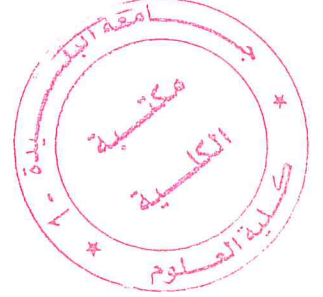


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة سعد دحلب البليدة 1  
UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA 1



كلية العلوم – دائرة الفيزياء

Faculté des Sciences

Département de Physique

PROJET DE FIN D'ETUDES POUR L'OBTENTION DU  
DIPLÔME MASTER EN PHYSIQUE

Option : Physique Appliquée aux Microsystèmes.

THÈME

**Etude des couches minces des oxydes  
ZnO et SnO<sub>2</sub> sur le verre et quartz pour  
application à la détection des gaz**

Par

**MEGUETAOUI Khaoula**

&

**KHALI Bouchra**

Devant le jury composé de :

F. HADJ -LARBI

Maitre de recherche classe (B), C.D.T.A, Alger

Président

Y. BAKHA

Maitre de recherche classe (B), C.D.T.A, Alger

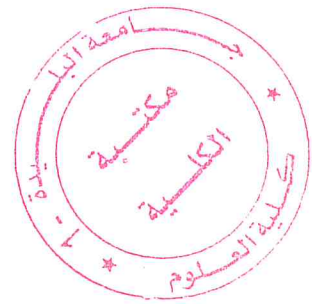
Encadreur

S. OUIR

Docteur, Université Blida1

Examinateur

Blida, juin 2017





## Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Résumés

Abstract

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des symboles

Introduction générale 01

### CHAPITRE 1 : Etude Bibliographie.

Partie 1 : GENERALITE SUR ZnO ET SnO<sub>2</sub>..... 03

1.1. Introduction .....	04
1.1.1. Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	04
1.1.2. L'oxyde de zinc (ZnO).....	04
1.1.2.1. Propriétés cristallographiques de ZnO : .....	05
1.1.2.2. Propriétés électriques de ZnO .....	07
1.1.2.3. Propriétés optiques de ZnO.....	07
1.1.2.4. Propriétés chimiques et catalytiques du ZnO .....	08
1.1.2.5. Effet piézoélectrique de ZnO .....	08
1.1.2.6. Applications des couches minces de ZnO .....	08
1.1.2.7. ZnO Nanostructures .....	09
1.1.3. L'oxyde étain SnO <sub>2</sub> .....	09
1.1.3.1. Structure cristallographique.....	10
1.1.3.2. Propriété électrique de SnO <sub>2</sub> .....	11
1.1.3.3. Propriétés optiques.....	11
1.1.3.4. Application des couches minces de SnO <sub>2</sub> .....	12
1.1.3.5. SnO <sub>2</sub> nanostructures.....	12

<b>Partie 2 : COUCHE MINCE ET CAPTEUR CHIMIQUE.....</b>	<b>13</b>
1.2.1. Les couches minces .....	14
1.2.1.1. Les applications des couches mince .....	14
1.2.2. Les oxydes métalliques.....	15
1.2.3. Phénomène d'adsorption .....	15
1.2.4. Principe d'un capteur de gaz .....	16
1.2.5. Capteur à ondes acoustiques de volume BAW.....	17
1.2.6. La microbalance à quartz (QCM).....	18
1.2.7. Les performances d'un capteur.....	19

## **CHAPITRE 2 : Méthodes d'élaboration et de caractérisation**

2.2. Techniques de dépôt des couches minces .....	21
2.2.1. La technique Spray Pyrolyse .....	21
2.2.2. Principe de la technique.....	22
2.2.3. Modèles pour le dépôt de couche mince par Spray Pyrolyse .....	22
a) Atomisation de la solution précurseur .....	22
b) Transport de l'aérosol.....	23
c) La décomposition du précurseur .....	24
2.3. Méthodes de caractérisation des couches minces.....	25
2.3.1. Caractérisation morphologique .....	25
a) Le microscope électronique à balayage MEB .....	25
2.3.2. Caractérisation structurale .....	27
a) Diffraction des rayons X (DRX) .....	27
2.3.3. Caractérisation électrique .....	29
a) La technique de la pointe chaude.....	29

## **CHAPITRE 3 : Elaboration des couches minces de ZnO et SnO<sub>2</sub>**

3.2. Préparation des substrats .....	32
3.2.1. Dépôts sur verre .....	32
3.2.1.1. Nettoyage des substrats.....	33
3.2.1.2. Préparation des solutions .....	34

3.2.1.3. Dépôt des couches minces:.....	38
3.2.1.4. Montage expérimental .....	39
3.2.2. Dépôts sur QCM .....	42

## CHAPITRE 4 : Résultats et Discussions

4.2. Dépôt sur verre .....	44
4.2.1. Caractérisation morphologique .....	44
4.2.1.1. Propriétés morphologiques du ZnO .....	44
4.2.1.2. Propriétés morphologiques du SnO <sub>2</sub> .....	45
4.2.2. 1. Les spectres de DRX des couches minces de ZnO déposés par la technique Spray.....	47
a) Calcul de la taille des grains.....	49
b) Calcul des Paramètres et Volume de La maille élémentaire....	51
c) Détermination des contraintes .....	52
4.2.2.2. Les spectres de DRX des couches minces de SnO <sub>2</sub> déposés par la technique Spray.....	54
a) Calcul de la taille des grains .....	56
b) Calcul des Paramètres et Volume de La maille élémentaire....	59
c) Détermination des contraintes.....	61
4.2.3. Caractérisation électrique .....	62
a) Type de conductivite .....	62
4.3. Dépôt sur micro balance à quartz (QCM).....	64
4.3.1. Cractérisation de la couche mince de ZnO déposée sur le QCM .....	64
a) Caractérisation structurale.....	64
4.4. Application à la détection des gaz (Test de faisabilité) .....	65
4.4.1. Banc de mesure fréquentielle .....	65
4.4.1.1. Réponse fréquentielle du quartz en absence de gaz.....	67
4.4.1. 2. Réponse fréquentielle du quartz en présence de gaz.....	68
<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>72</b>
<b>Bibliographique</b>	<b>75</b>
<b>Annexe</b>	<b>80</b>







# Remerciements

*En préambule à ce mémoire nous remercions ALLAH qui nous aide et nous donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude.*

*Nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.*

*Nous exprimons toute notre gratitude et notre reconnaissance au recteur, administration, le chef département de physique et l'ensemble du corps enseignant de l'Université de Blida 1 pour leurs efforts à nous garantir la continuité et l'aboutissement de ce titre Master 2.*

*Nous adressons nos remerciements au Directeur du Centre de Développement des Technologies Avancées de nous avoir permis d'effectuer notre stage au sein de la structure du CDTA.*

*Je tiens à remercier Dr. Bakha notre promotrice au CDTA, pour nous avoir encadré tout au long de ce mémoire en nous faisant partager toute son expérience. Encore merci de nous avoir accueilli dans son bureau au cours de stage pour son soutien et la confiance qu'elle a manifesté tout au long de ce travail.*

*Nous remercions également toute l'équipe de Recherche de la Division Microélectronique équipe MEMS et SENSORS en particulier Monsieur Hamouche pour sa précieuse aide lors du test de détection des gaz .Enfin, un grand merci à nos collègues stagiaires pour leur bonne humeur et leur convivialité.*

*Nous exprimons nos sincères remerciements à Dr. Hassein-Bey Chef d'Option MEMS au département de physique à l'Université de Blida 1, il a toujours été disponible pour nous, pour sa confiance et la considération qu'il a toujours accordé. Pour la formation qu'ils nous ont donnée.*

*Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire. Merci à tous et à toutes.*





*Je dédie cette thèse à .....*

*A ma très chère mère Habiba*

*Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.*

*Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.*

*A mon très cher père Ilyes*

*Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.*

*A mon unique et Adorable frère Aymen, qui a été toujours avec moi, je te souhaite tout le bonheur du monde*

*A mon oncle Othmane et sa présence dans ma vie avec son soutien moral, Je le souhaite beaucoup de bonheur et de la réussite dans ta vie professionnelle*

*A tout les membres des deux chères familles KHALI et AICHA*

*A Mon futur mari Mohamed qui ma encouragé, aussi à toute ma belle famille (Missaoui)*

*A mes deux sœurs amies Rim Hasrouri et Rim Bouamra que j'aime beaucoup que du bonheur et réussite pour elles Inshalah*

*A mes amis : Hamza, Ikram , Marwa ranim*

*Sans oublier Ma chère binôme Khaoula et tous mes chers collègues de spécialité : Zineb ,Naziha , Soumia , Khdaouedj , Nawel, Ilham , Sabrina .....*

**BOUCHRA**







*Je dédie ce travail .....*

*A mes chère parents qui ont tout sacrifié pour moi, c'est grâce a vous que je suis la,  
et grâce a vous que je serais loin . Vous resterez toujours dans mon cœur.*

*A mon frère Ayoub je ne le remercierai jamais autant ; c'est le meilleur au monde et  
Sohaib mon grand frère qui a été toujours avec moi ;*

*A ma petite et adorable sœur Lina et mon petit frère Abdou*

*A ma chère tante Fatma, ma seconde mère source d'amour et de courage que Dieu  
la garde pour moi.*

*A mes deux sœurs amies Bessema et Serin, Puisse Dieu vous garder, éclairer votre  
route et vous aider à réaliser à votre tour vos vœux les plus chers.*

*À mes amis de toujours: Bouchra, Naziha , Zineb, Sabrina, Soumia, Khdaouedj ,  
Nawel, Ilham. En souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments  
agréables que nous avons passés ensemble.*

*À tous les étudiants de la promotion 2016/2017 Option : MEMS*

*A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer .....*

**KHAOULA**



# Résumé

Dans ce travail, nous avons montré qu'une technique simple, rentable, et flexible peut être utilisée avec succès pour déposer des couches minces d'oxydes métalliques semi-conducteurs, pour des applications de détection gazeuse.

On s'est intéressé dans la première partie à l'élaboration des couches minces de deux semi-conducteurs de type oxyde métallique : l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>), et à l'étude de leurs propriétés morphologiques, structurales et électriques qui ont été préparées par la technique spray pyrolyse.

La deuxième étape est relative à l'élaboration d'une couche de ZnO sur un micro balance à quartz (QCM) pour une application à la détection des gaz, qui a été évaluée par la mesure de la réponse en décalage de fréquence du capteur.

**Mots clés** : Oxyde de zinc, Oxyde d'étain, Spray pyrolyse, propriétés des couches minces, QCM, détection des gaz.

# Abstract

In this work we have shown that a simple, cost-effective and flexible technique can be used successfully to deposit thin layers of semiconductor metal oxides for gas detection applications.

In the first part, we studied the thin films of two metal oxide semiconductors: zinc oxide (ZnO) and tin oxide (SnO<sub>2</sub>), in terms of their morphological, structural and electrical properties which have been prepared by the pyrolysis spray technique.

The second step relates to the development of a ZnO layer on a quartz crystal microbalance (MCQ) for application to gas sensing, which has been evaluated by measuring the frequency shift of the sensor response.

**Key words:** Zinc oxide, Tin oxide, Pyrolysis spray, thin film properties, QCM, gas sensing.

## ملخص

في هذا العمل أظهرنا بأنه يمكن استخدام تقنية بسيطة, غير مكلفة و سهلة الاستعمال بنجاح لإيداع طبقات رقيقة من أكاسيد المعادن أشباه الموصلات من أجل تطبيقات الكشف عن الغاز .

اهتمنا في الجزء الاول بإعداد طبقات رقيقة من اكسيد الزنك (ZnO) و اكسيد القصدير (SnO<sub>2</sub>) باستخدام تقنية الرش البيروليزي بالهواء المضغوط و دراسة خصائصهم البنيوية , المورفولوجية و الكهربائية.

في الجزء الثاني قمنا بإيداع طبقة رقيقة من اكسيد الزنك بنفس التقنية على جهاز كوارتز كريستال ( QCM ) من أجل تطبيق كشف الغاز من خلال قياس تغير تواتر الكوارتز كريستال ( QCM ) .

الكلمات الرئيسية : اكسيد الزنك ( ZnO ), اكسيد القصدير ( SnO<sub>2</sub> ), تقنية الرش البيروليزي, طبقات رقيقة, جهاز كوارتز كريستال ( QCM ), الكشف عن الغاز.



# Liste des figures

## CHAPITRE 1

Figure 1.1 : Structure cristalline du ZnO.....	06
Figure 1.2 : Structure des bandes d'énergie de ZnO.....	07
Figure 1.3 : Différentes morphologies de nanostructures de ZnO telles que : (a) et (b)nanofils (c) nanoetoiles, (d) nano-disques, (e) nano-fleurs, (f) nanotubes.....	09
Figure 1.4 : Maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain.....	10
Figure 1.5 : Diagramme énergétique de SnO <sub>2</sub> .....	11
Figure 1.6 : Les différentes morphologies de nanostructures de SnO <sub>2</sub> :(a) nanofleurs, (b) nano sphères, (c,d) nanoparticules.....	12
Figure 1.7 : Interface gaz solide avant l'interaction.....	15
Figure 1.8 : Interface gaz / solide après l'interaction.....	16
Figure 1.9 : Schéma synoptique d'un capteur.....	16
Figure 1.10 : Structure de base d'un BAW (MIM).....	17
Figure 1.11 : Structure de base d'un QCM.....	18
Figure 1.12 : Photographie d'un QCM commercial.....	19
Figure 1.13 : Caractéristique linéaire.....	19

## CHAPITRE 2

Figure 2.1 : Diagramme des techniques de dépôt des couches minces.....	21
Figure 2.2 : Schéma descriptif de la technique.....	22
Figure 2.3 : Modes à (a) multi jets et (b) jet unique de dépôt par Spray Pyrolyse.....	23
Figure 2.4 : Les gouttelettes de pyrolyse par pulvérisation sont modifiées à mesure qu'elles sont transportées de la buse d'atomisation vers le substrat.....	24

Figure 2.5 : Microscope électronique à balayage (MEB) du (CDTA).....	26
Figure 2.6 : Les radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.....	27
Figure 2.7 : a) Diffractomètre D8 Advance Bruker ; (b) Résultat d'une expérience de diffraction des rayons X, (DRX) du (CDTA).....	27
Figure 2.8 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X.....	28
Figure 2.9 : La définition de $\beta$ à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....	29
Figure 2.10 : Schéma du principe de la technique de la pointe chaude : (a) SC type n (b) SC type p.....	30

### CHAPITRE 3

Figure 3.1 : Découpage des substrats avec un stylo à pointe en diamant.....	32
Figure 3.2 : Rinçage des substrats à l'eau distillée.....	34
Figure 3.3 : Bac à ultrasons utilisé.....	34
Figure 3.4 : Balance électronique de laboratoire.....	36
Figure 3.5 : Le mélange du matériau (l'acétate de zinc) avec le solvant (méthanol...)	36
Figure 3.6 : Banc expérimental réalisé au CDTA.....	39
Figure 3.7 : Le schéma simplifier la synthèse de pulvérisation ou la buse.....	40
Figure 3.8 : la procédure de dépôt.....	41
Figure 3.9 : QCM utilisé dans notre expérience 4 MHz commercial.....	42
Figure 3.10 : QCM après extraction de son boîtier (décapage).....	43

### CHAPITRE 4

Figure 4.1 : Les images MEB des couches minces de ZnO déposées par Spray à T= [300, 350, 400, 450] °C.....	45
--	----



Figure 4.2 : Les images MEB des couches minces de ZnO (formation des nano fils) déposées à T=500 °C.....	45
Figure 4.3 : Les images MEB des couches minces de SnO <sub>2</sub> déposées par Spray à T= [300, 350, 400,450] °C.....	46
Figure 4.4 : Les images MEB des couches minces de SnO <sub>2</sub> déposées à T=500 °C.....	47
Figure 4.5 : ZnO sur verre : Diffractogrammes de diffraction des rayons X des couches minces des échantillons déposés à (a) T=300° C; (b) T= 325 °C ; (c) T=350° C; (d) T=425° C.....	48
Figure 4.6 : ZnO sur verre : diffractogrammes de diffraction des rayons X des couches minces des échantillons déposés à(a) T=450° C; (b) T= 500 °C.....	49
Figure 4.7 : Evolution de la taille des grains en fonction de la température.....	51
Figure 4.8 : Evolution des paramètres de maille en fonction de température.....	52
Figure 4.9 : Diffractogramme DRX d'une couche mince de SnO <sub>2</sub> déposée à 300°C.....	55
Figure 4.10 : Les diffractogrammes des rayons X des couches de SnO <sub>2</sub> déposées à T= 325,350°C, 400, 425 ,450 et 500°C.....	56
Figure 4.11 : Evolution de la taille des grains en fonction de la température.....	58
Figure 4.12 : Evolution de la largeur à mi-hauteur et la position du pic (110) pour différentes températures (325, 350, 400, 425,450 et 500 °C).....	59
Figure 4.13 : Evolution de la taille des grains en fonction de la température.....	60
Figure 4.14 : Paramètres de maille en fonction de la température.....	61
Figure 4.15: Volume de maille.....	62
Figure 4.16 : Diffractogramme des rayons X de couches mince de ZnO déposée à T= 350°C sur QCM.....	65
Figure 4.17 : Banc de mesure fréquentielle.....	67
Figure 4.18 : Enceinte de mesure.....	67

Figure 4.19 : Procédure de mesure.....	68
Figure 4.20 : La dérive de la fréquence (image capturée).....	69
Figure 4.21 : La superposition des trois graphes des QCM en absence de gaz : (1) QCM vierge, (2) QCM 500nm, (3) QCM 200 nm.....	69
Figure 4.22 : La réponse fréquentielle d'un quartz vierge en fonction du temps en présence de gaz.....	70
Figure 4.23 : $\Delta f$ d'un QCM avec couche ZnO en fonction du temps à la présence de gaz.....	70
Figure 4.24 : Oscillateur utilisé pour la mesure.....	71
Figure 4.25 : Phénomène d'adsorption et désorption expliquant la réponse de la détection.....	71

## Liste des Tableaux

Tableau 1.1: Quelques propriétés de ZnO.....	05
Tableau 1.2 : Caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.....	06
Tableau 1.3 : Propriétés physiques de SnO <sub>2</sub> .....	10
Tableau 4.1 : La taille des grains ZnO.....	50
Tableau 4.2 : Paramètres et Volume de la maille des films ZnO déposés par Spray.....	52
Tableau 4.3 : Les contraintes Calculées.....	54
Tableau 4.4 : Les positions des pics non identifiés.....	57
Tableau 4.5 : La taille des grains (0.08M).....	58
Tableau 4.6 : La taille des grains (0.1M).....	59
Tableau 4.7 : Paramètres et volume de la maille.....	61
Tableau 4.8: calcul des contraintes .....	63
Tableau 4.9: Type de conductivité.....	63
Tableau 4.10 : Comparaison entre le ZnO et SnO <sub>2</sub> .....	64
Tableau 4.11 : La taille des grains, paramètres et volume de maille.....	66
Tableau 4.12 : Les valeurs de fréquence.....	68

# Liste des symboles

## CHAPITRE 1

- a** : Le côté d'un losange constituant la base.
- c** : Le coté parallèle à l'axe (oz).
- u** : La coordonnée intérieure le long de cet axe.
- V** : Vitesse de propagation.
- C** : La constante élastique (Pa)
- $\rho$**  : Masse volumique ( $\text{kg/m}^3$ )
- L** : Longueur de propagation.
- n** : Un nombre entier.
- f** : La fréquence de résonance.
- $\Delta f$**  : Le décalage en fréquence (en Hz).
- $\Delta m$**  : La variation de masse (g).
- $f_0$**  : La fréquence fondamentale du cristal (en MHz).
- k** : La constante ( $2,26 \cdot 10^6 \text{cm}^2 / \text{Hz.g}$ ) pour un cristal de quartz.
- A** : La surface active (la surface piézo-électrique).

## CHAPITRE 2

- n** : Ordre de réflexion.
- $\lambda$**  : Longueur d'onde du rayonnement incident.
- d** : Distance inter- réticulaire.
- $\theta$**  : Angle d'incidence.
- $d_{hkl}$**  : La distance inter-réticulaires des plans (hkl).
- a et c** : Paramètres cristallographiques.
- D** : Taille moyenne des cristallites (taille des grains);

- $\lambda$  : Longueur d'onde de faisceau de rayon X
- $\theta$  : L'angle de diffraction
- $\beta$  : La largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses
- $q$  : La charge des électrons
- $n$  : Nombre de porteur des électrons.
- $p$  : Nombre des trous.

### CHAPITRE 3

- $V$  : Le Volume.
- $C$  : La concentration.
- $m$  : Masse de l'acétate de zinc.
- $M$  : Masse molaire de l'acétate de zinc.
- $n$  : Le nombre de mole (mole).

### CHAPITRE 4

- $V$  : Le Volume de maille.
- $a$  et  $c$  : Parametre de maille.
- $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  et  $C_{33}$  : Les constantes élastiques.
- $\sigma$  : La contrainte
- $\varepsilon$  : La déformation



# Introduction Générale

La diffusion des techniques de conception et de fabrication de la microélectronique a permis le développement de nouveaux dispositifs miniaturisés plus complexes, appelés *microsystèmes* ou MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) comme les capteurs capables de mesurer des paramètres d'environnement (gaz, pression, température, etc.....) et des actionneurs (micromoteurs, les résistances chauffantes etc ...) [43].

Étant donné qu'une structure MEMS comporte un empilement de couches de matériaux, chacun a un rôle critique, les MEMS rassemblés parfois sur un même substrat sont le plus souvent à base de silicium, mais on utilise également d'autres matériaux suivant l'adéquation de leurs propriétés physiques à certaines applications, comme les métaux, les matériaux piézoélectriques, divers polymères, etc....[44,45].

Grâce à leurs propriétés physiques, l'oxyde de zinc et l'oxyde d'étain sont très utilisés en tant que couches sensibles dans les capteurs MEMS, Ils présentent en effet, une sensibilité élevée à la détection des gaz tels que le CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, les vapeurs d'acétone et d'éthanol.

Pour obtenir des films mince plusieurs techniques sont utilisées en l'occurrence PVD (dépôt physique en phase vapeur) et CVD (dépôt chimique en phase vapeur) [20]. Notons que quelque soit la technique adopter les propriétés physiques des couches minces dépendent fortement des conditions opératoire. Parmi les nouvelles voies explorées, on trouve la technique spray pyrolyse qui est une technique simple, non encombrante et surtout peu coûteuse [20].

Le travail présenté dans ce mémoire rentre dans le cadre des projets d'équipe MEMS & Sensors du CDTA (Centre de Développement des Technologies Avancées) (Projet MEMS-AWR2P: Résonateurs MEMS à Ondes Acoustiques basés sur l'intégration de matériaux Piézoélectriques et cristaux Photoniques pour capteur innovant de gaz), et il a été réalisé au sein de la salle MEMS.

L'objectif principal de ce travail consiste à étudier les propriétés physiques des couches minces constituées par deux semi conducteurs l'oxyde de zinc et l'oxyde



d'étain déposés sur verre par la technique Spray pyrolyse et sur des QCM (micro balance en quartz), destinés à la détection des gaz (teste de faisabilité).

Notre travail est divisé en quatre chapitres : Le premier chapitre comprend les résultats d'une recherche bibliographique exclusivement dirigée vers l'étude des propriétés essentielles de ZnO et SnO<sub>2</sub> (cristallographiques, électriques, électroniques et optiques), ainsi que le domaine de leurs applications sous formes des couches minces, surtout pour la détection des gaz. Et puis, nous présentons les couches minces et le principe de fonctionnement d'un capteur chimique et le phénomène d'adsorption des molécules de gaz par une surface solide.

Le second chapitre est réservé à l'étude des méthodes et des techniques d'élaboration de ZnO et SnO<sub>2</sub>, tout en détaillant la technique Spray pyrolyse qui est utilisée dans ce travail, et les méthodes de caractérisation des couches mince. Pour cela trois, techniques ont été utilisées, la première est la caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) pour déterminer la morphologie, la deuxième est la diffraction des rayons X qui a permis de confirmer la formation des cristallites de taille nanométrique et de déterminer sa structure. Quant à la troisième méthode utilisée c'est la pointe chaude pour la détermination du type de conductivité de nos couches minces.

Le troisième chapitre est consacré à la description de montage expérimental utilisé, la préparation des substrats et la solution utilisée pour les dépôts.

Enfin, dans le quatrième chapitre, nous exposons nos résultats (caractérisation structurale, morphologique et électrique des couches minces élaborées). Nous présentons ensuite le banc utilisé pour la détection des gaz et la mesure de fréquence due à la couche sensible du ZnO déposée sur le QCM.

Nous clôturons notre travail par donner la conclusion générale et quelques perspectives.

# **PARTIE 1**

## **GENERALITES SUR**

### **ZnO ET SnO<sub>2</sub>**

## 1.1. Introduction

Nous allons présenter le chapitre I en deux parties, la première sera consacrée pour les propriétés générales de l'oxyde de zinc (ZnO) et de l'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>), ainsi que leurs diverses utilisations comme couches minces. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous allons décrire le principe de fonctionnement d'un capteur chimique à base fréquentiel (BAW, QCM).

### 1.1.1. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Ce sont des matériaux semi-conducteurs qui combinent à la fois une propriété de conductivité électrique et une transparence dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Nous citons à titre d'exemple : (SnO<sub>2</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, CdSnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn (l'oxyde d'indium dopé à l'étain), ZnO:Al, etc...). Plusieurs recherches se sont concentrées sur le SnO<sub>2</sub> et le ZnO car ils ont démontré de meilleures propriétés qui peuvent être utilisées dans de nombreuses applications [1].

Un excellent TCO est celui combinant par une forte conductivité électrique à une faible absorption dans le visible [1].

