

N° d'ordre :



**Université du Littoral Côte d'Opale**  
**Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires**  
**École Doctorale SMRE**

**Thèse**  
pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Université du Littoral Côte d'Opale**  
**En physique, milieux denses, matériaux et composants**

**AGNAOU ACHAOUR Abicha**

Soutenue le 11 décembre 2019

**Elaboration et caractérisation de AZO 2% en couches minces et son application à la détection de gaz par la mesure du bruit basse fréquence**

**Rapporteurs :**

M. Fabien PASCAL  
M. Jean-Marc ROUTOURE

Professeur, Université de Montpellier  
Professeur, Université de Caen Basse-Normandie

**Président :**

M. Abdelillah EL HDIY

Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne

**Examinateurs :**

M. Chenghua LIANG

Maître de conférences, GuangXi University of Science and Technology (Chine)

**Directeur de thèse :**

M. Gérard LEROY

Professeur, Université du Littoral Côte d'Opale

**Encadrant :**

M. Nicolas WALDHOFF

Maître de conférences, Université du Littoral Côte d'Opale

*A toute ma famille*

## **Remerciements**

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaire (UDSMM) de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO) en collaboration avec l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) de Lille, et l'Unité de Chimie Environnementale et Interaction sur le Vivant (UCEIV) de l'ULCO à Dunkerque.

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je tiens à témoigner toute ma reconnaissance.

Je tiens à remercier infiniment mon directeur de thèse, Monsieur Gérard Leroy, Professeur à l'ULCO, de m'avoir accordé toute sa confiance et de m'avoir guidée tout au long de cette thèse. Les mots ne suffiraient pas pour exprimer toute ma reconnaissance envers lui, pour sa disponibilité, ses hautes compétences scientifiques, ses judicieux conseils, sa patience, ses qualités humaines et ses encouragements en toute circonstance. Aussi, je remercie sincèrement mon encadrant, Monsieur Nicolas Waldhoff, Maître de conférences à l'ULCO, pour son soutien, ses conseils professionnels et ses remarques constructives qui m'ont été très utiles pour mener à bien ce travail. Merci à eux deux pour leur encadrement, leur suivi et tout ce qu'ils ont pu faire pour m'aider.

Je remercie également Monsieur Lode Vandamme, Professeur à l'Université d'Eindhoven (Pays-Bas).

J'adresse mes remerciements à Monsieur Fabien Pascal, Professeur à l'Université de Montpellier et Monsieur Jean-Marc Routoure, Professeur à l'Université Caen Basse Normandie, d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit.

Je suis très reconnaissante envers Monsieur Chenghua Liang Maître de conférences à l'Université du Guangxi (Chine) qui m'a fait l'honneur de participer au jury en tant qu'examinateur.

Merci à Monsieur Abdelillah El hdiy pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

Je remercie également Monsieur Abdelhak Hadj-Sahraoui, Professeur à l'ULCO, Directeur du laboratoire dans lequel il m'a accueillie dans les meilleures conditions.

Mes remerciements vont également à Madame Karine Blary, ingénierie de recherche à l'IEMN pour ses compétences, son savoir-faire en couches minces, et pour m'avoir fourni les outils nécessaires à la réalisation d'une partie de ce travail (mesures MET, dépôt d'électrodes & mesures de courant de Foucault).

Je désire également remercier Monsieur Patrick Ropa ingénieur de recherche à l'UDSMM pour son aide ainsi que Monsieur Benoît Duponchel, ingénieur au Laboratoire UDSMM Dunkerque, pour sa collaboration dans la réalisation des photos AFM et MEB. Un grand Merci va à Monsieur Renaud Cousin, Professeur et Monsieur Christophe Poupin,

Maître de conférences à l'UCEIV, pour leurs mesures DRX. Sans oublier de remercier Monsieur Marc Dewitte, technicien à l'IEEMN de m'avoir formé sur le bâti de pulvérisation cathodique. Je remercie également Monsieur Frédéric Dubois, Maître de conférences à l'ULCO pour son aide.

Un énorme merci est destiné aux autres membres de l'équipe de l'UDSMM avec lesquels j'ai partagé de bons moments durant ces années de thèse.

Je voudrais exprimer aussi ma reconnaissance envers ma famille pour sa confiance et son soutien inestimable, sans lesquels je n'aurais probablement pas mené à bien ce projet de thèse. Enfin, je remercie tous mes amis pour leurs encouragements durant ces années.

# Table de matière

Remerciements .....	iii
Table de matière .....	v
Liste des abréviations et des symboles .....	x
Introduction générale .....	1
Références .....	4
<b>Chapitre 1 : Les capteurs de gaz à oxydes métalliques, généralités et techniques de caractérisation</b> 5	
I. Introduction .....	6
II. Les capteurs de gaz .....	6
II.1. Histoire et évolution .....	6
II.2. Définition et classification .....	6
II.2.1. Les capteurs électrochimiques .....	7
II.2.2. Les capteurs piézoélectriques .....	7
II.2.3. Les capteurs catalytiques .....	9
II.2.4. Les capteurs à conductance thermique .....	9
II.2.5. Les capteurs à absorption infrarouge .....	10
II.2.6. Les capteurs à photo ionisation (Photoionization detector PID) .....	10
II.2.7. Les capteurs optiques .....	11
II.2.8. Les capteurs à oxydes métalliques (MOX) .....	11
III. Les capteurs de gaz à oxydes métalliques .....	12
III.1. Présentation .....	12
III.2. Principe de détection .....	13
III.3. Caractéristiques métrologiques .....	15
IV. Les facteurs d'influence .....	16
IV.1. Les facteurs internes .....	16
IV.1.1. Effet du dopage et de décoration par des particules de métaux nobles .....	16
IV.1.1.1. Effet du dopage .....	16
IV.1.1.2. Effet de la décoration par particules des métaux nobles .....	17
IV.1.2. Effet de la taille des grains .....	17
IV.1.3. Effet du rapport Surface/Volume .....	18
IV.2. Les facteurs externes .....	19
IV.2.1. Effet de l'humidité .....	19
IV.2.2. Effet de la température .....	21
V. Les techniques de mesure .....	22
V.1. La méthode conductimétrique .....	22
V.2. La méthode de spectroscopie d'impédance .....	23

<b>V.3.</b>	<b>La méthode du bruit (FES) .....</b>	24
<b>VI.</b>	<b>L'oxyde de zinc (ZnO).....</b>	26
<b>VI.1.</b>	<b>Propriétés du ZnO .....</b>	26
<b>VI.1.1.</b>	<b>Propriétés structurales .....</b>	26
<b>VI.1.2.</b>	<b>Propriétés électriques et électroniques.....</b>	27
<b>VI.1.3.</b>	<b>Propriétés chimiques et catalytiques.....</b>	28
<b>VI.2.</b>	<b>Dopage de ZnO par Al .....</b>	28
<b>VI.3.</b>	<b>Les différents types de défauts dans l'oxyde de zinc .....</b>	30
<b>VI.4.</b>	<b>Les méthodes d'élaboration sous forme de couches minces.....</b>	30
<b>VI.5.</b>	<b>Les méthodes de caractérisation .....</b>	31
<b>VI.5.1.</b>	<b>Caractérisations structurales et morphologiques .....</b>	31
<b>VI.5.1.1.</b>	<b>Microscope Electronique à Balayage (MEB) .....</b>	31
<b>VI.5.1.2.</b>	<b>Microscope Electronique à Transmission (MET).....</b>	31
<b>VI.5.1.3.</b>	<b>Microscope à Force Atomique (AFM) .....</b>	32
<b>VI.5.1.4.</b>	<b>Diffraction des Rayon X (DRX).....</b>	33
<b>VI.5.2.</b>	<b>Techniques électriques .....</b>	35
<b>VI.5.2.1.</b>	<b>Mesure en courant continu .....</b>	36
<b>VI.5.2.2.</b>	<b>Bruit électrique dans un matériau .....</b>	37
<b>VI.5.2.2.1.</b>	<b>Généralités .....</b>	37
<b>VI.5.2.2.2.</b>	<b>Bruit thermique.....</b>	37
<b>VI.5.2.2.3.</b>	<b>Bruit en 1/f.....</b>	38
<b>VI.5.2.2.4.</b>	<b>Dispositif de mesure .....</b>	39
<b>VI.5.2.2.5.</b>	<b>Bruit en 1/f des contacts électriques .....</b>	40
<b>VI.5.2.2.6.</b>	<b>Bruit en 1/f du matériau.....</b>	40
<b>VII.</b>	<b>Conclusion .....</b>	41
	<b>Références .....</b>	42
	<b>Chapitre 2 : Optimisation des paramètres de dépôt des couches minces de AZO : étude en fonction de l'épaisseur et de la puissance RF.....</b>	51
<b>I.</b>	<b>Introduction .....</b>	52
<b>II.</b>	<b>Préparation des couches minces de AZO .....</b>	52
<b>II.1.</b>	<b>Principe de pulvérisation radiofréquence (RF) à magnétron .....</b>	53
<b>II.2.</b>	<b>Bâti utilisé .....</b>	54
<b>II.3.</b>	<b>Croissance de la couche par pulvérisation RF.....</b>	55
<b>II.3.1.</b>	<b>Processus d'interaction gaz-cible .....</b>	55
<b>II.3.2.</b>	<b>Processus d'interaction atome-substrat .....</b>	56
<b>II.3.3.</b>	<b>Les étapes et les modes de croissance d'une couche .....</b>	57

<b>II.3.4.</b>	<b>Microstructure d'une couche mince déposée par pulvérisation cathodique : diagramme de Thornton.....</b>	58
<b>II.3.5.</b>	<b>Contraintes dans les couches minces pulvérisées .....</b>	59
<b>II.3.5.1.</b>	<b>Les contraintes thermiques .....</b>	61
<b>II.3.5.2.</b>	<b>Les contraintes intrinsèques.....</b>	61
<b>II.3.5.3.</b>	<b>Les contraintes extrinsèques.....</b>	62
<b>III.</b>	<b>Optimisation de la résistivité .....</b>	62
<b>III.1.</b>	<b>Objectif.....</b>	62
<b>III.2.</b>	<b>Effet du temps de dépôt et de recuit .....</b>	63
<b>III.3.</b>	<b>Effet de la puissance radiofréquence RF.....</b>	65
<b>III.4.</b>	<b>Effet du débit de l'argon.....</b>	66
<b>III.5.</b>	<b>Effet de la pression de l'argon.....</b>	66
<b>III.6.</b>	<b>Conclusion .....</b>	66
<b>IV.</b>	<b>Effet de l'épaisseur .....</b>	67
<b>IV.1.</b>	<b>Objectif et présentation des échantillons étudiés.....</b>	67
<b>IV.2.</b>	<b>Caractérisations microstructurales .....</b>	68
<b>IV.2.1.</b>	<b>Caractérisation par AFM.....</b>	68
<b>IV.2.2.</b>	<b>Caractérisation par MEB et MET .....</b>	71
<b>IV.2.3.</b>	<b>Caractérisation par DRX.....</b>	72
<b>IV.3.</b>	<b>Résultats électriques .....</b>	76
<b>IV.3.1.</b>	<b>Mesure à courants de Foucault.....</b>	76
<b>IV.3.2.</b>	<b>Caractérisations en courant continu .....</b>	77
<b>IV.3.2.1.</b>	<b>Configurations de mesure .....</b>	78
<b>IV.3.2.2.</b>	<b>Mesure de la résistance de contacts (échantillon 350 nm).....</b>	78
<b>IV.3.2.3.</b>	<b>Effet de la pression des 4 pointes alignées sur la résistance et le bruit de la couche et la résistance et le bruit des contacts (échantillon 450 nm).....</b>	80
<b>IV.3.2.4.</b>	<b>Mesure de la résistance des couches minces de AZO 2%.....</b>	82
<b>IV.3.3.</b>	<b>Bruit BF des couches minces .....</b>	85
<b>IV.3.3.1.</b>	<b>Bruit en <math>1/f</math> des contacts .....</b>	85
<b>IV.3.3.2.</b>	<b>Bruit en <math>1/f</math> des couches minces de AZO 2%.....</b>	86
<b>IV.4.</b>	<b>Etude de l'influence du vieillissement sur les propriétés électriques .....</b>	91
<b>IV.4.1.</b>	<b>Effet du vieillissement sur la résistance de couche .....</b>	91
<b>IV.4.2.</b>	<b>Effet du vieillissement sur le bruit en <math>1/f</math> .....</b>	92
<b>IV.5.</b>	<b>En résumé.....</b>	94
<b>V.</b>	<b>Effet de la puissance RF .....</b>	95
<b>V.1.</b>	<b>Objectif et présentation des échantillons étudiés.....</b>	95

