnO2 polycristallin Les phénomènes d'absorption modifient les propriétés du SnO_2 au niveau de sa surface comme la plupart des semiconducteurs utilisés dans la détection de gaz qui ont une morphologie granulaire jointive, et du fait de l'influence de la taille des grains (sur la sensibilité aux gaz) que se soit sur le plan conductivité, résistance mais aussi les barrière énergétiques inter granulaires.

Les variations de la conductivité en fonction de la température pour différents gaz réducteurs sont illustrées dans la figure (III.5) [12], on voit que les conductivités varient de manières différentes pour chacun des gaz présents aux environs de l'oxyde.

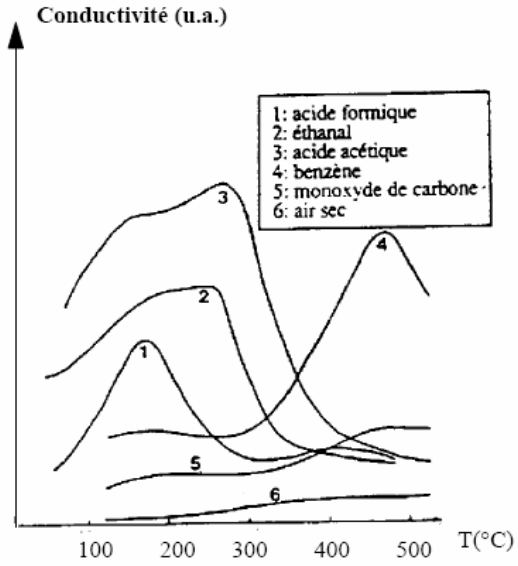


Figure III.5 : conductivité de SnO_2 polycristallin en fonction de la température pour

La variation de la résistance du SnO_2 en fonction des gaz environnants se décrit suivant la formule [06]:

$$R = K[C]^{\alpha}$$

Avec K et α des constantes et [C] est la concentration du gaz dans l'air

III.5 Mécanismes qui influencent la détection des gaz

Dans un capteur de gaz, plusieurs mécanismes interviennent et modifient ainsi les modes de détection classiques du capteur c'est-à-dire qu'un capteur influencé par un mécanisme agit d'une façon autre qu'un capteur soumis à une autre influence d'où l'amélioration de la sélectivité par exemple.

III.5.1 Influence de la taille des grains

Lors d'une interaction SnO_2 polycristallin avec un gaz, plusieurs phénomènes se manifestent vu la structure non homogène du SnO_2 polysristallin en particulier les joints de grains ainsi que la présence des impuretés lors de la fabrication. On peut observer trois phénomènes principaux qui sont dus aux grains qui forment chacun un monocristal, les joints entre les grains et enfin l'interface entre l'oxyde et le contact métallique.

La figure (III.6) [22] illustre ces trois phénomènes.

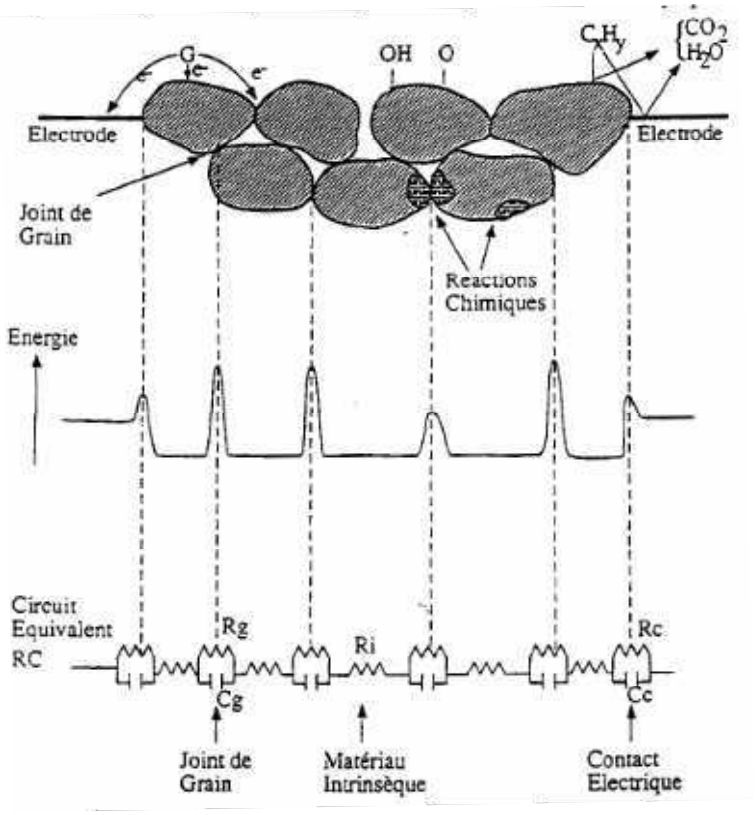
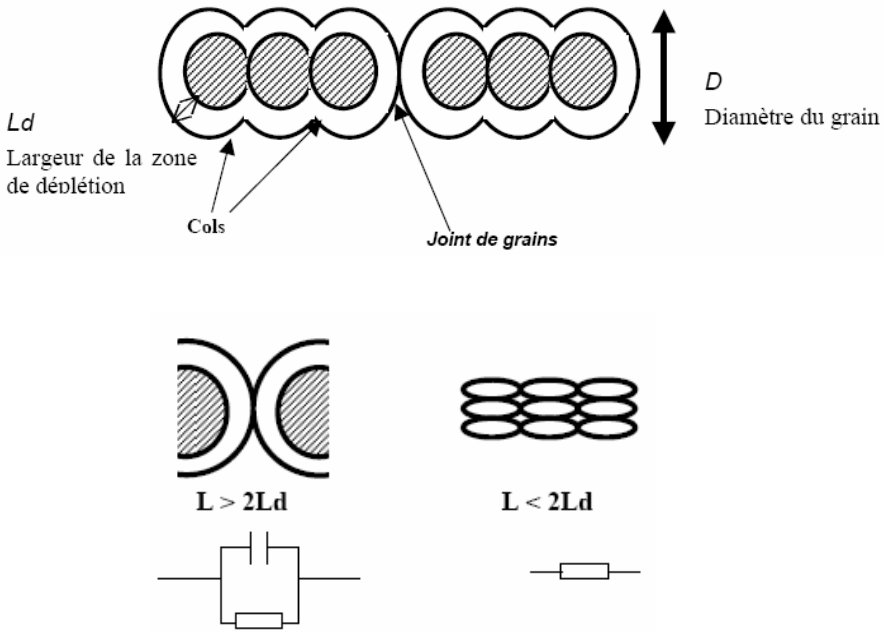


Figure III.6 : modélisation électrique des phénomènes mis en jeu lors d'une interaction entre un solide polycristallin et un gaz.

Le transfert électronique sous l'effet de la chimisorption modifie la conduction et vu l'inhomogénéité des grains de SnO_2 les propriétés électroniques différent d'un endroit à un autre et plus le diamètre des grains est petit plus la sensibilité aux gaz est importante c'est-à-dire qu'un matériau constitué de petites cristallites s'avère moins conducteur qu'un matériau ayant des grains de diamètres plus grands.

La figure (III.7) [17] montre une chaine unidimensionnelle de grains ; la conductivité est contrôlée par le rapport entre le diamètre des grains D et la largeur de la zone de déplétion Ld



La figure (III.7) : représentation d'une chaîne unidimensionnelle de grains

Si l'épaisseur de Ld est petite devant D la conductivité du matériau est contrôlée par les joints de grain donc le phénomène d'absorption intervient d'une manière peu considérable mais dans le cas où le diamètre des grains est supérieur ou égal à Ld la conductivité sera contrôlée dans ce cas par les cols (voir figure).

Mais dans le cas contraire, lorsque $D \leq 2Ld$ la conductivité sera contrôlée par le grain et les joints en même temps ; on déduit ainsi que *plus le grain est de diamètre petit plus la sensibilité aux gaz est grande*

Et la figure (III.8) [06] montre les bandes d'énergie au niveau des interfaces inter granulaire

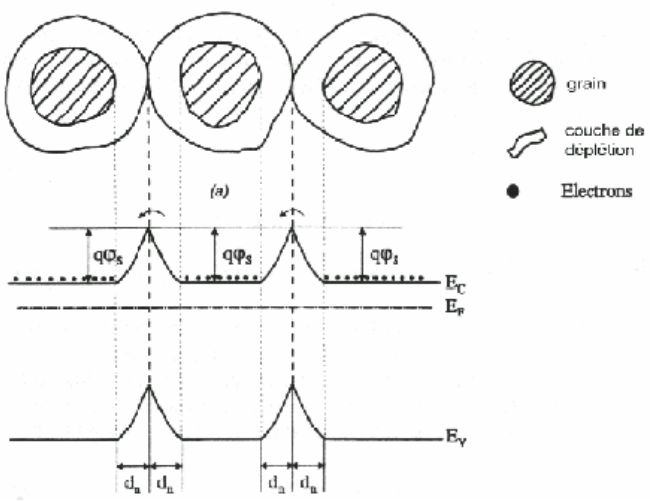


Figure (III.8) : bandes d'énergie au niveau des interfaces inter granulaire

La figure (III.9) [20] montre l'évolution de la sensibilité de la couche de SnO_2 en fonction de la taille des grains et on remarque que cette sensibilité diminue avec l'évolution de la taille des grains.

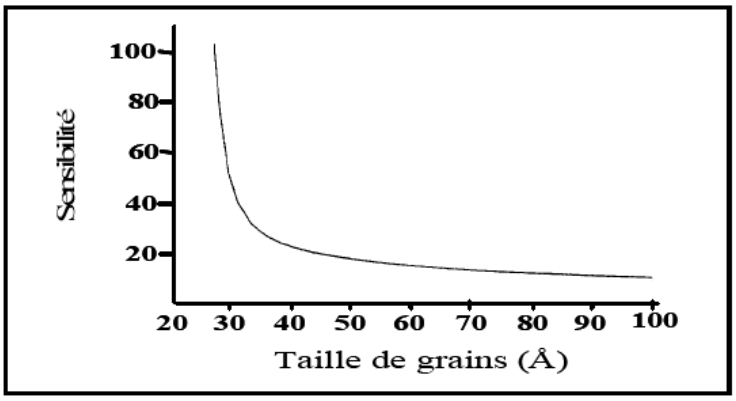


Figure (III.9) : évolution de la sensibilité de la couche de SnO_2 en fonction de la taille des grains

Et la figure (III.10) [12] présente la variation de la sensibilité du SnO_2 aux gaz d'hydrogène et du monoxyde de carbone en fonction de la taille des grains, on remarque une nette baisse de cette sensibilité avec l'évolution en grandeur de la taille des grains.

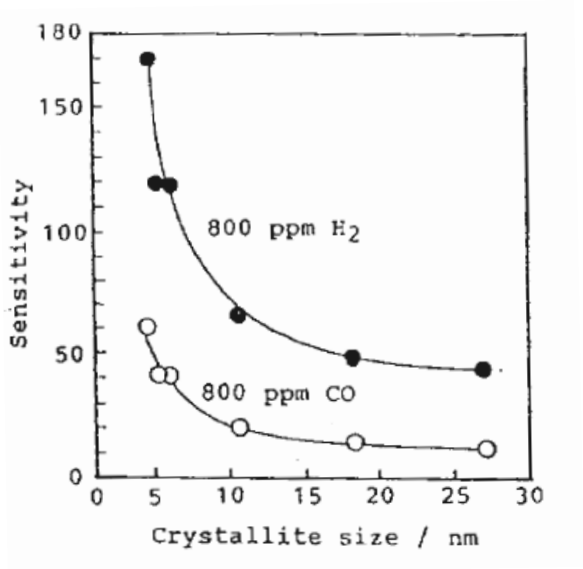


Figure (III.10) : variation de la sensibilité du SnO_2 aux gaz d'hydrogène et du monoxyde de carbone en fonction de la taille des grains

Le phénomène d'absorption modifie d'une manière réversible la conductivité au niveau de la surface et comme on vient de le citer vu la morphologie granulaire jointive de SnO_2

La figure (III.11) [23] montre l'évolution de la taille les grains en fonction du temps de fabrication d'une couche de SnO_2, on remarque que la taille des cristallites diminue en fonction du temps ; ce procédé peut être utilisé afin d'avoir une couche de SnO_2 qui aura de bonne performances concernant la détection des gaz vu la taille des cristallites qui sont de plus en plus petite donc une bonne aptitude à détecter les gaz.