### 1.1.2. L'oxyde de zinc (ZnO)

C'est un semi-conducteur avec une large bande interdite (3.37eV) à la température ambiante avec une énergie d'excitation (60meV). Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications (exemple : couche sensible d'un capteur de gaz, fabrication des LED, les photopiles solaires etc...). Il possède aussi des propriétés électromécaniques qui lui permettent d'être utilisé comme conducteur transparent et comme matériau piézoélectrique [2].

Les propriétés du matériau dépendent de la méthode d'élaboration, la qualité, le traitement thermique appliqué, le type et la concentration du dopant.



Propriétés	Valeur
Chimiques	
Formule brute	ZnO
Masse molaire	81,38 ± 0,02 g/mol O 19,66 %, Zn 80,36 %,
Physiques	
T° fusion	décomposition du cristal à 1 975 °C <sup>2</sup> , décomposition du corps amorphe moins stable au-dessus de 1 800 °C
Masse volumique	5,6 g·cm <sup>-3</sup> pour le cristal hexagonal, 5,47 g·cm <sup>-3</sup> pour le corps amorphe
Electroniques	
Bande interdite	E <sub>gA</sub> 3,437 eV (à 1.6K), 3.37 (à 300K)
Cristallographie	
Structure type	Wurtzite
Optiques	
Indice de réfraction	indice 2,008 (biaxial)

Tableau 1.1: Quelques propriétés de ZnO [3].

### 1.1.2.1. Propriétés cristallographiques de ZnO :

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline P63mc. Il cristallise en un réseau hexagonal de type wurtzite, et Rocksalt. La structure wurtzite est thermodynamiquement stable à température ambiante. Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre dont les positions sont [4] :

O<sup>2-</sup>: (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2)

Zn<sup>2+</sup> : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8)

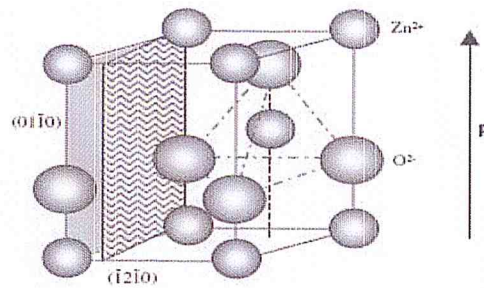


Figure 1.1 : Structure cristalline du ZnO [4].

On peut déterminer la position relative des sous-réseaux de l'anion  $O^{2-}$  et du cation  $Zn^{2+}$  par la relation suivante :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad (1.1)$$

a: le côté d'un losange constituant la base.

c: le côté parallèle à l'axe (oz).

u : est une coordonnée intérieure le long de cet axe.

Les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal. Dans certaines conditions, les atomes de zinc peuvent se loger, en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que certaines propriétés catalytiques et chimiques du solide [4].

Réseau	Hexagonal Wurtzite
Paramètres de maille	$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$
Distance entre $O^{2-}$ et $Zn^{2+}$ , (les plus proches voisins)	Suivant l'axe c $d = 1,96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres $d = 1,98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique Liaison covalente Liaison ionique	$Zn \text{ neutre} = 1,31 \text{ \AA}$ $O \text{ neutre} = 0,66 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} = 0,06 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique	$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$

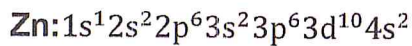
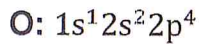
Tableau 1.2 : Caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [5].



### 1.1.2.2. Propriétés électriques de ZnO

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels [7]. M. Sahal et al [6] ont montré qu'il est possible de varier la valeur de la conductivité électrique par des procédés de dopage.

Les structures électroniques du zinc et l'oxygène sont :



Pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbitale 2p pleine à 6 électrons [2].

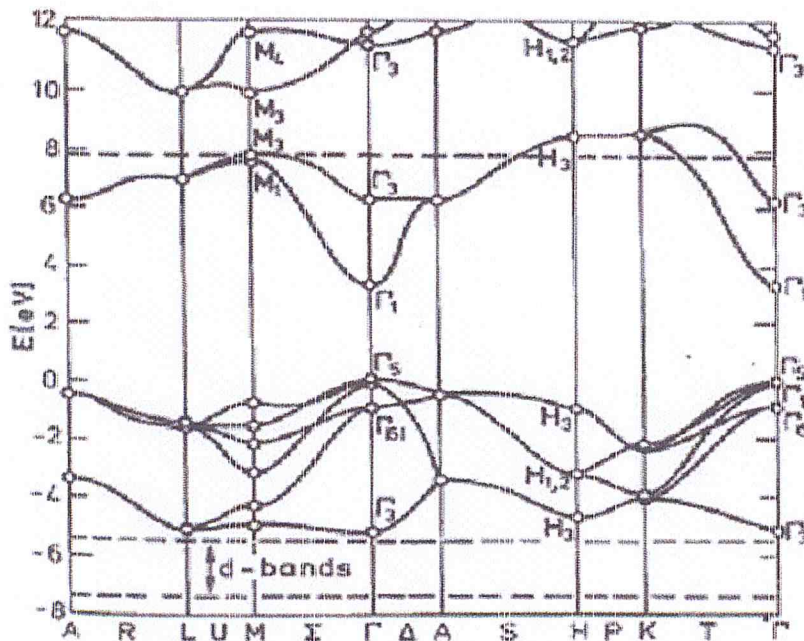


Figure 1.2 : Structure des bandes d'énergie de ZnO [2].

La figure (1.2) montre que le ZnO est un matériau semi-conducteur à gap direct. Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point et la largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,3 eV [2].

### 1.1.2.3. Propriétés optiques de ZnO

La propriété optique d'un matériau peut être expliquée par l'interaction de la lumière avec la matière [4]. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le



domaine du visible grâce à son large gap, son indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [4].

Le spectre de photoluminescence du ZnO présente plusieurs branches d'émission allant du proche UV (350 nm) au domaine du visible (400-700 nm) [25].

#### **1.1.2.4. Propriétés chimiques et catalytiques du ZnO**

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège dans les capteurs chimiques de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ) [5], il possède aussi des propriétés catalytiques, notamment avec des réactions d'oxydation et de déshydrogénation. Ces propriétés catalytiques dépendent essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin qui agit sur son énergie de surface, et du dopage du semi-conducteur [5,7].

#### **1.1.2.5. Effet piézoélectrique de ZnO**

C'est en tant que matériau piézoélectrique que l'oxyde de zinc est utilisé dans le domaine des capteurs et micro-capteurs. La piézoélectricité est l'aptitude d'un matériau à générer une tension électrique suite à l'application d'une force mécanique. [5,26]. Le ZnO fut le premier matériau piézoélectrique en couches minces à être commercialisé. La structure cristalline lui procure un effet piézoélectrique très élevé par rapport aux autres semi-conducteurs [5,26].

Le ZnO est considéré comme un bon candidat pour le transport des charges, il est donc considéré comme un bon matériau pour les électrodes [5,26].

#### **1.1.2.6. Applications des couches minces de ZnO**

L'utilisation de ZnO sous forme de couche mince est très répandue dans le domaine technologique : (électronique, optique, chimie, ou en mécanique). Nous citons quelques applications comme : contact électrique transparent pour les cellules solaires, varis tors et dans les dispositifs électroniques tels que les redresseurs et les filtres [5].

Les couches sont également utilisées en télécommunications dans les résonateurs, (pour les communications radio), et dans les traitements d'images ainsi que dans les dispositifs à ondes acoustiques de surface [5].

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces en ZnO peuvent être utilisées comme détecteurs de pression [5]. Le ZnO en couches minces est un très bon candidat pour la détection des gaz. Nous citons l'exemple du gaz de

méthane qui est très volatil lorsqu'il est mélangé à l'air, il peut même exploser suite à son inflammabilité, Il est 20 fois plus néfaste que le  $\text{CO}_2$ . C'est pourquoi des recherches récentes sont en cours pour permettre de détecter sa présence dans notre environnement [5].

### 1.1.2.7. ZnO Nanostructures

Lorsqu'on descend à l'échelle nanométrique les propriétés physique d'un matériau vont être changer c'est l'effet quantique.

Le ZnO est un matériaux qui peut se présenter sous la forme nanostructurée les plus souvent rencontrées sont les : nanofils, nanotiges, nanotubes. Il existe d'autres formes telles que : nano-disques, nano-fleurs/étoiles, nano-brosses, nano-anneaux ou encore des nano-hélices. Toutes ces structures ont des applications spécifiques [8].

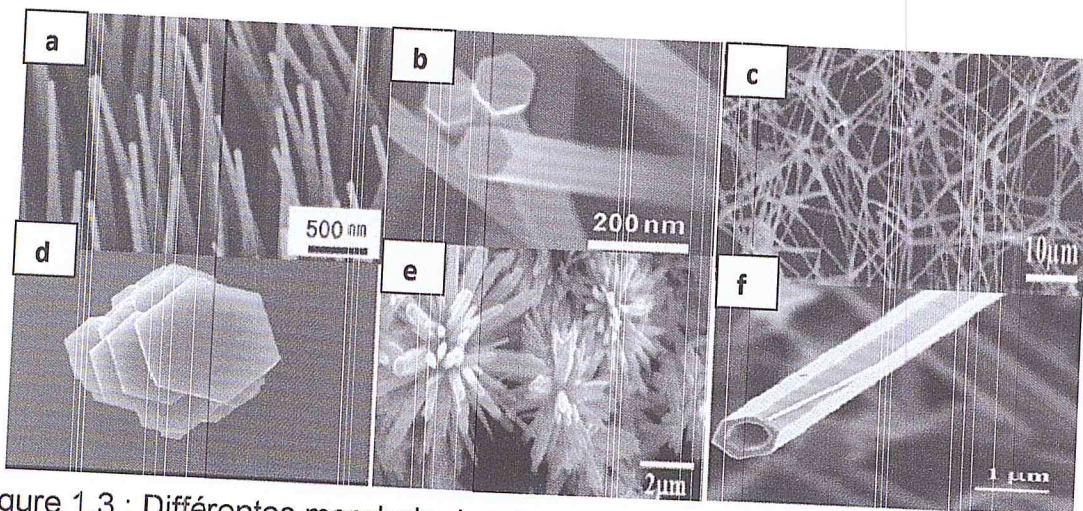


Figure 1.3 : Différentes morphologies de nanostructures de ZnO telles que : (a) et (b) nanofils (c) nanoétoiles, (d) nano-disques, (e) nano-fleurs, (f) nanotubes [8].

### 1.1.3. L'oxyde étain $\text{SnO}_2$

Le dioxyde d'étain est un semi conducteur de type n à large bande interdite (entre 3,5 et 4,1 eV). Le tableau 1.3 résume les propriétés physiques de ce matériau :



Propriété	Valeurs
Masse Molaire (g/mol)	150.70
Densité spécifique (g/cm)	6.915
Point de fusion (°C)	1630
Point d'ébullition (°C)	2330
Dureté	7.8

Tableau 1.3 : Propriétés physiques de SnO<sub>2</sub> [11].

### 1.1.3.1. Structure cristallographique

La structure de l'oxyde d'étain est de type rutile. La maille élémentaire est quadratique ( $a = b = 4,75 \text{ \AA}$  et  $c = 3,18 \text{ \AA}$ ) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène dont les positions sont données par :

$\text{O}^{2-}$ :  $(u ; u ; 0)$ ,  $(1-u, 1-u ; 0)$ ,  $(1/2+u ; 1/2-u ; 1/2)$  et  $(1/2-u ; 1/2+u ; 1/2)$ .

Avec  $u = 0,31$

$\text{Sn}^{4+}$ :  $(1/2 ; 1/2 ; 1/2)$  Et  $(0 ; 0 ; 0)$ .

Les rayons ioniques du cation  $\text{Sn}^{4+}$  et de l'anion  $\text{O}^{2-}$  ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0.14 nm [9].

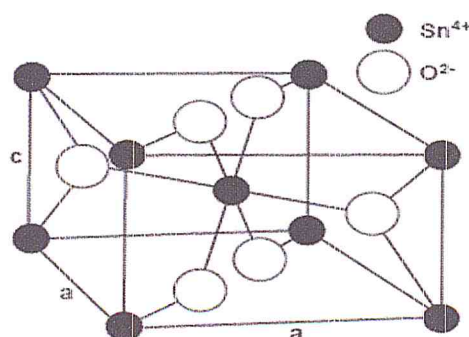


Figure 1.4 : Maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain [9].

### 1.1.3.2. Propriété électrique de SnO<sub>2</sub>

Le SnO<sub>2</sub> possède plusieurs propriétés électriques telles que : la résistivité, la densité des porteurs de charge et la mobilité. L'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> pur, monocristallin est un matériau semi-conducteur de type n avec un gap de 3.8 eV [11].

À température ambiante, ce semi-conducteur intrinsèque est pratiquement isolant (SnO<sub>2</sub> stœchiométrique) mais une fois qu'il est loin de la stœchiométrie il devient relativement un bon conducteur (non stœchiométrique). La résistivité de ce semi-, diminue lorsque la concentration des porteurs (électrons) augmente suite au dopage. [27].

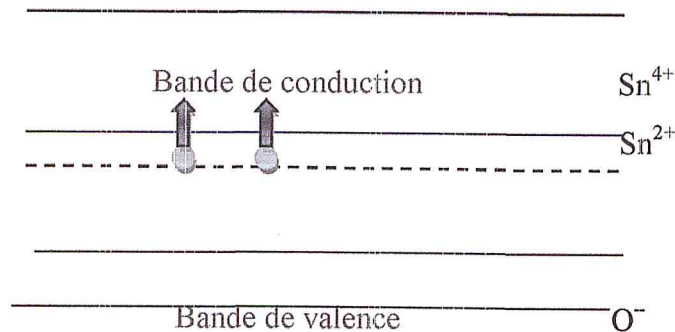
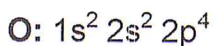


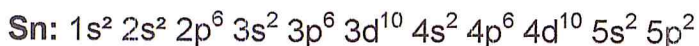
Figure 1.5 : Diagramme énergétique de SnO<sub>2</sub> [11].

La structure de bandes est caractérisée par :

- Une bande de valence (BV) constituée d'orbitales moléculaires faisant intervenir majoritairement les orbitales atomiques 2p des atomes d'oxygène (2p) [10].



- Une bande de conduction (BC) constituée d'orbitales moléculaires issues du recouvrement des orbitales atomiques 5s et 5p des atomes d'étain (Respectivement 5s, 5p), avec 90% de caractère S au niveau le plus bas [10].



### 1.1.3.3. Propriétés optiques

Les mesures de la transmission optique montrent qu'elle est élevée dans la région visible avec une limite d'absorption abrupte à 375 nm et une grande absorbance dans le proche infrarouge et une réflexion dans l'infrarouge [27]. Le



dopage cause une diminution de la transmission et un décalage du gap optique vers les petites longueurs d'ondes (hautes énergies) [28].

#### 1.1.3.4. Application des couches minces de $\text{SnO}_2$

L'oxyde d'étain présente de nombreux avantages en comparaison avec les autres TCO et un très bon conducteur électrique lorsqu'il est dopé au fluor. C'est un bon candidat dans le domaine de l'optoélectronique, en particulier pour les cellules photovoltaïques qui convertissent le rayonnement solaire en électricité [9]. Le  $\text{SnO}_2$  peut être utilisé comme électrode, dans les dispositifs électroluminescents (pour des panneaux lumineux de faible intensité ou des panneaux d'affichage), lampes fluorescentes, double vitrage antistatique, pare-brise chauffants (principalement pour les avions), etc [9,10].

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, le  $\text{SnO}_2$  est très utilisé comme matériau de base pour les capteurs de gaz. Il présente une sensibilité élevée à la détection des gaz inflammables ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ) ou toxiques ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) [9].

#### 1.1.3.5. $\text{SnO}_2$ nanostructures

L'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  se présente sous forme des nanostructures offrant une sensibilité élevée [24]. Il existe différentes nanostructures telles que les nanofleurs, nanosphères, nanoparticules, etc.

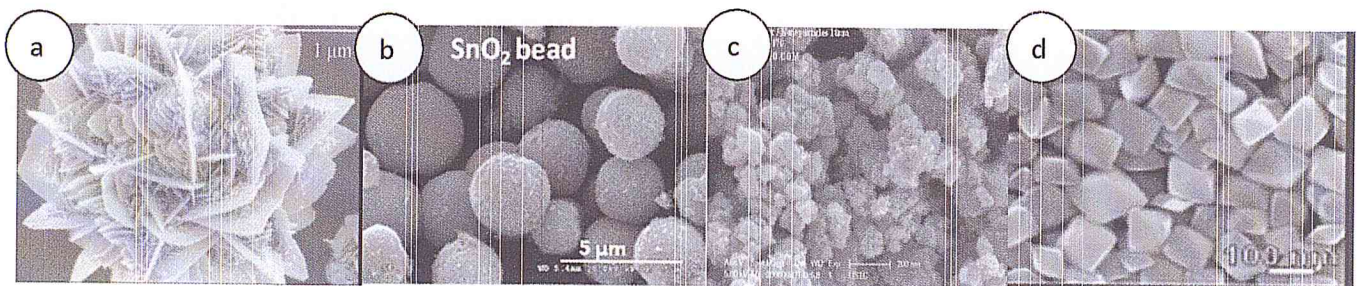


Figure 1.6 : Les différentes morphologies de nanostructures de  $\text{SnO}_2$  : (a) nanofleurs [22], (b) nano sphères [24], (c,d) nanoparticules [21 , 23] .

L'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) et oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) en couches minces ont de multiples applications surtout dans le domaine de la détection des ga, grâce à leurs propriétés semi-conductrices, électriques et optiques.

# **PARTIE 2**

## **COUCHE MINCE ET CAPTEUR CHIMIQUE**

### 1.2.1. Les couches minces

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau, dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime de quelques nanomètres (nm) à quelques micromètres ( $\mu\text{m}$ ); une couche mince (sensible) est optimisée par un dépôt (les oxydes métalliques, polymères, etc) sur un substrat choisi (verre, Silicium, QCM, etc). La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est liée au fait que dans l'état massif, on néglige généralement le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince, ce sont, au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants [20,28]. Il est évident que plus l'épaisseur ne sera faible plus cet effet de bidimensionnalité (2D) sera important. Inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [12].

D'autre part les propriétés physiques d'une couche mince d'un même matériau et de même épaisseur peuvent dépendre du substrat et de la technique de dépôt [37].

L'intérêt des couches minces provient essentiellement, de l'avantage économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mises en œuvre pour leur réalisation [12].

#### 1.2.1.1. Les applications des couches mince

Les couches minces trouvent plusieurs applications qui peuvent être classées en deux groupes :

- Les applications passives : les couches minces sont conçues pour la passivation, la protection contre l'oxydation, etc.
- Les applications actives : les couches minces sont exploitées de plus en plus fortement dans le domaine de la mécanique, l'optique, l'optique avancés, le verre antireflet, la biotechnologie, microélectronique l'interconnexion, le contact ohmique et les couches minces semi conductrices [20, 28].



### 1.2.2. Les oxydes métalliques

Un oxyde métallique est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène (ex :  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{FeO}$ ) ; La plupart des oxydes métalliques sont considérés comme des semi-conducteurs de par leurs propriétés électriques, présentent des variations de conductivité lorsqu'ils sont soumis à un changement de l'environnement gazeux [8,13].

Les d'oxydes métalliques sont utilisés comme couches sensibles dans les capteurs de gaz à caractère semi-conducteur, où leur propriétés physique ou chimiques varient en présence d'une atmosphère gazeuse [8,13].

### 1.2.3. Phénomène d'adsorption

Le mécanisme de fixation d'une molécule gazeuse sur la surface d'un solide est appelé adsorption voir les figures (1.7, 1.8). Le phénomène inverse est appelé la désorption ; Selon la force de l'interaction entre les deux objets considérés, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption. La dénomination de physisorption signifie une faible interaction entre la molécule gazeuse et la surface du solide. Des forces de type Van der Waals ou électrostatiques sont mises en jeu, avec des chaleurs d'adsorption de 1 à 20 kJ/mol [8,18].

La chimisorption fait intervenir des forces de liaison d'un ordre de grandeur de 1 eV, impliquant une combinaison chimique de la molécule et du solide [18]. La chimisorption peut être dissociative si la molécule se décompose sur la surface de l'adsorbant pour former des ions (appelée aussi ionosorption) [8].

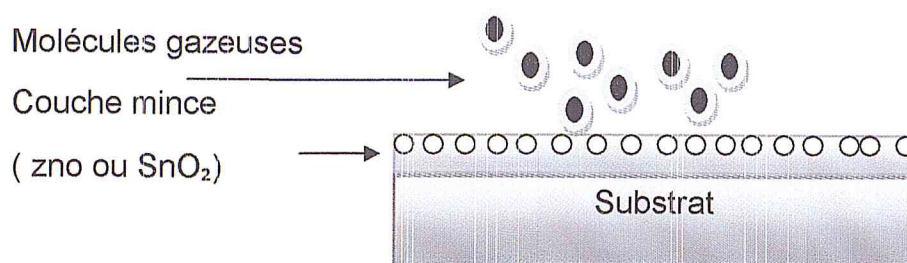


Figure 1.7 : Interface gaz solide avant l'interaction [13].



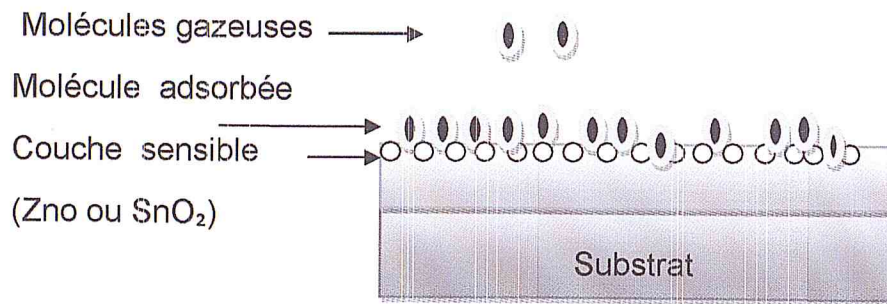


Figure 1.8 : Interface gaz / solide après l'interaction [13].

Les capteurs chimiques sont des dispositifs qui associent une couche sensible fonctionnalisée, interagissant spécifiquement avec un analyte (l'atmosphère gazeux), et un transducteur qui traduit la grandeur physique en un signal mesurable [13].

#### 1.2.4. Principe d'un capteur de gaz

Un capteur de gaz est défini comme un composant dont au moins une de ses propriétés physiques change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux (figure (1.9)) [3]. D'une manière générale, un capteur est composé de deux éléments principaux:

- 1- **L'élément sensible** : c'est l'élément qui rentre en réaction avec les espèces chimiques arrivant à la surface [13].
- 2- **Transducteur** : qui traduit les réactions entre le gaz et l'élément sensible en un signal facilement mesurable (signal électrique, optique ou acoustique), c'est un élément qui peut être incorporé ou non au capteur [3].

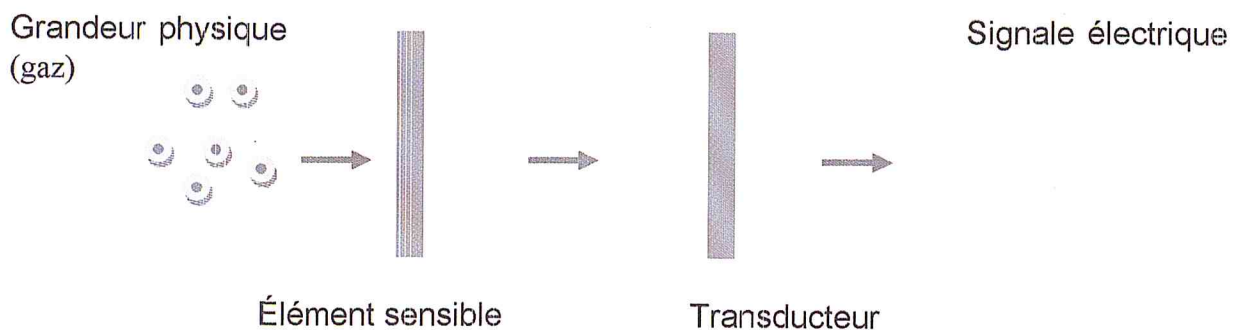


Figure 1.9 : Schéma synoptique d'un capteur.

Ils existent plusieurs types des capteurs. Dans notre cas, nous allons nous intéresser aux les capteurs dits « QCM » (Quartz Cristal Microbalance) qui sont à base des ondes acoustiques de type BAW (BulkAcousticWave).

Les capteurs chimiques sont des dispositifs qui associent une couche sensible fonctionnalisée, interagissant spécifiquement avec un analyte (l'atmosphère gazeux), et un transducteur qui traduit la grandeur physique en un signal mesurable [13].

### 1.2.5. Capteur à ondes acoustiques de volume BAW

La structure de base d'un capteur BAW est une capacité Métal-Isolant-Métal (MIM) dont le diélectrique est un matériau piézoélectrique pris en sandwich entre deux électrodes métalliques de faible épaisseur Figure (1.10). Suite à l'application d'un champ électrique, le matériau piézoélectrique est le siège d'une déformation grâce au phénomène de piézoélectricité inverse (ou l'effet Lippman 1881) L'effet piézoélectrique a aussi un effet direct (qui a été mis en évidence par Pierre et Jacques Curie en 1880) qui est l'apparition d'une polarisation électrique suite à l'application d'une déformation dans certains matériaux. La déformation générée suite à l'application d'un champ électrique se propage dans le matériau avec une vitesse  $v$  qui dépend des propriétés élastiques du matériau dans la direction de propagation [16] :

$$v = \sqrt{c/\rho} \quad (1.2)$$

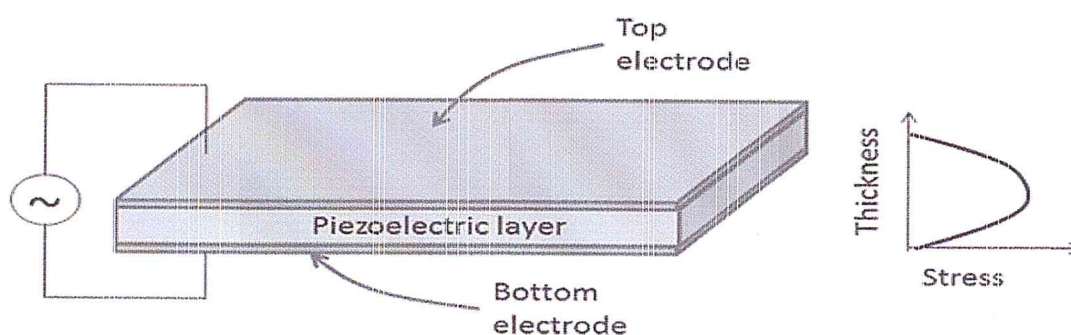


Figure 1.10 : Structure de base d'un BAW (MIM) [17].