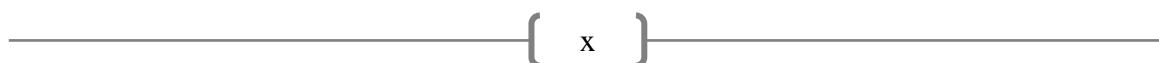
<b>V.2. Caractérisations microstructurales .....</b>	96
<b>V.2.1. Caractérisation par AFM.....</b>	96
<b>V.2.2. Caractérisation par DRX.....</b>	100
<b>V.3. Résultats électriques .....</b>	104
<b>V.3.1. Mesure en courant continu .....</b>	104
<b>V.3.1.1. Caractéristique statique (<i>I-V</i>) .....</b>	104
<b>V.3.1.2. Résistance de couche, <math>R_{sh}</math> .....</b>	105
<b>V.3.2. Bruit BF des couches minces .....</b>	106
<b>V.4. Etude de l'influence du vieillissement sur les propriétés électriques .....</b>	111
<b>V.4.1. Effet du vieillissement sur la résistance de couche .....</b>	111
<b>V.4.2. Effet du vieillissement sur le bruit en <math>1/f</math> .....</b>	112
<b>V.5. En résumé.....</b>	114
<b>VI. Conclusion.....</b>	115
<b>Références.....</b>	117
<b>Chapitre 3 : Détection de l'oxygène par la mesure du bruit BF .....</b>	123
<b>I. Introduction .....</b>	124
<b>II. Banc de mesure sous gaz développé.....</b>	124
<b>II.1. Présentation.....</b>	124
<b>II.2. Caractérisation de l'enceinte de mesure .....</b>	125
<b>III. Dépôt des contacts et mode opératoire .....</b>	126
<b>III.1. Dépôt des contacts .....</b>	126
<b>III.2. Configurations de mesures.....</b>	127
<b>III.3. Méthodes de mesure.....</b>	128
<b>III.4. Mode opératoire.....</b>	129
<b>IV. Tests préliminaires.....</b>	129
<b>IV.1. Injection de l'argon .....</b>	130
<b>IV.1.1. Mesure (<i>I-V</i>) .....</b>	130
<b>IV.1.2. Mesure de bruit .....</b>	130
<b>IV.2. Injection de l'oxygène.....</b>	131
<b>IV.2.1. Mesure (<i>I-V</i>) .....</b>	131
<b>IV.2.2. Mesure de bruit .....</b>	132
<b>IV.3. En résumé.....</b>	134
<b>V. Etude de la réponse de la série à épaisseur variable sous oxygène .....</b>	134
<b>V.1. Détection de O<sub>2</sub> par la méthode classique (DC) et influence de la variation de la température ambiante .....</b>	135
<b>V.2. Détection de O<sub>2</sub> par la méthode de bruit.....</b>	137

<b>V.2.1.</b>	<b>Cas de l'échantillon 50 nm.....</b>	137
V.2.1.1.	<b>Effet de la pression d'oxygène sur la réponse du capteur .....</b>	137
V.2.1.2.	<b>Sensibilité.....</b>	139
V.2.1.3.	<b>Temps de réponse.....</b>	140
V.2.1.4.	<b>Réversibilité .....</b>	141
V.2.1.5.	<b>Stabilité et reproductibilité .....</b>	142
<b>V.2.2.</b>	<b>Cas de l'échantillon 150 nm.....</b>	143
V.2.2.1.	<b>Effet de la pression d'oxygène sur la réponse du capteur .....</b>	143
V.2.2.2.	<b>Sensibilité.....</b>	145
V.2.2.3.	<b>Temps de réponse.....</b>	146
V.2.2.4.	<b>Réversibilité .....</b>	147
V.2.2.5.	<b>Stabilité et reproductibilité .....</b>	148
<b>V.2.3.</b>	<b>Cas de l'échantillon 350 nm.....</b>	148
V.2.3.1.	<b>Effet de la pression d'oxygène sur la réponse du capteur, le temps de réponse et la sensibilité .....</b>	149
V.2.3.2.	<b>Réversibilité .....</b>	149
<b>VI.</b>	<b>Etude de l'influence du vieillissement sur les propriétés de détection de l'oxygène par le capteur 50 nm.....</b>	150
<b>VII.</b>	<b>Synthèse des résultats .....</b>	152
<b>VIII.</b>	<b>Explications et modélisation des résultats .....</b>	154
VIII.1.	<b>Préambule .....</b>	154
VIII.2.	<b>Résultats expérimentaux.....</b>	155
VIII.3.	<b>Modèle descriptif.....</b>	156
<b>IX.</b>	<b>Conclusion.....</b>	160
	<b>Références.....</b>	162
	<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	164
	<b>Annexe.....</b>	167
	<b>Communications et publications.....</b>	169
	<b>Résumé.....</b>	170
	<b>Abstract.....</b>	171

## Liste des abréviations et des symboles

### Abréviations

MOX	Oxydes métalliques
LPG	Gaz de pétrole liquéfiés
BF	Basse fréquence
RF	Radiofréquence
DC	Courant continu
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
BAW	Ondes acoustiques de volume
SAW	Ondes acoustiques de surface
PID	Capteurs à photo ionisation
PI	Potentiel d'ionisation
UV	Ultra-violet
IES	Spectroscopie d'impédance
FES	Fluctuation enhanced sensing
JCPDS	International Center for Diffraction Data
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
ALE	Épitaxie à couche atomique
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique à transmission
AFM	Microscope électronique à force atomique
RMS	Écart-type de la rugosité
DRX	Diffraction des rayons X
FWHM	Largeur à mi-huteur
G-R	Génération–Recombinaison
FM	Frank-Van der Merwe
VW	Volmer-Weber
SK	Stranski-Krastanov
FIB	Faisceau d'ions focalisés
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
SWCNT	Nanotubes de carbone simple-feuillet
PVC	Polychlorure de vinyle
TLM	Transmission Line Model



## Symboles

$S_i$	Sensibilité au gaz i
$X$	Grandeur mesurée
$C_i$	Concentration de gaz i
$R_{gaz} [\Omega]$	Résistance mesurée dans le gaz
$R_{air} [\Omega]$	Résistance mesurée dans l'air
$U [V]$	Tension électrique
$I [A]$	Courant électrique
$R_{capteur} [\Omega]$	Résistance du capteur
$R_{charge} [\Omega]$	Résistance de charge
$E [V]$	Tension électrique d'entrée
$v(t)$	Tension alternative
$i(t)$	Courant alternatif
$\underline{Z} [\Omega]$	Impédance complexe
$\underline{V}$	Tension complexe
$\underline{I}$	Courant complexe
$R [\Omega]$	Résistance du capteur
$X [\Omega]$	Réactance du capteur
$S_X(f)$	Densité spectrale de puissance associée à la grandeur X
$G_{DC}$	Sensibilité obtenue par la mesure DC
$G_{noise}$	Sensibilité obtenue par la mesure du bruit
$d [nm]$	Distance interréticulaire
$\theta$	Angle d'incidence
$n$	Nombre entier
$\lambda [nm]$	Longueur d'onde des rayons X
$a, b$ et $c [\text{\AA}]$	Paramètres de maille de la structure hexagonale
$D[nm]$	Taille moyenne de cristallite
$K$	Facteur de forme (=0,9)
$\beta$	Largeur à mi-hauteur
$\delta [lines/m^2]$	Densité de dislocation

$R_{sh} [\Omega]$	Résistance carrée (ou résistance de couche)
$\rho [\Omega \cdot m]$	Résistivité du matériau
$t [nm]$	Épaisseur de la couche
$\sigma [S/m]$	Conductivité électrique
$f [Hz]$	Fréquence
$k_B [J/K]$	Constante de Boltzmann ( $=1,38 \cdot 10^{-23} J/K$ )
$T [K]$	Température
$R_e (Y)$	Partie réelle de l'admittance $Y$
$R_e (Z)$	Partie réelle de l'impédance $Z$
$N$	Nombre de porteurs
$\alpha$	Paramètre de Hooge du bruit en $1/f$ (sans dimension)
$C_{1/f}$	Paramètre du bruit en $1/f$ (sans dimension)
$n$	Densité volumique des porteurs
$\Omega$	Volume électrique
$W[m]$	Largeur de l'échantillon
$L [m]$	Longueur de l'échantillon
$C_{us} [m^2]$	Paramètre caractérisé le bruit en $1/f$ d'une couche mince de surface unitaire
$R [\Omega]$	Résistance mesurée entre les deux bornes de l'échantillon
$q$	Charge électrique ( $=1,602 \cdot 10^{-19} C$ )
$\mu [cm^2/(V.s)]$	Mobilité des porteurs
$K [m^2/\Omega]$	Paramètre de bruit ( $=C_{us}/R_{sh}$ )
$R_{ci} [\Omega]$	Résistance de contact $i$
$F_{14}$	Facteur de correction de bruit sans dimension ( $=1,45$ )
$S$	Distance entre deux contacts successives ( $=1 mm$ )
$\sigma_r [GPa]$	Contrainte résiduelle
$\epsilon$	Déformation suivant l'axe c
$t_d [min]$	Temps de dépôt
$P[W]$	Puissance RF
$N[m^{-2}]$	Nombre de cristallites par unité de surface
$P [bar]$	Pression
$\Delta T [^{\circ}C]$	Paramètre caractérisé les petites variations de température

$G [S]$

Conductance électrique

## Introduction générale

Afin d'assurer une bonne qualité de l'air pour les êtres vivants, animal et végétal, les considérations environnementales de sécurité et de contrôle de procédés, ont induit ces dernières années un développement croissant de la technologie des capteurs chimiques en général et des capteurs de gaz en particulier. Les polluants atmosphériques tels que le monoxyde de carbone CO, les oxydes d'azote NO<sub>x</sub> ou encore l'ozone O<sub>3</sub>... présentent des effets néfastes sur la santé humaine et animale. C'est pour cela que plusieurs normes environnementales et sécuritaires ont été définies, ayant pour but de contrôler la concentration des émissions industrielles et de se protéger des risques explosifs et mortels. C'est dans ce contexte, qu'en 2014, la réglementation française a exigé un détecteur de fumée dans chaque maison. Offrant ainsi aux capteurs de gaz, l'opportunité de se démocratiser et de s'imposer dans une large gamme d'applications et dans différents domaines comme le transport, l'industrie et le militaire...