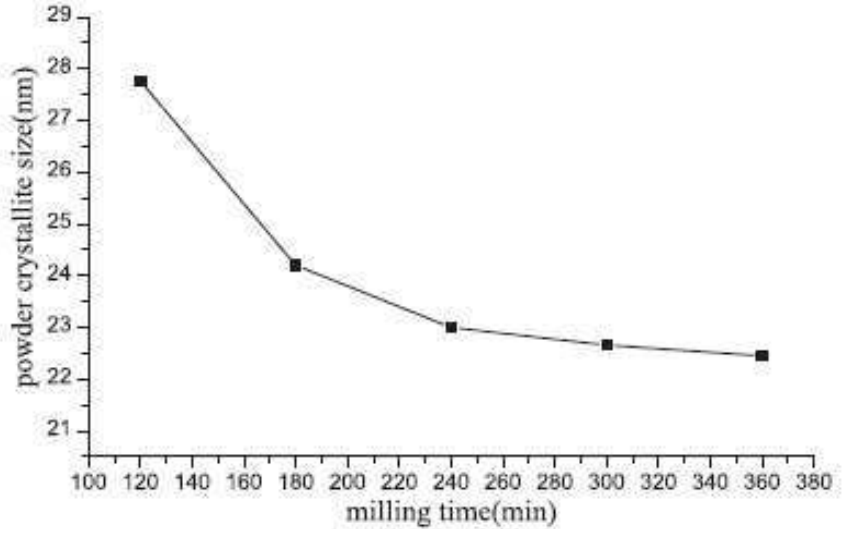


Figure (III.11) : évolution de la taille les grains en fonction du temps de fabrication d'une couche de SnO_2

III.5.2 Influence des ajouts métalliques sur l'interaction SnO_2-Gaz

Nous avons vu que la présence de dopants au niveau de la surface de SnO_2 agit au niveau thermodynamique et cinétique sur son interaction avec le gaz du fait que l'absorption de l'oxygène de l'air à basse température se fait avec une cinétique plus rapide. Elle peut aussi abaisser la température de désorption d'eau provenant de l'humidité.

On peut dire alors que la présence des dopants peut rabaisser la température de fonctionnement du capteur avec plus de sensibilité ; cet effet peut s'expliquer par deux mécanismes qui sont :

- l'effet chimique (spillover) : à une température convenable le gaz va s'absorber en premier par le catalyseur pour être activé ou dissocié puis migre vers la surface de SnO_2 après s'être transformé en une autre espèce chimique qui va à son tour réagir avec l'oxygène absorbé à la surface de SnO_2, libérant ainsi des électrons qui vont agir sur la conductivité surfacique de SnO_2. On remarque ici que le catalyseur accélère la réaction du point de vue cinétique en accélérant la régénération de la surface en ions d'oxygène.

- l'effet électronique : à la différence de l'effet "Spillover", l'effet électronique est défini par un échange direct d'électrons entre le catalyseur (donneur ou accepteur) et la surface de SnO_2, et par conséquent une modification de sa conductivité.

Dans ce cas l'oxygène prend des électrons au métal et reste en-dedans (chargé négativement) ce qui va créer des perturbations à l'interface métal-oxyde qui vont engendrer des échanges d'électrons entre les deux matériaux modifiant ainsi la conductivité du SnO_2.

Les figures (III.12.a) et (III.12.b) [12] illustrent les deux mécanismes (spillover et électronique)

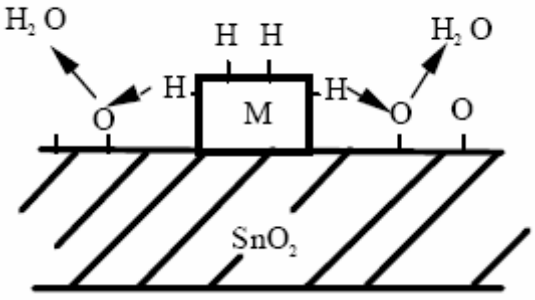


Figure (III.12.a) : effet spillover.

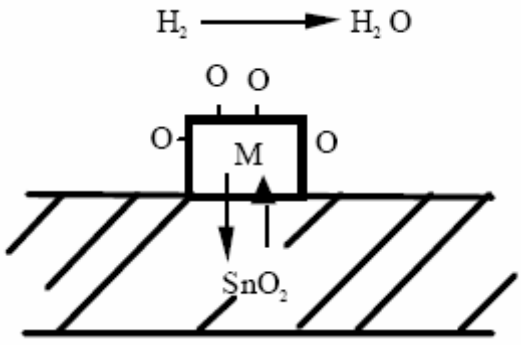


Figure (III.12.a) : effet électronique (b)

Un exemple de ce comportement [21]: l'ajout de 0.42% de ruthénium au SnO_2 implique une grande sensibilité du capteur aux hydrocarbures GPL comme le montre la figure (III.13) [21], alors que pour les autres gaz cette sensibilité est faible. IL a été mis en œuvre récemment, en utilisant ce phénomène, un capteur de l'éthanol 55 fois plus sensible que les autres capteurs par le simple ajout de platine à la couche de SnO_2, d'où l'intérêt des ajouts sur le bon fonctionnement des capteurs de gaz.

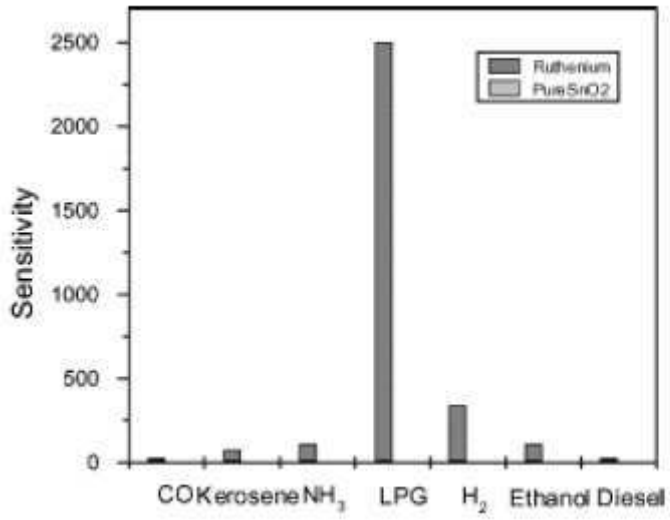


Figure (III.13) : effet de l'ajout de latine sur la sélectivité au GPL

III.6. Performances recherchées

Les performances recherchées pour un bon fonctionnement d'un capteur en général et du capteur de gaz en particulier sont :

III.6.1 Sensibilité : On cherche dans un premier temps une bonne sensibilité du capteur au gaz afin de le détecter ; la sensibilité se résume en l'aptitude du capteur à détecter même les faibles concentrations du gaz par une variation mesurable de sa résistance.

On note R la réponse d'un capteur à un gaz avec $R = \dfrac{G_{gaz} - G_{air}}{G_{air}}$

G est la conductance du capteur mesurée sous air (G_{air}) et (G_{gaz}) celle sous le flux du gaz

La sensibilité d'un capteur notée S se traduit comme suit $S = \dfrac{\Delta R}{\Delta[gaz]}$ c'est le rapport de la réponse sur la concentration du gaz à détecter.

III.6.2 La sélectivité : on définit la sélectivité comme étant le rapport de la sensibilité d'un gaz sur la sensibilité d'un autre gaz ayant les mêmes concentrations ainsi que les mêmes conditions de mesure.

On dit que le capteur est sélectif s'il présente une aptitude à distinguer un gaz bien précis dans un mélange inconnu, c'est le problème majeur que rencontrent actuellement les concepteurs des capteurs ; plusieurs solutions sont proposées parmi lesquelles :

-l'ajout d'une membrane : c'est une couche supplémentaire ajoutée sur la couche de SnO_2 , cette couche servira de filtre qui va empêcher certains gaz d'accéder à la surface de SnO_2 soit de permettre aux gaz qu'on veut détecter d y accéder par deux phénomènes :

a) filtre physique : c'est un tamis moléculaire qui agit à l'échelle dimensionnelle c'est-à-dire qu'il laisse pénétrer les molécules à faibles diamètres moléculaire et empêche les « grosses » molécules à y accéder et on utilise généralement soit le dioxyde de silicium (SiO_2) soit l'alumine (Al_2O_3).

La figure (III.14) [17] montre un schéma simplifié du fonctionnement d'un filtre physique

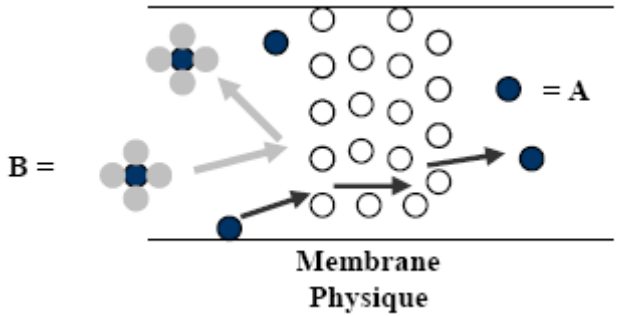


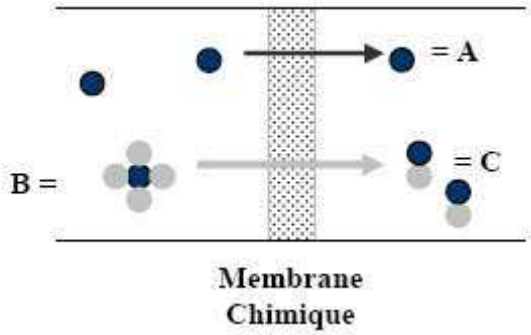
Figure (III.14) : schéma simplifié du fonctionnement d'un filtre physique

Le tableau [17] suivant illustre les diamètres de certaines particules de gaz à la température de 500°C

Molécule	Diamètre (500°C) en nm
H_2	0.218
H_2O	0.272
O_2	0.296
CO	0.380
CH_4	0.380
C_4H_{10}	0.5

Tableau (III.2) : diamètres de certaines particules de gaz à 500°C

b) filtre chimique : c'est un filtre qui agit chimiquement contrairement au filtre physique c'est-à-dire qu'il empêche certaines réactions entre gaz et SnO_2 de se produire, on utilise généralement du platine (Pt) et la figure (III.15) [17] montre un schéma fonctionnel d'un filtre chimique.



La figure (III.15) : schéma simplifié du fonctionnement d'un filtre chimique

La figure (III.16) [17] montre l'effet d'un filtre chimique sur la performance de la détection de CH_4.

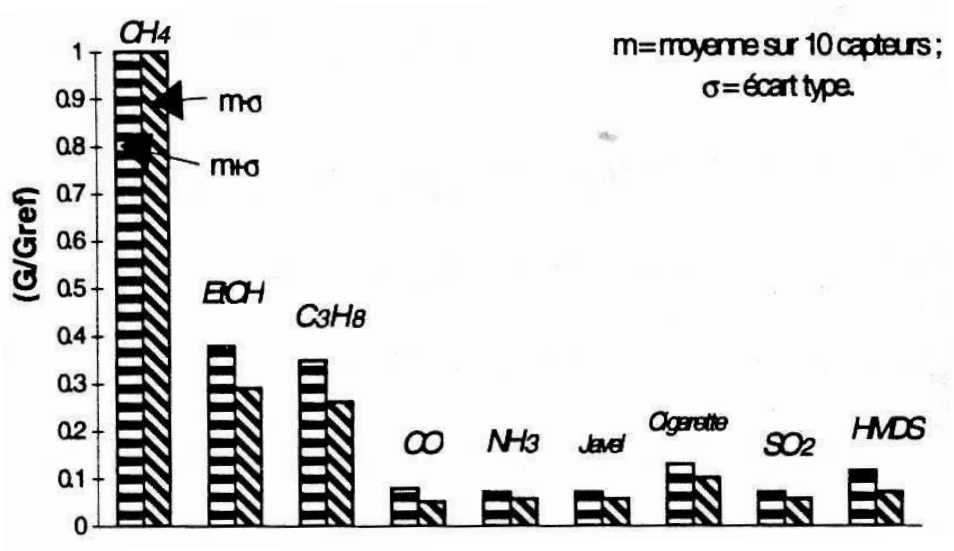


Figure (III.16) : effet d'un filtre chimique sur la performance de la détection de CH_4.

- le dopage : On peut expliquer l'influence des dopants sur la sélectivité vis-à-vis des gaz par la formation d'îlots métalliques sur la surface de SnO_2 qui créent des sites d'absorption supplémentaires.