Avec :  $C$  la constante élastique (Pa) et  $\rho$  la masse volumique ( $\text{kg/m}^3$ ).

Ainsi, l'onde acoustique générée va se propager dans une direction bien déterminée. Le phénomène de résonance aura lieu suite à la construction d'une onde stationnaire, si l'onde de retour présente des propriétés de superposition avec l'onde



incidente, pour des dimensions caractéristiques telles que la longueur de propagation. Cette longueur doit être égale à  $n$  fois la demi-longueur d'onde  $\lambda$  (où  $n$  est un nombre entier):

$$L = n\lambda/2 \quad (1.3)$$

Sachant que :

$$f = v/\lambda \quad (1.4)$$

D'où on déduit la fréquence de résonance du mode fondamental :

$$f = v/2L \quad (1.5)$$

### 1.2.6. La microbalance à quartz (QCM)

Le dispositif est constitué d'un matériau piézoélectrique de géométrie simple (disque ou plaque rectangulaire) utilisé dans un oscillateur. Le principe de base de la microbalance est la variation de masse d'une des électrodes induisant une baisse de fréquence de résonance du quartz. Cet effet a été modélisé par Sauerbrey en 1959 pour aboutir à une équation (1.6) qui porte désormais son nom. Elle lie la variation de la masse sur les électrodes avec la variation de fréquence de résonance [3,29].

$$\Delta f = -K_q f_0^2 \frac{\Delta m}{A} \quad (1.6)$$

$\Delta f$  est le décalage fréquentiel (en Hz) associé à une variation de masse donnée  $\Delta m$  (g),  $A$  la surface piézo-électrique,  $f_0$  la fréquence fondamentale du cristal (en MHz), la constante  $k$  ( $2,26 \cdot 10^6 \text{cm}^2/\text{Hz}\cdot\text{g}$ ) pour un cristal de quartz. Ce système est utilisable comme capteur de gaz. Un vaste choix de couches sensibles est disponible (oxyde métallique) Figure (1.11).

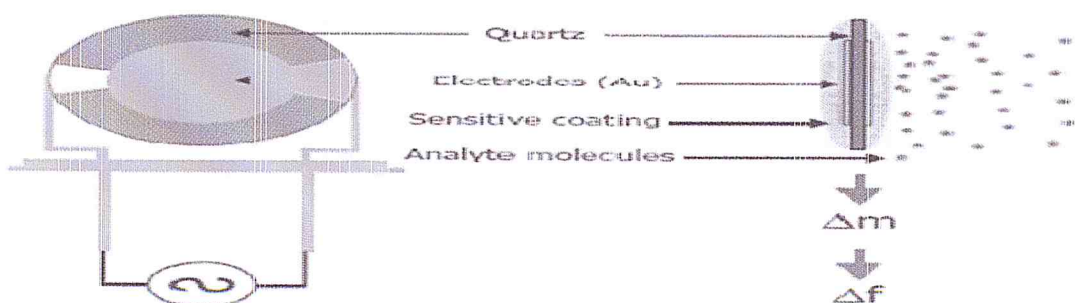


Figure 1.11 : Structure de base d'un QCM [13].





Figure 1.12 : Photographie d'un QCM commercial [13].

### 1.2.7. Les performances d'un capteur

Les performances des capteurs sont souvent différentes les unes des autres selon plusieurs paramètres à savoir ; la nature du capteur, le type du matériau utilisé pour la détection, les conditions de travail du capteur, et la technique de mesure effectuée :

#### a) La sensibilité

La sensibilité d'un capteur représente le rapport de la variation du signal de sortie à la variation du signal d'entrée, pour une mesure donnée. C'est donc la pente de la courbe de réponse de ce capteur [19] :

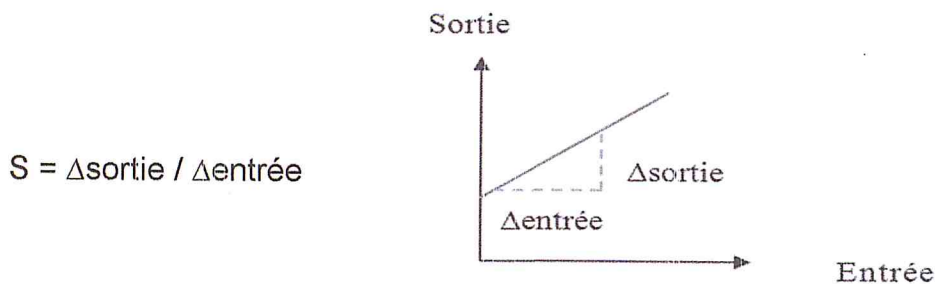


Figure 1.13 : Caractéristique linéaire [19].

#### b) La limite de sensibilité

Concentration minimale détectable en gaz cible [13].

#### c) La sélectivité

Elle est définie généralement comme le rapport de la sensibilité d'un gaz sur la sensibilité d'un autre gaz pour des concentrations données. Un capteur est sélectif si sa sensibilité à un gaz est très peu affectée par

la présence d'autres gaz (dits interférents : gaz autres conduisant à une réponse indésirable du capteur) [13,15].

**d) La stabilité**

La notion de la stabilité est associée aux problèmes temporels. Ces dérives sont détectées par une instabilité de la ligne de base et par la variation de la sensibilité du matériau [15].

**e) Le temps de réponse**

Temps requis pour atteindre 90 % de la réponse en régime après mise en contact avec le gaz à détecter [15-19].

**f) La reproductibilité**

La reproductibilité d'un capteur de gaz traduit sa capacité à produire la même réponse pour une même atmosphère gazeuse dans des différents laboratoires [19].

**g) La durée de vie**

Période pendant laquelle les caractéristiques du capteur permettent son utilisation avec un degré de précision suffisant (dépend de l'exigence de l'application) [15].

**1.3.Conclusion**

L'oxyde de zinc ( $ZnO$ ) et oxyde d'étain ( $SnO_2$ ) en couches minces ont de multiples applications surtout dans le domaine de la détection des gaz, grâce à leur propriétés semi-conductrices, électrique et optiques.

## 2.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation de la technique de dépôt choisie dans notre travail, et des techniques de caractérisation (morphologique, structurale et électrique) que nous utiliserons.

## 2.2. Techniques de dépôt des couches minces

Une couche mince (sensible) est une partie de base d'un capteur MEMS. Pour déposer une couche mince, il existe deux méthodes : physique et chimique.

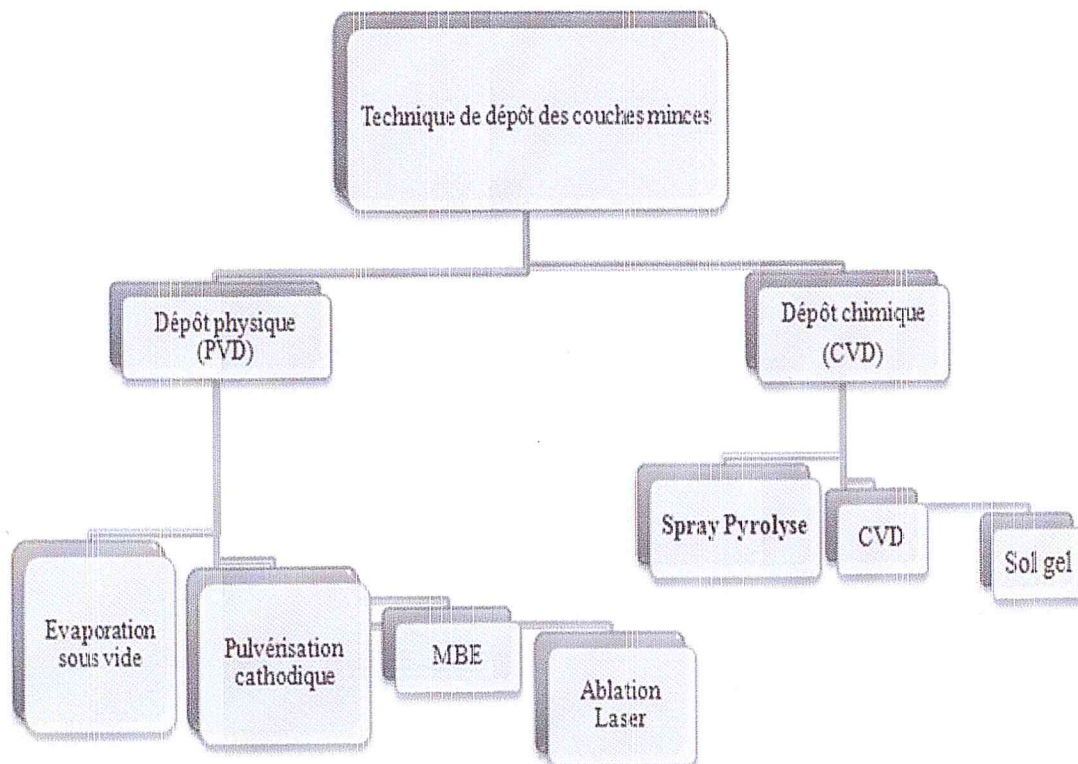


Figure 2.1 : Diagramme des techniques de dépôt des couches minces [4].

### 2.2.1. La technique Spray Pyrolyse

Le spray est une technique de dépôt utilisée pour élaborer des couches minces ou épaisses, les revêtements en céramique et les poudres, elle représente une méthode très simple et peu coûteuse [34].



### 2.2.2. Principe de la technique

Le spray ou la pulvérisation chimique réactive est une technique basée sur le principe de la décomposition thermique d'un aérosol. Elle consiste à pulvériser une solution atomisée, sur un substrat préalablement chauffée à une température donnée. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de microns de diamètre [31,33].

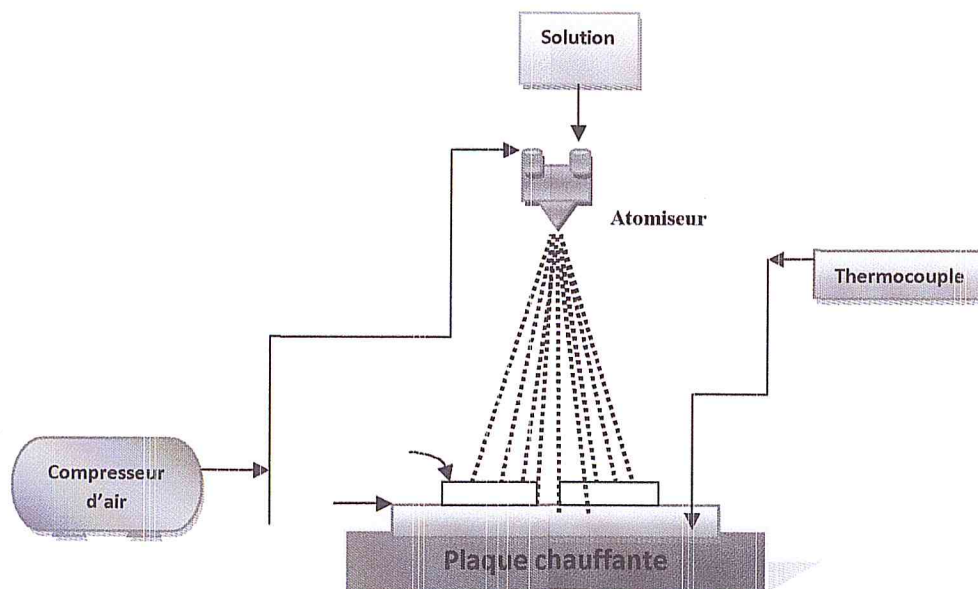


Figure 2.2 : Schéma descriptif de la technique.

### 2.2.3. Modèles pour le dépôt de couche mince par Spray Pyrolyse

De nombreux processus peuvent se produire séquentiellement ou simultanément pendant la formation de films par spray pyrolyse. Trois étapes principales sont distinguées: atomisation de la solution du précurseur, transport de l'aérosol résultant, et décomposition du précurseur sur le substrat [35].

#### a) Atomisation de la solution précurseur

La procédure d'atomisation est la première étape dans le système de pulvérisation de dépôt par pyrolyse. L'idée est de générer des gouttelettes à partir d'une solution de pulvérisation, et les envoyer, avec une certaine vitesse initiale en direction de la surface du substrat. Le vaporisateur pyrolyse utilise un jet d'air [31].

Un atomiseur à jet d'air utilise de l'air à grande vitesse pour générer un aérosol à partir d'une solution précurseur. L'augmentation de la pression atmosphérique entraîne une diminution directe du diamètre moyen des gouttelettes générées. Inversement, l'augmentation de la pression du liquide provoque une augmentation directe du diamètre moyen des gouttelettes. L'augmentation de la distance entre la buse de pulvérisation et la surface à revêtir réduit l'effet du chauffage, aboutissant à un taux de dépôt réduit, mais à une surface de revêtement accrue [31].

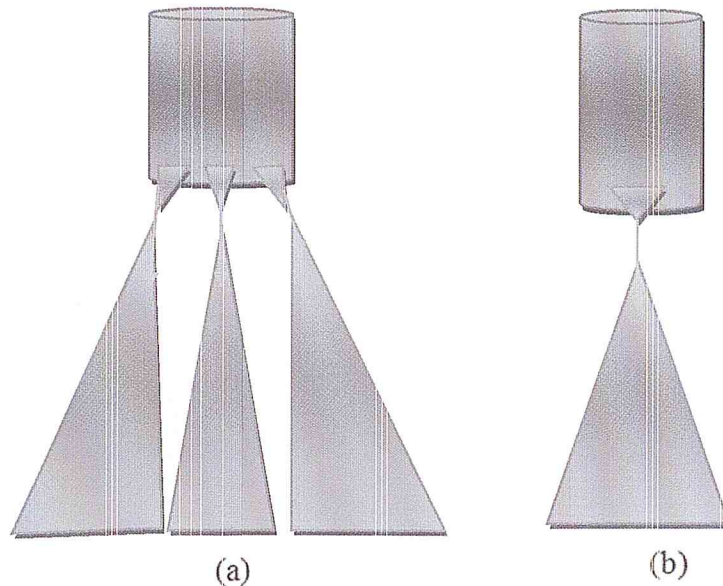


Figure 2.3 : Modes à (a) multi jets et (b) jet unique de dépôt par Spray Pyrolyse.

### b) Transport de l'aérosol

Après que la gouttelette ait quitté l'atomiseur, elle se déplace par l'atmosphère l'ambient avec une vitesse initiale déterminée par l'atomiseur. Dans la forme d'aérosol, les gouttelettes sont transportées dans le but d'atteindre autant de gouttelettes que possible à la surface [32, 34].

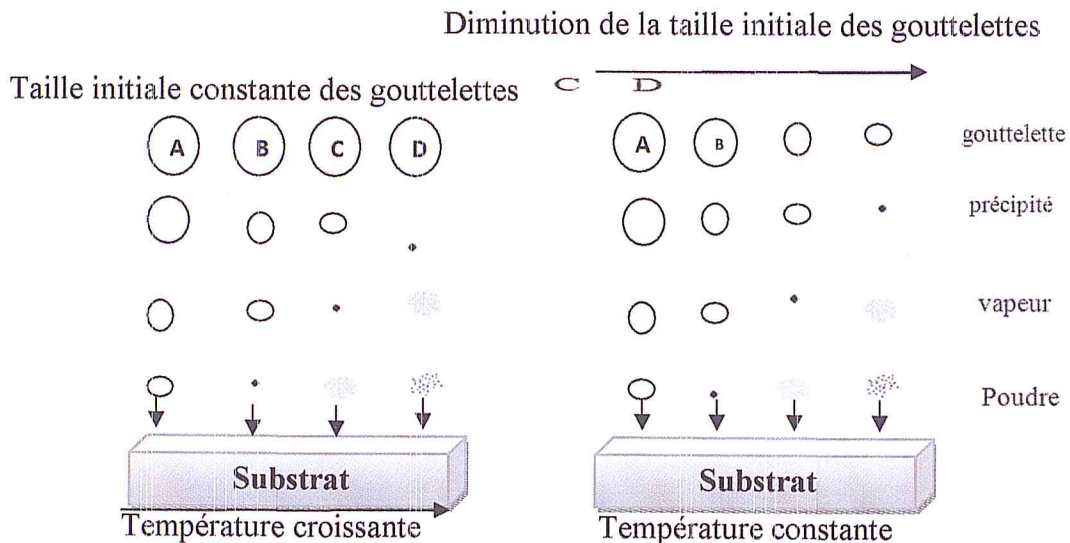


Figure 2.4 : Les gouttelettes de pyrolyse par pulvérisation sont modifiées à mesure qu'elles sont transportées de la buse d'atomisation vers le substrat ; Il existe quatre chemins que la gouttelette peut potentiellement prendre lorsqu'elle se déplace vers le substrat (A-D) [35].

Du fait que la gouttelette traverse l'ambient, il y a quatre forces agissant simultanément sur elle, décrivant son chemin. Ces forces sont gravitationnelles, électriques, thermométriques et la force de Stokes. Comme le montre la figure (2.4), les gouttelettes expérimentent l'évaporation pendant leur fuite, ce qui affecte l'influence des forces sur leur trajectoire [35].

✓ Les quatre forces :

- 1) Force gravitationnelle.
- 2) Force électrique.
- 3) Force de Stokes.
- 4) Force thermométrique.

### c) La décomposition du précurseur

Le précurseur, lorsqu'il se déplace à travers l'environnement chauffé, subit divers changements, qui sont schématisés dans la figure (2.4). L'évaporation, la formation de précipités et la vaporisation se produisent toutes en fonction de la taille des gouttelettes et de la température ambiante [30, 32].



- 1) Schéma A : la gouttelette atteint le substrat ; le solvant s'évapore en laissant un précipité qui se décompose alors à l'état solide [34].
- 2) Schéma B : le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir et le précipité frappe le substrat en se décomposant en phase solide [34].
- 3) Schéma C : le solvant s'évapore, le précipité fond et se vaporise. Il y a alors diffusion des vapeurs vers le substrat et production d'une réaction en phase hétérogène lors du contact. C'est le processus classique du dépôt chimique en phase vapeur. On peut remarquer qu'il est alors possible de définir, comme en CVD, une zone d'évaporation et une zone de réaction, la zone d'évaporation présentant, ici, un profil plus complexe, puisque le solvant doit être évaporé [34, 35].
- 4) Schéma D : à plus haute température, la réaction chimique n'a plus lieu en phase hétérogène, mais en phase homogène (gazeuse) avec production de fines particules de poudre qui peuvent se déposer sur le substrat [35]. Les couches de très bonne qualité sont obtenues avec le schéma C qui correspond aux conditions de dépôt chimique en phase vapeur [34,35].

### **2.3. Méthodes de caractérisation des couches minces**

Il existe de nombreuses méthodes permettant de faire une caractérisation morphologique, structurale et électrique ; parmi ces méthodes nous avons utilisé le MEB (Le microscope électronique à balayage), la DRX (Diffraction des rayons X) et la pointe chaude.

#### **2.3.1. Caractérisation morphologique**

##### **a) Le microscope électronique à balayage MEB**

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour *scanning electron microscopy*) fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultat d'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié (Figure) [38].

Nos observations ont été effectuées sur un microscope électronique à balayage de type JEOL (JSM-6360LV Scanning Electron Microscope), qui consiste à balayer successivement, ligne par ligne, la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons puis transmettre le signal du détecteur à un écran [37].

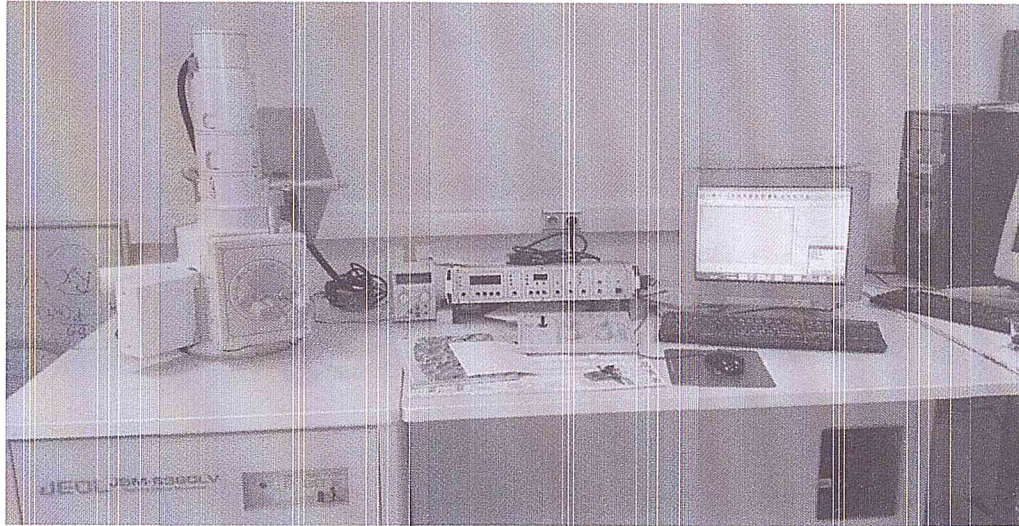


Figure 2.5 : Microscope électronique à balayage (MEB) du (CDTA).

#### ✓ Principe

En principe, un microscope électronique à balayage possède 3 détecteurs : un d'électrons secondaires, un d'électrons rétro-diffusés et un de photons "X". Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre.

Si on fait une spectroscopie d'électrons réémis par l'échantillon, la courbe obtenue présente 2 pics :

- 1 pic de faible énergie ( $< 50$  eV) : c'est le pic des électrons secondaires.
- 1 pic de forte énergie ( $> 50$  eV) : c'est le pic des électrons rétro-diffusés.



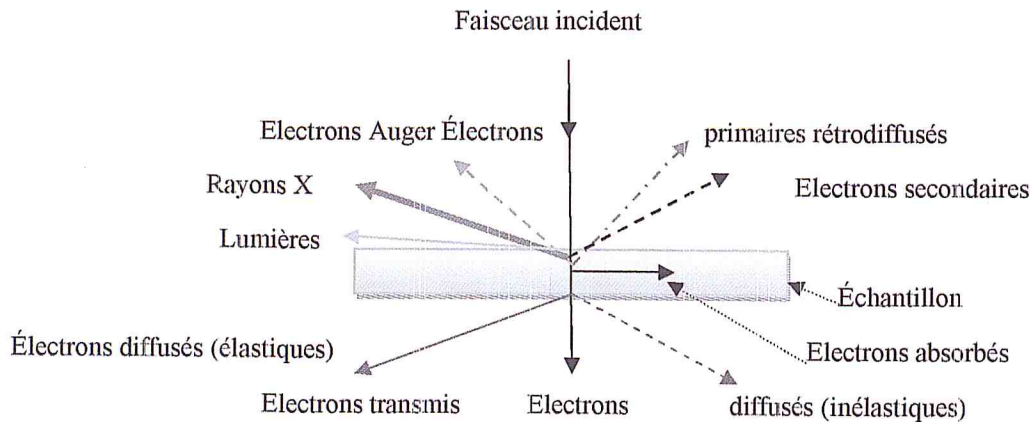


Figure 2.6 : Les radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon [36].

### 2.3.2 Caractérisation structurale

#### a) Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique permet l'identification des phases cristallines d'un solide. Elle permet de suivre l'évolution de la maille élémentaire, de la cristallinité et de la taille des cristallites en fonction des traitements subis par les solides [34]. L'appareil utilisé est le diffractomètre Brüker D8 Advanced à goniomètre automatique. L'appareil est équipé, pour la partie émission, d'un tube à anticathode en cuivre dont la longueur d'onde,  $K_{\alpha 1}$ , est de 1,54056 Å [37].

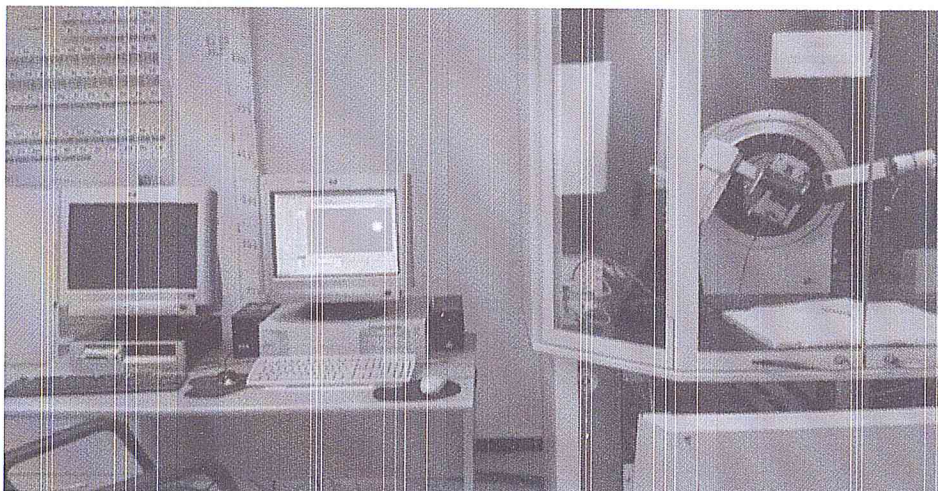


Figure 2.7 : a) Diffractomètre D8 Advance Bruker ; (b) Résultat d'une expérience de diffraction des rayons X, (DRX) du (CDTA).