A l'opposé des analyseurs qui sont des systèmes complexes, couteux et lents ; les capteurs de gaz à oxydes métalliques (MOX) possèdent plusieurs avantages : un faible encombrement, une consommation d'énergie réduite, un temps de réponse court, et des systèmes robustes, simples et à bas coût. Cependant, ces capteurs souffrent d'une faible sensibilité lorsqu'ils fonctionnent à température ambiante manquant ainsi au passage de sélectivité. Les capteurs de gaz traditionnels à base d'oxydes métalliques fonctionnent généralement entre 100 et 400 °C [1]. Ce fonctionnement à des températures élevées augmente considérablement la consommation d'énergie, la taille globale de l'appareil et le coût des capteurs de gaz. De plus, le chauffage à une température élevée peut aussi entraîner des modifications de la microstructure des nanomatériaux sensibles, ce qui conduit à une dégradation des performances de détection (réduction de la stabilité et de la durée de vie) [2]. Ainsi, la détection à haute température a ses limites pratiques. En particulier, le chauffage est très dangereux pour la détection de gaz inflammables et explosifs, avec un risque d'explosion [1]. Par conséquent, les capteurs fonctionnant à température ambiante sont souhaitables pour réduire la consommation d'énergie et les coûts, augmenter la sécurité et la stabilité, pour réaliser la miniaturisation du dispositif et l'adapter aux opérations manuelles. Toutes ces caractéristiques représentent aujourd'hui un challenge pour les scientifiques dont l'objectif est de les améliorer.

Dans les recherches effectuées au sujet des capteurs de gaz, plusieurs oxydes métalliques ont été étudiés. Parmi eux, l'oxyde de zinc (ZnO) s'est imposé ces dernières années comme un matériau prometteur et concurrent de l'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>). Y compris même dans d'autres applications comme les cellules solaires, la diode électroluminescente, et les composants électroniques... En effet, l'oxyde de zinc, en plus d'être recyclable à l'infini et non toxique pour l'environnement, il représente des propriétés électriques et morphologiques intéressantes [3], [4].

En général, le dépôt d'oxydes métalliques sous forme des couches minces possède de nouvelles propriétés (électriques, mécaniques, optiques, chimiques...) souvent différentes de celles utilisées sur de mêmes matériaux à une taille supérieure. En effet, la miniaturisation permet la réduction de coût induit par la diminution du volume et l'économie d'énergie. Ce qui représente aujourd'hui des enjeux technologiques et économiques majeurs notamment dans la réalisation de capteurs de gaz.

## Introduction générale

Ces derniers sont essentiellement élaborés grâce à différentes nanostructures de ZnO (nanofils, nanotiges, nanotubes, nanobandes, nanoparticules, nanobrosses...) [5], permettant d'avoir une meilleure morphologie adaptée à la détection de gaz avec un grand rapport Surface/Volume ayant montré l'amélioration de performances des capteurs définie par l'augmentation de la sensibilité et la diminution de la température de fonctionnement.

La fabrication de ces dispositifs associe les technologies standards de la microélectronique mais également des techniques d'élaboration et d'intégration de nouveaux matériaux ou encore de nouveaux procédés de micro-usinage ou d'assemblage spécifiques à ces microsystèmes. Ceci afin de répondre favorablement aux exigences du marché comme le faible coût de fabrication, une très basse consommation, une forte sensibilité, une bonne reproductibilité du dispositif et une portabilité élevée.

Même si la technologie reconnue comme étant la plus précise et la plus fiable pour la détection de gaz est la spectroscopie optique, elle nécessite un investissement lourd et onéreux et ne permet pas d'obtenir un dispositif multi gaz miniaturisé et encore moins portable. C'est pour cela que nous orientons nos investigations sur les capteurs de gaz semi-conducteurs [6]–[8]. Ils offrent les avantages d'un coût modéré, sont très bien adaptés aux techniques de la microélectronique mais intègrent également une grande diversité de matériaux tels que les oxydes métalliques, les polymères semi-conducteurs et autres composites. Les premiers capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques commercialisés ont été développés par Seiyama et Taguchi dans les années 60 [9]. Ils utilisaient du ZnO puis du SnO<sub>2</sub> comme matériaux sensibles pour la détection des gaz de pétrole liquéfiés (LPG : liquid petroleum gases).

Malgré les avantages des capteurs à base d'oxyde métallique, leur utilisation est limitée par leur manque de sélectivité au gaz. En effet, ces capteurs ont une réponse liée aux propriétés d'oxydoréduction du gaz détecté. Cette réponse est donc similaire pour tous les gaz oxydants, d'une part et pour tous les gaz réducteurs, d'autre part. Un autre inconvénient est la dérive dans le temps du signal mesuré, ce qui se traduit par une faible reproductibilité. Le manque de sélectivité reste le problème majeur, difficile à résoudre. De nombreuses méthodes sont étudiées depuis une vingtaine d'années pour y remédier. Les solutions proposées portent sur le choix ou sur la modification du matériau de la couche sensible du capteur (ajout de dopants, filtre, catalyseur...) ou sur la stratégie de mesure (fonctionnement statique ou dynamique, modulation de la température du capteur, ...).

La solution que nous avons envisagée dans ce travail de thèse est l'étude expérimentale du bruit Basse Fréquence (BF) dans des matériaux en couches très minces constituant des échantillons quasi 2-D. La technologie aujourd'hui permet en effet la réalisation d'échantillons de matériaux de bonne qualité sous la forme de dépôts sur substrat ou de membranes. Il semble également possible de texturer à l'échelle micronique les surfaces sous test pour générer des motifs d'intérêt particulier qui transforment ces surfaces en modèles physiques à la demande pour les études en cours. Ces possibilités nouvelles ouvrent un champ expérimental intéressant au moment où la miniaturisation poussée des objets fait croître le rôle de la surface, où également la chimie de surface devient une des clés pour la sélectivité de détecteurs de sensibilité ultime.

Dans ce contexte, il nous semble intéressant de reprendre une étude expérimentale du bruit basse fréquence (BF) et de réexaminer la validité des résultats établis essentiellement pour une conduction de type "bulk". En effet à notre connaissance, les travaux portant sur les aspects 2-D concernent plutôt des couches de type "enterrées" dans des composants

## Introduction générale

électroniques. Ici, il s'agit de surfaces accessibles dont l'état physico-chimique demande à être contrôlé, leur application à un usage de détection impliquant leur exposition. Nous envisageons donc de mettre à profit les résultats d'une telle étude pour optimiser une architecture simple qui permet d'amplifier les variations du bruit en  $1/f$  du capteur suite à la détection d'une modification de l'état physico-chimique de sa surface.

Ce qui nous amène donc à fixer les objectifs de cette thèse qui seront premièrement, de présenter une étude détaillée sur l'optimisation des paramètres de dépôt des couches minces de ZnO dopées à 2% d'Al (AZO) élaborées par la méthode de la pulvérisation cathodique radiofréquence (RF) à magnétron. Puis dans un second temps, d'utiliser le bruit basse fréquence (BF) comme un moyen de caractérisation des couches et de détection des gaz en vue d'obtenir un capteur de gaz sensible fonctionnant à température ambiante.

Nous avons divisé ce manuscrit en trois chapitres :

Le premier chapitre de ce mémoire portera sur une étude bibliographique détaillée sur les capteurs à oxydes métalliques. Nous présenterons les caractéristiques de ces capteurs et leur principe de détection, ainsi que les principaux facteurs qui influencent leurs performances en proposant des solutions existantes dans la littérature pour les améliorer. Puis nous citerons quelques méthodes de détection. Ensuite nous aborderons les principales propriétés de l'oxyde de zinc et les différents modes d'élaboration sous forme de couche mince. Enfin, nous terminerons ce chapitre par les techniques de caractérisation structurales, morphologiques et électriques.

Le deuxième chapitre se focalisera sur la technique de pulvérisation RF à magnétron utilisée pour synthétiser nos couches, l'optimisation des conditions de dépôt par rapport à notre application et l'effet du vieillissement naturel. Ce chapitre présentera les différents résultats expérimentaux. En premier lieu, nous investiguerons l'effet de différents paramètres du dépôt sur la résistivité afin de trouver un compromis entre eux, ce qui conduira à une faible résistivité pour notre application. Ensuite, nous aborderons minutieusement l'influence de l'épaisseur des couches minces de AZO sur les propriétés structurales, morphologiques, électriques (DC et bruit BF), afin de trouver l'épaisseur convenable à l'application du détecteur de gaz. En dernier lieu, nous exposerons une étude sur l'effet de la puissance RF de dépôt et du recuit à deux épaisseurs fixes de 50 et 400 nm sur les différentes propriétés pour améliorer encore plus l'état de surface du capteur.

Dans le dernier chapitre, nous étudierons les propriétés de détection de AZO par la méthode de bruit BF sous l'argon et sous l'oxygène. Nous décrirons le banc et l'enceinte de mesure. Puis, nous présentons des résultats préliminaires des propriétés de détection de nos couches minces de AZO 2% à température ambiante en présence de gaz par la caractérisation du bruit en  $1/f$ . Enfin, nous évaluerons les performances de notre capteur sous gaz d'oxygène.

### Références

- [1] Z. Li *et al.*, « Advances in designs and mechanisms of semiconducting metal oxide nanostructures for high-precision gas sensors operated at room temperature », *Materials Horizons*, vol. 6, n° 3, p. 470-506, 2019.
- [2] T. Siciliano, M. Di Giulio, M. Tepore, E. Filippo, G. Micocci, et A. Tepore, « Room temperature NO<sub>2</sub> sensing properties of reactively sputtered TeO<sub>2</sub> thin films », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 137, n° 2, p. 644-648, avr. 2009.
- [3] Dhivya Ponnusamy et Sridharan Madanagurusamy, « Nanostructured ZnO Films for Room Temperature Ammonia Sensing », *Journal of Elec. Mat.*, vol. 43, n° 9, p. 3211-3216, sept. 2014.
- [4] S. M. Majhi, P. Rai, et Y.-T. Yu, « Facile Approach to Synthesize Au@ZnO Core–Shell Nanoparticles and Their Application for Highly Sensitive and Selective Gas Sensors », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 18, p. 9462-9468, mai 2015.
- [5] X. Zhang *et al.*, « ZIF-8 derived hierarchical hollow ZnO nanocages with quantum dots for sensitive ethanol gas detection », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 289, p. 144-152, juin 2019.
- [6] N. D. Hoa, N. V. Duy, S. A. El-Safty, et N. V. Hieu, « Meso-/Nanoporous Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensor Applications », *J. Nanomaterials*, vol. 16, n° 1, p. 186:186–186:186, janv. 2015.
- [7] Y. Deng, « Sensing Devices of Semiconducting Metal Oxides Gas Sensors », in *Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing*, Y. Deng, Éd. Singapore: Springer Singapore, 2019, p. 153-173.
- [8] G. Korotcenkov, « Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 139, n° 1, p. 1-23, avr. 2007.
- [9] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, et M. Nagatani, « A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films. », *Anal. Chem.*, vol. 34, n° 11, p. 1502-1503, oct. 1962.