Mieux encore avec la présence des dopants les diamètres des grains changent et engendrent ainsi un changement dans sa morphologie .La figure (III.17) [22] montre l'effet du dopage sur la détection de certains gaz bien spécifiques :

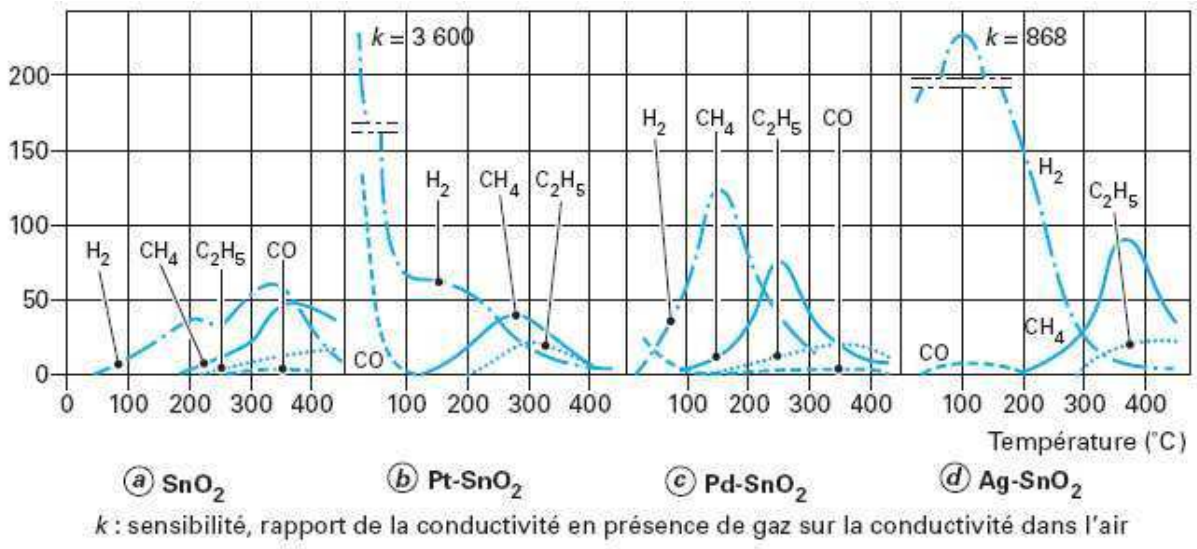


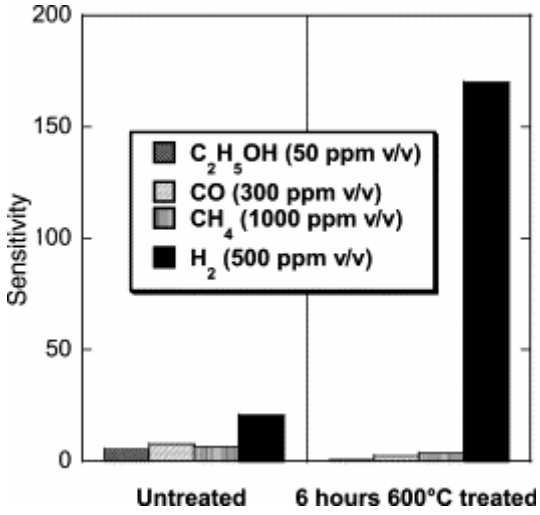
Figure (III.17) : effet du dopage sur la détection de certains gaz bien spécifiques

Le tableau (III.3) [20] les dopants et les ajouts catalytiques influant sur la sensibilité de SnO_2 aux différents gaz

Dopants ou ajouts catalytiques	*Gaz détectés*
Sb_2O_3, Au	H_2, H_2S
Sb	H_2, CO
Bi_2O_3	H_2
Co	CO
Ln	NO
Cd	NO_x, NO_2, CH_4, CO, H_2, C_4H_{10}
Au, Ni, W, Fe	CH_4, H_2
MoO_3	CO
Pd-Au	NO_x, C_2H_5OH, C_3H_6
Pd	CO, H_2, CH_4, H_2Cl_2, Cl_2, CCl_4, $CHCl_2$, C_2H_5OH
Pt	H_2, CO, C_3H_8, CH_4, H_2S
Ag	CO, H_2, *Hydrocarbures*
CuO	H_2S
PdO	CO

Le tableau (III.3) : les dopants et les ajouts catalytiques influant sur la sensibilité de SnO_2 aux différents gaz

- le traitement thermique : cela se fait lors de la fabrication de la couche sensible, il consiste en des recuits opérés sur la couche de $Sn0_2$ juste après le procédé d'élaboration. La figure (III.18) [24] montre le perfectionnement de la détection de H_2 pour un capteur ayant subi un recuit par rapport au même capteur mais sans recuit



La figure (III.18) : comparaison de la détection de gaz entre du SnO_2 sans recuit et SnO_2 ayant subit un recuit de 600°C durant 6 heures

III.6.3. La stabilité : on utilise ce paramètre pour caractériser la dérive du capteur dans le temps c'est-à-dire de suivre l'évolution de la détection dans le temps et juger ainsi sa fidélité. On peut observer cette évolution en mesurant la variation de sa résistance à l'air.

La stabilité est dite *réversible* quand le capteur revient à son état initial et que les perturbations ne sont dues qu'à des facteurs hors du capteur lui-même. La dérive est dite *irréversible* quand il s'agit d'une instabilité due à une défaillance d'un composant du capteur (généralement la couche de SnO_2 ou de la résistance chauffante) causée généralement par le vieillissement. Dans l'industrie les dérives irréversibles sont moins gênantes que les dérives réversibles du fait de la possibilité de prévoir dans les programmes de fonctionnement le facteur du vieillissement.

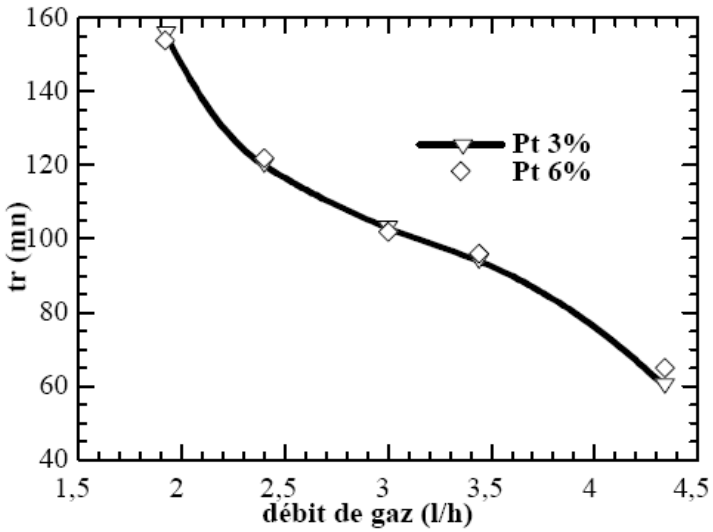
III.6.4. Temps de réponse : c'est le temps nécessaire pour que le signal soit stabilisé lorsqu'il est soumis à un *mesurande* brutal ou bref. On mesure le temps de réponse T_R lorsque la valeur de sortie est égale à 5% de la valeur finale.

Le temps de réponse dépend de trois paramètres qui sont :

- la plate-forme chauffante qui fournit au capteur une température de fonctionnement ; ce dernier ne peut fonctionner que si la température voulue est obtenue.
- la couche de SnO_2 qui doit avoir des propriétés adéquates afin de bien stabiliser sa résistance en tenant compte, évidemment, de la vitesse des réactions au niveau de la surface.

- la présence ou non de la membrane qui filtre les substances gazeuses qui vont accéder à la surface engendrant ainsi une vitesse plus rapide des réactions.

La figure (III.19) [12] représente la variation du temps de réponse d'un capteur en fonction du débit du gaz polluant (ici cas de N_2 + CO)



La figure (III.19) : variation du temps de réponse d'un capteur en fonction du débit du gaz polluant

III.7. Détection des différents gaz

Nous avons vu précédemment que l'adsorption de l'oxygène en surface s'accompagne d'un transfert d'électrons qui entraîne la création d'une couche de déplétion et donc une augmentation de la résistivité. Un gaz réducteur peut réagir avec les atomes d'oxygène de la surface pour former une nouvelle espèce qui sera désorbée, engendrant ainsi une réinjection des électrons dans le réseau SnO_2 : ce qui va provoquer une diminution de la résistivité. Après réaction, la désorption du produit conduit à une régénération de la couche sensible

Nous allons décrire dans ce qui suit l'interaction du SnO_2 avec les différents gaz (particulièrement les gaz polluants).

III.7.1. Détection d'un gaz réducteur - cas du monoxyde de carbone CO

On assiste dans le cas de détection d'un gaz réducteur à une réaction chimique faisant intervenir le monoxyde de carbone lui-même et l'oxygène présent à la surface de l'oxyde d'étain qui s'est ionisé en O^- ; les réactions suivantes auront lieu :

$$\left(O\ Sn\ O\right)+CO \rightarrow \left(O\ Sn\ O\ CO\right).....(a)$$

$$\left(O\ Sn\ O\ CO\right)\rightarrow\left(O\ Sn\right)+CO_2 \text{.....(b)}$$

$$\left(O\ Sn\right)+\frac{1}{2}O_2\rightarrow O\ Sn\ O \text{.....(c)}$$

La figure (III.20) [25] montre le parcours d'un atome de CO de son absorption à sa désorption et sa transformation en CO_2.

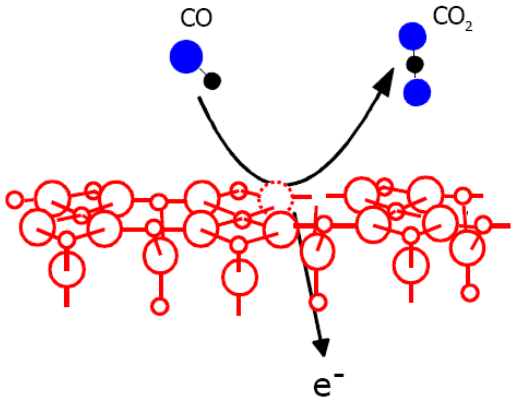


Figure (III.20) : parcours d'un atome de CO de son absorption à sa désorption et sa transformation en CO_2

La première réaction est liée au phénomène d'absorption de CO par SnO_2, la seconde montre le déplacement d'un atome d'oxygène de SnO_2 (créant alors la phase SnO) vers le CO formant ainsi du CO_2 ; la troisième réaction décrit la désorption qui se traduit par la réaction de SnO avec un oxygène de l'atmosphère.

Le départ de l'oxygène augmente le nombre de lacunes et, par conséquent, la conductivité électrique. La réaction (b) est irréversible ; la réaction (c) se fait de façon rapide. Bien que ce modèle décrive les variations de réponse électrique obtenues en faisant varier la pression de CO, il ne tient pas compte de l'influence de la pression d'oxygène.

En présence de l'humidité la vapeur d'eau peut se dissocier afin de former des groupes d'hydroxyles comme le montre la réaction suivante:

$$CO+2OH^{-}\rightleftarrows CO_2+H_2O+2e$$

Ces groupes sont capables de réagir avec l'oxygène du réseau (ou de surface) entraînant la formation de lacunes qui conduisent à une augmentation de la conductivité électrique à basse température (T<350°C).

On obtient une réaction performante entre le CO et le SnO_2 à des températures de fonctionnement supérieures à 200°C.

Deux autres modèles sont proposés par Langmuir-Hinshelwood et Eley-Rideal dont le principe est présenté dans la figure (III.21) [12].