✓ **Principe de fonctionnement :**

Le principe du fonctionnement du diffractomètre est basé sur la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

Avec  $n$  : Ordre de réflexion,  $\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement incident,

$d$  : Distance inter-réticulaire et  $\theta$  : Angle d'incidence.

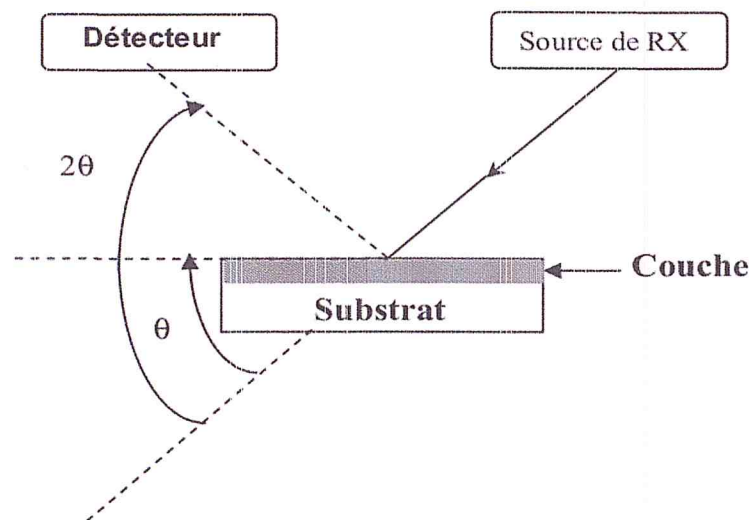


Figure 2.8 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X [39].

**1) Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille :**

Les distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  des différentes familles de plans sont calculées au moyen de la loi de Bragg (équation (2.1)). La relation reliant les distances inter-réticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante [40] :

Avec  $d_{hkl}$ : La distance inter-réticulaire des plans (hkl),  $a$ ,  $b$  et  $c$ : paramètres cristallographiques.

La relation (2.2) pour l'oxyde de Zinc :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2\frac{a^2}{c^2}}} \quad (2.2)$$

La relation (2.3) pour l'oxyde d'étain :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.3)$$

## 2) Détermination de la taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres de diffraction, en utilisant la formule de Scherrer [37] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.4)$$

Ou :

D : Taille moyenne des cristallites (taille des grains).

$\lambda$  : Longueur d'onde de faisceau de rayon X.

$\theta$  : L'angle de diffraction.

$\beta$  : La largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses.

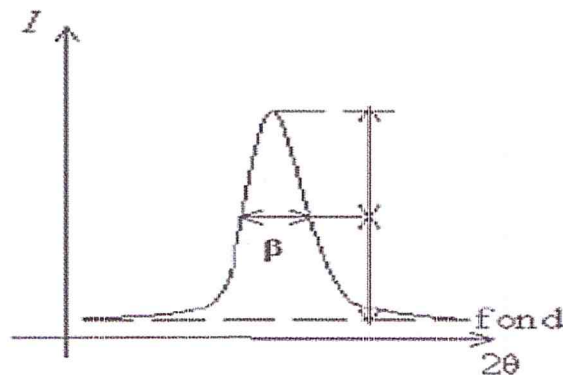


Figure 2.9 : La définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X [37].

### 2.3.3. Caractérisation électrique

#### a) La technique de la pointe chaude

C'est une technique rapide et très utilisée pour déterminer le type de conductivité d'un semi-conducteur avant même de déterminer la concentration des porteurs. Examinons la figure (2.10) suivante [37].

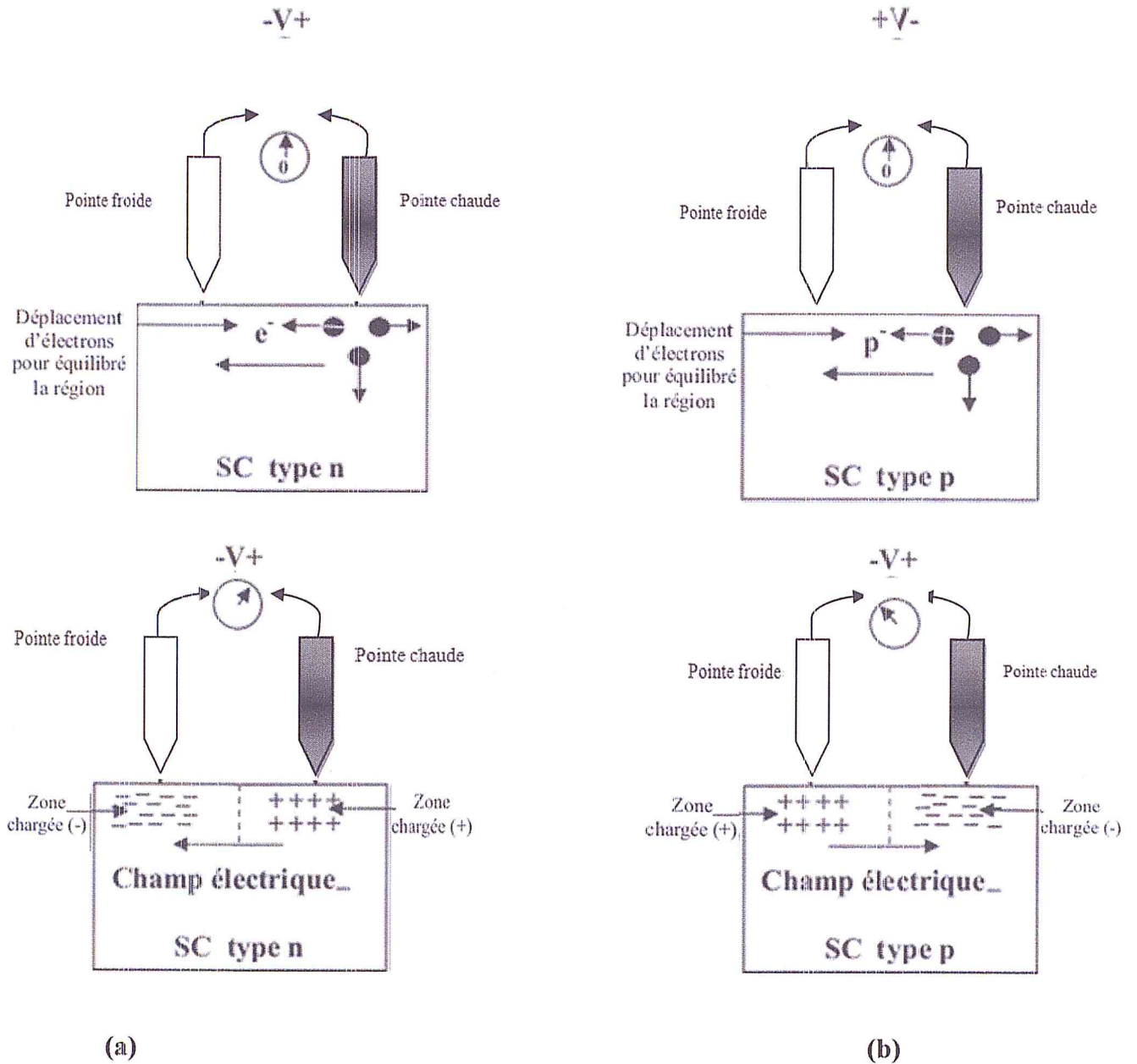


Figure 2.10 : Schéma du principe de la technique de la pointe chaude : (a) SC type n (b) SC type p [3].

L'outillage nécessaire pour effectuer cette expérience est très simple, il consiste en un fer à souder et un milliampèremètre. Le fer à souder sert à chauffer l'une des électrodes (positive) du milliampèremètre. Lorsque l'on applique les deux pointes des électrodes du milliampèremètre à la surface du semi-conducteur l'aiguille subit une déviation qui indique le type des porteurs majoritaires (sens positif type n, sens négatif type p). En effet, l'application de la pointe chaude donne de l'énergie aux électrons du semi-conducteur, ce qui crée des paires



électrons-trous localement, la concentration des porteurs majoritaires est alors augmentée. Ces derniers diffusent sous l'effet du gradient de leur concentration, allant de la pointe chaude qui leur donne naissance vers la pointe froide. Le courant électrique qui en résulte est bouclé à travers le milliampèremètre extérieur. Le courant dû à la diffusion des porteurs minoritaires – qui a lieu aussi – est négligé devant celui dû aux porteurs majoritaires [3].

Le courant qui résulte de cette diffusion est défini par les équations (2.5) et (2.6) :

$$J_n = qD_n \nabla n(x,y,z) \quad (2.5)$$

Si les porteurs majoritaires sont des électrons, et

$$J_p = -qD_p \nabla p(x,y,z) \quad (2.6)$$

Si les porteurs majoritaires sont des trous.

$q$  : la charge des électrons.

$n, p$  : nombre de porteur des électrons et des trous respectivement.

Lorsque les trous diffusent loin de la pointe chaude, ils suivent le sens du courant dans le semi-conducteur, et donc c'est la pointe froide qui fournit les charges positives au milliampèremètre. Au contraire, si ce sont les électrons qui diffusent loin de la pointe chaude, ils remontent le sens du courant dans le semi-conducteur, et c'est la pointe froide qui fournit les charges négatives. Ceci explique le sens de la déviation du milliampèremètre et le signe moins dans l'équation de diffusion des trous [3].

## 2.4. Conclusion

Le spray pyrolyse est une technique relativement simple qui utilise des moyens non coûteux et la possibilité de déposer un large choix de matériaux. A partir de ces avantages nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration, et nous avons opté pour son utilisation dans notre travail. Nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation utilisée pour analyser et déterminer les différentes propriétés optiques et électrique des couches minces.

### 3.1. Introduction

Le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour l'élaboration des couches minces. Dans ce chapitre nous allons présenter les différentes étapes suivies pour l'élaboration des couches minces de ZnO et de SnO<sub>2</sub> par la technique spray.

### 3.2. Préparation des substrats

Les couches de ZnO et SnO<sub>2</sub> étudiées sont déposées sur deux types de substrats :

- des substrats en verre pour l'étude morphologique, structurale et électrique du matériau.
- QCM (micro balance en quartz), pour les tests de faisabilités.

#### 3.2.1. Dépôts sur verre

Le choix du verre (verre claire, pré nettoyé, 1mm-1.2mm d'épaisseur) comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de coefficient de dilatation thermique qu'il présente avec les deux oxydes de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat [41], et leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible.

Les substrats sont coupés par un stylo à pointe en diamant, leurs dimensions (25 mm x 75 mm).

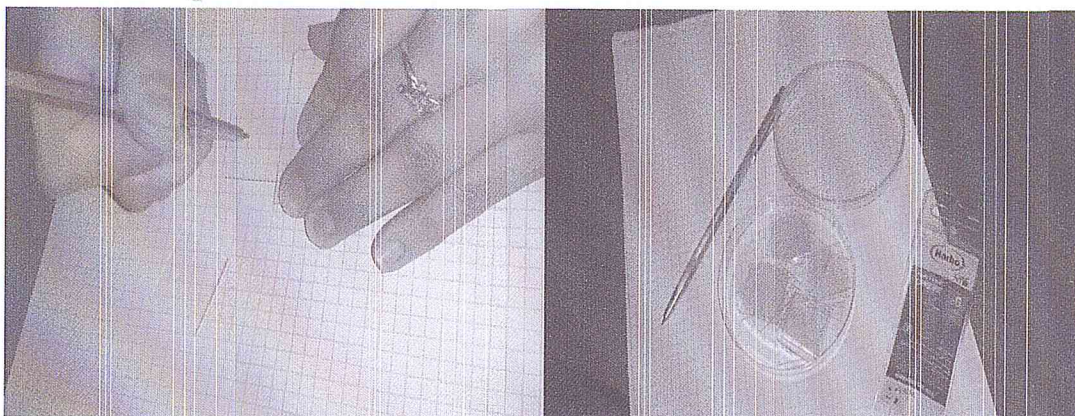


Figure 3.1 : Découpage des substrats avec un stylo à pointe en diamant.



### 3.2.1.1. Nettoyage des substrats

Pour obtenir un dépôt de couches minces propres, il faut passer par une étape très importante (nettoyage des substrats) car les caractéristiques des films sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface, il faut donc éliminer toute trace de graisse et de poussière, et vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'œil, ni rayures ni poussières. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence couche-substrat.

✓ Au laboratoire, il est obligatoire de :

- Porter les lunettes et le masque de sécurité.
- Porter une blouse spéciale pour la manipulation dans un laboratoire.
- Attacher les cheveux longs.
- Porter des gants lors de manipulation.
- Porter des chaussures fermées.

✓ Les étapes du nettoyage des substrats sont comme suit :

- Brossage et rinçage à l'eau.
- Immersion dans un bain savonneux.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Immersion dans un bac à ultra sons (l'acétone pendant 20 minutes ; éthanol 20min).
- Rinçage à l'eau distillée.
- Séchage à 100°C.

Le temps de repos 2 minutes





Figure 3.2 : Rinçage des substrats à l'eau distillée.

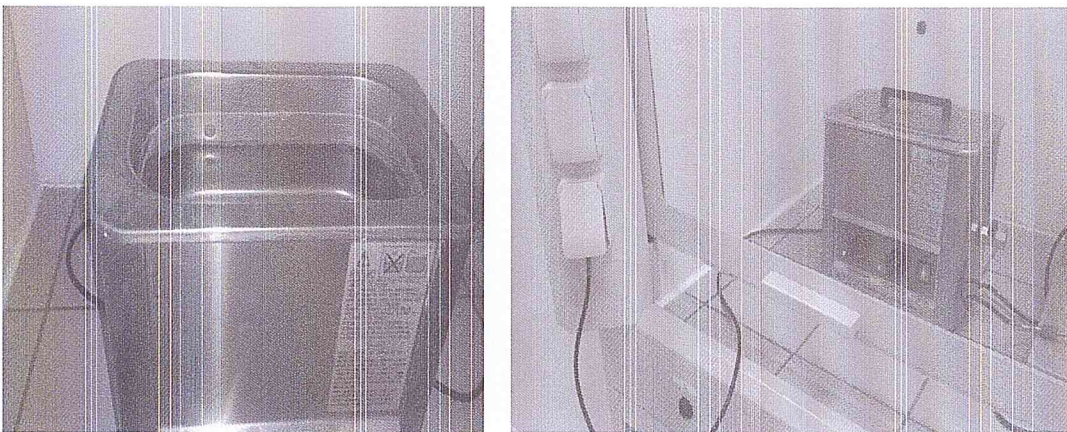


Figure 3.3 : Bac à ultrasons utilisé.

### 3.2.1.2. Préparation des solutions

#### A) Préparation de la solution ZnO

Pour la production d'oxyde de zinc, les produits chimiques utilisés sont:

1) l'acétate de zinc : sel poudreux blanc comme source de zinc.

- La formule moléculaire :  $Zn(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$
- Masse molaire : 183,48 g/ mol.
- Masse volumique: 1,74 g/cm<sup>3</sup>.

2) Le méthanol : comme solvant, c'est le plus simple des alcools, il se présente sous la forme d'un liquide léger, incolore, inflammable et toxique avec une odeur caractéristique un peu désagréable.

- La formule moléculaire: CH<sub>3</sub>OH.
- Masse molaire : 32.041 g/mol,
- La masse volumique  $\rho$ : 0,16 Kg/ m<sup>3</sup> (état vapeur à la température 20°C).

Le choix du solvant est dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage et intégrité du matériau final).

✓ Conditions de dépôts :

$V_{\text{CH}_3\text{OH}} = 60 \text{ ml}$ .

$C = 0.08 \text{ M}$ .

Temps de dépôt = 10 min.

La température de substrat  $\in [300 \text{ °C} ; 500 \text{ °C}]$ .

✓ Calcul de la masse :

Pour calculer la masse d'acétate de zinc nous avons utilisé la méthode de calcul suivante :

$$n = \frac{m}{M} \quad (3.1)$$

Avec :

$m$  : masse de l'acétate de zinc.

$M$  : masse molaire de l'acétate de zinc.

$n$ : Le nombre de mole (mole).

$$c = \frac{n}{V_{\text{méthanol}}} \quad (3.2)$$

Avec :

$C$  : La concentration de la solution (mol/l).

$V_{\text{méthanol}}$  : Le volume du solvant (ml)



Alors :  $m_{\text{zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2+2\text{H}_2\text{O}} = C \cdot V_{\text{méthanol}} \cdot M_{\text{zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2+2\text{H}_2\text{O}}$

$$m_{\text{zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2+2\text{H}_2\text{O}} = 0.08 \cdot 60.183,48 = 0.88\text{g}.$$

✓ La pesée de la masse

On allume la balance, puis on pose la coupelle en verre et on tare la balance, c'est à dire que l'on va tourner le bouton « tare » jusqu'au zéro. On met la masse désirée du produit (l'acétate de zinc ou le chlorure d'étain) dans la coupelle avec une spatule, on ferme la porte de la balance pour relever la mesure désirée. Cette précaution évite des erreurs dues aux courants d'air.

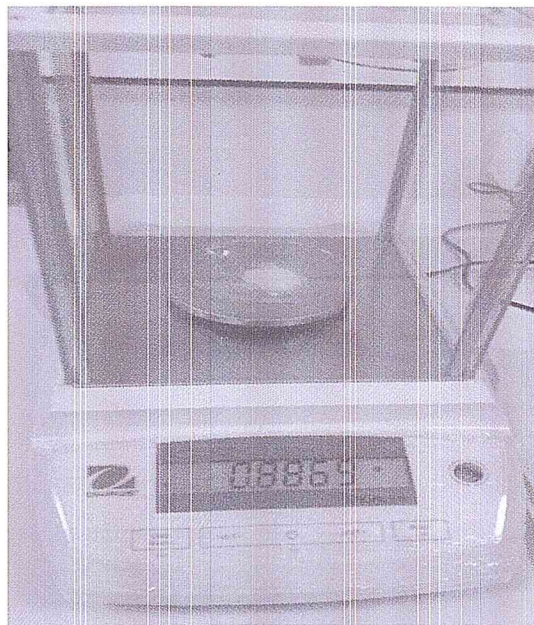


Figure 3.4 : Balance électronique de laboratoire.

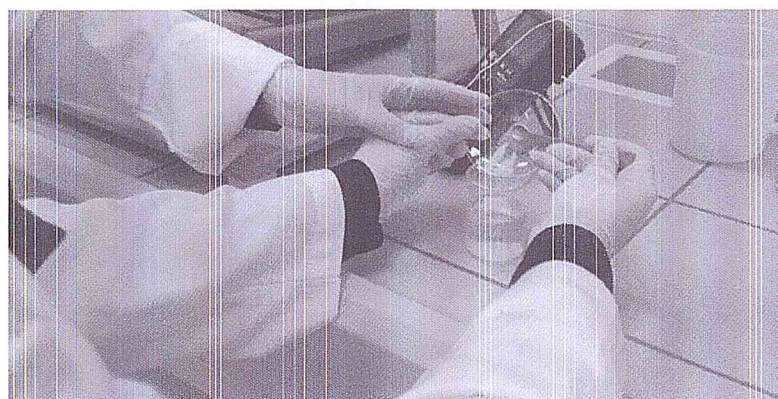
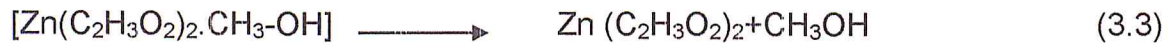


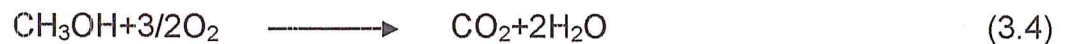
Figure 3.5 : Le mélange du matériau (l'acétate de zinc) avec le solvant (méthanol).



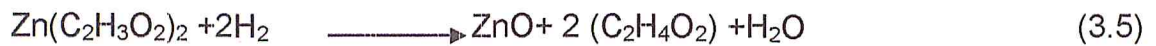
Pour produire les couches minces de ZnO, le mécanisme de réaction du précurseur d'acétate de zinc retenu est le suivant :



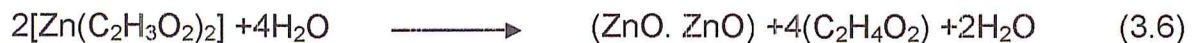
La décomposition du méthanol dans l'oxygène a lieu ainsi :



Le Zn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> va réagir avec l'eau fournie par le méthanol en deux étapes :  
1ère étape (décomposition complète) :



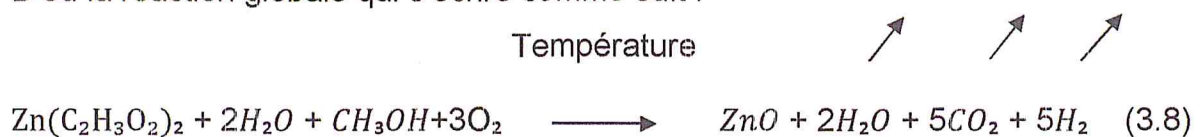
2ème étape (décomposition incomplète) :



Le bilan global des deux réactions :



D'où la réaction globale qui s'écrit comme suit :



## B) Préparation de la solution SnO<sub>2</sub>

Nous avons utilisé:

1. Le chlorure d'Étain Hydrate : solide cristallin blanc inodore comme source de l'Étain.

- La formule moléculaire: SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O.
- Masse moléculaire : 225,63g/mole.
- Masse volumique : 2,71 g·cm<sup>-3</sup>.

## 2. le méthanol : comme solvant.

### ✓ Condition de dépôt

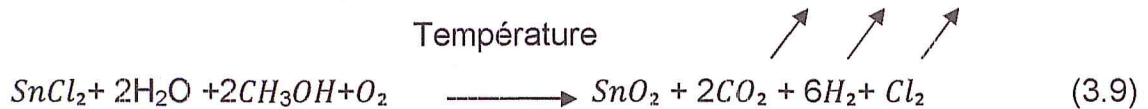
- $V_{\text{CH}_3\text{OH}} = 60 \text{ ml}$ ,
- $C = 0.08 \text{ M}$ ,
- Temps de dépôt = 10 min.
- La température de substrat  $\in [300 \text{ }^\circ\text{C} ; 500 \text{ }^\circ\text{C}]$ .

### ✓ Calcul de la masse :

Nous avons utilisé la même méthode de calcul précédent et on a trouvée :

$$m_{(\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O})} = C \cdot V_{\text{méthanol}} \cdot M_{\text{SnCl}_2} = 1.08 \text{ g.}$$

D'où la réaction globale qui s'écrit comme suit :



### 3.2.1.3. Dépôt des couches minces:

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des solutions et se présente en plusieurs étapes. Dans notre travail, nous avons utilisé la technique de spray pyrolyse, pour les raisons suivantes [42] :

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux
- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- C'est une méthode attractive pour le dépôt des films, avec une bonne uniformité et sur une large surface.
- C'est une technique simple et peut coûteuse.



### 3.2.1.4. Montage expérimental

Il s'agit d'un banc expérimental, réalisé dans la salle MEMS du CDTA et construit à partir des éléments simples afin de produire des films homogènes d'oxydes ZnO et SnO<sub>2</sub> (figure 3.10) .Tout le système est placé sous une hotte Sorbonne de façon à minimisé au maximum la fuite des gaz dégagés pendant les dépôts.

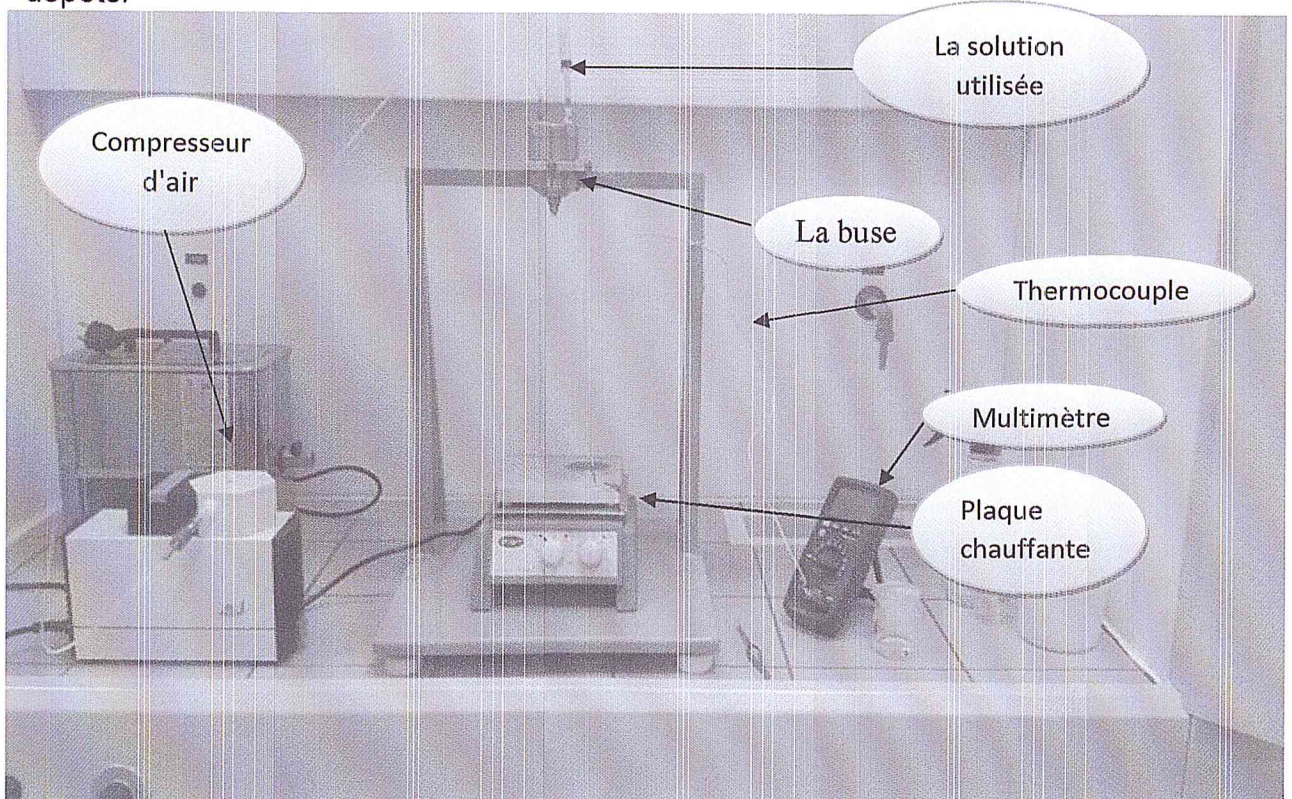


Figure 3.6 : Banc expérimental réalisé au CDTA.