## **Chapitre 1 : Les capteurs de gaz à oxydes métalliques, généralités et techniques de caractérisation**

## I. Introduction

Ce premier chapitre est consacré à l'état de l'art sur les capteurs de gaz à oxydes métalliques. Dans une première partie, nous présentons l'histoire et l'évolution des capteurs de gaz. Puis après avoir expliqué les mécanismes de détection, nous parlons des facteurs qui influencent les performances d'un capteur de gaz, en proposant des solutions pour les améliorer et en citant quelques méthodes de détection de gaz. Dans une deuxième partie, nous poursuivons avec la définition des principales propriétés de ZnO comme matériau choisi pour cette étude. Nous abordons alors sa structure cristalline, sa structure de bandes électroniques, ses caractéristiques électriques ou encore chimiques et catalytiques. Enfin, nous terminons ce chapitre par la description de différents modes d'élaboration de l'oxyde de zinc en couche mince et de différentes techniques de caractérisation structurales, morphologiques et électriques.

## II. Les capteurs de gaz

### II.1. Histoire et évolution

Les premiers détecteurs de gaz ont été utilisés au 19<sup>ème</sup> siècle dans l'industrie minière où on avait recours à l'utilisation d'oiseaux de type canari comme système d'avertissement aux mineurs sur la présence de gaz explosifs. En effet, ces oiseaux sont plus sensibles que l'être humain à l'exposition de faible niveau dioxygène ( $O_2$ ), de méthane ( $CH_4$ ) et de monoxyde de carbone (CO). Les signes de détresse de l'oiseau indiquaient alors aux mineurs la présence d'un gaz menaçant afin d'évacuer la fosse.

Ce n'est qu'après la découverte faite en 1953 [1] concernant la variation de résistance électrique d'un semi-conducteur dans une atmosphère gazeuse que plusieurs tentatives ont été menées afin de réaliser un détecteur de gaz.

Ceci a conduit en 1960 aux premiers résultats sur les capteurs de gaz à oxydes métalliques développés par Seiyama [2] et Taguchi [3]. Ces deux chercheurs utilisaient l'oxyde de zinc et l'oxyde d'étain comme matériaux sensibles pour la détection des gaz de pétrole liquéfié. Depuis, une grande variété de capteurs de gaz ont été développés et de nombreux travaux de recherches sont encore réalisés à ce jour pour améliorer leurs performances [4]–[12]. En raison de la forte demande du marché, la priorité est alors donnée au développement de nouvelles technologies de capteurs de gaz et à leur commercialisation.

### II.2. Définition et classification

Le détecteur de gaz est un dispositif qui transforme le changement de l'une de ses propriétés physico-chimiques en un signal utile et exploitable lorsqu'il est placé dans un environnement gazeux. Il existe plusieurs types de capteurs de gaz qui sont classés selon leur principe de détection.

### II.2.1. Les capteurs électrochimiques

Ce type de capteur est constitué d'une cellule électrochimique qui contient deux électrodes identiques : une anode et une cathode séparées par un électrolyte. Lors du contact avec un gaz cible via la membrane perméable de la cellule, des réactions d'oxydo-réductions ont lieu et se traduisent par la migration des ions positifs vers la cathode et des ions négatifs vers l'anode (création du courant) [13]. Des gaz oxydables comme l'oxygène et l'oxyde d'azote, sont alors détectés à l'anode. Alors que des gaz réducteurs tels que le monoxyde de carbone et le dioxyde d'azote sont détectés à la cathode.

Dans les systèmes à trois électrodes, une électrode de référence est ajoutée dont le potentiel doit être connu et constant afin de régler régulièrement les variations de potentiel pendant l'analyse [14].

Parmi les capteurs électrochimiques, on trouve les capteurs potentiométriques (variation de tension) [15], conductimétriques (variation de conductivité) [15] et ampérométriques (variation du courant) [16].

Dans la figure 1 est présentée un exemple de capteur de gaz électrochimique [17]. Ce dernier utilise la méthode ampérométrique pour la détection de gaz. Il est constitué d'un électrolyte à base liquide ionique qui fonctionne à température ambiante ; ainsi que de trois électrodes interdigitées déposées sur un substrat de polytétrafluoroéthylène poreux qui améliore la diffusion des gaz.

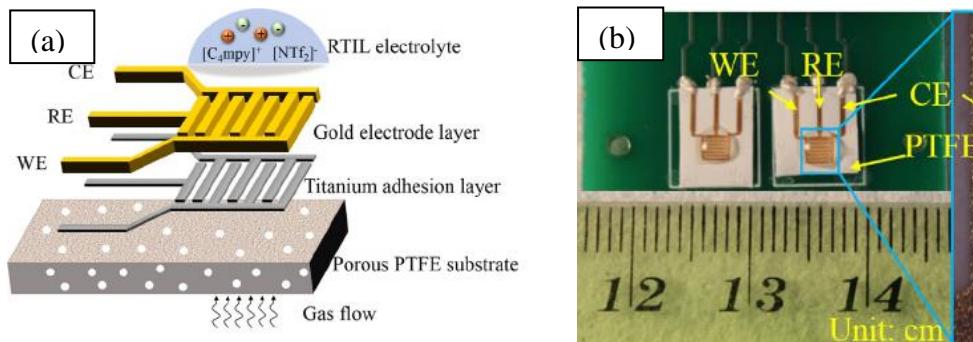


Figure 1 : Capteur de gaz électrochimique utilisant le liquide ionique à température ambiante.  
(a) schéma de la structure, (b) photo réelle [17]

### II.2.2. Les capteurs piézoélectriques

Cette technologie de capteur exploite la variation des propriétés des ondes acoustiques des matériaux piézoélectriques à l'exposition des gaz cibles. Le principe de fonctionnement repose sur la mesure de la fréquence de résonance caractéristique du système. Cette fréquence étant dépendante de la constante élastique de l'objet et de sa masse. Ainsi, lorsqu'un gaz est adsorbé à la surface de l'objet, la masse de ce dernier est modifiée, entraînant une modification de la vitesse d'onde et une variation de la fréquence de résonance du système. En mesurant ces variations de

fréquence, nous pouvons détecter des espèces chimiques spécifiques et remonter à leurs concentrations.

Y. Imai et al. [18] ont proposé un nouveau type de capteur d'hydrogène dans lequel un film de polyfluorure de vinyllidène (PVDF) est utilisé comme matériau piézoélectrique revêtu de films minces de palladium (Pd) sur les deux côtés (voir figure 2). Le Pd catalyse la dissociation de l'hydrogène et absorbe facilement l'hydrogène dissocié. Cette absorption entraîne alors une modification de la capacité électrostatique du film de PVDF.

Parmi les capteurs piézoélectriques, les plus connus sont les capteurs à ondes acoustiques de volume BAW [19] (Bulk Acoustic Wave) et les capteurs à ondes acoustiques de surface SAW [20] (Surface Acoustic Wave).

Un exemple de capteur SAW [20] est présenté dans la figure 3. Il est constitué de deux électrodes : une d'entrée et l'autre de sortie. Celles-ci sont déposées sur le quartz (matériau piézoélectrique) qui intègre aussi une couche sensible de ZnO pour la détection du gaz NO<sub>2</sub>. Afin d'augmenter la sensibilité et diminuer les pertes, des réflecteurs sont placés sur deux côtés du quartz, qui ont comme rôle de réfléchir les ondes acoustiques de surface et de concentrer l'énergie entre les deux électrodes.

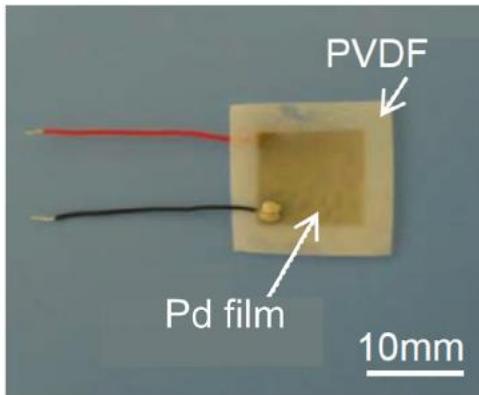


Figure 2 : Photo d'un capteur de gaz PVDF à revêtement Pd pour détecter l'hydrogène [18]

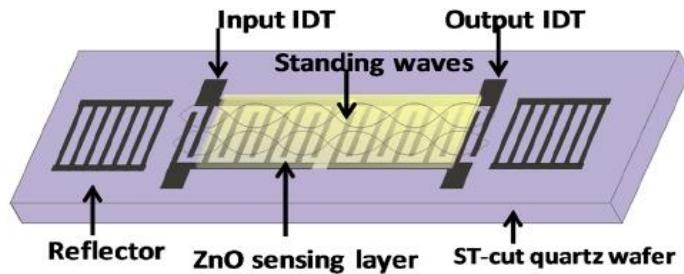


Figure 3 : Résonateur SAW sur une plaquette intégrant la couche sensible de ZnO pour la détection de NO<sub>2</sub> [20]

### II.2.3. Les capteurs catalytiques

Ils sont constitués d'une cellule qui contient deux filaments et une membrane de diffusion permettant l'entrée du gaz dans la cellule. L'un des filaments est enduit d'un catalyseur constitué d'un mélange composite ayant des propriétés catalytiques qui le rende sensible aux gaz combustibles. L'oxydation du gaz combustible au niveau du filament catalytique entraîne une augmentation de sa température ce qui modifie sa résistance électrique. La mesure de la concentration est effectuée en comparant cette résistance avec celle du deuxième filament non enduit qui sert de référence. Le signal délivré par le capteur est proportionnel à la concentration du gaz combustible. Pour assurer l'oxydation des combustibles à détecter, les filaments sont portés à des températures élevées de l'ordre de 300 à 400 °C.

A titre d'exemple, la figure 4 montre la structure d'un capteur de gaz pour la détection d'hydrogène conçue à base de nanoparticules de platine en tant que couche catalytique [21].

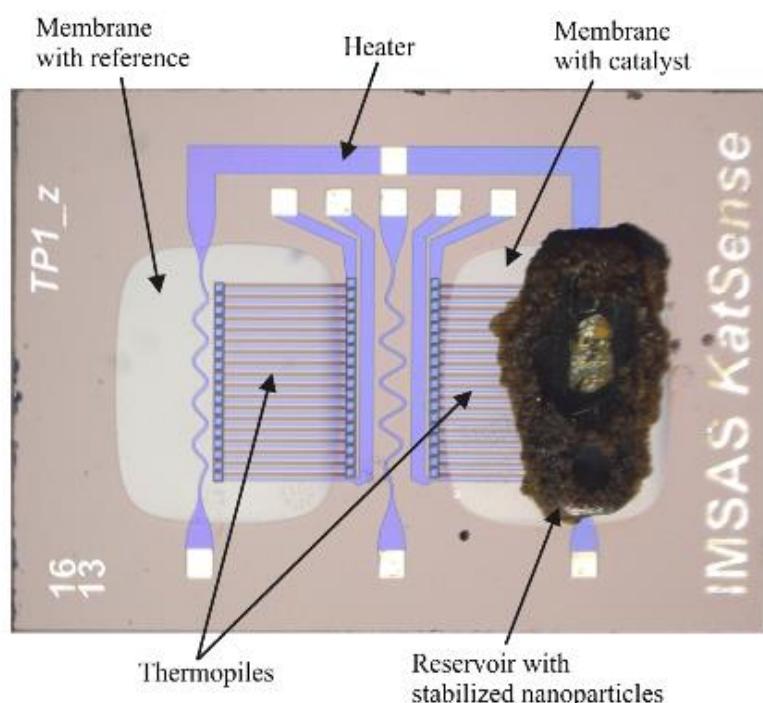


Figure 4 : Capteur de gaz catalytique avec deux membranes séparées pour diminuer l'interaction entre la référence et le catalyseur [21]

### II.2.4. Les capteurs à conductance thermique

Ces détecteurs, qui n'ont besoin ni de réaction chimique ni de combustion pour détecter les gaz, sont basés sur deux résistances chauffantes comprises dans deux cellules de mesure. Une de ces cellules reçoit le gaz vecteur pur tandis que l'autre reçoit le gaz sorti de la colonne. C'est le taux de variation de la conductivité thermique qui permet le calcul de la concentration du gaz. Chaque gaz se différencie l'un de l'autre par sa conductivité thermique. Ce détecteur permet donc de reconnaître tous les composés du gaz vecteur même dans l'eau et d'identifier des concentrations variant de 1 à 100%, avec des temps de réponse < 20 s.