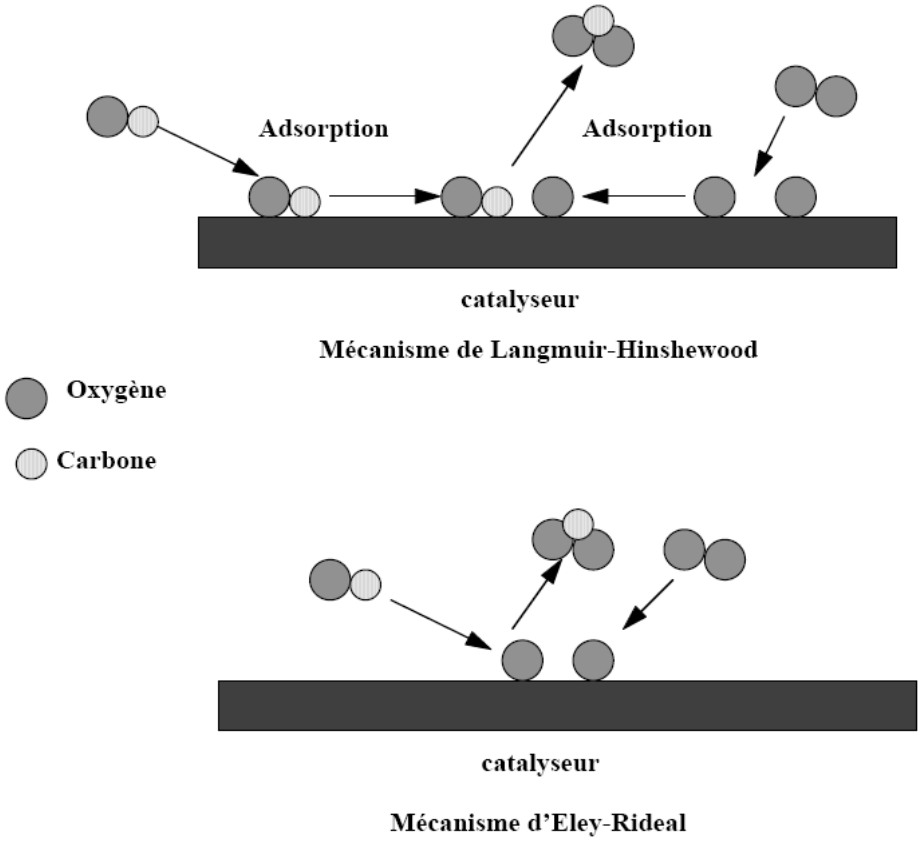


Figure (III.21) : mécanismes d'absorption selon Langmuir-Hinshelwood et Eley-Rideal

On voit dans le modèle de Langmuir-Hinshelwood quand un atome de CO arrive à la surface d'un catalyseur il se recombine avec un atome d'oxygène présent dans l'air pour former ainsi le CO_2, alors que dans le modèle de Eley-Rideal, les atomes de CO se recombinent avec les oxygènes du SnO_2 pour former les atomes de CO_2 et les lacunes ainsi créées seront remplacées par les atomes d'oxygène de l'air.

***Influence de la membrane de platine**

En présence du platine comme dopant une autre réaction se produit faisant intervenir le platine comme suit :

Le platine agit avec l'oxygène absorbé (O_{abs}) par le SnO_2 comme suit :

$$Pt + 2O_{abs} \rightarrow PtO_2$$

Puis l'élément obtenu (PtO_2) agit à sont tour avec le CO:

$$PtO_2 + CO \rightarrow Pt + CO_2$$

Suite à ces réactions, la réponse électrique est mesurée. La diminution de la concentration de l'oxygène chimisorbé, ainsi qu'un déséquilibre entre les réactions en faveur de la réduction des agrégats de platine, *conduisent à un changement de la conductance électrique*.

La modification s'effectue par l'intermédiaire d'une variation de la largeur de la zone de déplétion et le passage d'une faible proportion de platine à un état moins oxydé.

La figure (III.22) [12] montre le mécanisme d'échange d'ions entre les trois éléments.

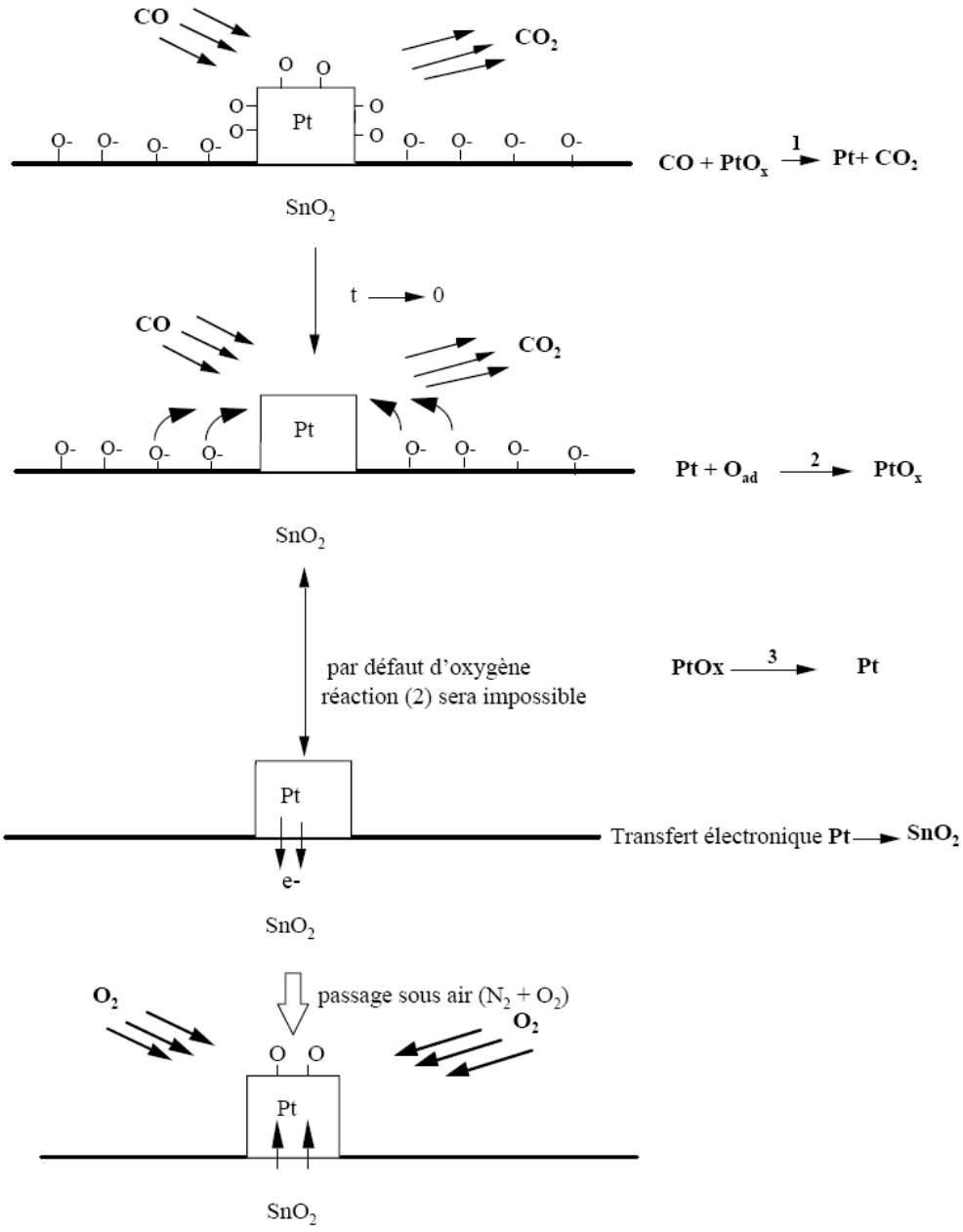


Figure (III.22) : mécanisme d'échange d'ions entre le gaz, la membrane et le SnO_2

La figure (III.23) [20] illustre la sensibilité d'un capteur de gaz au monoxyde de carbone (CO) pour différents dopages de la couche de SnO_2 :

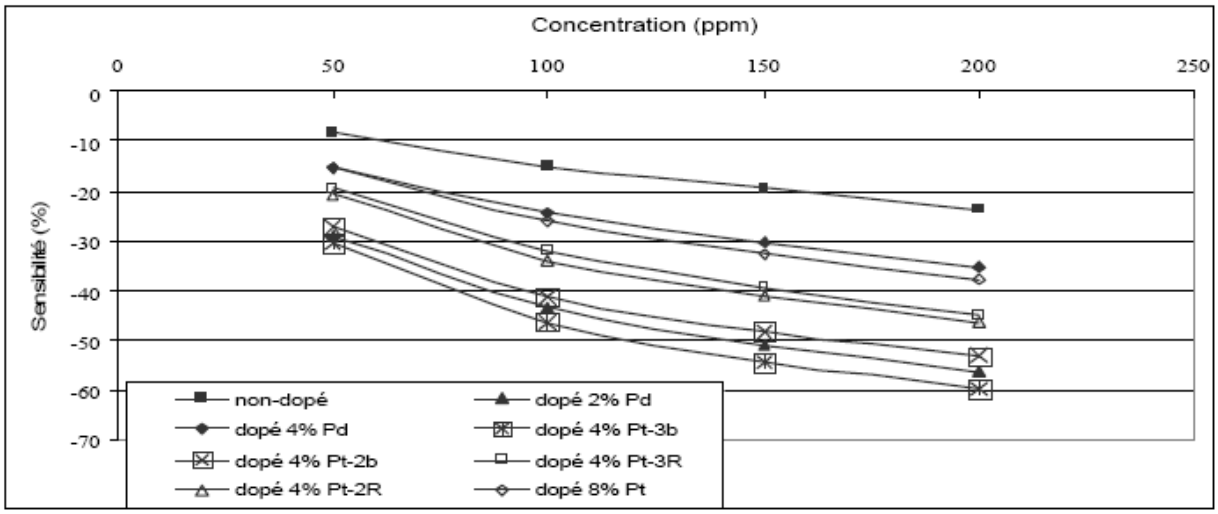


Figure (III.23) : sensibilité d'un capteur de gaz au monoxyde de carbone (CO) pour différents dopages de la couche de SnO_2

On remarque que le dopage qui permet une bonne sensibilité au CO est le SnO_2 dopé à 4% de platine série 3b vu sa nette régression de sa sensibilité en fonction de sa concentration.

III.7.2. Détection de gaz oxydant cas du dioxyde d'azote NO_2

La figure (III.24) [27] présente un aperçu sur la famille des oxydes d'azote sous ses trois formes (NO, NO_2 et N_2O)

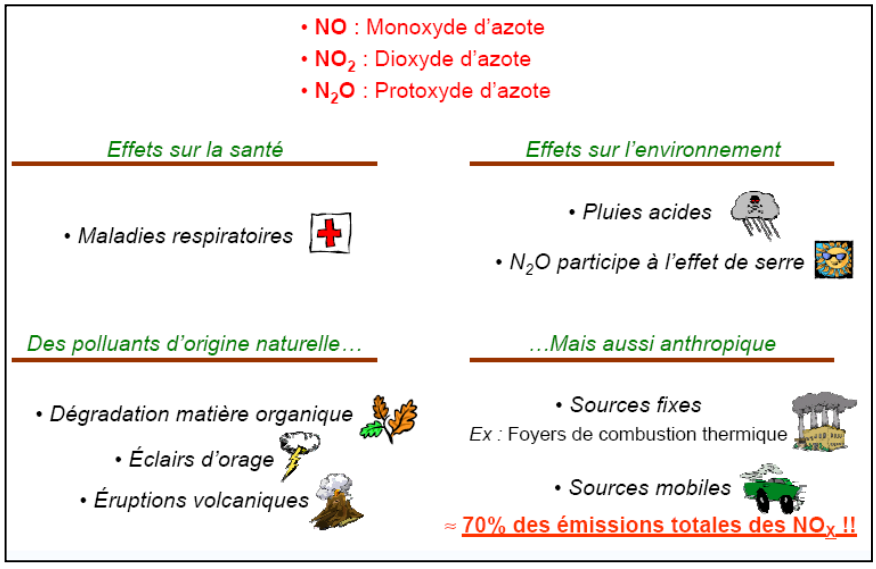


Figure (III.24) : aperçu sur la famille des oxydes d'azote sous ses trois formes (NO, NO_2 et N_2O)

Les gaz oxydants peuvent également réagir à la surface des semiconducteurs soit par simple adsorption à la surface soit par réaction avec l'oxygène adsorbé.

Plusieurs hypothèses on été émises sur la détection du NO_2 à la surface du SnO_2.

Becker et al. [20] proposent une réaction de détection en surface semblable à celle de CO. Après le contact de NO_2 avec la surface un ion intermédiaire NO_3^- est formé par liaison des molécules de NO_2 à des atomes d'étain de surface et également en formant des liaisons avec les atomes d'oxygène adjacents du réseau :

$$NO_2(gaz) + O(réseau) + 1e^- \rightarrow NO_3^-(absorbé)$$

On remarque dans ce cas qu'il y a un électron qui sera pris du réseau, ce qui va provoquer une augmentation de la résistivité de la couche de SnO_2 (donc une diminution de la conductivité)

Une fois l'absorption terminée on assiste à la désorption ; des molécules de NO sont résorbées laissant des oxygènes de surface derrière eux comme le montre la réaction suivante :

$$NO_3^-(absorbé) \rightarrow NO(gaz) + O^-(absorbé) + O(réseau)$$

Chapitre IV

Partie expérimentale

IV. Introduction

Nous traiterons dans ce chapitre les différents composants d'un capteur de gaz puis nous présenterons le dispositif expérimental.