✓ Les principaux aspects de ce système sont:

- 1- Un compresseur d'air : qui permet de transformer la solution au niveau de la buse en un jet de gouttelettes très fines de quelque  $\mu\text{m}$  de diamètre.
- 2- La buse: elle est composée d'un cylindre fermé, nous avons apporté à la face supérieure deux trous de 0.5 cm de diamètre pour entrer l'air nécessaire pour l'agitation des solutions, et le troisième pour entrer la solution. Ce système nous permet d'avoir un jet de fines gouttelettes qui pourrait être contrôlé à partir du diamètre de l'orifice (0.2 mm) qui se trouve à l'intérieur de la buse.



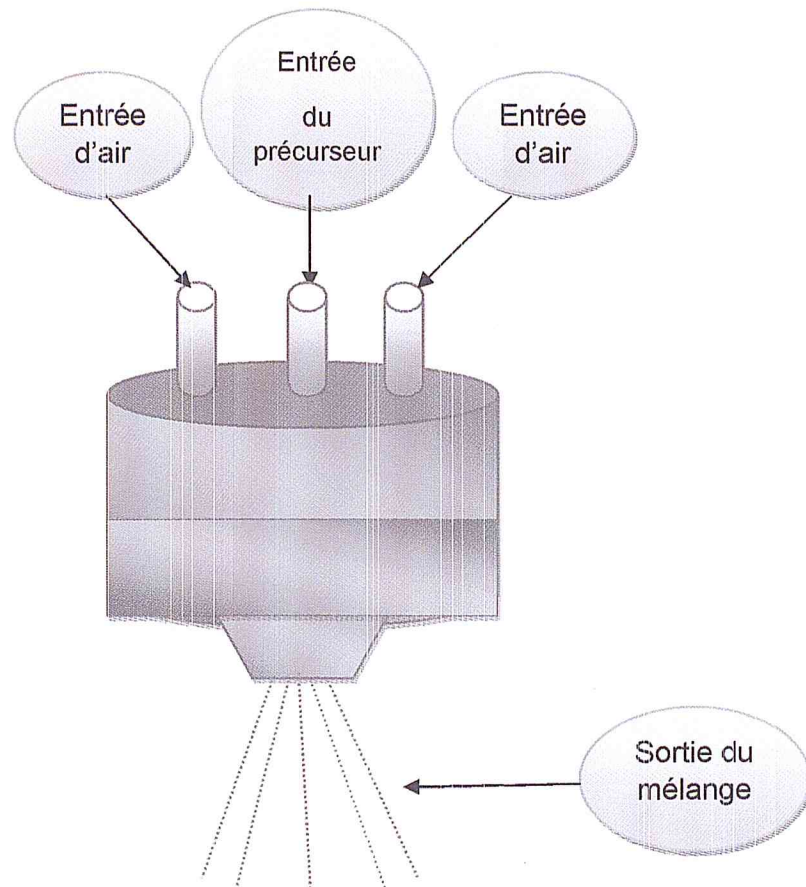


Figure 3.7 : Le schéma simplifié de la synthèse de pulvérisation ou de la buse.

- 3- Porte substrat : c'est une plaque chauffante, elle est munie d'un système de régulation qui permet le contrôle et la régulation de la température nécessaire pour la formation du dépôt. L'erreur sur la plaque est de  $\pm 4^{\circ}\text{C}$ .
- 4- Thermocouple : Le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple placé sur la surface du substrat et relié à un multimètre permettant la lecture directe de la température.
- 5- Les solutions utilisées: Dans notre travail, nous avons utilisé deux solutions ZnO et SnO<sub>2</sub> qui sont injectées par l'intermédiaire d'une seringue guidée par la force de notre pouce.

✓ Procédure de dépôt

On commence par le chauffage des substrats à partir de la température ambiante progressivement jusqu'à la température choisie pour le dépôt [ $300^{\circ}\text{C}$ - $500^{\circ}\text{C}$ ] pour éviter le choc thermique. Lorsque la température atteint la valeur souhaitée, on

ouvre la vanne d'air du compresseur à une pression choisie sur la solution qui subit des agitations et remontées jusqu'au bec.

A la fin du dépôt, on laisse les substrats refroidir et on les récupère pour les protéger dans des boîtes pétris fermées avec un papier Para film.

La procédure de dépôt des couches minces est illustrée dans le schéma suivant :

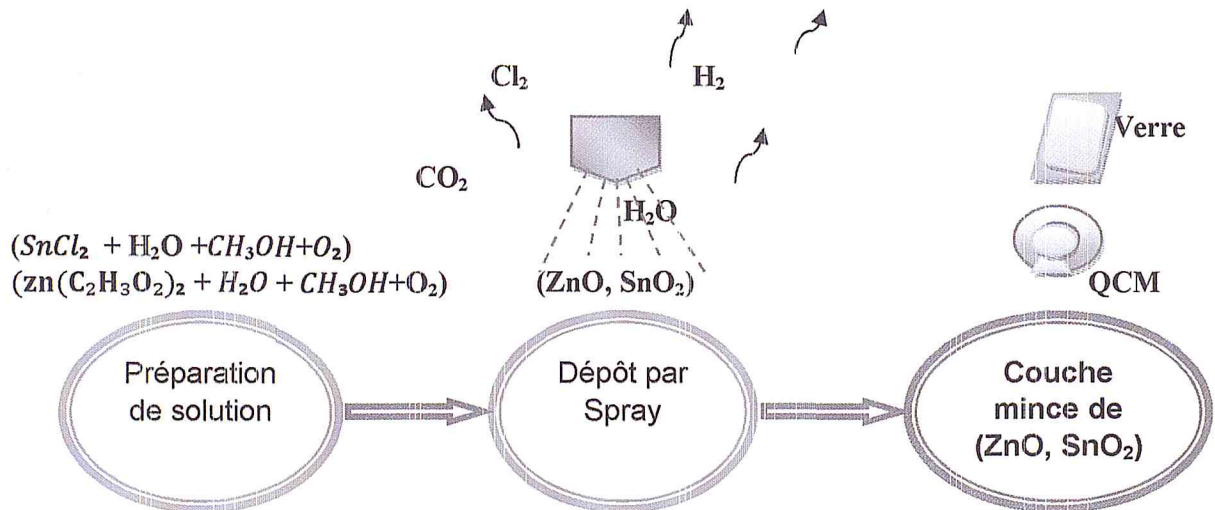


Figure 3.8 : la procédure de dépôt.

- ✓ Les paramètres de dépôt à contrôler :
- La température des substrats;
  - Le diamètre de l'orifice ;
  - Distance buse-substrat :
  - Le temps de dépôt ;
  - La pression utilisée ;
  - La quantité de solution.

### 3.2.2. Dépôts sur QCM

La microbalance à quartz est constituée d'une lame de quartz taillée sous l'angle cristallographique approprié ; sur les deux faces de cette lame sont déposées des électrodes circulaires entre lesquelles est appliquée une tension alternative [13].

Le choix du QCM (Quartz 4MHz) comme support de dépôt a été fait grâce à leur principe de fonctionnement qui permet de mesurer l'adsorption des gaz par l'effet de masse. Ce système est utilisable comme capteur de gaz.

La fréquence de résonance du quartz va être modifiée par le dépôt d'une espèce chimique (la couche sensible et les molécules de gaz) sur une des électrodes.

Le nettoyage nécessite un jet d'azote ou d'air après décapage pour faire disparaître les impuretés sur la surface des deux lames. Pour que le dépôt se concentre sur les électrodes, nous avons utilisé un masque de même forme que les électrodes.

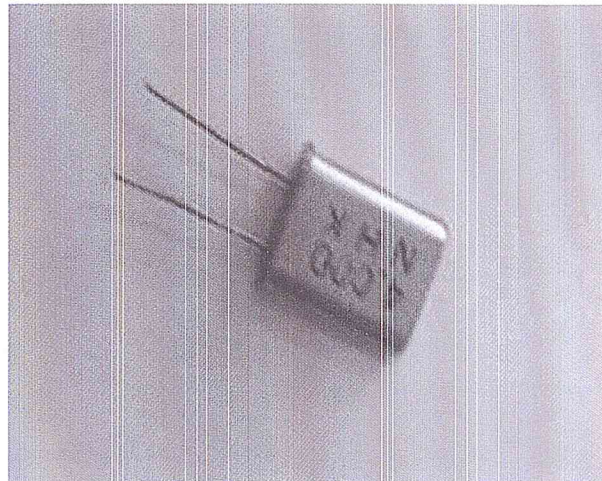


Figure 3.9 : QCM utilisé dans notre expérience 4 MHz commercial.



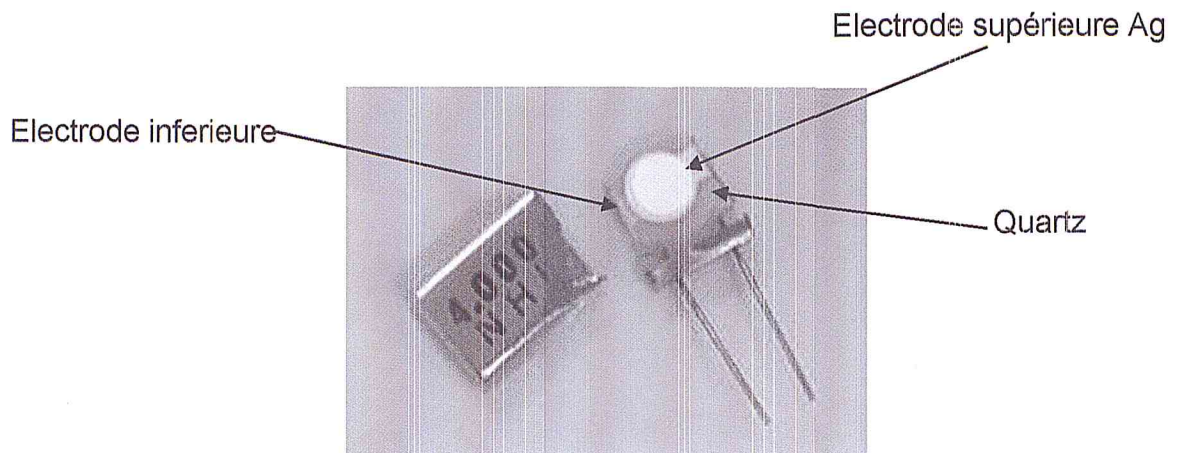


Figure 3.10 : QCM après extraction de son boîtier (décapage).

✓ Conditions de dépôt :

- $V_{\text{CH}_3\text{OH}} = 60 \text{ ml.}$
- $C = 0.08 \text{ M.}$
- La température de substrat de  $350 \text{ }^\circ\text{C.}$

### 3.3.Conclusion

Nous avons élaborés des couches minces de ZnO et SnO<sub>2</sub> par la technique Spray pyrolyse effectués sur des substrats en verre chauffés à des différentes températures pour l'étude morphologique, structurale et électrique du matériau, et sur des QCM (micro balance en quartz), pour application à la détection des gaz .

## 4.1. Introduction

Le chapitre quatre est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats obtenus (caractérisations structurale, morphologique, électrique des couches minces élaborées ZnO et SnO<sub>2</sub>). On présente les résultats concernant l'application à la détection des gaz par l'étude de la réponse en fréquence d'un quartz vierge et avec couche mince d'oxyde métallique ZnO.

## 4.2. Dépôt sur verre

### 4.2.1. Caractérisation morphologique

#### 4.2.1.1. Propriétés morphologiques du ZnO

La figure (4.1) présente les images observées par microscopie électronique à balayage (MEB) pour une couche mince de ZnO (400 nm d'épaisseur) déposée par la technique spray à différentes températures :

Les images montrent des grains avec une rugosité croissante. Lorsque la température augmente de 300 à 425 ° C, la formation des grains est répartie uniformément sur toute la surface en bonne concordance avec la littérature [2]. A 450°C et à 500°C, la taille des grains diminue où apparaît la phase nanostructure (figure 4.2). On remarque le début d'arrangement des nano fils due à la coalescence des grains mais aussi la présence de quelques grains sur la surface de l'échantillon due à la température.



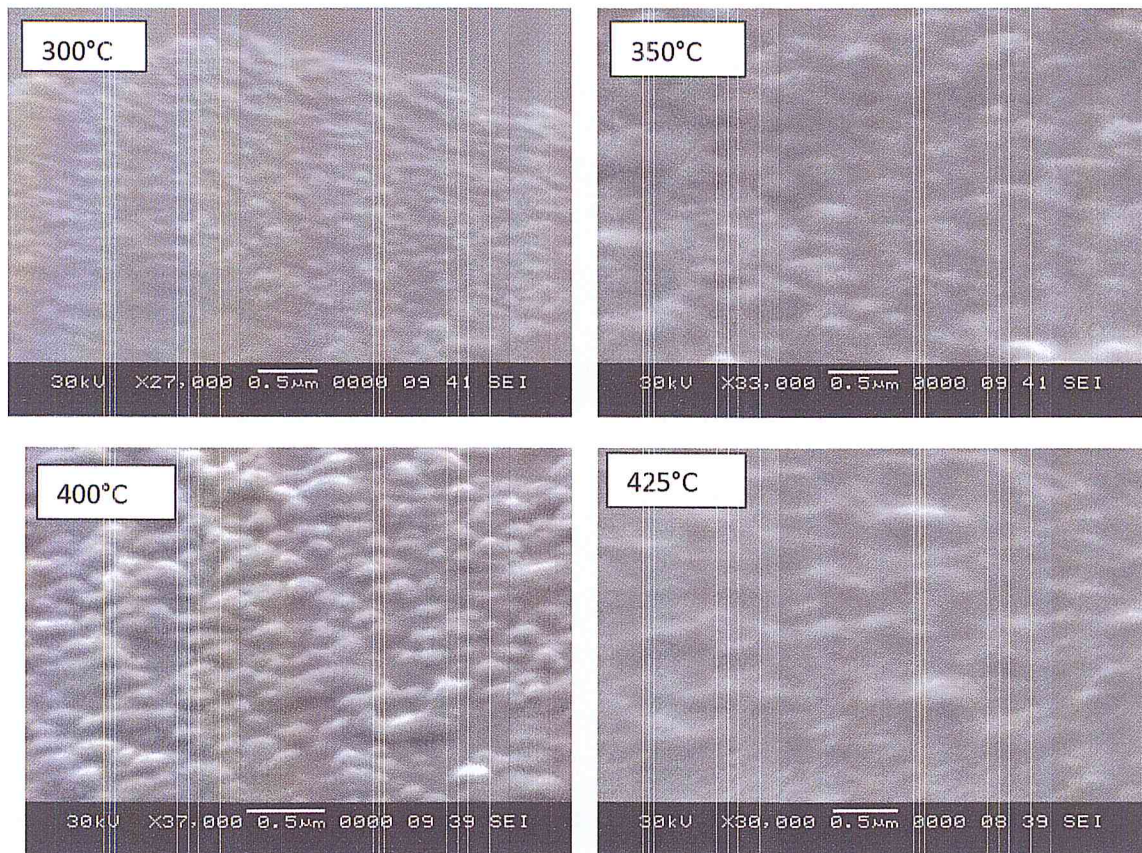


Figure 4.1 : Les images MEB des couches minces de ZnO déposées par Spray à  $T = [300, 350, 400, 450] \text{ } ^\circ\text{C}$

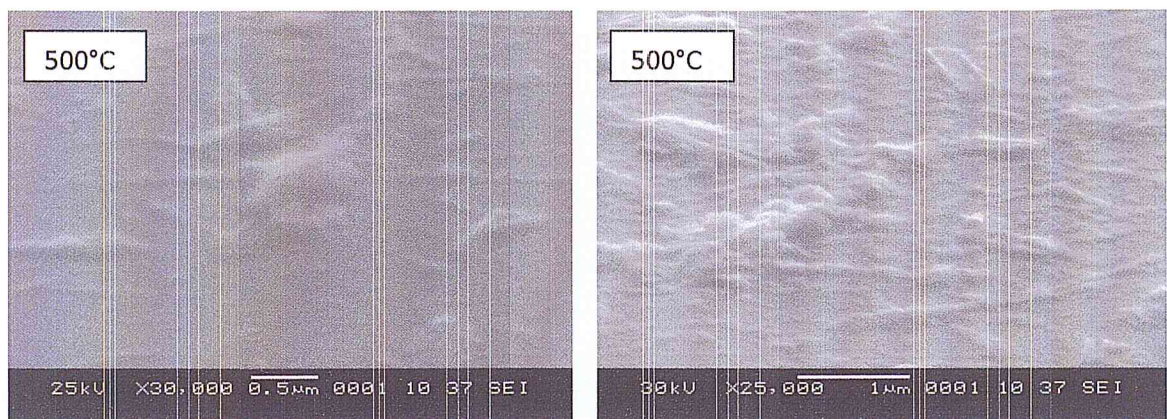


Figure 4.2 : Les images MEB des couches minces de ZnO (formation des nano fils) déposées à  $T = 500 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.1.2. Propriétés morphologiques du $\text{SnO}_2$

La figure (4.3) présente les images observées par microscopie électronique à balayage (MEB) pour une couche mince de  $\text{SnO}_2$  (500 nm d'épaisseur) déposée par la technique spray a différentes températures.



D'après ces images, nous remarquons que les surfaces sont rugueuses et compactes, la taille des grains augmente avec l'augmentation de la température et prennent des structures colonnaires. Pour la température de 500 °C, des grains subsistent encore (figure 4.4).

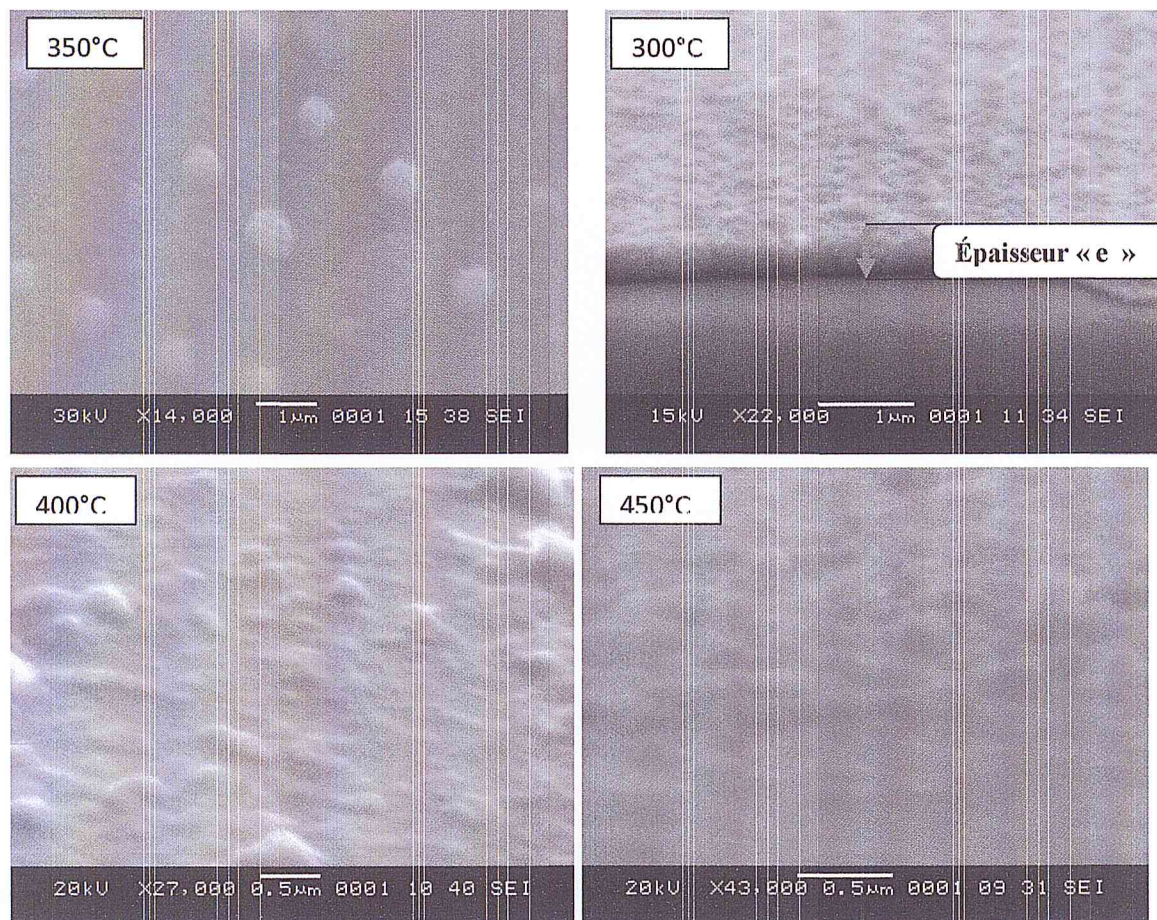


Figure 4.3 : Les images MEB des couches minces de SnO<sub>2</sub> déposées par Spray à T= [300, 350, 400,450] °C



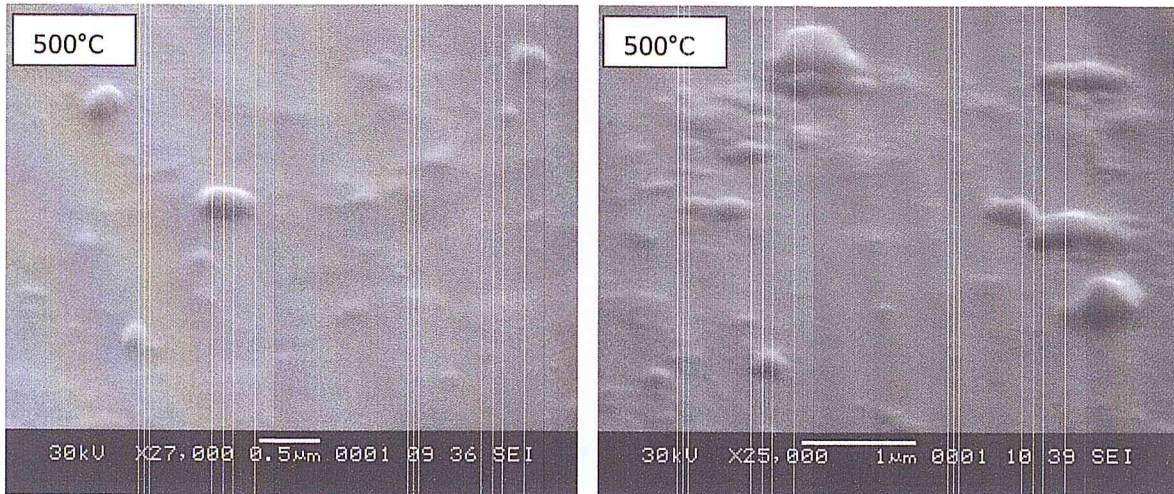


Figure 4.4 : Les images MEB des couches minces de SnO<sub>2</sub> déposées à T=500 °C.

#### 4.2.2. Caractérisation structurale

##### 4.2.2. 1. Les diffractogrammes DRX des couches minces de ZnO déposées par la technique Spray

Les figures (4.5, 4.6) représentent les spectres de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons de ZnO déposés par la technique SPRAY avec une concentration C=0.08M sur substrats en verre à des températures de dépôt allant de 300°C jusqu'à 500 °C.

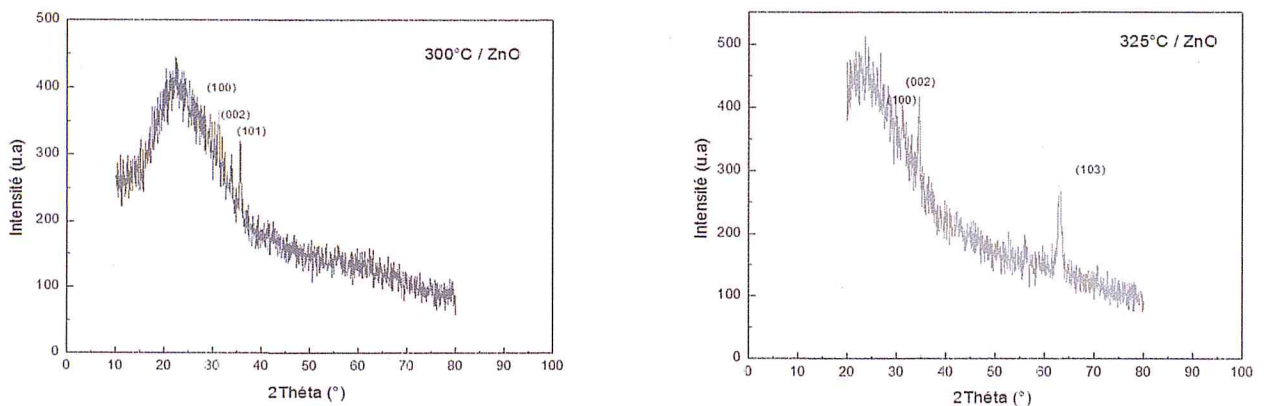


Figure 4.5 : ZnO sur verre : Diffractogrammes de diffraction des rayons X des couches minces des échantillons déposés à (a) T=300° C; (b) T= 325 °C ; (c) T=350° C; (d) T=425° C.