La figure 5 représente le schéma d'un capteur de gaz à conductance thermique développé par l'entreprise Pewatron [22]. Il est composé de deux résistances de platine en couche mince. Une résistance de mesure suspendue sur une cavité, résistant sur une fine membrane isolante électriquement et thermiquement, puis une autre de référence déposée sur le substrat de silicium.

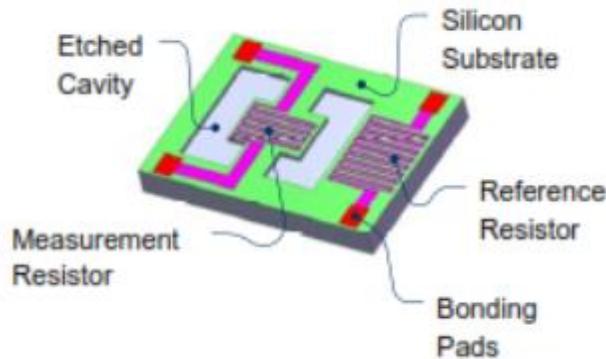


Figure 5 : Schéma et éléments constituants d'un capteur à conductance thermique [22]

### II.2.5. Les capteurs à absorption infrarouge

La détection infrarouge consiste à détecter la variation d'une propriété du gaz suite à son illumination par un rayonnement infrarouge. Deux unités de mesure infrarouge sont utilisées : une pour les gaz et l'autre, insensible au gaz, sert de référence en compensant les diverses variations ambiantes. Lorsqu'un gaz absorbe le faisceau lumineux dans le canal de mesure, le signal est atténué par les molécules gazeuses. La différence d'intensité peut se mesurer sous forme de flux, proportionnels à la concentration de gaz dans le faisceau lumineux. Ces capteurs précis et très couteux, sont utilisés dans des systèmes spécifiques comme les analyseurs

La figure 6 montre un système de spectromètre infrarouge à transformée de Fourier pour la détection du CO<sub>2</sub> [23]. La cellule de gaz est liée à une source de lumière et au spectromètre.

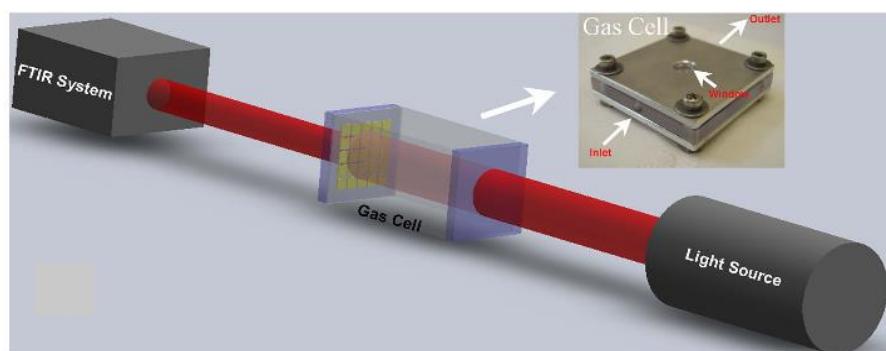
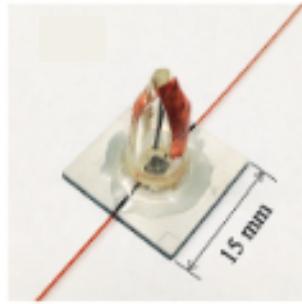


Figure 6 : Schéma d'un dispositif expérimental de détection de gaz à absorption infrarouge [23].

### II.2.6. Les capteurs à photo ionisation (Photoionization detector PID)

Les PID utilisent une lampe ultra-violette de haute énergie pour ioniser les molécules d'un gaz. Cette source d'énergie permet d'extraire un électron aux molécules de substances organiques à charge neutre. Les ions formés sont collectés par des électrodes entre lesquelles

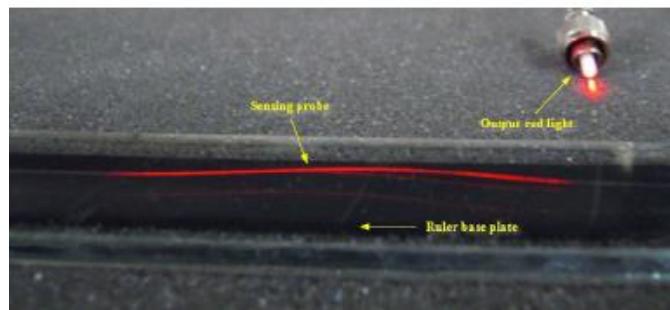
est établie une différence de potentiel. Les ions se déplacent dans le champ électrique et génèrent un courant proportionnel à la concentration en molécules ionisées. Il se produit alors un courant électrique d'intensité proportionnelle à la concentration du contaminant. La quantité d'énergie nécessaire à l'extraction d'un électron de la molécule visée s'appelle le potentiel d'ionisation (PI) de la substance en question. Toutes les molécules dont le potentiel d'ionisation est inférieur à l'énergie de la lampe (10,2 eV en standard) seront ionisées et généreront un signal. La figure 7 [24] montre un exemple d'un capteur à photo ionisation.



*Figure 7 : Image d'un capteur à photo ionisation micro fluidique avec les colonnes d'entrée / sortie et une lampe UV fixée [24].*

### II.2.7. Les capteurs optiques

Le principe général des capteurs optiques est basé sur la traduction de l'information portée par un signal lumineux en un signal électrique. Ces capteurs se répartissent en plusieurs catégories selon leur mode de fonctionnement. Parmi eux, les capteurs à résonance plasmonique de surface [25] ou encore, les détecteurs aux ondes évanescentes via les fibres optiques [26] qui sont de plus en plus utilisées ; un exemple de ces capteurs est présenté dans la figure 8.



*Figure 8 : Image d'un capteur à onde évanescante de la fibre sensible conduisant la lumière rouge [26].*

### II.2.8. Les capteurs à oxydes métalliques (MOX)

Les capteurs à oxydes métalliques utilisent des matériaux semi-conducteurs qui présentent des variations de résistance électrique en fonction de l'atmosphère gazeuse dans laquelle ils sont placés. Ces capteurs de gaz possèdent une large gamme de capacités de détection de gaz qui couvre les demandes du marché pour détecter l'oxygène, les gaz inflammables et les gaz toxiques... Mais ils souffrent d'une faible sensibilité lorsqu'ils fonctionnent à température ambiante et d'un manque de sélectivité. Cependant, ces types de capteurs possèdent de nombreux avantages tels que : un faible coût, une flexibilité de production, une simplicité d'utilisation, une intégration facile dans des systèmes portatifs. Les nombreuses potentialités des matériaux oxydes offrent des axes de recherche et

développement croissants pour les capteurs de gaz afin de les améliorer, et des atouts non négligeables par rapport aux autres types de capteurs qui sont contraints à certaines limites comme par exemple la complexité de fonctionnement et un prix élevé.

Notre étude bibliographique se focalisera maintenant sur les capteurs de gaz MOX qui font l'objet de ce travail. La figure 9 montre un capteur de gaz à base des nanofils de  $In_2O_3$  pour détecter le gaz formaldéhyde [27]. Ce capteur contient un substrat  $Al_2O_3$  et un système de chauffage.

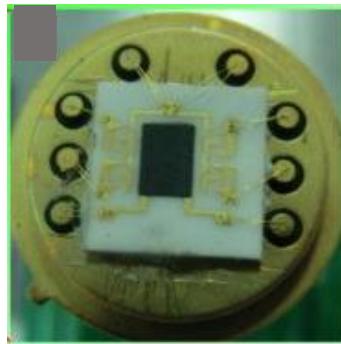


Figure 9 : Exemple de capteur de gaz MOX à base des nanofils de  $In_2O_3$  [27]

### III. Les capteurs de gaz à oxydes métalliques

#### III.1. Présentation

De manière très générale, un capteur de gaz MOX est constitué d'une couche sensible déposée sur substrat sur laquelle sont déposées des électrodes de contacts :

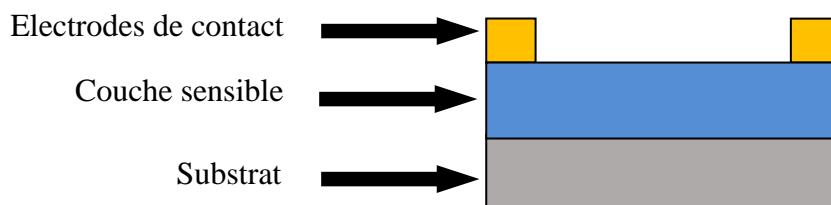


Figure 10 : Différents éléments constituant un capteur de gaz

**Couche sensible** : Elle est à base d'oxyde métallique comme le  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $WO_3$ ,  $TiO_2$ , etc.

**Substrat** : Il existe plusieurs substrats possibles pour le dépôt d'oxydes métalliques sensibles aux gaz, comme  $Al_2O_3$ , Si,  $MgO$ ,  $ZrO$ , saphir, quartz, verres, ou d'autres céramiques.

**Electrodes de contact** : Les électrodes vont permettre d'établir un contact électrique avec la couche sensible de manière à mesurer sa réponse au gaz en conduisant les charges du matériau hôte au circuit de mesure extérieur. Elles sont souvent en or ou en platine, mais on peut en trouver en tungstène ou en aluminium.

### III.2. Principe de détection

Lorsqu'un capteur de gaz MOX est placé dans un environnement gazeux, un phénomène d'adsorption des molécules de gaz a lieu à la surface de la couche métallique. Cette adsorption conduit à des interactions entre le gaz et la couche sensible qui se traduit par des échanges d'électrons et provoque par la suite des modifications de la résistance de la couche. On détaillera, par la suite, ces mécanismes de physique de surface pour mieux comprendre le fonctionnement d'un capteur de gaz.