IV.1. Constitution d'un capteur de gaz

Les capteurs se présentent selon plusieurs types qui différent par les matériaux utilisés pour les réaliser et par les techniques et méthodes utilisées pour déposer les couches entrant dans leur composition ; on peut trouver pour certains des substrats en céramiques et pour d'autres en silicium avec une superposition des matériaux adéquats spécifiques ; on trouve dans certains cas les électrodes qui sont placées avant la couche sensible et pour d'autres les électrodes viennent après les dépôts comme le montre la figure (IV.1) [22].

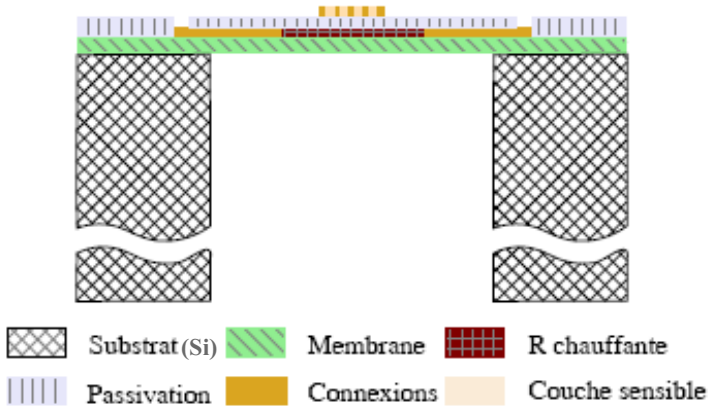


Figure (IV.1) : modèle d'un capteur de gaz basé sur un substrat de silicium

La figure (IV.2) représente un autre type de capteur

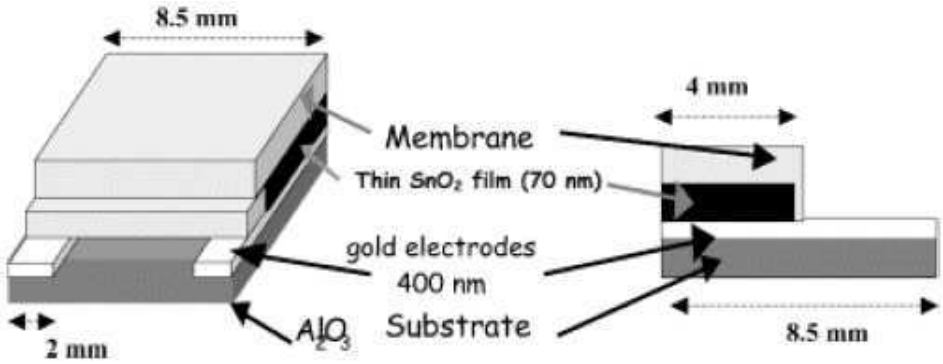


Figure (IV.2) : modèle d'un capteur de gaz basé sur un substrat en alumine

La figure (IV.3) montre le prototype d'un capteur de gaz proposé par Josep CAUBET GOMÀ du laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS (référence citée au chapitre 1).

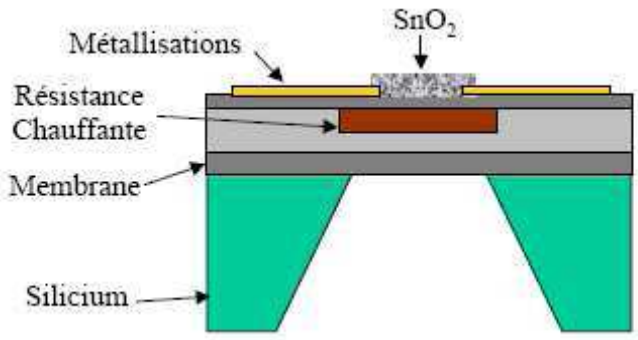
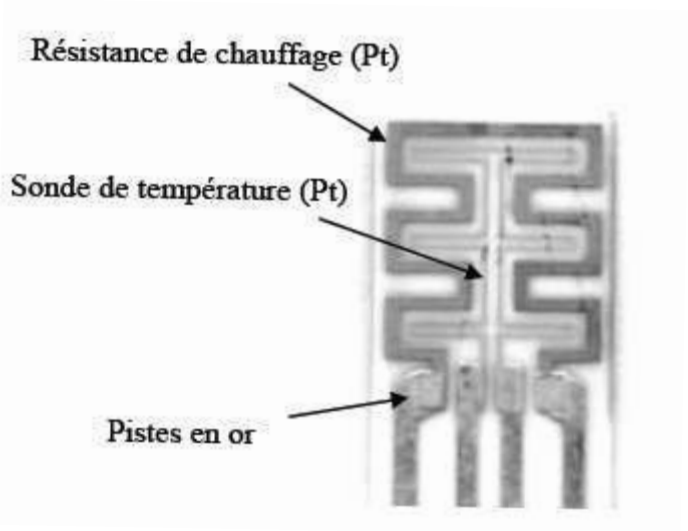


Figure (IV.3) : modèle d'un capteur de gaz proposé par Josep CAUBET GOMÀ

Nous remarquons une spécificité de conception et de constitution pour chaque capteur mais le principe de fonctionnement ainsi que les rôles de chacun des composants restent les mêmes.
Le substrat : on opte généralement pour des substrats en céramique ou du verre mais aussi un substrat de silicium sur lesquels on opère toutes les étapes de fabrication d'un capteur de gaz.

La membrane : son rôle est de limiter les pertes thermiques et d'engendrer un gain en énergie de mise en marche du capteur et ramener celui-ci à fonctionner à des températures moins élevées ; on ramène alors la puissance de mise en marche de quelques Watts sans membrane à quelques milliwatts avec une membrane qui est constituée d'une couche mince de platine devant permettre en même temps une isolation thermique mais aussi une sélectivité du passage de certaines matières et pas d'autres à la couche inférieure (SnO_2) ; on parle dans ce cas de filtres physiques et filtres chimiques.

L'élément chauffant : il s'agit d'une résistance qui a pour rôle de ramener la couche de SnO_2 à sa température de fonctionnement (détection des gaz) qui doit aussi être homogène sur toute la surface de l'oxyde. On utilise dans ce cas des résistances en polysilicium dopé ou des résistances purement métalliques.
La figure (IV.4) montre un élément chauffant déposé par sérigraphie sur un substrat en alumine



La figure (IV.4) : élément chauffant déposé par sérigraphie sur un substrat en alumine

Les électrodes : se sont les contacts de la résistance chauffante ainsi que ceux de la couche sensible de SnO_2 qui sont généralement fabriqués en or par la technique de pulvérisation cathodique. L'or est utilisé ici pour ses propriétés électroniques stables et sa non diffusion dans les autres matériaux et particulièrement dans la couche de SnO_2.

La figure (IV.5) représente les différentes formes que peuvent prendre les électrodes ainsi que leurs dimensions [22]

	Électrode 1		Électrode 2	Électrode 3
Puces équipées	3-4A	3-4B/3-4C	3-4C	3-4C
Géométrie				
Dimension couche sensible (μm)	∅=330	∅=260	∅=330	∅=330
Dimension globale (μm)	260x260	200x200	255x255	280x280
Nombre d'électrodes	7	7	9	6
Largeur de piste (μm)	20	15	15	15
Espace inter-pistes (μm)	20	15	15	15
Longueur développée (μm)	968	855	≈1665	≈1500
Surface sensible utile (cm^2)	$19{,}4\cdot10^{-5}$	$12{,}8\cdot10^{-5}$	$25{,}0\cdot10^{-5}$	$22{,}5\cdot10^{-5}$

Figure (IV.5) : différentes formes des électrodes ainsi que leurs dimensions

La figure (IV.6) [28] présente d'autres formes de résistances chauffantes proposées dans le laboratoire d'architecture et d'analyse des systèmes (LAAS)

Figure (IV.6) : autres formes de résistances chauffantes

On obtient les électrodes ainsi que l'élément chauffant par la méthode de pulvérisation cathodique qui consiste à bombarder une cible métallique (or ou platine) par des atomes d'argon ; ce dernier libère les atomes du métal qui vont à leur tour se déposer sur un substrat placé en dessous de la cible.

La figure (IV.7) [30] illustre un schéma de la technique de la pulvérisation cathodique.

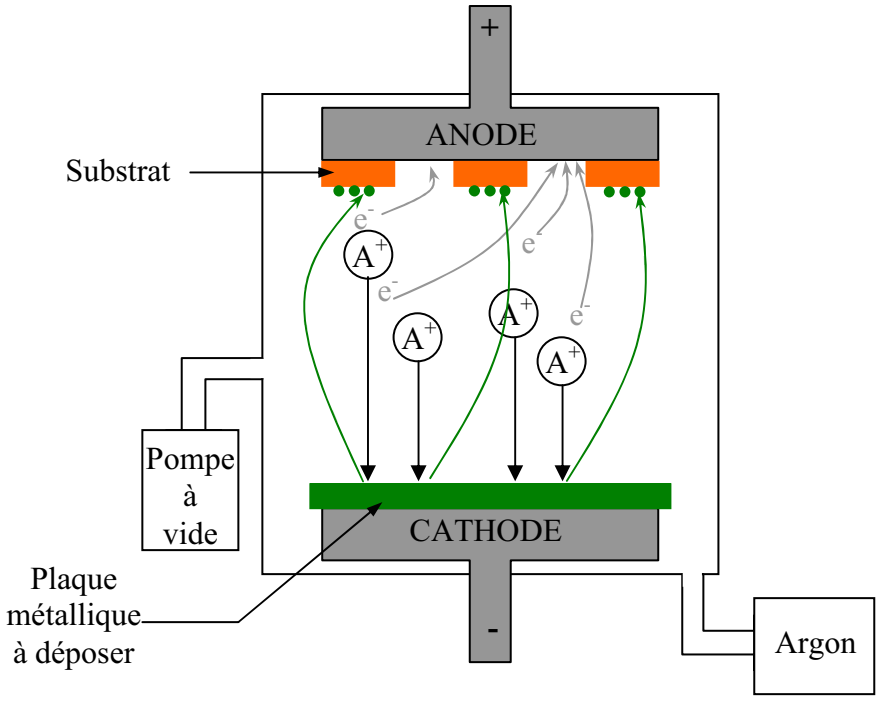


Figure (IV.7) : schéma de la technique de la pulvérisation cathodique

La source d'ions est ici un plasma d'argon à 5.10^{-2} mbar avec une distance entre le substrat et le métal fixée à 4 cm. Les autres paramètres du dépôt à savoir la valeur de l'intensité et la durée du dépôt permettent de mieux contrôler l'épaisseur de la couche mince.

La figure (IV.8) [28] présente les électrodes (en or à gauche et en platine à droite) d'un capteur de gaz à base de SnO_2.

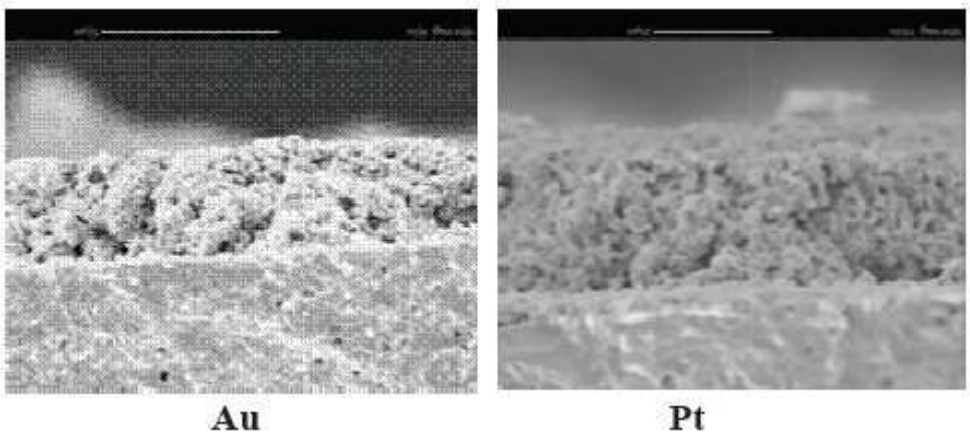


Figure (IV.8) : électrodes (en or à gauche et en platine à droite) d'un capteur de gaz à base de SnO_2)

La couche sensible : c'est la couche de SnO_2 qui va détecter le gaz.

Nous opterons dans notre travail sur un des échantillons que nous avons élaborés dans notre Laboratoire (LATAGE).

IV.2. Dispositif expérimental :

Il existe plusieurs types de dispositifs expérimentaux permettant le fonctionnement du capteur de gaz ; l'ensemble de ces dispositifs est basé sur le même principe qui consiste en le calcul de la variation de la conductance du capteur exposé aux gaz.