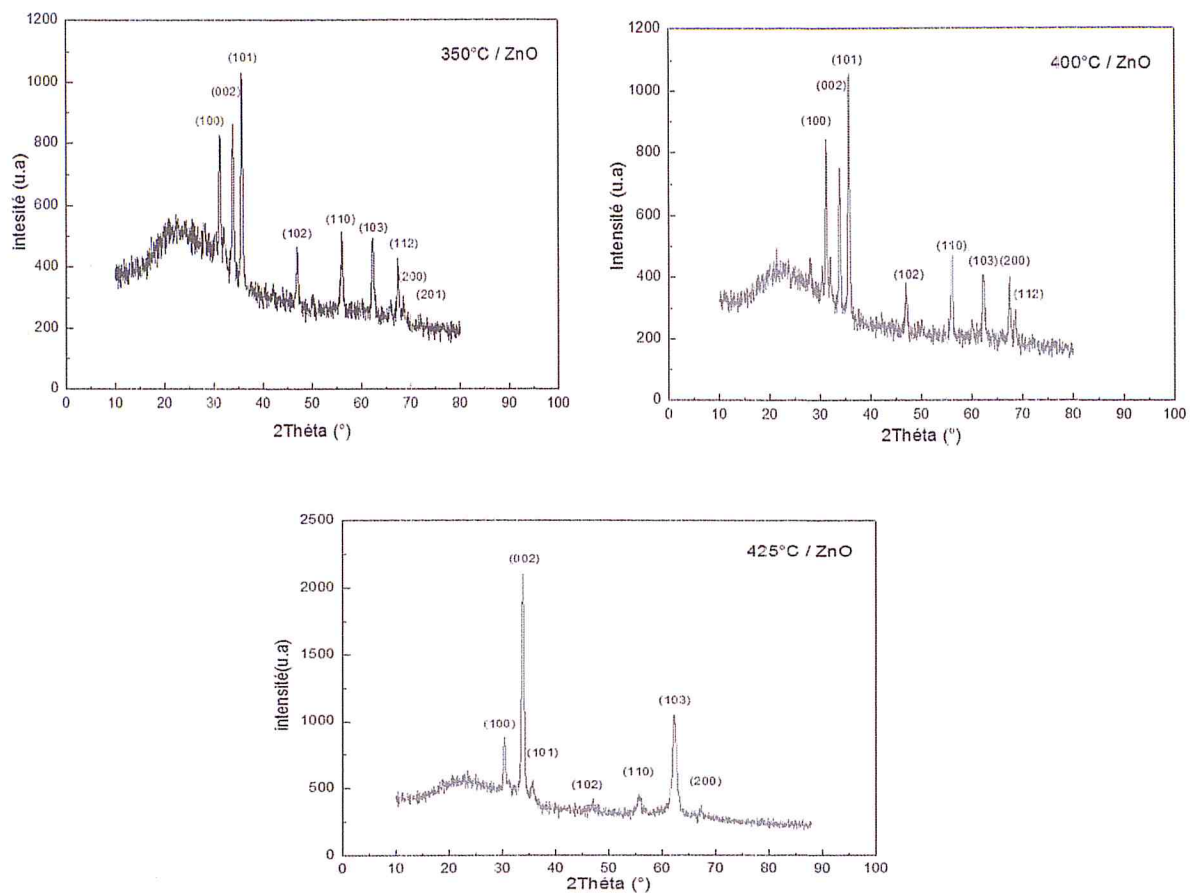


Figure 4.5 : ZnO sur verre : Diffractogrammes de diffraction des rayons X des couches minces des échantillons déposés à (a)  $T=300^\circ\text{C}$ ; (b)  $T=325^\circ\text{C}$ ; (c)  $T=350^\circ\text{C}$ ; (d)  $T=425^\circ\text{C}$  (suite).

Nous avons identifié les pics qui ont été révélés par chaque température

Pour l'échantillon déposé à  $T=300^\circ\text{C}$ , nous avons remarqué la présence de trois pics de diffraction aux positions  $31.20^\circ$ ,  $33.94^\circ$  et  $35.79^\circ$  correspondant respectivement aux plans (100), (002), (101). A  $T=325^\circ\text{C}$ , nous avons observé les pics (100), (002), (103). Les positions angulaires sont légèrement décalées par rapport à celles indiquées sur la fiche ASTM (voir annexe). Ce décalage est dû à l'effet des contraintes internes lors de dépôt et l'effet de température.

Pour les diffractogrammes obtenues aux températures  $T=350^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  et  $425^\circ\text{C}$ , les pics révélés correspondent aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) et (004). L'intensité des pics est supérieure à celle obtenue pour les films déposée à  $300^\circ\text{C}$  et à  $325^\circ\text{C}$ .

On remarque aussi la diminution de la largeur des pics avec l'augmentation de la température ainsi que leur décalage.



On constate que le pic le plus intense pour les températures  $T= 300^{\circ}\text{C}$ ,  $350^{\circ}\text{C}$  et  $400^{\circ}\text{C}$  est le (101), tandis que pour  $425^{\circ}\text{C}$  et  $325^{\circ}\text{C}$  le pic (002) est le plus intense. Ce résultat montre donc que la température influe beaucoup sur l'orientation cristallographie des films obtenus.

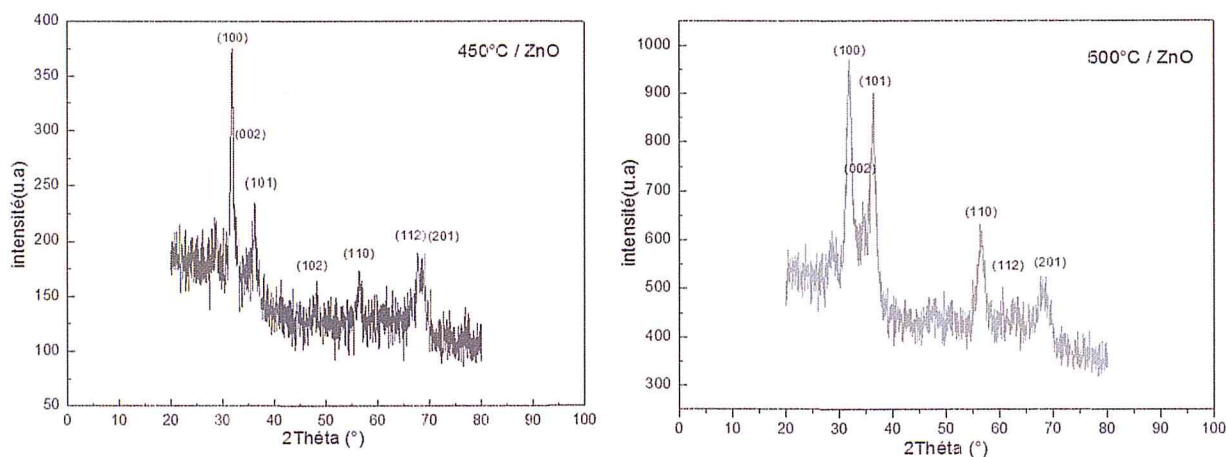


Figure 4.6 : ZnO sur verre : diffractogrammes de diffraction des rayons X des couches minces des échantillons déposés à (a)  $T=450^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $T= 500^{\circ}\text{C}$ .

D'après l'analyse des diffractogrammes DRX de la figure 2 (a ,b) , nous avons remarqué la présence des plans (100),(002),(101),(110),(112) et (201) alors que le pic le plus intense est le (100). Tous les pics sont larges ; ce phénomène est une caractéristique des matériaux nanométriques (Quantification).

#### a) Calcul de la taille des grains

La taille des grains est calculée à partir de la formule de Scherrer eq (4.1) en utilisant la largeur obtenue à mi-hauteur des pics les plus intenses. Le tableau (4.1) résume le calcul de la taille des grains pour chaque diffractogramme :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

Où  $D$  est la taille des cristallites;

$\lambda=1.54060 \text{ \AA}$  la longueur d'onde de la radiation.

$\beta$ : La largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses.

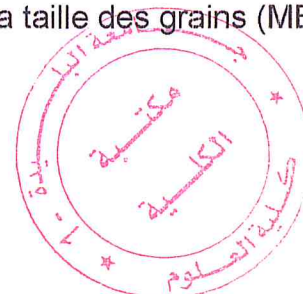
$\theta$ : Position de pic de diffraction considéré.

Nous constatons que la taille moyenne des cristallites  $D$  augmente avec l'augmentation de la température de 19 nm à 23 nm environ lorsque la température de dépôt augmente de 300 °C à 400 °C. Ceci peut être dû à l'apport énergétique amené par le traitement thermique lors du dépôt. A l'inverse, lorsque la température de dépôt  $T$  augmente de 400 °C à 500 °C, la taille des cristallites diminue de 23 nm à 6 nm, ce qui est probablement lié à la recristallisation du matériau.

ZnO (0.08M)				
Température (°C)	Le Pic plus intense ( hkl)	Thêta (rad)	$\beta$ (rad)	D (nm)
300	101	0.311	0.0068	20.68
325	002	0.301	0.0059	23.37
350	101	0.311	0.00715	19.38
400	101	0.311	0.00623	22.25
425	002	0.295	0.00864	16.04
450	100	0.277	0.0105	13.20
500	100	0.279	0.02093	6.60

Tableau 4.1 : La taille des grains ZnO.

Comme on peut voir à partir de la figure (4.7), la taille des grains change avec la température. Dans le premier régime de [300-400] °C, on observe une petite augmentation comprise entre 19 et 23 nm. Inversement, pour le régime de [400-500] °C, la taille des grains diminue rapidement jusqu'à 6 nm. Ce résultat confirme les précédentes observations sur la croissance de la taille des grains (MEB).





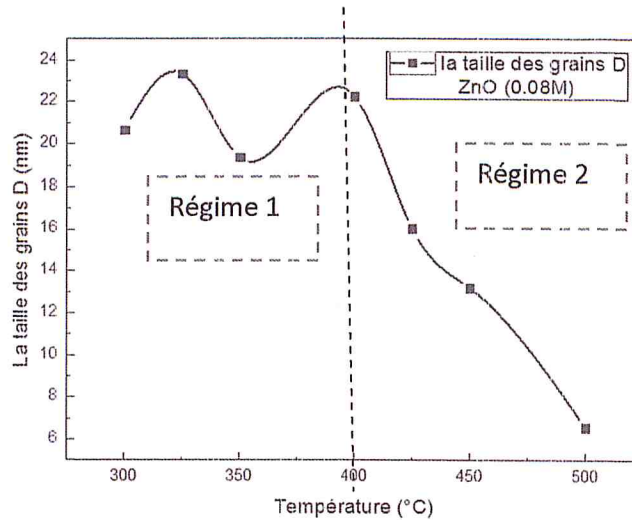


Figure 4.7 : Evolution de la taille des grains en fonction de la température.

**b) Calcul des paramètres et volume de la maille élémentaire**

Le calcul des distances inter-réticulaires ( $d_{hkl}$ ) nous permet de déduire les paramètres de la maille élémentaire (a et c) en utilisant la formule (4.2) suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \tag{4.2}$$

Les résultats obtenus sont comparables à la littérature [2] et ceux mentionnés dans la fiche ASTM du ZnO (Code : 029272). La cristallisation est sous forme hexagonale de type wurtzite [2]. Les valeurs expérimentales de a et c sont regroupées dans le tableau (4.2).

La formule (4.3) nous permet de calculer le volume de la maille en utilisant les résultats expérimentaux. Nous avons établi une comparaison avec les valeurs théoriques répertoriées dans la fiche ASTM (Code : 029272) (voir annexe), les résultats sont présentés dans le tableau (4.2).

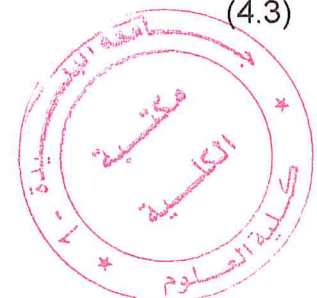
$$V_{ZnO} = a^2 \cdot c \cdot \sin(120^\circ) \tag{4.3}$$

avec:

$V_{ZnO}$  : le Volume de maille du ZnO

a et c : parametre de maille calculés.

$120^\circ$  : l'angle de la base d'un losange formant l hexagone.





Les résultats sont regroupés sous forme de binaires où nous avons remarqué que la taille diffère selon le pic le plus intense.

Température (°C)	Paramètre de maille			Volume de maille(Å <sup>3</sup> )	Le pic le plus intense
	a(Å)	c(Å)	c/a		
300	2.9040	5.2763	1.8169	38.53	101
325	3.3011	5.1962	1.5741	49.03	002
350	3.2796	5.2582	1.6033	48.98	101
400	3.2796	5.2582	1.6033	48.98	101
425	3.3566	5.2388	1.5607	51.11	002
450	3.2464	5.1961	1.6005	47.42	100
500	3.2594	5.2151	1.6000	47.98	100

Tableau 4.2 : Paramètres et Volume de la maille des films ZnO déposés par Spray.

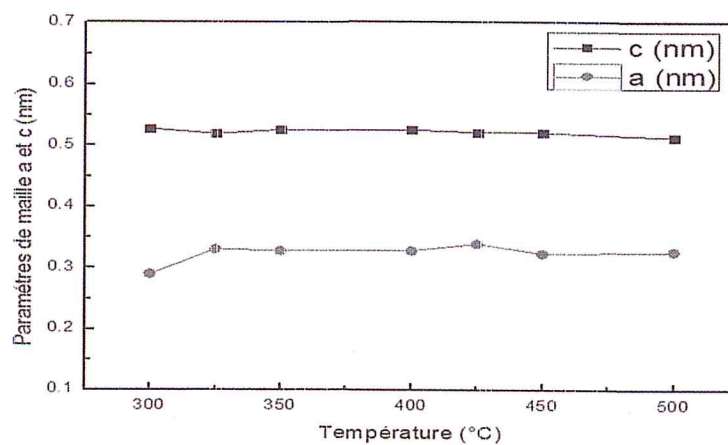


Figure 4.8 : Evolution des paramètres de maille en fonction de température.

### c) Détermination des contraintes

La mesure des paramètres de maille donnera une indication sur l'état de contraintes des couches déposées utilisant la valeur théorique  $C_0=5.1948 \text{ \AA}$  paramètre de maille de ZnO.

Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions (4.4-5,6) suivantes:

$$\sigma = \left[ 2C_{13} - \frac{(c_{11}+c_{12})c_{33}^{couverte}}{c_{13}} \right] \cdot e_{zz} \quad (4.4)$$

Avec :

$$C_{33}^{couverte} = \frac{0.99c_{33}^{cristal}}{(1-e_{zz})^4} \quad (4.5)$$

$$e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c} \quad (4.6)$$

Pour les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  et  $C_{33}$  apparaissant dans ces formules, nous avons utilisé respectivement les valeurs 209,7, 121,1, 105,1 et 210,9 GPa [20], le calcul est résumé dans le tableau (4.3).

Les premières couches sont toujours désordonnées et renferment un fort taux de contraintes, le matériau déposé sera donc désordonné. C'est pour ça, que l'on remarque une diminution des contraintes avec l'élévation de la température du substrat, le matériau commence à s'organiser bien que l'augmentation de la température peut conduire à la relaxation du réseau cristallin. On remarque aussi une relation entre la diminution des contraintes et l'augmentation de la taille des grains.

Température (°C)	La contrainte (GPa)
300	6.301
325	0.120
350	5.783
400	5.783
425	4.028
450	0.118
500	1.730

Tableau 4.3 : Les contraintes Calculées.

#### 4.2.2.2. Les diffractogrammes DRX des couches minces de SnO<sub>2</sub> déposées par la technique Spray

Les figures (4.9-10) représentent les diffractogrammes des rayons X (DRX) des échantillons de SnO<sub>2</sub> déposés par la technique SPRAY avec une concentration C=0.08M sur des substrats en verre à des températures de dépôt allant de 300°C jusqu'à 500 °C.

Nous avons identifié les pics qui ont été révélés par chaque température à T=300°C, nous avons observé les plans (110),(101),(211) qui est dû à la température de dépôt. Pour les échantillons déposés à T= 325, 350°C,400,425 ,450 et 500°C, on remarque la présence des pics correspondants aux plans (110), (101),(111),(211),(220),(221),(301),(320) et (321) avec une intensité plus élevée, en bon accord avec la littérature [11].

Les diffractogrammes, montrent que la structure des films élaborés est très sensible à la température du substrat, alors que le pic le plus intense pour nos échantillons est le (110). On peut dire que les résultats de nos échantillons sont comparables à la fiche ASTM de SnO<sub>2</sub> (voir annexe).



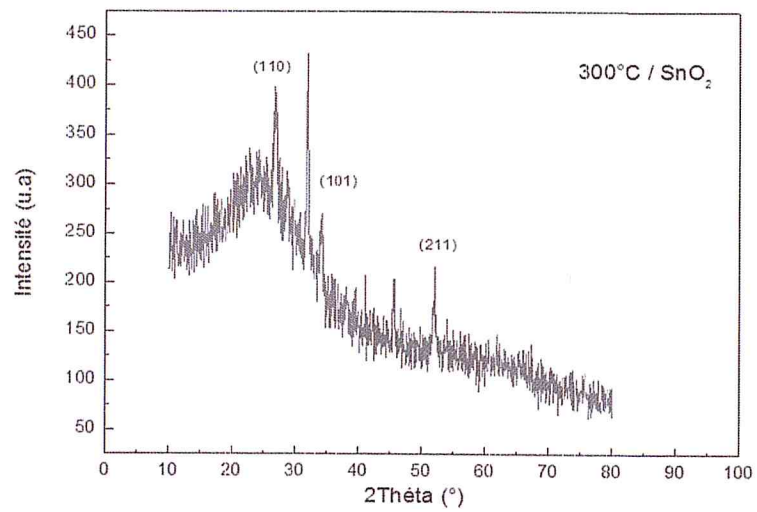


Figure 4.9 : Diffractogramme DRX d'une couche mince de SnO<sub>2</sub> déposée à 300°C.

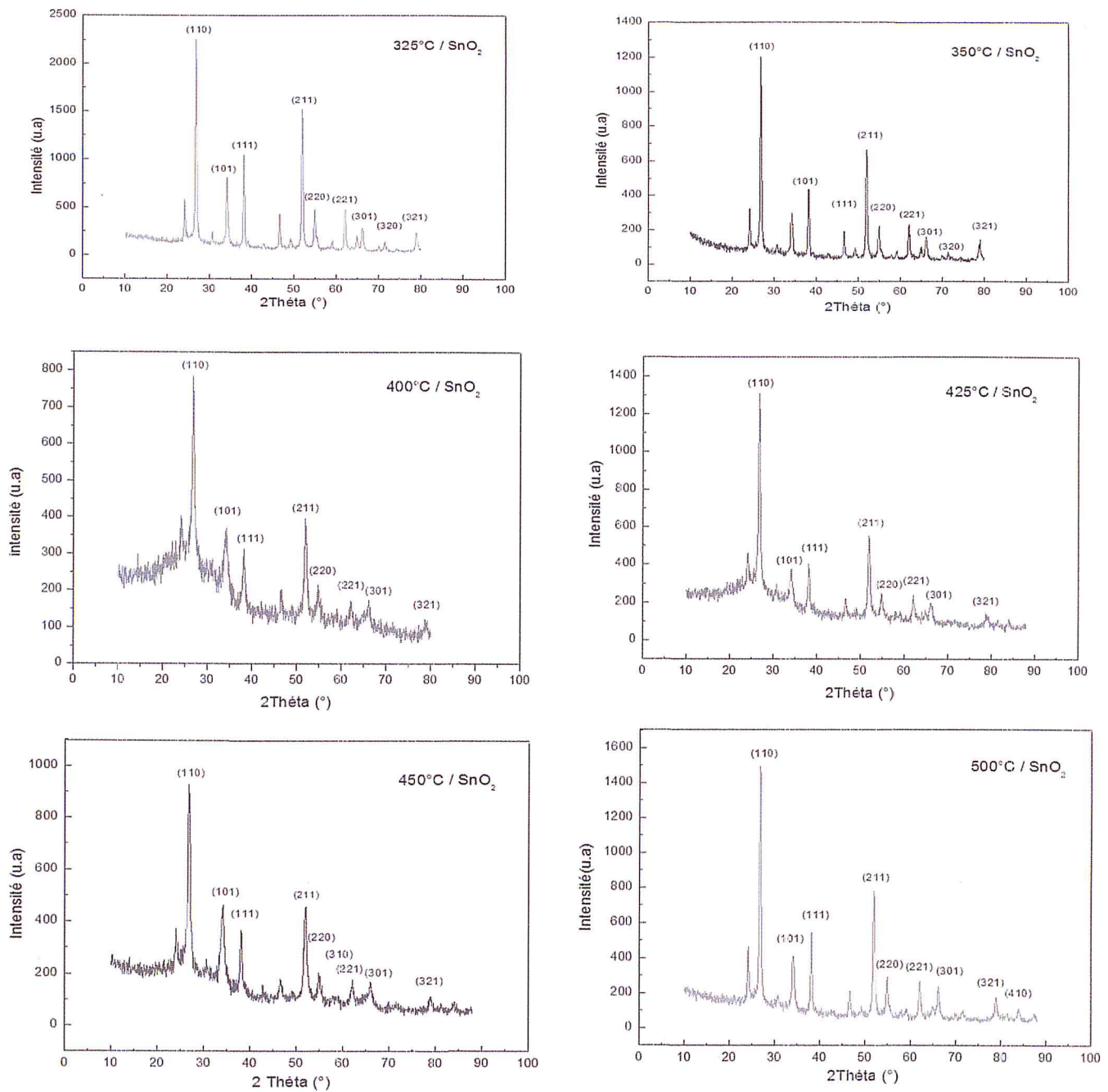


Figure 4.10 : Les diffractogrammes des rayons X des couches de SnO<sub>2</sub> déposées à T= 325,350°C, 400, 425 ,450 et 500°C.

### Nouveau pics

Nous avons aussi noté l'apparition de nouveaux pics qui sont bien remarquables et répétés dans le diffractogramme DRX, le tableau (4.4) donne les positions des ces pics.

Température (°C)	Thêta (rad) des nouveaux pics
300	23.51 ; 30.28 ; 45.91
325	23.44 ; 30.24 ; 45.89
350	23.51 ; 30.28 ; 45.91
400	24.01 ; 46.53
425	23.78 ; 46.55
450	24.11 ; 46.90
500	24.11 ; 46.60

Tableau 4.4 : Les positions des pics non identifiés.

#### a) Calcul de la taille des grains

La taille des grains est calculée à partir de la formule de Scherrer eq (4.1) en utilisant la largeur obtenue à mi-hauteur du pic(110) le plus intense de chaque température. Les tailles trouvées varient entre 14 et 21 nm. Ce résultat confirme les précédentes observations sur la croissance de la taille des particules (MEB). Nous avons donc conclu que nos couches de SnO<sub>2</sub> ont une taille de l'ordre du nanomètre, une propriété souhaitée pour des applications de capteurs de gaz.



<b>SnO<sub>2</sub> (0.08M)</b>				
<b>Température (°C)</b>	<b>Le Pic plus intense</b>	<b>Thêta (rad)</b>	<b>β (rad)</b>	<b>D (nm)</b>
<b>300</b>	110	0.2327	0.00973	14.24
<b>325</b>	110	0.2328	0.00634	21.87
<b>350</b>	110	0.2333	0.00647	21.42
<b>400</b>	110	0.2334	0.00855	16.21
<b>425</b>	110	0.2330	0.00805	17.23
<b>450</b>	110	0.2334	0.00946	14.65
<b>500</b>	110	0.2334	0.00681	20.36

Tableau 4.5 : La taille des grains (0.08M).

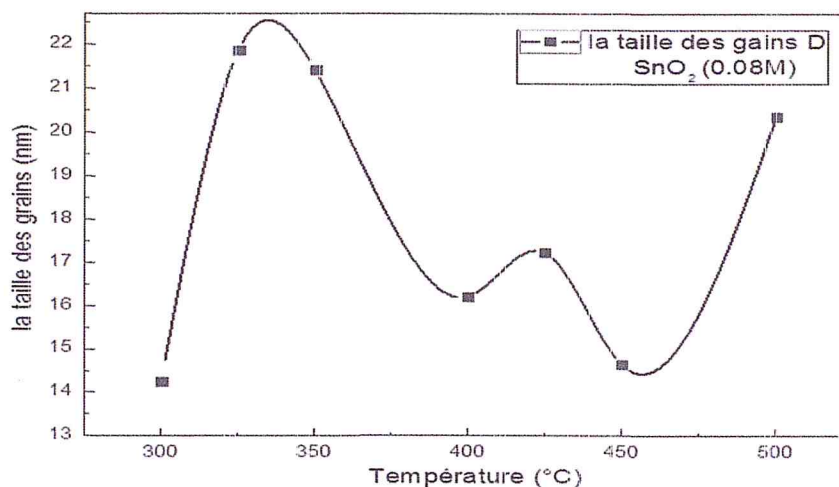


Figure 4.11 : Evolution de la taille des grains en fonction de la température.

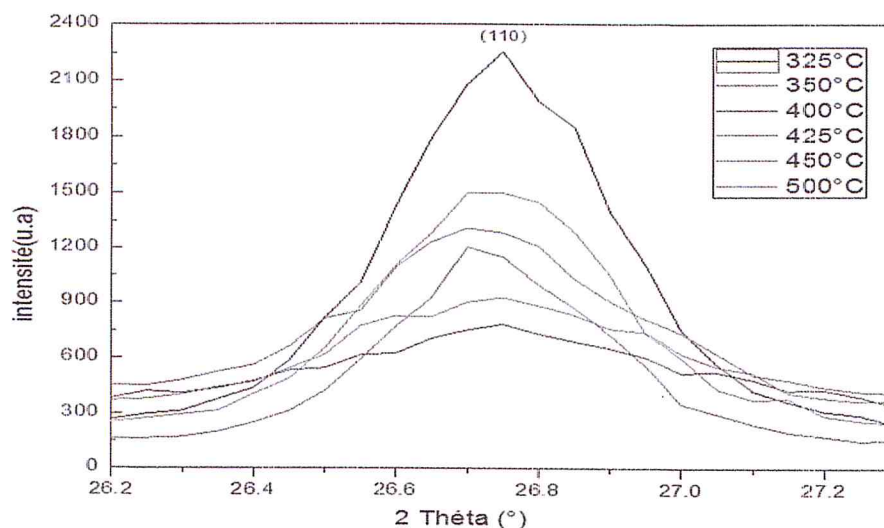


Figure 4.12 : Evolution de la largeur à mi-hauteur et la position du pic (110) pour différentes températures (325,350,400,425,450 et 500 °C).