Selon l'énergie mise en jeu pendant l'interaction entre le gaz et la couche sensible, on peut trouver deux types d'adsorption :

- La physisorption ou l'adsorption physique : durant ce processus, des interactions faibles de type Van der Waals et électrostatiques ont lieu entre la surface de la couche sensible et les molécules gazeuses avec des chaleurs d'adsorption de 1 à 20 kJ/mol. Mais il n'y a pas d'échange d'électrons. L'adsorption physique est réversible et est favorisée par une baisse de la température.
- La chimisorption ou l'adsorption chimique : nécessite la formation des interactions de forte énergie (des liaisons de type covalentes, ioniques ou métalliques) avec des chaleurs d'adsorption importante de l'ordre de 40 à 200 kJ/mol. Lors de la chimisorption, un échange d'électrons se produit entre la surface de la couche et les molécules gazeuses qui modifient par la suite les propriétés électroniques (résistance électrique). La chimisorption peut être un phénomène irréversible ou non.

Les oxydes métalliques utilisés dans la détection des gaz présentent des variations de propriétés électriques après la chimisorption de molécules gazeuses. Ces variations dépendent du type de gaz à détecter mais aussi du type de la couche semi-conductrice.

#### Dans les semi-conducteurs de type n :

- ✓ Les gaz oxydants (accepteurs d'électrons), (cf. figure 11) : le gaz oxydant tel que NO<sub>2</sub> [28], NO [29], O<sub>3</sub> [30] et O<sub>2</sub> [31], vont interagir avec la surface de la couche sensible. L'atome d'oxygène O de ces gaz arrache les électrons à la couche au lieu de les libérer. Ceci produit par la suite l'augmentation de la résistance. La zone de déplétion devient plus épaisse en raison de la diminution de la concentration du porteur ce qui conduit à l'augmentation de la résistance.

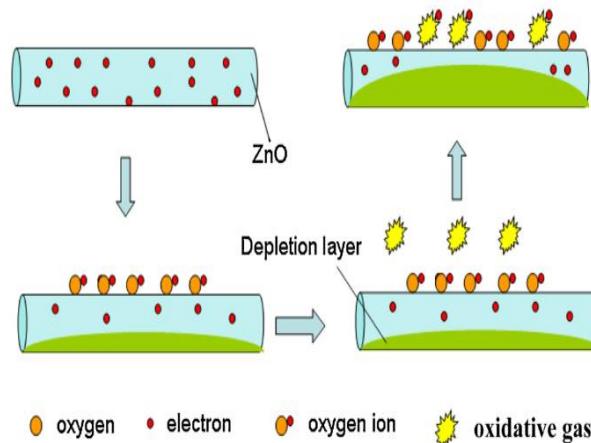


Figure 11 : Réaction d'un gaz oxydant avec un semi-conducteur de type n (ZnO) [32]

- ✓ Les gaz réducteurs (donneurs d'électrons) (cf. figure 12) : la réaction des gaz réducteurs tels que H<sub>2</sub> [33], CO [34], CO<sub>2</sub> [35], H<sub>2</sub>S [36], NH<sub>3</sub> [37] et CH<sub>4</sub> [38] avec une couche sensible d'un semi-conducteur de type n, va entraîner une augmentation de la conductivité par la libération des électrons dans la zone de déplétion qui provient de l'interaction avec les molécules d'oxygène absorbées précédemment à la surface. La conductivité surfacique du matériau varie avec la quantité de gaz adsorbé.

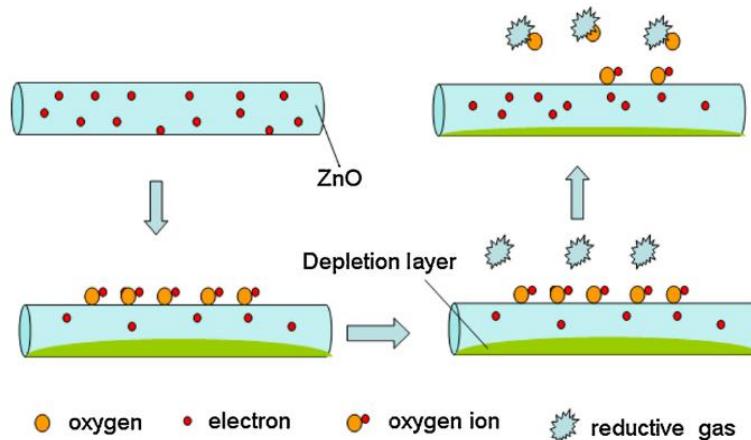


Figure 12 : Réaction d'un gaz réducteur avec un semi-conducteur de type n (ZnO) [32]

#### Dans les semi-conducteurs de type p :

Le mécanisme de réaction dans les semi-conducteurs de type p est opposé à celui des semi-conducteurs de type n, puisque la conduction est lacunaire, c'est-à-dire que les gaz oxydants augmentent la conductivité alors que les gaz réducteurs la réduisent.

### III.3. Caractéristiques métrologiques

Les principales caractéristiques qui permettent d'évaluer les performances d'un capteur de gaz sont :

- *La sensibilité* : c'est la variation du signal mesuré (signal de sortie) par rapport à la variation de la concentration de gaz cible. Elle est définie par la relation suivante :

$$S_i = \Delta X / \Delta C_i$$

avec :

$S_i$  : la sensibilité au gaz i,

$X$  : la grandeur mesurée ; dans le cas des capteurs MOX c'est la résistance électrique,

$C_i$  : la concentration de gaz i.

Puisque de manière générale, la sensibilité n'est pas constante (problème de linéarité), on utilise donc la réponse relative extraite du calcul différentiel et relatif. Cette réponse dépend de la nature du gaz à détecter.

$$\text{Gaz oxydant : Réponse différentielle et relative} = \frac{R_{gaz} - R_{air}}{R_{gaz}}$$

$$\text{ou Réponse relative} = \frac{R_{gaz}}{R_{air}}$$

$$\text{Gaz réducteur : Réponse différentielle et relative} = \frac{R_{air} - R_{gaz}}{R_{air}}$$

$$\text{ou Réponse relative} = \frac{R_{air}}{R_{gaz}}$$

- *La sélectivité* : c'est la capacité du capteur à répondre à un certain gaz dans un mélange gazeux.
- *Le temps de réponse et le temps de recouvrement* : c'est le temps nécessaire pour que le capteur réagisse à un changement de concentration initiale à une certaine valeur de concentration. Le temps de recouvrement est défini comme le temps nécessaire pour que le signal du capteur revienne à sa valeur initiale après un changement de concentration d'une certaine valeur à zéro. Dans la plupart des cas, ces deux paramètres sont calculés à partir de 90% de la variation de réponse [39].
- *La limite de détection* : c'est la plus faible variation de concentration qui peut être détectée par le capteur dans des conditions données. Pour les capteurs MOX, cette limite de détection est de l'ordre de ppm (partie par million) ou de ppb (partie par milliard) [40]. J. Y. Son et al. [41] ont rapporté que les capteurs basés sur les nanostructures ZnO peuvent détecter jusqu'à 0,2 ppm de gaz éthanol.

- *La stabilité* : c'est la capacité du capteur à fournir des résultats reproductibles pendant un certain temps.
- *La reproductibilité* : c'est la capacité de produire la même réponse pour le même gaz quel que soit le nombre de mesures et le temps entre les mesures.
- *La réversibilité* : correspond à la capacité du capteur à revenir à l'état initial lorsque la concentration de gaz revient à la normale [42].
- *La durée de vie* : c'est la durée pendant laquelle le capteur fonctionne parfaitement.

Les performances des capteurs de gaz dépendent des propriétés du matériau utilisé mais aussi du mode de préparation du matériau utilisé et de l'environnement de mesure.

## IV. Les facteurs d'influence

Dans cette partie, nous allons nous focaliser sur les facteurs qui influencent les performances d'un capteur de gaz à oxydes métalliques et en particulier la sensibilité et la sélectivité. Ces facteurs internes et externes, sont liés à la morphologie de la couche sensible et à l'environnement de détection tel que : les propriétés de matériau, la microstructure de la couche de détection, les additifs de surface, la température, l'humidité et les techniques de détection.

### IV.1. Les facteurs internes

#### IV.1.1. Effet du dopage et de décoration par des particules de métaux nobles

##### IV.1.1.1. Effet du dopage

En général, les capteurs de gaz à oxydes métalliques souffrent d'un manque de sensibilité et de sélectivité à température ambiante. Pour tenter de résoudre ces problèmes et améliorer ces performances, les scientifiques introduisent un dopage d'impureté. On peut aussi souligner que les oxydes métalliques, lorsqu'ils ne sont pas dopés, présentent des résistances élevées ; ce qui demande l'utilisation de circuits électroniques spécifiques à haute impédance et demandant une consommation d'énergie importante pour effectuer des mesures correctes. Le dopage est ainsi une solution pour diminuer la résistance du matériau et la consommation d'énergie.

Il a été trouvé que les nanoparticules métalliques intégrées dans la matrice d'oxyde métallique peuvent réduire la température de fonctionnement, améliorer la sélectivité et la stabilité, diminuer les temps de réponse et de récupération, en augmentant la réponse des capteurs [43]–[46].

Récemment, Wang et al ont synthétisé des nanoparticules de  $\text{SnO}_2$  dopées Cu, qui sont très sensibles au  $\text{H}_2\text{S}$  [47]. Aussi Li et al ont déposé des nanoparticules de  $\text{ZnO}$  dopées Ce par électrofiltration, celles-ci présentaient une grande sensibilité à l'acétone avec un temps de réponse-récupération de 10 et 9 s [48].

Patil et al. [49] et Yoo et al. [50] ont démontré que les films de ZnO dopés Al sont plus sensibles au gaz CO<sub>2</sub> et au méthylphosphonate de diméthyle que les films de ZnO pur.

Liu et al. [51] ont étudié les propriétés de détection de gaz de films minces de ZnO dopé à Al préparées par sol gel pour la détection de l'éthanol.

L'influence du dopage des couches minces de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la réponse à différentes concentrations d'oxygène a été étudié par Li et al. [52]. Sachant que ces films de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été dopés par différents matériaux comme le Ce, Sb, W. D'après cette étude, ils ont trouvé qu'en dopant les films minces d'oxyde de gallium avec Zn, W et Ce, la résistance de base était abaissée et la température de fonctionnement des capteurs diminuait. Aussi, ils ont observé que les capteurs dopés avec Zn présentaient une détection de gaz améliorée à des températures de fonctionnement inférieures à 450 °C.

Le dopage peut aussi conduire à certaines modifications des oxydes métalliques et ainsi améliorer leurs propriétés [43] :

- ❖ Modification de sa microstructure et de sa morphologie,
- ❖ Modification de sa stœchiométrie,
- ❖ Modification de son énergie d'activation,
- ❖ Génération des vacances en oxygène,
- ❖ Changement de sa structure électronique.

#### IV.1.1.2. *Effet de la décoration par particules des métaux nobles*

Les métaux nobles tels que : Au, Pt, Ag et Pd ont été largement étudiés pour la décoration des surfaces des capteurs de gaz MOX afin d'améliorer leurs propriétés de détection, telles que la sensibilité, la sélectivité, les temps de réponse et de récupération et de réduire la température de fonctionnement [53]. Ces additifs peuvent avoir divers effets sur l'adsorption de gaz et l'activité catalytique [54]. Deux effets ; l'un appelé : sensibilisation électronique et l'autre : sensibilisation chimique, sont principalement responsables de l'amélioration de la détectabilité des capteurs de gaz [55]. Pour la sensibilisation électronique, la concentration en porteurs de charge est modifiée, ce qui modifie la position du niveau de Fermi. Pour la sensibilisation chimique, l'absorption et la dissociation des gaz sur la surface du capteur sont améliorées. Cet effet conduit finalement à une adsorption plus rapide de l'oxygène et des molécules de gaz cibles, augmentant ainsi les performances de détection.