La figure (IV.9) [12] montre le schéma synoptique d'un dispositif expérimental permettant de calculer les variations de la résistance des capteurs hors perturbations externes.

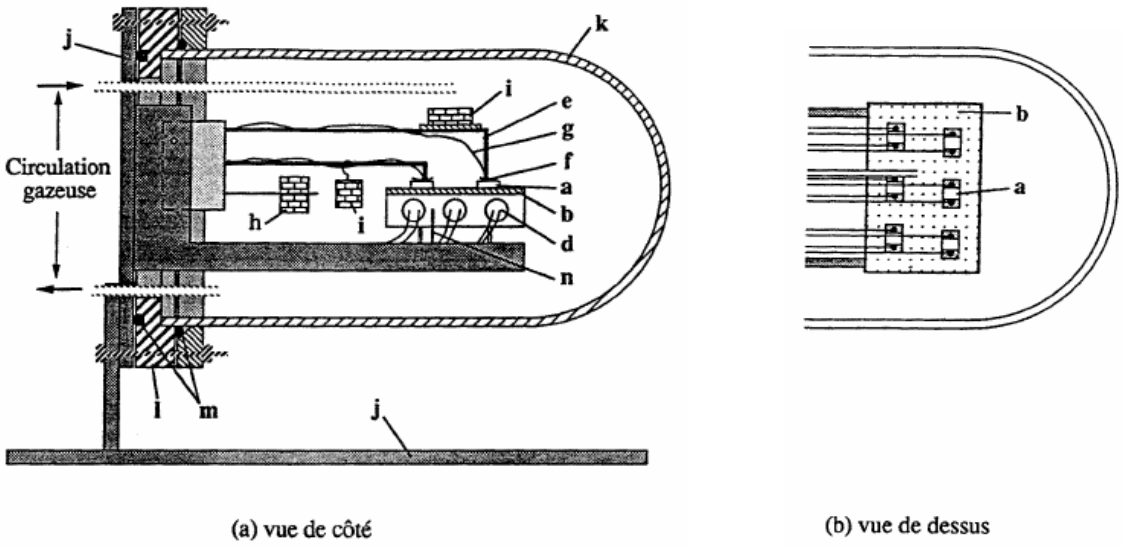


Figure (IV.9) : schéma synoptique d'un dispositif expérimental

On distingue dans ce dispositif une coque isolatrice (k) encastrée dans un bâti (j) permettant l'exécution des expériences dans un milieu voulu ; dans ce bâti sont percés deux trous qui servent d'entrée et sortie du gaz. A l'intérieur de cette enveloppe la couche de SnO_2 (capteur de gaz) (a) déposé sur un substrat en silicium (b), on connecte la surface de SnO_2 ainsi que le substrat à l'aide des branches (e) ayant à leurs extrémités des billes en or qui évitent l'usure des couches au contact qui vont par la suite permettre de relever les données expérimentales ; l'ensemble est chauffé par une résistance (d).

Des contres poids permettent d'avoir un contact optimal entre les surfaces (a) et (b) sans endommager les couches minces.

On récupère à l'extérieur du dispositif les deux fils donnant la variation de la conductance de la couche de SnO_2 afin des les introduire dans la chaine d'acquisition constituée d'un analyseur vectoriel qui est à son tour lié à un ordinateur via une interface. Les données niveau seront ainsi traitées pour obtenir les différentes variations de la conductance de SnO_2 exposé aux différents gaz.

Nous présentons dans notre travail un dispositif expérimental plus simplifié constitué d'une enceinte comportant une entrée et une sortie de gaz dans laquelle nous disposons le capteur afin de le séparer du milieu extérieur ; on récupère à la sortie les contacts ohmiques des électrodes de la couche de SnO_2 ainsi que ceux de l'élément chauffant

Ce dispositif expérimental est représenté à la figure suivante :

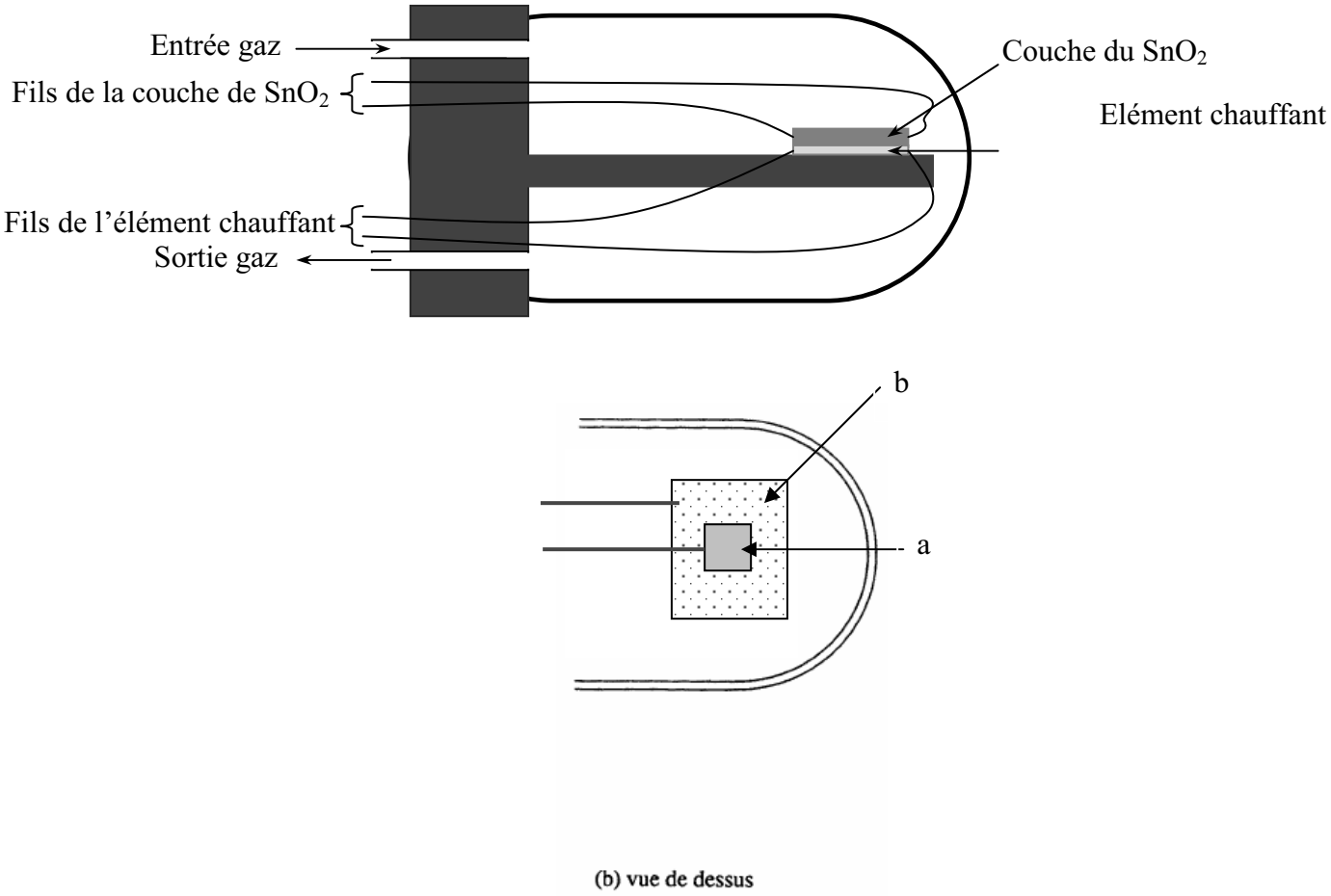


Figure (IV.10) : schéma de principe d'un dispositif expérimental utilisé dans le laboratoire LATAGE

Afin de calculer la variation de la résistance du capteur, on l'introduit dans un circuit électrique comme est représenté dans la figure (IV.11)

On utilise généralement une tension E de 3 à 4.5 volts et une résistance r adéquate pour avoir une valeur importante de U.

On obtient alors la tension U facilement et avec les relations ci-dessus on parvient alors à obtenir les variations de la résistance R du capteur.

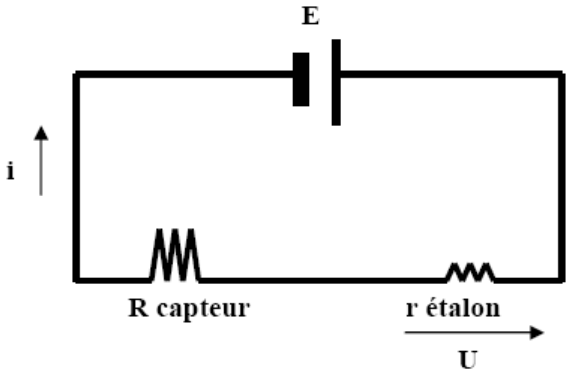


Figure (IV.11) : schéma électrique pour la mesure de la variation de la résistance du capteur.

On a

$$i = \frac{E}{R+r} = \frac{U}{r}$$

U représente la tension obtenue aux bornes de la résistance r

On obtient alors

$$R = \frac{E-U}{U} r$$

La conductance G sera donc

$$G = \frac{U}{(E-U)r}$$

Le protocole de mesure est attentivement respecté. Tout d'abord, le vide est établi dans la cellule avant chaque mesure. Puis, le gaz est introduit jusqu'à obtention de la pression d'équilibre souhaitée. Les mesures sont réalisées par des pas de 5 mbar pour des pressions allant de 60 à 10 mbar. Deux acquisitions de données sont effectuées pour chaque pression d'équilibre (après 1 et 5 minutes). Il est à noter que le matériau sensible peut être régénéré par pompage à température ambiante et qu'il n'est pas nécessaire de le chauffer pour obtenir une désorption du gaz adsorbé.

On se base dans le dispositif expérimental sur le principe de la mesure de la conductance

On applique une tension E constante aux bornes d'un circuit constitué de la résistance de SnO_2 appelée R ainsi qu'une résistance mise en série avec cette dernière, soit r.

Préparation des échantillons

Nettoyage

Avant d'introduire le silicium dans le four, on doit d'abord effectuer l'opération de nettoyage. Celle-ci consiste en le dégraissage et le décapage de la surface du substrat en éliminant l'ensemble des impuretés ainsi que l'oxyde natif du silicium. Pour cela, nous avons traité les échantillons de silicium dans différents bains:

a) dans de l'acétone pour enlever les graisses, suivi d'un rinçage avec de l'eau distillée puis du méthanol pendant 2 à 3 min.
b) avec de l'acide fluorhydrique, pendant 10 min, pour enlever la couche d'oxyde, suivi d'un rinçage avec de l'eau distillée.
c) dans un bain de NH_4OH chauffé pendant 10 min, afin d'éliminer les impuretés organiques et de régénérer l'oxyde natif, suivi d'un rinçage à l'eau distillée.
d) pour enlever les impuretés métalliques, nous avons utilisé un bain de HCl chauffé pendant 5 min, suivi d'un rinçage à l'eau distillée.
e) dans un bain d'acide fluorhydrique pendant 10 min, pour éliminer la couche d'oxyde formée pendant le dernier traitement, suivi d'un rinçage à l'eau distillée.

Les plaquettes sont ensuite séchées à l'aide d'un flux d'argon.

On représente dans la figure (IV.12) l'image du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration de la couche mince de SnO_2 constitué d'un four, une résistance pour ramener le $SnCl_2$à ébullition ainsi que deux conduites pour l'argon et l'oxygène.