#### ✓ Effet de la molarité

Afin de voir l'effet de la molarité sur le changement de la taille des grains, nous avons comparé les tailles de 0.08M avec celles correspondantes à de 0.1M pour les températures [300, 325,350] °C.

La figure 4.13 représente les variations de la taille des grains en fonction de la température. On peut voir que les valeurs de la taille des grains de 0.1 M décroissent à partir de 23,5 nm à 300°C pour atteindre 13 nm puis augmentent jusqu'à 17 nm à 350°C. À l'inverse, pour la molarité de 0.08M, on observe une augmentation de la taille des grains 14 nm à 21 nm entré 300 et 350°C, puis stabilise jusqu'à 350°C.

En conséquence, la molarité du précurseur a un effet sur la taille des grains formés.

SnO <sub>2</sub> (0.1M)				
Température (°C)	Le Pic plus intense	Thêta (rad)	$\beta$ (rad)	D (nm)
300	110	0.2267	0.00593	23.37
325	110	0.2260	0.01106	12.53
350	110	0.2270	0.00837	16.56

Tableau 4.6 : La taille des grains (0.1M).

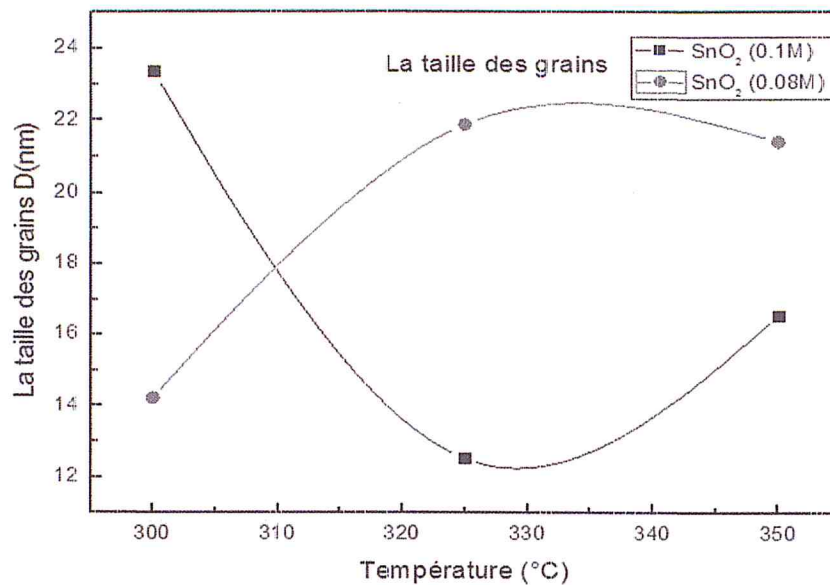


Figure 4.13 : Evolution de la taille des grains en fonction de la température.

#### b) Calcul des paramètres et volume de la maille élémentaire

Le calcul des distances inter-réticulaires ( $d_{hkl}$ ) nous permet de déduire les paramètres de la maille élémentaire ( $a$  et  $c$ ) en utilisant la formule (4.7) :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.7)$$

Nous avons remarqué que les paramètres ont une valeur constante (4.7317 Å) qui diminue à partir de 400°C et reste encore stable (4.6936 Å). Les résultats sont regroupés dans le tableau (4.7). La formule (4.8) nous permet de déterminer le volume de la maille de SnO<sub>2</sub>, les résultats sont regroupés dans le tableau (4.7).

$$V_{SnO_2} = a^2 \cdot c \quad (4.8)$$

$V_{SnO_2}$  : Le volume de maille SnO<sub>2</sub>.

$a$  et  $c$  : Les paramètres de maille SnO<sub>2</sub>.

A partir de la figure (4.15) on remarque que : lorsque la température de dépôt est inférieure à 400 °C, le volume de la maille élémentaire de SnO<sub>2</sub> a une valeur constante (71.31 Å<sup>3</sup>). A partir de 400°C, on constate une légère diminution du volume avec l'augmentation de la température du dépôt car l'énergie thermique



disponible augmente avec la température et responsable de la cristallisation du matériau.

Température (°C)	Paramètre de maille			Volume de maille(Å <sup>3</sup> )
	a(Å)	c(Å)	c/a	
<b>300</b>	4.7317	3.1845	0.6730	71.31
<b>325</b>	4.7317	3.1845	0.6730	71.31
<b>350</b>	4.7317	3.1845	0.6730	71.31
<b>400</b>	4.7317	3.1845	0.6730	71.31
<b>425</b>	4.6936	3.1843	0.6784	71.25
<b>450</b>	4.6936	3.1843	0.6784	71.25
<b>500</b>	4.6936	3.1843	0.6784	71.25

Tableau 4.7 : Paramètres et volume de la maille.

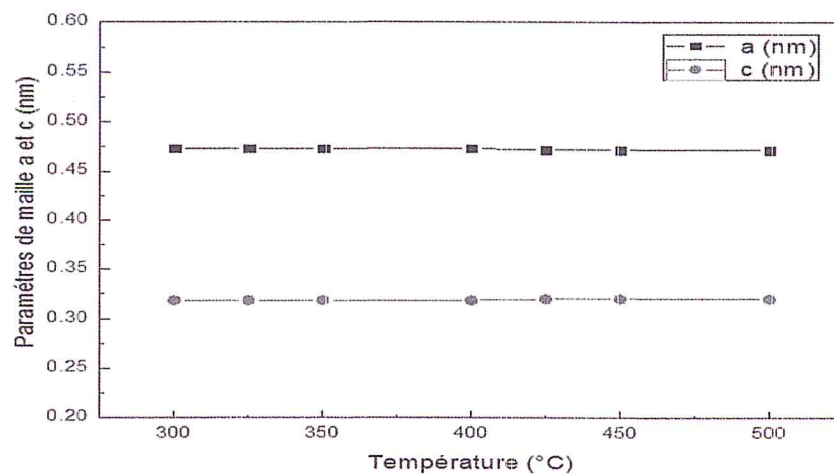


Figure 4.14 : Paramètres de maille en fonction de la température.

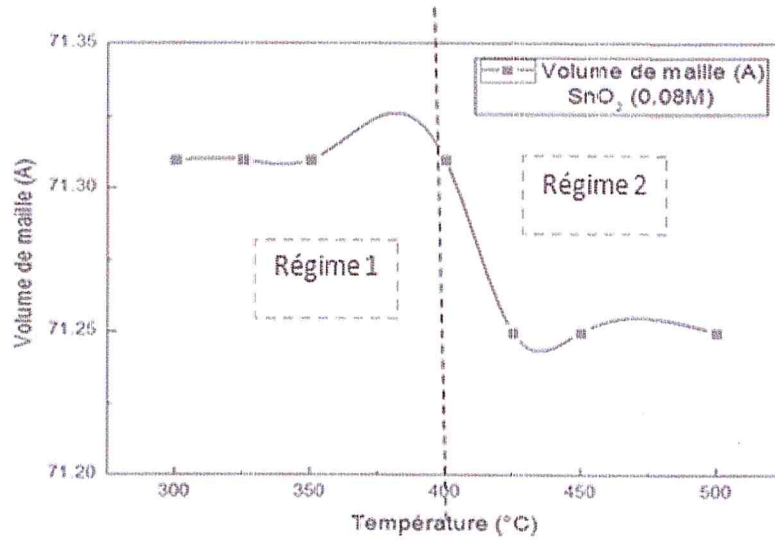


Figure 4.15: Volume de maille.

### c) Détermination des contraintes

La mesure des paramètres de maille donnera une indication sur l'état de contraintes des couches déposées,  $c_0$  est le paramètre de maille pour un cristal  $\text{SnO}_2$  non contraint qui devient  $C$  pour un cristal contraint [11], les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions (4.4, 4.5 et 4.6).

Les constantes d'élasticité de  $\text{SnO}_2$  ne sont pas disponibles dans la littérature et comme les déformations varient d'une manière proportionnellement avec les contraintes. Nous avons utilisé les déformations pour expliquer les variations des contraintes dans nos couches. La relation qui relie les contraintes ( $\sigma_{ij}[P]$ ), les déformations ( $\varepsilon_{ij}[P]$ ) et les constantes d'élasticité ( $c_{ijkl}$ ) est donnée par la formule (4.9 [11]) :

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (4.9)$$

La déformation « $\varepsilon$ » a été calculée par la formule (4.10) suivante :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cdot \cos \theta}{4} \quad (4.10)$$

Le tableau (4.8) montre que les contraintes varient en fonction de la température. Les déformations atteignent  $2,43 \cdot 10^{-3}$  à  $300^\circ\text{C}$ . Cette valeur est liée à la taille des grains car ces dernières apparaissent petites ce qui permet l'existence des joints de grains avec grande proportion, cette existence est la raison de l'augmentation des déformations. Après cette valeur, on remarque une diminution des déformations, c'est à cause de la variation de la taille des grains.

Température (°C)	La déformation ( $10^{-3}$ )
300	2.43
325	1.58
350	1.62
400	2.14
425	2.01
450	2.36
500	1.70

Tableau 4.8: calcul des contraintes .

### 4.2.3. Caractérisation électrique

#### a) Type de conductivité

Le type de conductivité de nos couches minces d'oxyde de zinc d'oxyde étain déposées par « Spray Pyrolyse » à différentes températures [300-500]°C est résumé dans le tableau (4.9).

Type de conductivité		
Température (°C)	ZnO	SnO <sub>2</sub>
300	n	n
325	n	n
350	n	n
400	n	n
425	n	n
450	n	n
500	p	n

Tableau 4.9: Type de conductivité.



#### 4.2.4 .Comparaison ZnO et SnO<sub>2</sub>

Nous avons remarqué que la taille des grains des couches ZnO diminue plus rapidement que les tailles de SnO<sub>2</sub>

Température ( °C)	la taille des grains (nm) de ZnO	la taille des grains (nm) de SnO <sub>2</sub>
300	20.68	14.24
325	23.37	21.87
350	19.38	21.42
400	22.25	16.21
425	16.04	17.23
450	13.20	14.65
500	6.60	20.36

Tableau 4.10 : Comparaison entre le ZnO et SnO<sub>2</sub>.

### 4.3. Dépôt sur micro balance à quartz (QCM)

L'additionnement d'une masse supplémentaire sur la surface du QCM va créer une augmentation de la masse qui cause un changement de la fréquence de résonance du QCM (effet de masse). Nous avons utilisé cette propriété pour la détection des gaz.

La fréquence de résonance du quartz va être modifiée par le dépôt d'une couche ZnO absorbante des molécules de gaz sur une des électrodes du QCM.

#### 4.3.1. Caractérisation de la couche mince de ZnO déposée sur le QCM

##### a) Caractérisation structurale

La figure (4.16) : montre la diffraction des rayons x (DRX) associées aux couches déposées sur le quartz à  $T=350^{\circ}\text{C}$ , nous avons observé deux pics (100) et (002) ZnO et nous avons aussi remarqué l'apparition des pics intenses aux positions  $38.28^{\circ}$  et  $44.51^{\circ}$ , correspondant respectivement aux plans des particules d'argent (l'électrode Ag) (111) et (200). Les pics d'argent sont plus apparents à cause de la couche fine du ZnO.

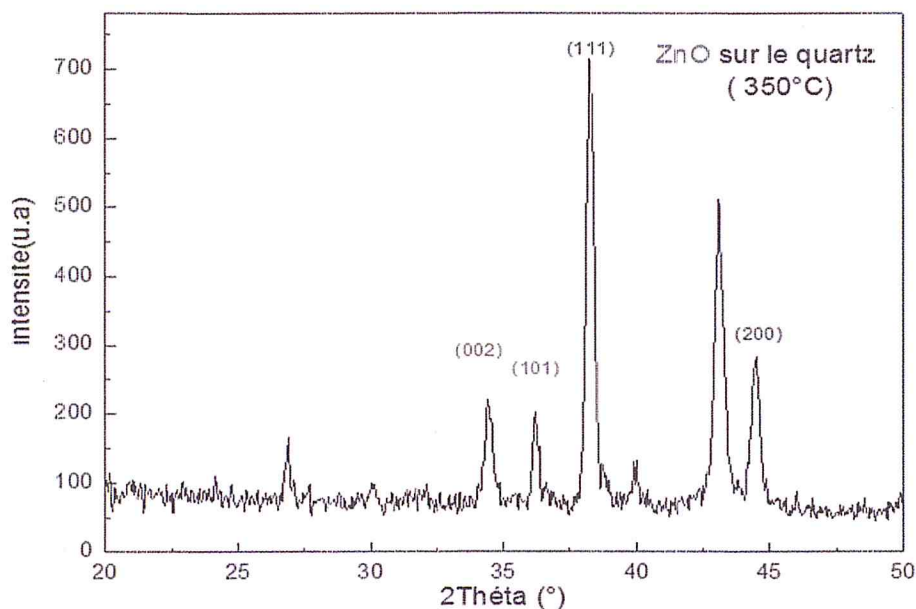


Figure 4.16 : Diffractogramme des rayons X de couches mince de ZnO déposée à  $T= 350^{\circ}\text{C}$  sur QCM.

Nous avons calculé les paramètres de maille de la couche de ZnO déposée sur le QCM, les valeurs confirment que nos films sont cristallisés sous la structure

hexagonale de type wurtzite. Les résultats sont présentés dans le tableau (4.10), ils sont identiques à ceux de la fiche ASTM de ZnO.

ZnO sur le Quartz	
D taille des grains (nm)	27.45
Paramètres de maille (Å)	a=3.2582
	c=5.2079
Volume de maille (Å <sup>3</sup> )	47.88

Tableau 4.11 : La taille des grains, paramètres et volume de maille.

#### 4.4. Application à la détection des gaz (Test de faisabilité)

L'application visée est la mesure de la réponse fréquentielle du QCM (avec couche sensible du ZnO) sous l'effet de vapeurs d'éthanol et d'acétone.

##### 4.4.1. Banc de mesure fréquentielle

Afin de trouver la valeur de la fréquence du capteur (QCM) en absence et en présence de gaz, on a utilisé un banc de mesure disponible au niveau de la salle MEMS du CDTA figure (4.17).

Dans notre travail on a mesuré la réponse de trois QCM :

- 1) Le premier QCM sans dépôt (vierge) pour vérifier la fréquence après décapage (sans boîtier)
- 2) Le deuxième et le troisième QCM avec dépôt de couche mince du ZnO avec différentes épaisseurs (200 et 500nm) à T=350°C.

Le QCM est placé dans une enceinte munie d'une entrée pour les connecteurs attachés au circuit électronique et entrée pour le gaz. La procédure de mesure est montrée dans l'organigramme de la figure (4.19).



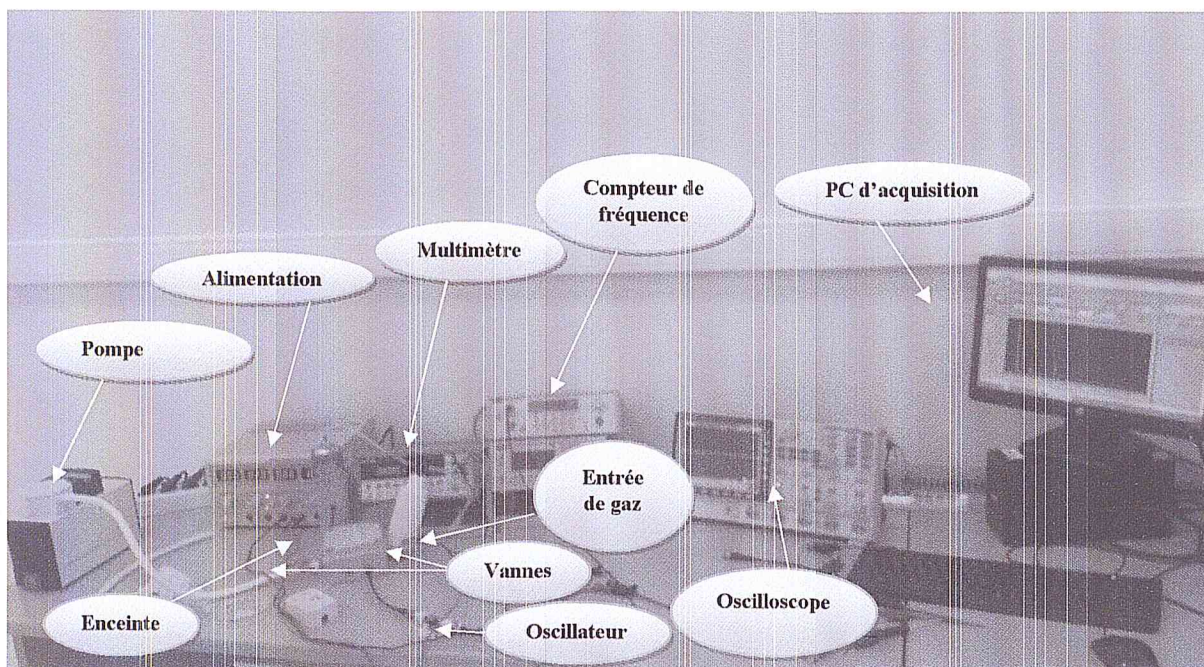


Figure 4.17 : Banc de mesure fréquentielle.

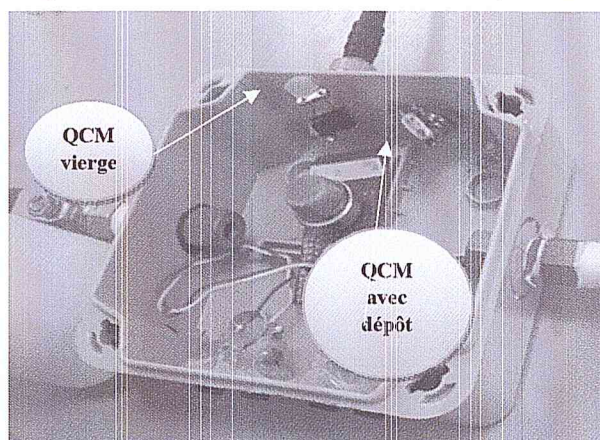


Figure 4.18 : Enceinte de mesure.



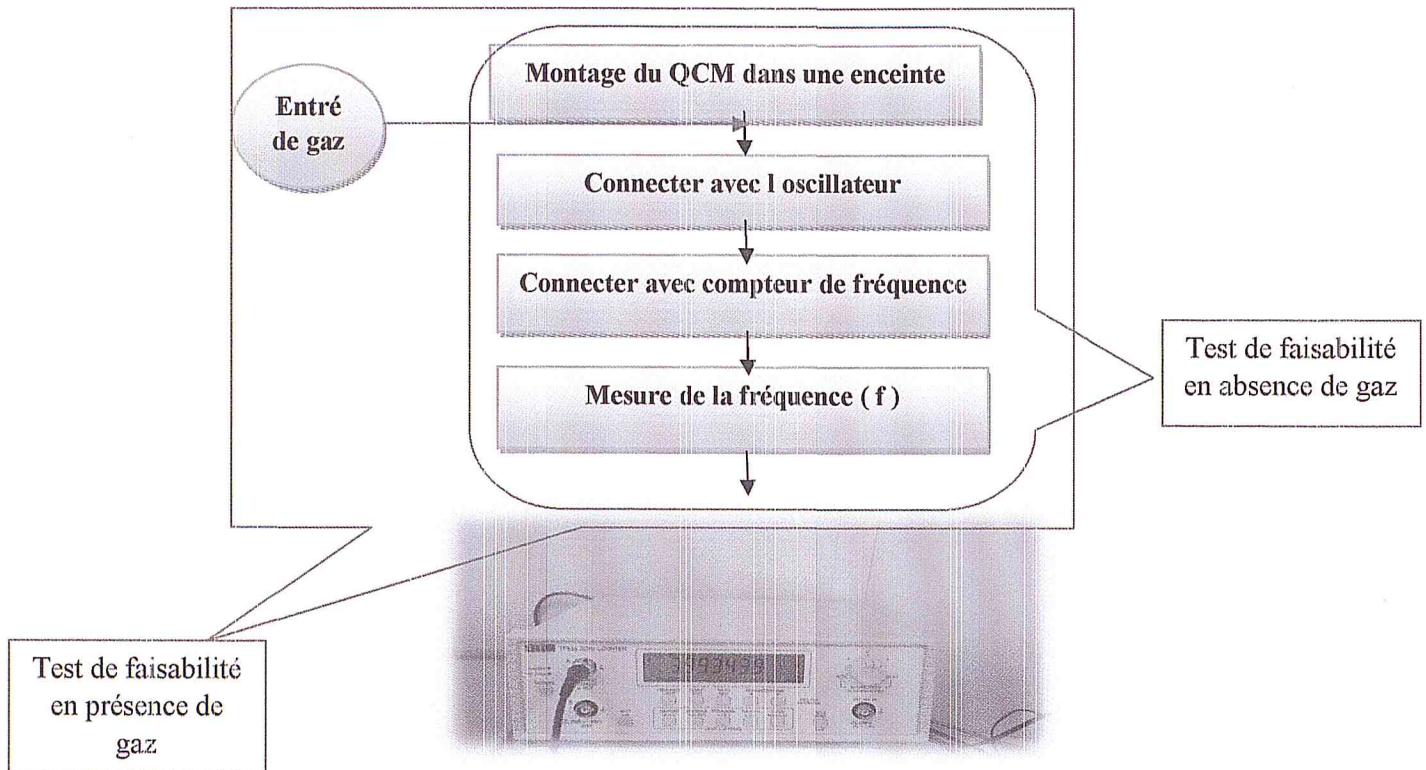


Figure 4.19 : Procédure de mesure.

#### 4.4.1.1. Réponse fréquentielle du quartz en absence de gaz

Le tableau (4.11) présente les valeurs des fréquences mesurées à l'aide d'un compteur de fréquence des trois QCM utilisés. Nous avons remarqué que la fréquence du quartz décapé présente un décalage très petit par rapport au non décapé, la valeur  $f = 3.9992$  MHz est stabilisé après une longue dérive de 48heurs qui était affichée dans le PC d'acquisition par le logiciel labview Figure (4.20).

Pour les QCM avec couches sensibles nous avons trouvé des valeurs inférieures par rapport au QCM vierge, c'est un décalage de fréquence qui est du au dépôt (l'effet de masse), les variations des fréquences sont comparées et montrées dans la figure (4.21).

QCM avec boitier	QCM sans boitier	QCM avec dépôt ( $T=350^{\circ}\text{C}$ )	
		$e=200\text{nm}$	$e=500\text{nm}$
$f=4$ MHz	$f_0=3.9992$ MHz	$f=3.9958$ MHz	$f=3.9934$ MHz

Tableau 4.12 : Les valeurs de fréquence.

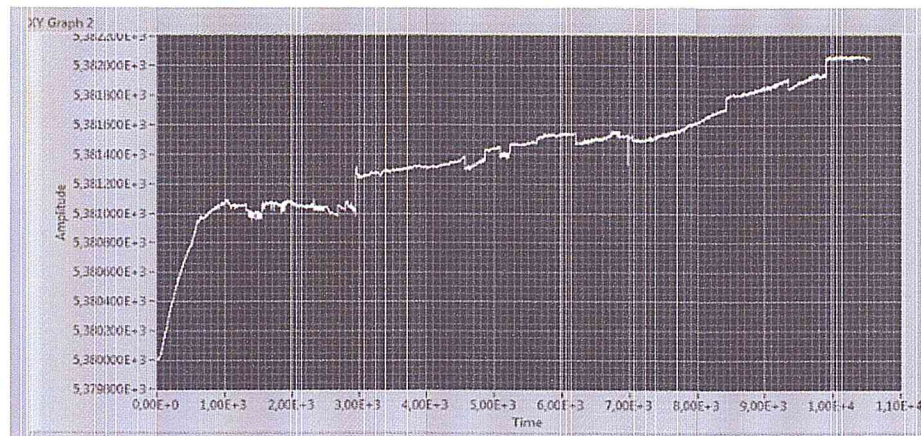


Figure 4.20 : La dérive de la fréquence (image capturée).

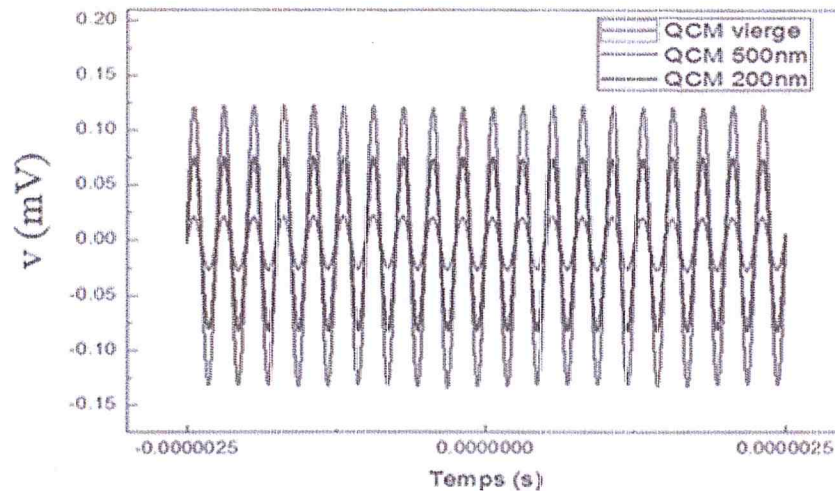


Figure 4.21 : La superposition des trois graphes des QCM en absence de gaz : (1) QCM vierge, (2) QCM 500nm, (3) QCM 200 nm.

#### 4.4.1. 2. Réponse fréquentielle du quartz en présence de gaz

La figure (4.22) représente la variation du décalage de fréquence d'un quartz vierge en fonction du temps engendré par la présence des molécules d'éthanol, la mesure a été effectuée à température ambiante. On remarque que le décalage de fréquence engendré est très faible cela est dû à l'absence du phénomène d'absorption lié au volume.