X. Qu et al [56] ont synthétisé des microstructures de ZnO pur et des microstructures de ZnO décorées de nanoparticules d'Au. Ces dernières montrent une nette amélioration de la détection des gaz vis-à-vis de l'acétone et de l'éthanol, en termes de sensibilité, de temps de réponse et de récupération. En outre, les microstructures de ZnO décorées par l'Au présentent d'excellentes performances photocatalytiques par rapport au ZnO pur en raison de l'activité catalytique des nanoparticules d'Au.

## IV.1.2. Effet de la taille des grains

Le rapport entre la taille des grains et la sensibilité des capteurs à oxydes métalliques a également été étudié. Plusieurs études ont montré que la sensibilité des capteurs de gaz MOX peut être augmentée de manière significative en diminuant la taille des grains de la couche.

Par conséquent, il est très important de synthétiser des oxydes métalliques avec une morphologie et une structure cristallographique optimales.

A titre d'exemple, J. F. Chang et al. [57] ont étudié des couches minces de ZnO dopés Al à différentes épaisseurs déposées par pulvérisation radio fréquence. Ils ont montré que la couche la plus fine de l'ordre de 62 nm et présentant de petits grains est la couche la plus sensible au monoxyde de carbone.

De plus, Lu et al. [58] ont indiqué que la réponse d'un capteur SnO<sub>2</sub> à 500 ppm de CO augmente considérablement si le diamètre des particules devient inférieur à 10 nm (cf. figure 13). Aussi une étude sur l'investigation des nanoparticules SnO<sub>2</sub> exposées à H<sub>2</sub> mentionne que la réponse en utilisant des particules de 20 nm était environ 10 fois plus élevée qu'en utilisant des particules de 25 ~ 40 nm [59].

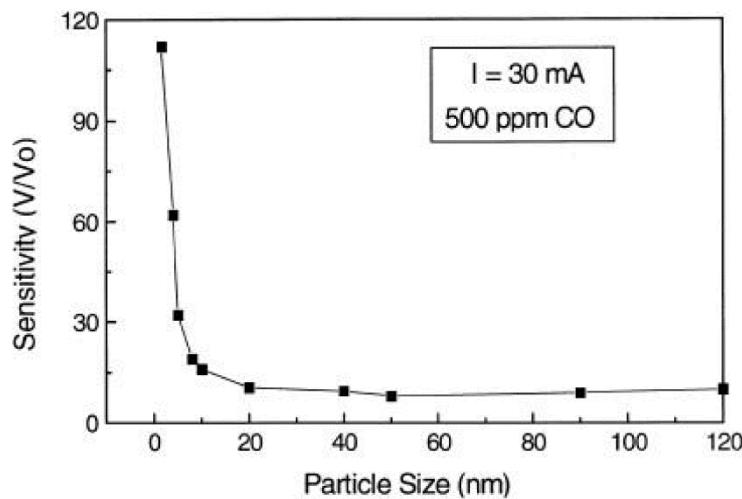


Figure 13 : Effet de la taille des particules sur la sensibilité pour le gaz CO [58]

#### IV.1.3.Effet du rapport Surface/Volume

La sensibilité des capteurs MOX est principalement déterminée par les interactions entre le gaz cible et la surface des capteurs. Il est donc certain que plus le rapport surface / volume des matériaux est élevé, plus la sensibilité de détection de gaz est élevée. C'est-à-dire qu'une fraction significative des atomes (ou des molécules) se présente en grande quantité en surface. Ce qui mène à une forte adsorption des espèces chimiques réactives. Donc le rapport surface / volume est un paramètre crucial pour les capteurs de gaz MOX.

On trouve dans la littérature plusieurs études sur les capteurs de gaz basés sur différentes nanostructures de ZnO (nanofils, nanotiges, nanotubes, nanobandes, nanoparticules, nanobrosses...) (cf. figure 14) dont l'objectif est d'avoir la morphologie la plus adaptée à la détection de gaz et ainsi améliorer les performances des capteurs en particulier la sensibilité.

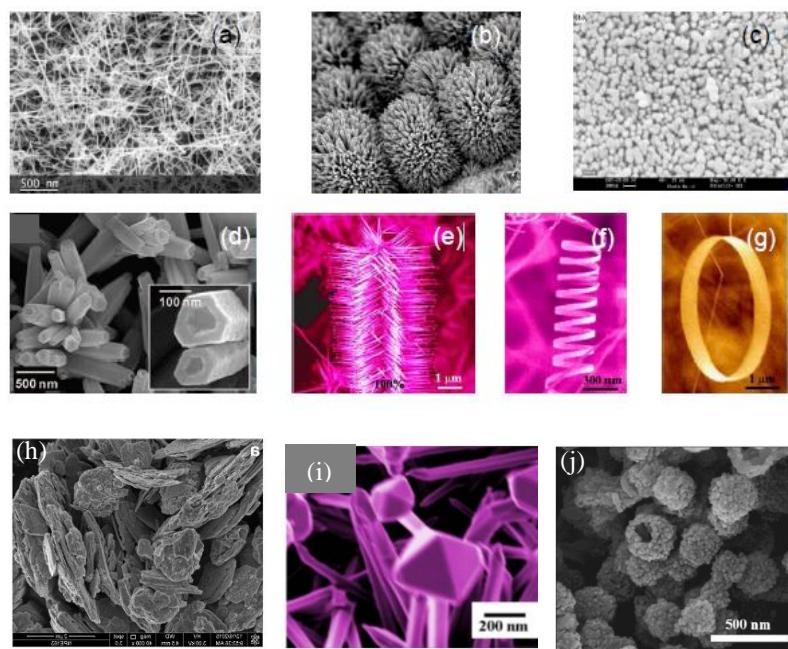


Figure 14 : Différentes nanostructures à base d'oxydes métalliques élaborées par différentes méthodes :(a) nanofils [60],(b) nano-oursins [61], (c) nanoparticules [62], (d) nanotubes, (e) nanobrosses [63], (f) nano-hélices [64], (g) nano-anneaux [65],(h) nano-flocons [66], (i) nano-punaises [67] et (j) nano-sphères [68]

La liste de capteurs MOX de différentes morphologies présentée dans le tableau 1 montre que la sensibilité dépend fortement de la morphologie des nanostructures ZnO.

Tableau 1 : Sensibilité à l'éthanol de capteurs ZnO de différentes morphologies de nanostructures au voisinage de 300°C

Matériau	Nanostructure	Gaz cible	Sensibilité (*Ra/Rg)	Référence
ZnO	Nano-aiguilles	Ethanol	173 pour 100 ppm	[69]
ZnO	Nano-cubes	Ethanol	139,41 pour 100 ppm	[70]
Ag/ZnO	Nanotiges	Ethanol	36,52 pour 100 ppm	[71]
ZnO	Nanofils	Ethanol	32 pour 100 ppm	[72]
ZnO	Nano-fleurs	Ethanol	16 pour 100 ppm	[73]

\*Ra signifie la resistance de l'air et Rg signifie la résistance du mélange air et l'éthanol ou bien la résistance dans l'éthanol.

## IV.2. Les facteurs externes

### IV.2.1.Effet de l'humidité

L'humidité ambiante varie considérablement en fonction des variations météorologiques, climatiques, de la température et de la saison. Puisque les capteurs MOX réagissent aux gaz analysés et surtout à cette humidité ambiante ; cette dernière aura une grande influence sur leurs fonctionnements en se révélant être :

- un avantage quand elle favorise la détection, à travers des molécules d'eau pouvant être adsorbées à la surface de l'oxyde métallique et conduisant à la formation d'espèces chimiques très réactives. Ces dernières vont alors favoriser les échanges électroniques de surface avec le gaz polluant à détecter (augmentation de la conductivité). En exemple, l'influence de l'humidité relative sur la sensibilité en fonction du temps d'un capteur à base de WS<sub>2</sub> à 5 ppm d'ammoniac à température ambiante est affiché dans la figure 15. La sensibilité augmente avec une humidité relative croissante jusqu'à 73% en raison de la réaction d'hydroxylation sur la surface de WS<sub>2</sub>, mais une saturation est observée à 99% de l'humidité [66]. Le temps de réponse augmente avec l'augmentation de l'humidité relative.

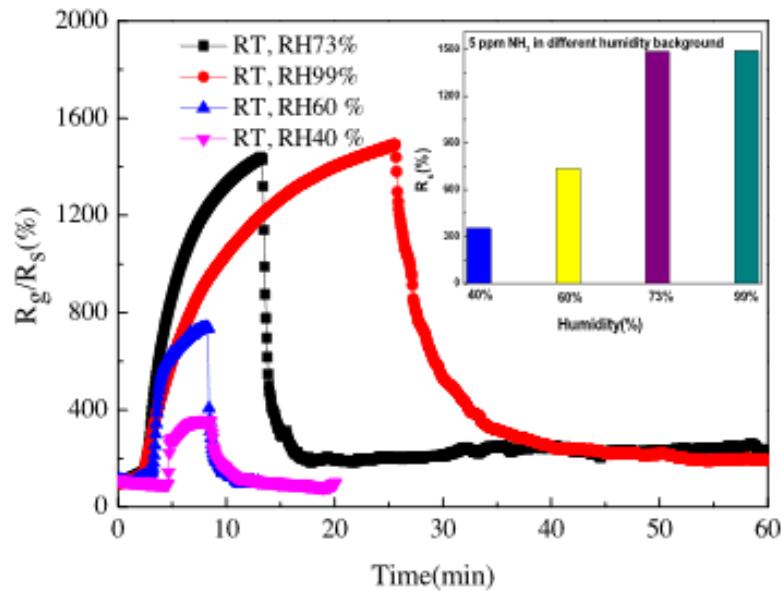


Figure 15 : Influence de l'humidité relative dans l'air ambiant sur la réponse du capteur WS<sub>2</sub> à 5 ppm d'ammoniac à température ambiante [66]

- un inconvénient en limitant la détection, avec des molécules de l'eau gênant la détection. Cet effet contraire de l'eau est fonction de sa concentration, du type métal oxyde utilisé, et de la température de fonctionnement du capteur. La figure 16 représente la réponse d'un capteur SnO<sub>2</sub> dopé Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [74] en fonction de différentes concentrations de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et à différents pourcentages d'humidité. Nous remarquons que la réponse diminue avec l'augmentation du pourcentage d'humidité.