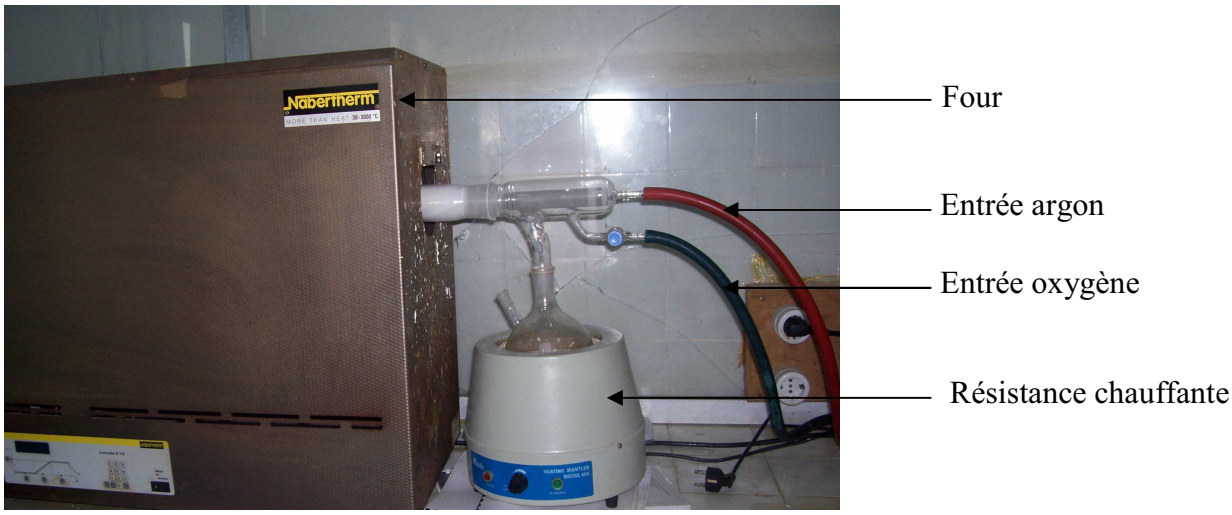


Figure (IV.12) : image du dispositif de l'APCVD

Paramètres de dépôt

Température de dépôt : 480°C

Flux d'oxygène : 0,8 bar /min

Temps de réaction : 12 min

On introduit les substrats dans le four préalablement chauffé à 480°C, au bout de 10 minutes le $SnCl_2$ -mis auparavant dans le bécher se trouvant sur la résistance- atteint le stade d'ébullition et un flux de gaz commence à se dégager, on envoie ensuite un flux d'oxygène pur ainsi que l'argon, on aura au bout de 12 minutes un dépôt de SnO_2 suivant la réaction :

$$SnCl_2 + O_2 \rightarrow SnO_2 + \overset{\nearrow}{Cl}_2$$

Pour avoir une homogénéité des dépôts, nous faisons subir aux échantillons un recuit à 500°C pendant 10 à 30 mn.

Nous connectons ensuite les bornes de notre échantillon à l'aide de deux pincettes conductrices qui nous servent de contacts ohmiques.

Nous relions l'un des contacts de l'échantillon à la résistance de charge et nous fonrmons ainsi un circuit équivalent à deux résistances en série branché à une tension d'environs 5 volts.

Nous injectons le signal entre les deux résistances au canal 1 d'un oscilloscope et celui aux bornes de la résistance du SnO_2 au canal 2 du même oscilloscope afin de vérifier la variation de la résistance aux bornes de notre échantillon.

Nous plaçons ce dernier sur une résistance qui nous sert de chauffage de la couche de SnO_2 et on l'isole du milieu extérieur par un boitier en verre.

On porte la résistance à une température à 250°C à laquelle la couche de SnO_2 sera excitée puis on envoi un flux de gaz dans le boitier et on remarque une variation de la tension aux bornes de la couche de SnO_2 qui sera interprétée par le canal 2 de l'oscilloscope.

On procède dans certains cas à des mesures plus précises afin de trouver l'influence de chacun de paramètres que se soit la température, la concentration des gaz ainsi que les caractéristiques des couches sur le mécanisme de détection de la couche de SnO_2 des différents gaz afin d'améliorer les différentes paramètres de détection en particulier la sélectivité.

IV.3. Types de mesure

IV.3.1. Réponse statique en mode isotherme

C'est la méthode qu'on utilise généralement, on chauffe la couche de SnO_2 à température constante (environ 500°C) durant 20 minutes et pendant ce temps on mesure sa conductivité à l'air toutes les 20 secondes puis de la même manière en présence de différents gaz et on compare les résultats obtenus par rapport au résultat de la conductivité à l'air. On peut en outre caractériser la stabilité ainsi que la sensibilité du capteur d'où la possibilité de déterminer la sélectivité par variation des sensibilités pour chaque gaz.

IV.3.2. Réponse dynamique par modulation thermique:

On constate dans ce cas que la sensibilité change en fonction de la température de l'élément chauffant. La détermination de la sélectivité ne peut être faite dans ce cas vu le changement des sensibilités. On doit alors introduire un conditionneur dynamique par modulation thermique qui permet à la sélectivité d'être améliorée comme le montre la figue (IV.13) [12]

On procède aux mesures après un chauffage à 500°C durant 5 minutes puis on maintient cette température pendant 30 minutes afin de nettoyer la surface de SnO_2 et pendant la descente (gradient de température qui décroît) on mesure la conductivité tous les 5 degrés (de 35 à 85 minute) puis un deuxième palier de température égal au premier mais dans ce cas on soumet le capteur à de l'air pur et on procède aux même mesures que durant le premier palier.

On peut ainsi procéder au calcul de la sensibilité comme suit [12]:

$$S(T) = \frac{G_{gaz} - G_{air}}{G_{air}}$$

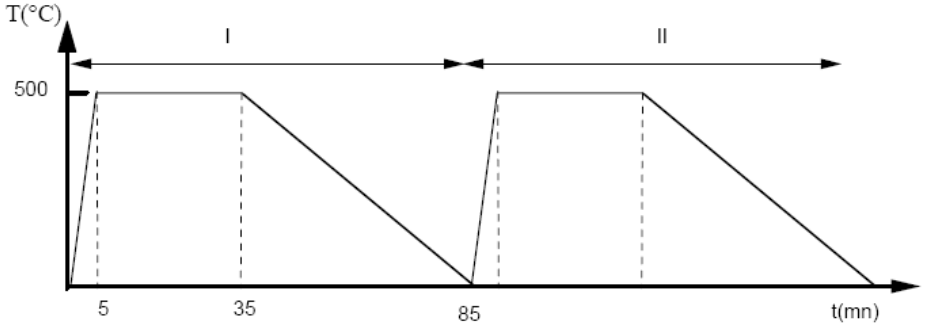


Figure (IV.13) : cycle thermique pour les mesures.
I : air + polluants
II : air pur.

IV.3.3. Mesure de la conductance sous air :

Dans le cas des couches non dopées et sous air pur, la conductivité augmente avec la température (comportement typique d'un semi-conducteur) ; en plus, on observe généralement un maximum assez large vers 200-250°C.

L'incorporation des agrégats métalliques (3 et 6%) provoque une augmentation de la résistivité des couches ; aucun pic de conductance n'apparaît vers 200-250°C comme le montre la figure (IV.14) [12]

montre la variation de la sensibilité de la couche de SnO_2 au monoxyde de carbone en fonction du dopage.

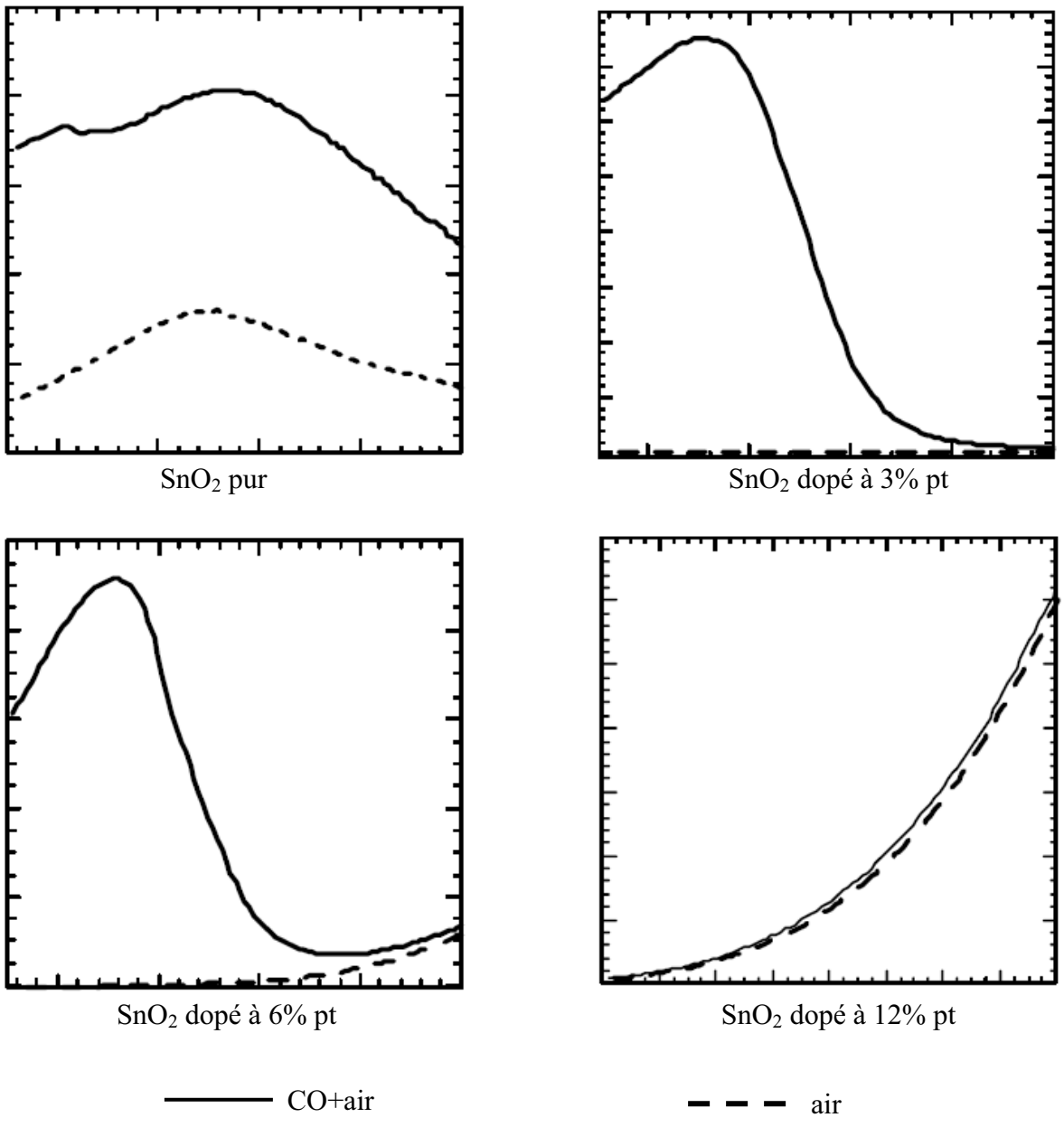


Figure (IV.15) : variation de la sensibilité de la couche de SnO_2 à l'air et au monoxyde de carbone en fonction du temps pour différents dopages

On arrive actuellement à concevoir des multicapteurs capables de détecter différents gaz en même temps avec une chaine d'acquisition commune qui donne des perspectives pour la conception futur d'un « nez » électronique capable de détecter les odeurs comme le présente la figure (IV.16) [21]

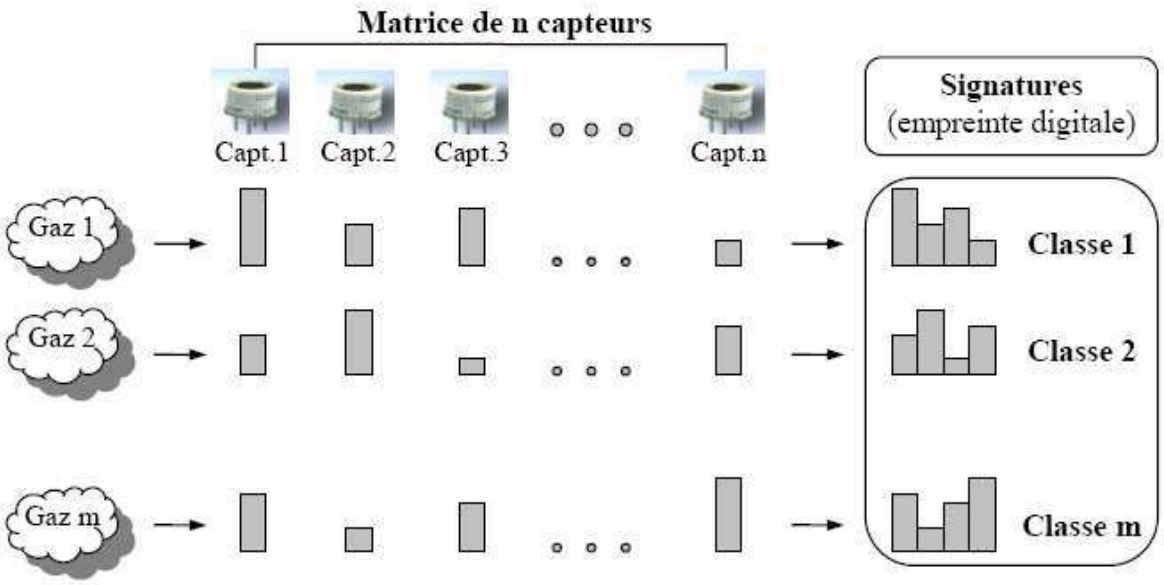


Figure (IV.16) : principe d'un nez électronique

Nous avons vu dans le cadre de l'étude expérimentale quelques types de capteurs de gaz qui différent l'un de l'autre soit par le type de substrat utilisé, soit par l'enchainement des dépôts des différents éléments qui les constituent.