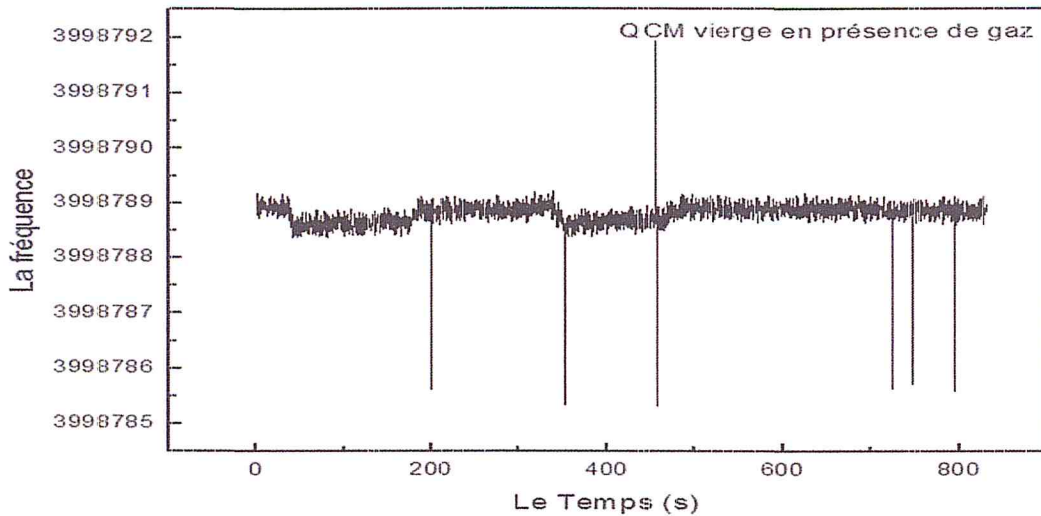


Figure 4.22 : La réponse fréquentielle d'un quartz vierge en fonction du temps en présence de gaz.

La figure (4.23) présente les variations du décalage fréquentiel du QCM avec couche sensible ZnO d'épaisseur de 500nm en fonction du temps en présence d'éthanol. Dans ce cas on a mesuré le  $\Delta f$  la différence entre les deux QCM (vierge et avec dépôt) utilisant le mélangeur oscillateur montré dans la figure (4.24).

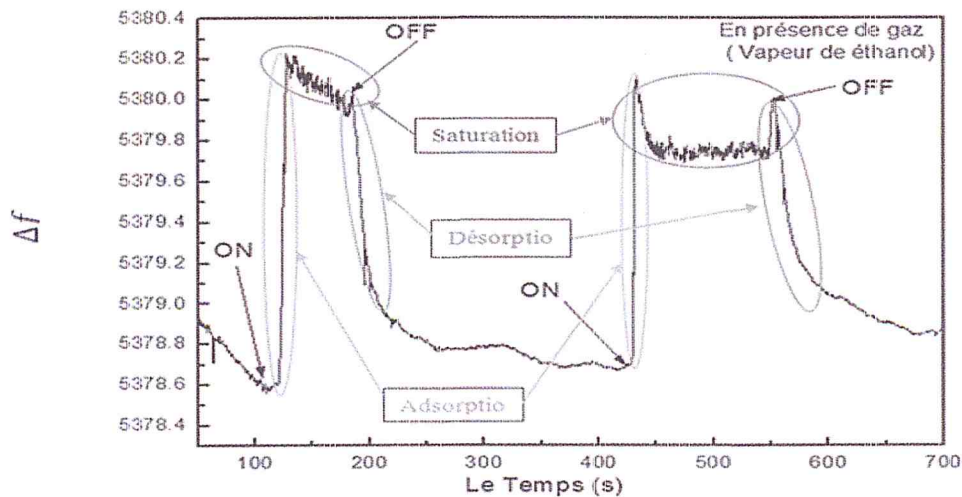


Figure 4.23 :  $\Delta f$  d'un QCM avec couche ZnO en fonction du temps à la présence de gaz.

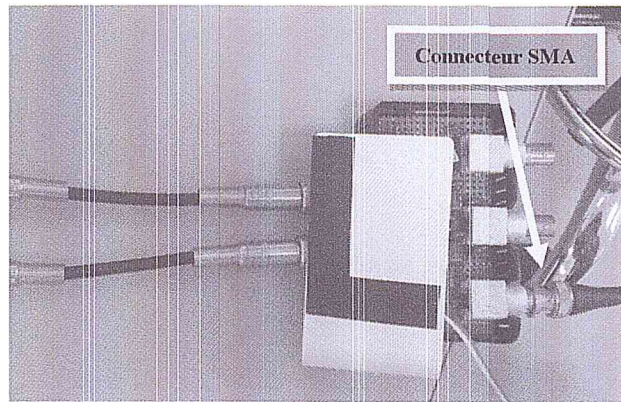


Figure 4.24 : Oscillateur utilisé pour la mesure.

Lorsque la vanne de gaz est ouverte (ON), le QCM donne une réponse maximale qui se stabilise jusqu'à ce que la vanne soit fermée (OFF). On utilise la pompe pour purger l'enceinte et éliminer les molécules du gaz présent dans l'air, jusqu'à ce qu'on réalise entièrement la désorption.

L'instauration d'une fréquence différente indique une désorption partielle des molécules de gaz.

Lors de l'enchaînement du teste la valeur de la fréquence du résonance diminue a cause des molécules adsorbées sur la surface due au premier essaie.

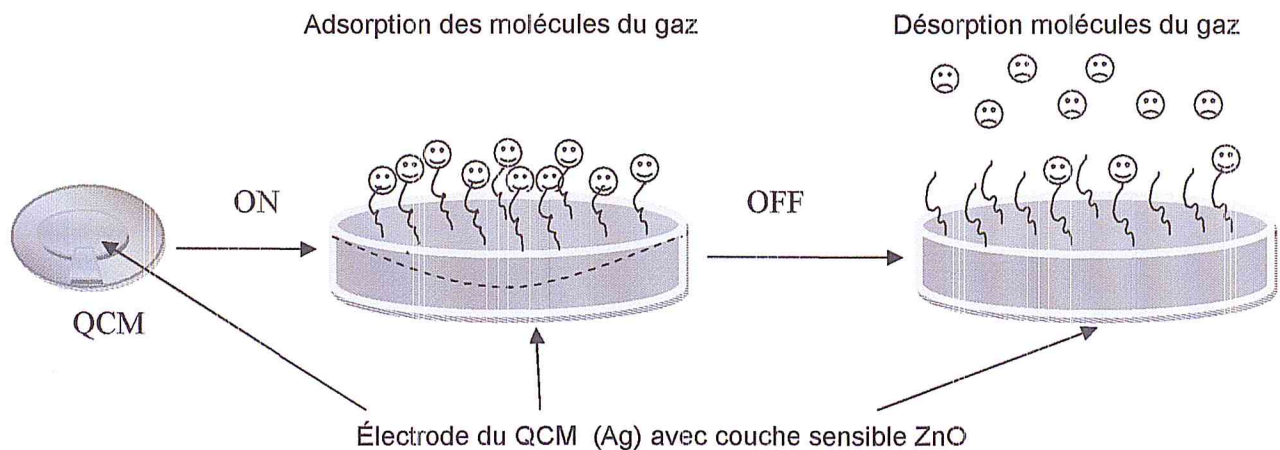


Figure 4.25 : Phénomène d'adsorption et désorption expliquant la réponse de la détection.

### ✓ Temps de réponse

Les QCM ont montré une réponse assez rapide de  $T = 23$  s et un temps de recouvrement  $T_r = 37$  s qui est plus important que le temps de réponse. Ces valeurs montrent que le phénomène d'adsorption s'achève plus facilement que désorption.

### 4.5. Conclusion

Les résultats a permis de confirmer la formation de ZnO avec une structure hexagonale de type wurtzite et la formation de SnO<sub>2</sub> avec une structure rutile tétragonale. La température influe beaucoup sur la cinétique de la croissance des films obtenus.

L'étude de la morphologie de nos couches par le microscope électronique à balayage (M.E.B.), nous a permis d'observer la texture et l'état de surface de nos couches. Le ZnO nous a donnée une structure granulaire dense et uniforme dont les grains sont très petits et nanométriques. Le SnO<sub>2</sub> nous a donnée une structure granulaire en forme colonnaires.

Le test du faisabilité a montré que la couche sensible du ZnO permet de détecter la vapeur d'éthanol.



# Conclusion Générale

L'objectif de ce travail est l'étude et l'élaboration des couches sensibles pour application à la détection des gaz. Le travail qu'on a réalisé au sein de la salle MEMS du CDTA est purement expérimental et fait partie du projet d'équipe MEMS & Sensors (Projet MEMS-AWR2P: Résonateurs MEMS à Ondes Acoustiques basés sur l'intégration de matériaux Piézoélectriques et cristaux Phononiques pour capteur innovant de gaz).

Nous avons élaborés des couches minces de ZnO et SnO<sub>2</sub> par la technique Spray pyrolyse effectuées sur des substrats en verre pour l'étude morphologique, structurale et électrique du matériau, et sur des QCM (micro balance en quartz), pour application à la détection des gaz (teste de faisabilité). Les produits chimiques de synthèse utilisés sont : l'acétate de zinc, le chlorure d'étain. Et le méthanol (solvant).

La préparation des solutions se fait à température ambiante par un mélange des produits chimiques su-cités auparavant, dans des proportions massiques et volumiques adéquates pour obtenir des solutions avec une concentration de 0.08M. Le mélange est agité d'une façon continue jusqu'à l'obtention d'une solution homogène et transparente.

Le principe de dépôt repose sur le transport de la solution préparée à l'aide d'un jet d'air sur une surface chauffée avec une température régulée. Avant de procéder au dépôt des couches minces de ZnO et SnO<sub>2</sub> nous avons optimisé les différentes phases du système (la pression d'injection, la quantité de la solution, la taille de gouttelette, le temps de dépôt, température de dépôt, etc ).

Dans ce contexte, on a fait appel à certaines méthodes de caractérisation comme la microscopie électronique à balayage (MEB) pour déterminer la morphologie et la microstructure de nos couches , la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude des propriétés structurales et avoir une idée sur l'effet des températures de substrats sur nos couches , et en fin la méthode de la pointe chaude pour la détermination thermoélectrique du type de conductivité de nos couches minces.

L'étude structurale et morphologique des couches de ZnO nous a permis de définir deux gammes de température :

a)  $300\text{ °C} < T < 400\text{ °C}$  : La caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) des couches minces de ZnO déposées sur verre a révélé une structure granulaire dense et uniforme, dont les grains sont de taille nanométrique. La DRX a permis de confirmer la formation de ZnO avec une structure hexagonale, les couches se développent suivant la direction cristallographique préférentielle (101).

Ces derniers pics ont montré que la taille des grains de nos films augmente avec la température de 19 nm à 23 nm environ et les contraintes diminuent.

Les paramètres de maille changent avec la température et donnent différentes valeurs selon le pic le plus intense.

b)  $400\text{ °C} < T < 500\text{ °C}$  : Au delà de cette température nous avons constaté que le pic le plus intense était le (100). La taille des grains diminue jusqu'à 6 nm où apparaît la phase nanostructure. On remarque le début d'arrangement des nano fils due la coalescence des grains.

Les mesures du courant électrique nous ont permis de confirmer que couches d'oxyde de zinc présentent une conductivité de type  $n$  (due aux électrons) ; En montant à  $500\text{ °C}$ , la conductivité change en type  $p$  (due aux trous).

L'étude structurale et morphologique des films de  $\text{SnO}_2$  nous a donné les résultats suivants:

La caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) des couches minces de  $\text{SnO}_2$  déposées sur verre nous a révélé une structure granulaire de type colonnaire. Les surfaces sont rugueuses et compactes, aucune modification importante de la microstructure n'a été détectée.

La microstructure évaluée par diffraction de rayons X a révélé que les couches d'oxyde d'étain cristallisent dans une structure rutile tétragonale. Les couches se développent suivant la direction cristallographique préférentielle (110). Nous avons aussi noté l'apparition des nouveaux pics qui sont bien remarquables et répétés dans le diffractogramme DRX. Les tailles des grains trouvées dans la gamme du nanomètre varient entre 14 et 21 nm et les paramètres de maille ont une valeur constante qui change à partir de  $400\text{ °C}$ , On constate une diminution des contraintes



exercées sur les couches déposées en fonction de la température à cause de la variation de la taille des grains.

La caractérisation électrique montrée que nos films sont des semi conducteurs de type  $n$ .

Les résultats de la détection des gaz obtenus sont comme suit :

Nous avons étudié la réponse en décalage fréquentiel d'un QCM vierge en absence et en présence du vapeur d'éthanol.

Pour les QCM avec couches sensibles nous avons trouvé des valeurs inférieures par rapport au QCM vierge. Le décalage fréquentiel permet d'affirmer que le QCM bien sensible à l'éthanol.

Les résultats de la détection ont montré que le décalage de fréquence due au phénomène d'absorption d'éthanol par la couche du ZnO qui engendre la sensibilité du QCM.

En perspectives, ce travail comme suit:

- Etude de l'effet de l'épaisseur de la couche du ZnO déposée à différentes températures sur la réponse du QCM.
- Mesure du décalage fréquentiel en fonction de la pression totale du gaz.
- Mesure de la sensibilité du capteur pour différents gaz ( $\text{CH}_4$ , acétone, éthanol, etc ).
- Etude de la sélectivité du capteur.
- Utilisation des concentrations en ppm.
- L'influence de la taille des grains sur la réponse du capteur.
- Répétez l'étude sur QCM pour les couches  $\text{SnO}_2$ .



# LES REFERENCES

- [1] Asma MOHAMED KHERROUBI, Structure métal /oxyde / métal destinée à remplacer les oxydes transparents conducteurs classiques dans les cellules solaires par effets photovoltaïque. Mémoire de magister de l'université Mohammed Boudiaf d'Oran (2012).
- [2] Adel TAABOUCHE, Etude structurale et optique de films minces zno élaborés par voie physique et/ou chimique. Thèse de doctorat de l'université mentouri-constantine (2015).
- [3]<http://www.memoireonline.com/11/10/4074/realisation-dun-capteur-de-gaz-mox.html>.
- [4] Salim CHELOUCHE, Propriétés des fenêtres optiques zno:al pour cellules solaires en couches minces à base de cigss. Mémoire de magister université ferhat abbas – setif –(algerie) (2012).
- [5] B.HANNANE, Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi conducteurs. Mémoire de magister université mentouri-constantine (2007).
- [6] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar ; "Etude des propriétés physiques des couches minces de ZnO dopées Al, préparées par la méthode de « sol-gel » associée au « spin coating » , Afrique science 02(3)(2006)245-254 ISSN 1813-548X(2006).
- [7] Tayeb BROURI, Elaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de zno. Thèse de doctorat université paris-est (2011).
- [8] Clotaire CHEVALIER CESAR, Elaboration et caractérisation de capteurs de gaz \_a base de nanofil de zno. Thèse de Doctorat. Université paris-est (2013) <nnt : 2013pest1173>. <tel-00975072>.
- [9] Nicolas SERGENT, Dioxyde d'étain : synthèse, caractérisation et étude des interactions avec différents gaz polluants.Thèse de Doctorat université jean monnet- saint-etienne (2003).
- [10] Mohamed MELOUKI, Réalisation et caractérisation des couches minces  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  pour cellules solaires de type gratzel. Mémoire de magister Université d'Oran Mohamed Boudiaf USTO-MB (2012).

[11] Souhir SEMMARI, L'effet de la molarité et de la température du Substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) déposées par spray ultrasonique. Mémoire de Magister Université Mohamed Khider-Biskra (2012).

[12] Noua BOUHSSIRA, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation. Mémoire de MAGISTER UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE(2005).

[13] Y.BAKHA, Elaboration d'une couche sensible chimio-sélective pour capteurs acoustiques de gaz (saw ou baw), rapport technique.

[14] Article: Adsorption- Aspects théoriques. Auteurs: Lian-Ming SUN, Francis MEUNIER, Nicolas BRODU, Marie-Hélène MANÈRO. Date de publication site <http://www.techniques-ingenieur.fr> 2016

[15] Philippe MENINI, Du capteur de gaz à oxydes métalliques vers les nez électroniques sans fil. Habilitation à diriger des recherches université paul sabatier - toulouse iii (2011).

[16] Nizard BEN HASSINE, Etude de l'abilité des composants à ondes acoustiques de volume (baw) pour des applications radio fréquence. Thèse de Doctorat université joseph-fourier - grenoble i, (2009).

[17] [https://www.comsol.com/blogs/piezoelectric-baw-resonator-modeling/\(figurbaw\)](https://www.comsol.com/blogs/piezoelectric-baw-resonator-modeling/(figurbaw)).

[18] Nicolas-DUFOUR, Conception et réalisation d'un multi capteur de gaz intégré à base de plateformes chauffantes sur silicium et de couches sensibles à oxyde métallique pour le contrôle de la qualité de l'air habitacle. Thèse de doctorat université de Toulouse (2013).

[19] [https://cours.etsmtl.ca/gpa668/acours/chapitre\\_01\\_668\\_h14.pdf](https://cours.etsmtl.ca/gpa668/acours/chapitre_01_668_h14.pdf).

[20] Youcef BENKHETTA, L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) déposées par spray ultrasonique. Mémoire de Master Université Med Khider Biskra (2013).

[21] Article :Controlled Synthesis and Enhanced Catalytic and Gas-Sensing Properties of Tin Dioxide Nanoparticles with Exposed High-Energy Facets. Auteurs : Xue wang, Xiguang Han, Shuifen Xie ..site [www.researchgate.net](http://www.researchgate.net) date February 2012



[22] <https://engineering.osu.edu/news/2010/09/nanoparticles-could-improve-chemical-sensors>.

[23] <http://www.us-nano.com/inc/sdetail/4152>.

[24] <https://www.arci.res.in/appsector-power-n-energy>.

[25] Madjide MESMOUDI, Etude de la croissance des nanostructures de zno déposées par électrolyse. Mémoire de magister université d'oran (2015/2016).

[26] kadda Benmokhtar BENSASSI, Adsorption du gaz par les oxydes métalliques application oxyde de zinc et oxyde d'étain. mémoire de magister en physique université des sciences et de la technologie d'oran mohamed boudiaf (2013).

[27] Atmane BEN HAOUA, Caractérisation des couches minces de  $\text{SnO}_2$  élaboré par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires thèse de doctorat université kasdi merbah ouargla (2016).

[28] Youssef LARBAH, Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type tco/zns/cis. Mémoire de magister université oran mohamed boudiaf (2011).

[29] Ali BOUGHAROUAT, Modification de la sensibilité d'un QCM par le dépôt dessus de films minces élaborés par plasma a partir de vapeurs de TEOS. Mémoire de magister université Constantine (2009).

[30] Saâd RAHMANE, Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron. Thèse de doctorat université mohamed kheider – biskra (2008).

[31] Article : process flow of spray pyrolysis technique .Auteurs: .M.Sabnis , Prakash A. Bhadane , P. G. Kulkarni ..site <http://www.iosrjournals.org> date 3 sep-oct 2013.

[32] J. GAUCKLER, Thin film deposition using spray pyrolysis dainius perednis & ludwig nonmetallic inorganic institute of technology, wolfgang-pauli-str. 10,ch-8093 (2004).

[33] Y.BAKHA, Propriétés optoélectroniques de l'oxyde de zinc préparé chimiquement, Phénomènes d'adsorption et application à la détection des gaz. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran M. BOUDIAF « USTO-MB», Thèse Doctorat (2013).

[34] ABEDSIHEM, Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de



Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse. Mémoire de magister université Mentouri-constantine.

[35] <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/filipovic/node54.html>

[36] [http://www.mssmat.ecp.fr/mssmat/moyens/microscopie/principes/microscope\\_electronique\\_a\\_balayage](http://www.mssmat.ecp.fr/mssmat/moyens/microscopie/principes/microscope_electronique_a_balayage)

[37] Silia FELTANE et Mohamed AKLI ROUMILI, Elaboration et caractérisations des couches minces d'oxyde de zinc déposées par voies chimique et physique. Mémoire de master université abde rrahmane mira – béjaia (2015).

[38] <http://www.futura-sciences.com/sante/definitions/biologie-microscope-electronique-balayage-7783/>

[39] Abdelaziz TABET, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat et distance bec-substrat) des films minces de ZnO par spray. Mémoire de magister université med khider biskra (2013).

[40] Khaled ZHOUR, Elaboration et caractérisation des nanopoudres de zno par voie chimique sol-gel. Mémoire de master université med khider biskra (2013-2014).

[41] AMRANI Bouhalouane, Elaboration et caractérisation de couches minces Piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenu par pulvérisation cathodique pour les applications SAW, Thèse de magister, Université de la science et de la technologie d'Oran (2003).

[42] J'érôme GARNIER, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques. Mémoire de magister. Arts et Métiers Paris Tech Français. (2009).

[43] Samia ANNANE, Conception d'un micro-capteur de pression, humidité et température en technologie MEMS. Mémoire de magister. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou(2011).

[44] Farès TOUNSI, Microphone électrodynamique MEMS en technologie CMOS : étude, modélisation et réalisation. Thèse de Doctorat. Dans le cadre de l'Ecole Doctorale « Sciences et Technologies »(2010).

[45] François BLARD, Conception et réalisation de références de tensions alternatives à base de MEMS. Thèse de Doctorat .Université de toulouse (2011).

# ANNEXE

## La fiche ASTM de ZnO :

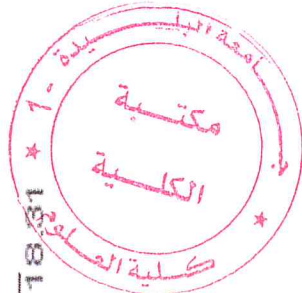
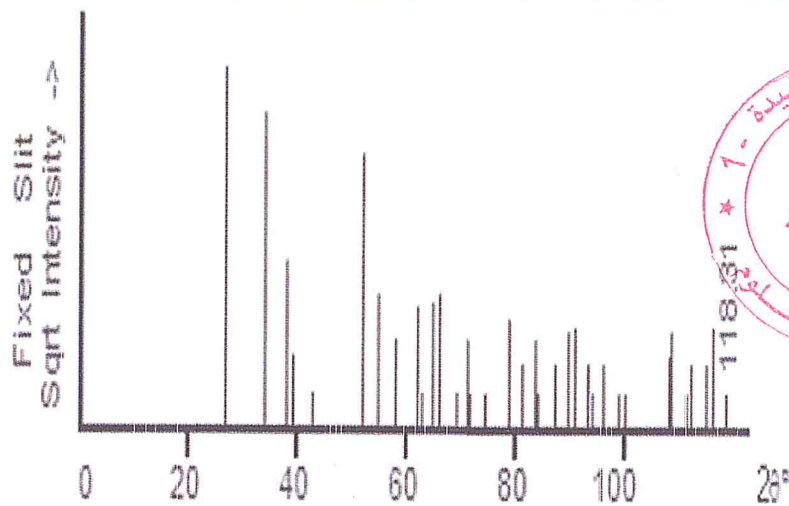
Pattern : 75-578		Radiation = 1.540600		Quality : Calculated	
ZnO		2 $\theta$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Zinc Oxide		31.840	56	1	0
		34.503	41	0	0
		36.337	100	1	0
		47.653	22	1	0
		56.731	31	1	1
		63.016	27	1	0
		66.541	4	2	0
		68.120	23	1	1
		69.261	11	2	0
		72.759	2	0	0
		77.162	4	2	0
		81.610	2	1	0
		89.868	7	2	0
Lattice : Hexagonal S.G. : P63mc (180) a = 3.24270 c = 5.19480 Z = 2		Mol. weight = 81.38 Volume [CD] = 47.31 Dx = 5.713 Wcor = 5.53			
ICSD COLLECTION CODE : 029272 TEMPERATURE FACTOR : RTF					
*Calculated from ICSD using POWD-121+, (1997) primary reference: *Acta Crystallogr., Sec. B, volume 25, page 2254, (1969) : Sabine, T.M., Hogg, S.					



La fiche ASTM de SnO<sub>2</sub> :

41-1445 Quality: \*  
 CAS Number:  
 Molecular Weight: 150.69  
 Volume[CD]: 71.55  
 Dx: 6.994 Dm: 7.020  
 S.G.: P4<sub>2</sub>/mm (136)  
 Cell Parameters:  
 a 4.738 b c 3.187  
 α β γ  
 SS/FOM: F30=105(.0096, 30)  
 I/cor: 1.9  
 Rad: CuKα1  
 Lambda: 1.5406  
 Filter: Graph  
 d-sp: diffractometer

SnO<sub>2</sub>  
 Tin Oxide  
 Ref: McCarthy, G., Welton, J., Powder Diffraction, 4, 156 (1989)



Mineral Name:  
 Cassiterite, syn

2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l
26.611	100	1	1	0	69.231	<1	3	1	1	93.925	<1	3	3	1
33.893	75	1	0	1	71.278	6	2	0	2	95.981	3	1	0	3
37.950	21	2	0	0	71.773	<1	3	2	0	98.896	<1	3	2	2
38.969	4	1	1	1	74.452	<1	2	1	2	99.041	<1	1	1	3
42.635	1	2	1	0	78.714	9	3	2	1	100.00	<1	4	2	1
51.781	57	2	1	1	81.139	3	4	0	0	108.25	4	4	0	2
54.759	14	2	2	0	83.714	6	2	2	2	108.40	7	2	1	3
57.820	6	0	0	2	84.179	<1	4	1	0	111.46	<1	4	1	2
61.872	11	3	1	0	87.229	3	3	3	0	111.97	3	5	1	0
62.591	<1	2	2	1	89.766	7	3	1	2	114.75	3	3	3	2
64.719	12	1	1	2	90.891	8	4	1	1	115.98	8	5	0	1
65.939	14	3	0	1	93.266	3	4	2	0	118.31	<1	2	2	3