Nous avons élaboré notre propre couche sensible de SnO_2 par la technique de l'APCVD sous les paramètres cités précédemment et nous avons obtenu des couches multi cristallines adéquates à la détection de gaz.

La figure (IV.18) montre une image de SnO_2 obtenue par microscopie électronique à balayage MEB.

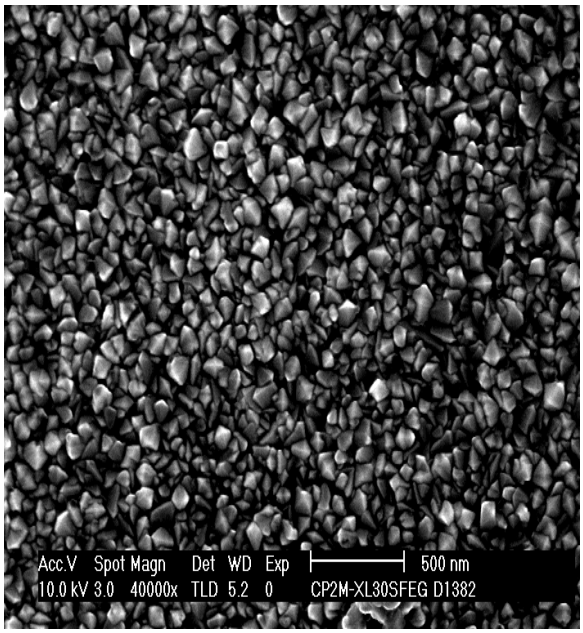


Figure (IV.17) : image de SnO_2 obtenue par microscopie électronique à balayage MEB

Nous y observons un aspect morphologique polycristallin avec une taille moyenne des grains de l'ordre de 600 A°, ceci est en bonne adéquation avec qualités recherchées pour la couche sensible dans la conception des détecteurs de gaz, ceci d'autant plus que la conductivité est aussi intéressante puisque les couches réalisées présentent après un recuit à 500°C durant 15 minutes une résistivité de 10^{-4} Ω.cm.

Les propriétés physiques des couches sensibles réalisées sont les suivantes :

- Résistivité 3.10^{-4} à 1.10^{-4} Ω.cm
- Epaisseur 1000 à 2500 A°
- Taille moyenne des grains de l'ordre de 600 A°

Les échantillons soumis à différents gradients de températures varient en conductivité causé par l'agitation thermique et en présence d'un gaz oxydant sous une température constante on remarque que la conductivité diminue provoquée par accaparation d'un électron du réseau par le gaz, mais cette variation dépend du type de gaz ainsi que sa concentration.

En présence d'un gaz réducteur, la conductivité augmente vu que le gaz libère un électron dans le réseau ; cette variation dépend aussi de la concentration et du type de gaz en contact avec la surface sensible.

Nous avons montré que la température joue un rôle important dans la variation de la conductivité et la figure (IV.18) montre la variation de la conductance de capteur mis en contact avec du monoxyde de carbone (gaz réducteur)

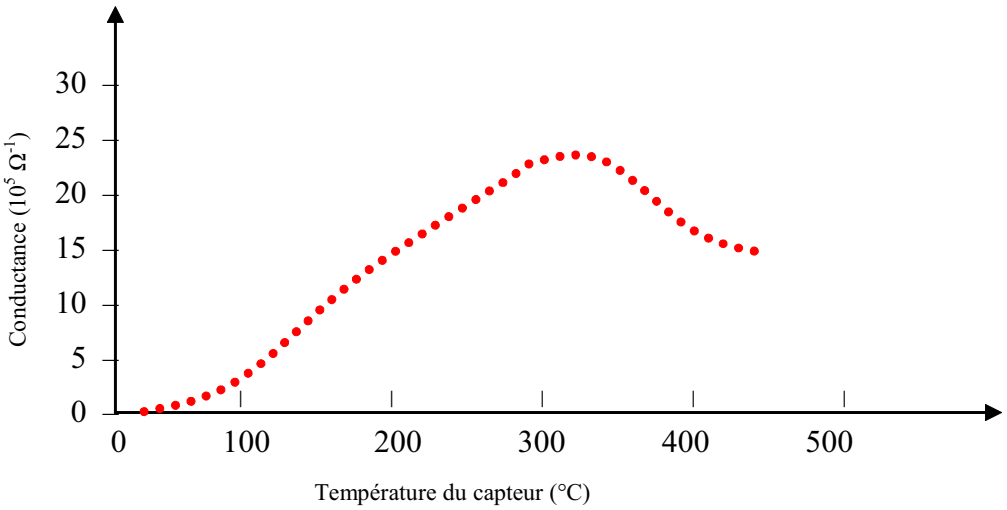


Figure (IV.18) : variation de la conductance en fonction de la température de chauffage

On remarque que la conductance atteint son maximum qui est d'environs 24.10^5 Ω^{-1} quand la température du chauffage du capteur arrive aux alentours de 320°C.

La figure (IV.19) montre la variation de la résistance de la couche de SnO_2 mors de la mise en contact de ce dernier avec du monoxyde de carbone sous une concentration d'environs 200 ppm.

CONCLUSION

Nous avons dans le cadre de notre travail étudié les détecteurs de gaz et la possibilité de conception et d'élaboration de ce type de composants dans la cadre des applications des oxydes semiconducteurs transparents ou TCO en couches minces réalisées par des techniques de mise en œuvre facile et peu couteuse.

Il est en effet possible d'employer les TCO dans le domaine de la détection de gaz ; ceci grâce aux propriétés particulières de ces matériaux en couches minces.

Dans le cas de l'oxyde d'étain SnO_2, objet d'application dans ce domaine de notre étude, ses propriétés intrinsèques particulières font que sa résistivité varie au contact d'une atmosphère contenant des gaz soit oxydants soit réducteurs.

Dans le cas d'un gaz oxydant nous avons pris le cas des oxydes d'azote NO_x ; dans ce cas d'une atmosphère contenant de l'oxyde d'azote, un électron est accaparé dans le réseau et ce dernier devient amoindri en électrons : ce qui implique que sa résistivité augmente.

Nous avons pris dans le cas d'un gaz réducteur le monoxyde da carbone CO, en effet quand le monoxyde de carbone entre en contact avec le détecteur, la couche de SnO_2 absorbe le gaz et ce dernier interagit avec un oxygène ionisé de la surface libérant ainsi un électron et lors de sa désorption il se transforme en dioxyde de carbone CO_2 laissant ainsi une lacune en oxygène et un électron libre dans le réseau provoquant ainsi une diminution de la résistivité.

Ceci démontre alors que le SnO_2 peut servir alors de détecteurs de gaz.

Dans ce cadre, nous avons utilisé des couches minces d'oxyde d'étain par APCVD ou déposition chimique en phase vapeur à pression atmosphérique sur substrat de verre et de silicium à température de 450°C, par simple réaction chimique de chlorure d'étain hydraté ($SnCl_2$, $2H_2O$) avec de l'oxygène sec comme suit :

$$SnCl_2 + O_2 \longrightarrow SnO_2 + \vec{C}l_2$$

Pour améliorer la qualité des couches obtenues, nous avons procédé à des recuits dans le four à une température de 500°C pendant 10 minutes. Cela a permis d'obtenir une meilleure conductivité des couches.

En perspective, il sera intéressant d'étudier l'effet d'ajouts catalytiques sur les couches afin de mieux cerner la sélectivité et afin de spécifier le type de capteur en fonction des gaz à détecter et leurs concentrations.

BIBLIOGRAPHIE

[01] http://philippe.berger2.free.fr/automatique/cours/cpt/les_capteurs.htm

[02] Christophe Pijolat, étude des capteurs microélectroniques : actifs et passifs, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2004)

[03] Isabelle Zdanevitch, veille technologique capteurs de gaz, Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA), France (2000).

[04] Hakim Baha, mémoire de Magister, conception d'un capteur de gaz intelligent, Université de Batna (2007).

[05] Josep Caubet Gomà, rapport de stage, traitement du signal et circuit électronique associé au capteur de gaz SnO2, Université Polytechnique de Catalogne (2004).

[06] http://pagesperso-orange.fr/michel.hubin/capteurs/chimi/chap_c4.htm

[07] Axe " Génie des Procédés", méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, Ecole des Mines de Saint-Etienne (2004)

[08] Béatrice Riviere, thèse de Doctorat, optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisation de capteurs de gaz en couche épaisse- Etude de la compatibilité avec la technologie Microélectronique, Ecole Nationale Supérieure Des Mines De Saint-Etienne (2004).

[09] Mohamed Goudjil, mémoire de Magister, étude et réalisation des dépots par CVD de ZnO transparent sur Silicium : application photovoltaïque, UMMTO (2007).

[10] Sylvie Faÿ, l'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, Ecole Polytechnique Fédérale De Lausanne (2003).

[11] Matthias Batzill, Ulrike Diebold, The surface and materials science of tin oxide, Department of Physics, Tulane University, 6400 Freret St., Stern Hall 2001, New Orleans, LA 70118, United States of America (2005).

[12] Mounir Gaidi, thèse de Doctorat, films minces de SnO_2 dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques, l'Institut National Polytechnique de Grenoble (1999).

[13] Iyad Saadeddin, thèse de Doctorat, preperation and characterization of new Transparent conducting oxides based on SnO_2 and In_2O_3: ceramics and thin films, Université Bordeaux I (2007).

[14] Wolf Schmid, thèse de Doctorat, consumption measurements on SnO_2 sensors in low and ,normal oxygen concentration, Eberhard Karls Universität Tübingen Allemagne (2004).

[15] Nicholas Baudin, thèse de Doctorat, dépôt de couches minces d'oxyde d'étain pur ou dopé par procédé plasma CVD basse pression, Université Paris VI Pièrre et Marie Curie, Ecole doctorale : Génie des Procédés et Hautes Technologies (2001).

[16] Kahian Lagha, mémoire de Magister, étude et réalisation du semiconducteur transparent SnO_2 par APCVD. Application photovoltaïque, UMMTO (2005).

[17] Pierre Montmeat, thèse de Doctorat, rôle d'éléments métalliques sur les mécanismes de détection d'un capteur de gaz à base de dioxyde d'étain. Application à l'amélioration de la sélectivité à l'aide d'une membrane de platine, Ecole Nationale Supérieure Des Mines De Saint-Etienne (2002).

[18] http://www.emse.fr/spip/-Phenomenes-de-transports,846-.html

[19] Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel, Rescoll centre technologique (2004)

[20] Frédéric Parret, thèse de Doctorat, Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire, Institut National Polytechnique de Toulouse (2006).

[21] Kieu An Ngo, thèse de Doctorat, étude d'un système multicapteur pour la détection sélective des gaz, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III (2006)

[22] Habib Chalabi, thèse de doctorat, étude et réalisation d'une plate-forme multi-capteur de gaz conductimétrique. Vers le nez électronique intégré, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III (2007).

[23] Ülo Kersen, The gas-sensing potential of nanocrystalline SnO_2 produced by a mechanochemical milling via centrifugal action, Laboratory of Electromechanics, Helsinki University of Technology, Otakaari 5A, P.O. Box 3000, Hut, Finland (2001).

[24] Gerald Tournier et Christophe Pijolat, selective filter for SnO_2 based gas sensor: application to hydrogen trace detection, Ecole Nationale Supérieure des Mines (2004).

[25] Serpil Harbeck, thèse de doctorat, Characterisation and Functionality of SnO_2 gas sensors using vibrational spectroscopy, Eberhard-Karls-Universität Tübingen Allemagne (2005)

[26] Nicolas SERGENT, thèse de Doctorat, dioxyde d'étain: synthèse, caractérisation et étude des interactions avec des gaz polluants. Application à la catalyse de NO_x, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2003).

[27] Nicolas Guillet, thèse de Doctorat, étude d'un capteur de gaz potentiométrique influence et rôle des espèces oxygénées de surface sur la réponse électrique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2001)

[28] Johan Bertrand, thèse de Doctorat, Etude électrique et spectroscopique de l'influence de l'électrode sur les capteurs de gaz à base de SnO2, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2008)

[29] Description d'un capteurde gaz (à oxydes métalliques en couche mince), laboratoires LAAS (2006).

[30] Cours du module TEC 594, Quatrième année Instrumentation, UMMTO.