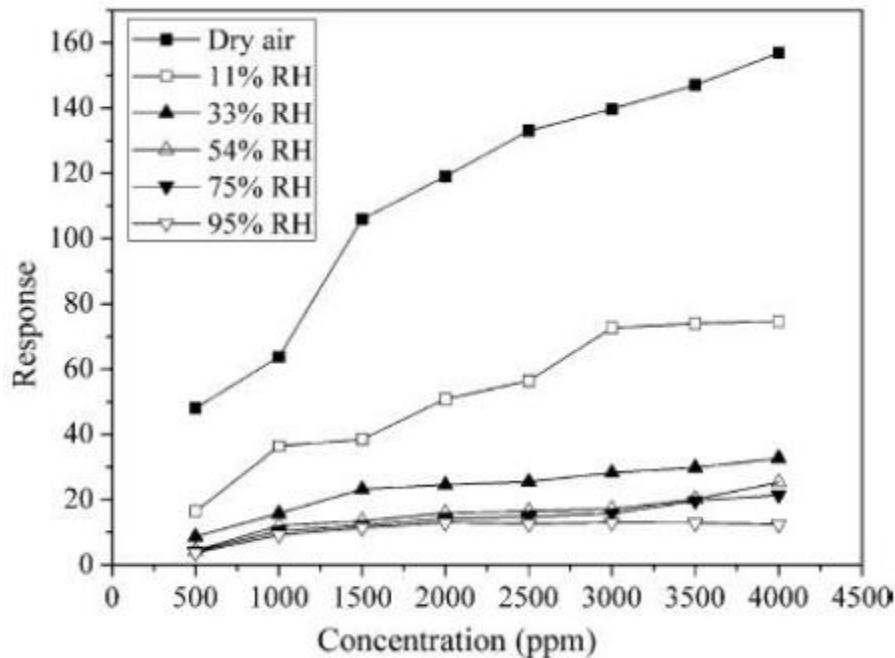


Figure 16 : Réponse d'un capteur  $\text{SnO}_2$  dopé  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  à différentes concentrations de  $\text{C}_2\text{H}_2$  et à différents pourcentages d'humidité [74]

#### IV.2.2.Effet de la température

La température est un facteur important pour les capteurs de gaz MOX puisqu'elle permet de catalyser les réactions physico-chimiques entre la couche sensible et le gaz cible. Ces dernières sont favorisées par le déploiement d'une énergie nécessaire à la chimisorption, et l'affranchissement du problème d'humidité en augmentant la température.

Plusieurs études ont montré que la réponse des capteurs MOX augmente et atteint un maximum à une certaine température, dite optimale, puis diminue rapidement en augmentant la température [70], [75], [76]. Jing Z. et al. [77] ont étudié l'effet de la température sur la réponse du capteur  $\text{ZnO}$  à deux différents gaz : l'éthanol et le chlorobenzène (cf. figure 17). En effet, ils ont remarqué que le capteur  $\text{ZnO}$  possède une réponse maximale pour chaque gaz à une température précise, 200 °C pour le chlorobenzène et 350 °C pour l'éthanol.

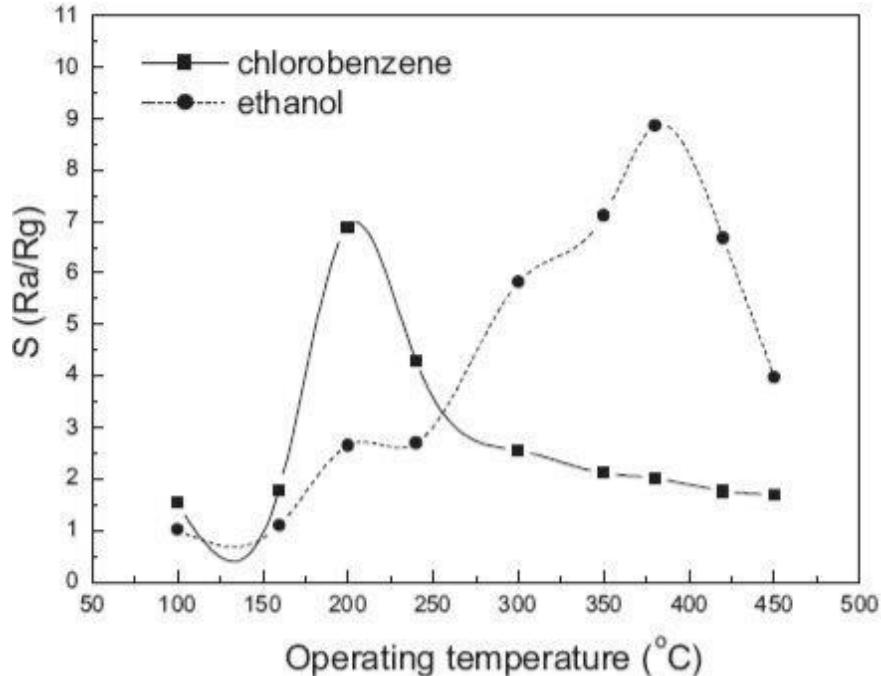


Figure 17 : Réponse d'un capteur nano-plaque de ZnO poreux à 100 ppm de chlorobenzène et d'éthanol en fonction de la température de fonctionnement [77]

La température dite optimale est différente d'un gaz à l'autre, ce qui permet de distinguer le gaz étudié des gaz interférents. Donc ceci permet d'augmenter la sélectivité vis-à-vis d'un gaz mais aussi de réduire le temps de réponse et de recouvrement. Néanmoins, l'utilisation de hautes températures de fonctionnement ( $> 100$  °C) demeure un inconvénient majeur. En effet, l'emploi de telles températures nécessite l'apport de chaleur et donc une consommation en énergie mais surtout un risque en présence de vapeur de combustibles et peut donc nécessiter l'installation d'un système de refroidissement pour limiter l'effet de la convection thermique.

Pour éviter les problèmes liés à l'augmentation de la température, plusieurs solutions ont été proposées comme la modification de la surface par dopage, la fabrication d'hétérostructures, l'éclairage à la lumière UV [78]–[80] ou encore l'utilisation d'autres techniques de mesure qui sont très sensibles comme celle du bruit 1/f.

## V. Les techniques de mesure

Parmi les nombreuses techniques de détection de gaz, nous avons décidé de n'en décliner que trois.

### V.1. La méthode conductimétrique

Ce mécanisme de détection des capteurs de gaz à semi-conducteur MOX est basé sur la variation de la conductivité électrique en présence et en l'absence du gaz d'essai. La technique conductimétrique est la plus populaire et reste relativement simple, elle enregistre des modifications de la résistance en courant continu lors de l'exposition au gaz.

Cette méthode consiste à appliquer une différence de potentiel  $U$  connue aux bornes du capteur et à mesurer le courant  $I$  qui en résulte (cf. figure 18).

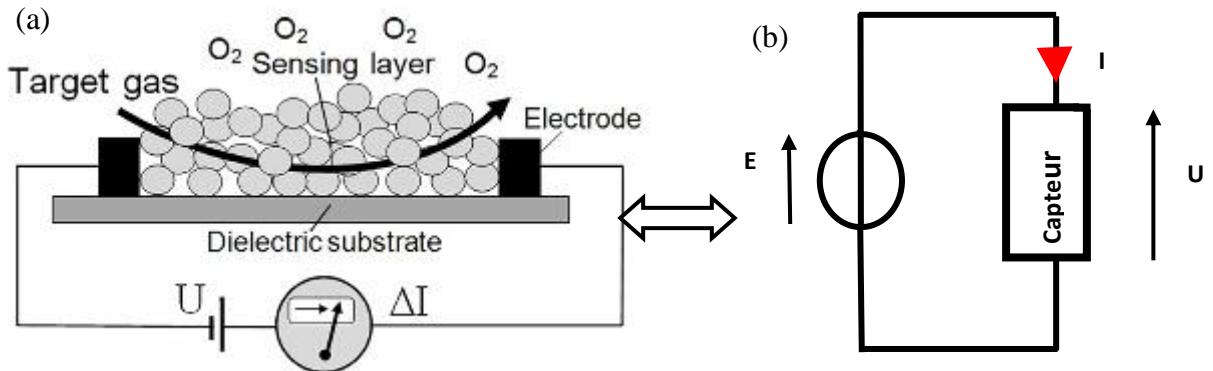


Figure 18 : Principe de fonctionnement des capteurs de gaz conductimétriques MOX, (a) schéma illustratif [81], (b) schéma du circuit électrique équivalent

D'après la loi d'Ohm :  $U = R_{capteur} \times I$  donc  $R_{capteur} = U/I$  avec  $U$  en volt (V),  $I$  en ampère (A) et  $R_{capteur}$  en ohm ( $\Omega$ ).

Avec le capteur, nous pouvons mettre en série une résistance de charge,  $R$  d'une valeur connue, dans le but d'améliorer la précision (cf. figure 19), et dans ce cas, les mesures sont réalisées aux bornes de cette résistance :  $R_{capteur} = R_{charge} (E/U-1)$  où  $E$  est la tension d'entrée en volt (V).

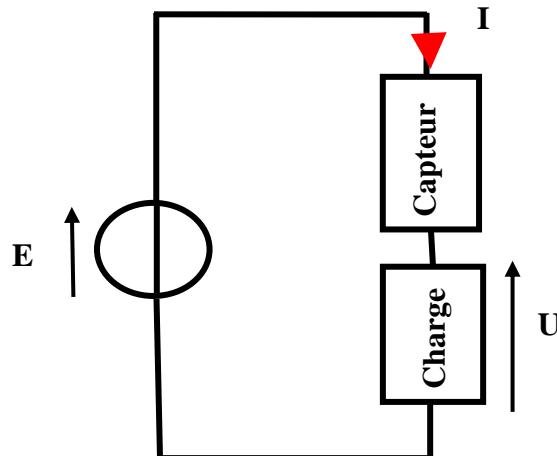


Figure 19 : Schéma du circuit électrique de précision pour les mesures par conductimétrie

## V.2. La méthode de spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance (IES) analyse les propriétés électriques des matériaux et des systèmes [82]. C'est une méthode utilisée dans différents domaines de recherche comme l'imagerie médicale [83], la physique des matériaux, la qualité/sécurité alimentaire [84] etc.

Cette technique est utilisée aussi pour étudier la réponse des capteurs de gaz [85]–[87]. De manière générale, elle consiste à appliquer une tension alternative  $v(t)$  et de mesurer le courant  $i(t)$  traversant l'échantillon (cf. figure 20).

L'impédance complexe du système se définit alors par le rapport entre la tension et le courant :

$$Z = \underline{V}/\underline{I} = R + jX$$

Dans cette représentation, la partie réelle de l'impédance représente la résistance du capteur et la partie imaginaire sa réactance.

Les résultats de mesure de la réponse en fréquence de l'échantillon sont modélisés par des circuits linéaires composés de résistances, de condensateurs et d'inductances expliquant le caractère résistif, capacitif ou selfique du matériau.

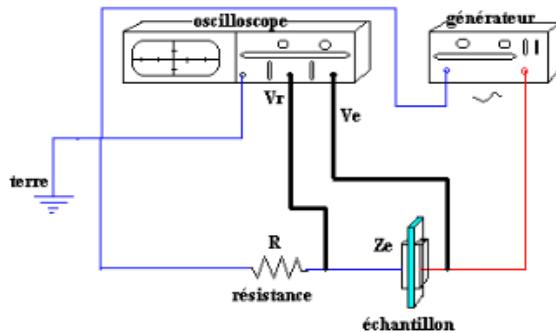


Figure 20: Exemple d'un circuit de mesure par spectroscopie d'impédance [88]

### V.3. La méthode du bruit (FES)

L'utilisation de la mesure du bruit basse fréquence comme moyen de détection de gaz est assez récente [89], et est appelée la méthode FES (Fluctuation Enhanced Sensing) [90]. Cette méthode permet d'améliorer la sensibilité et la sélectivité des capteurs de gaz MOX [91], [92] ; mais aussi de déterminer la composition d'un mélange gazeux en utilisant un seul capteur [93], [94].

Le principe de la technique expérimentale FES repose sur la mesure de la densité spectrale de puissance des fluctuations de bruit en tension  $S_V(f)$  ou en courant  $S_I(f)$ . Celle-ci étant mesurée aux bornes de la résistance du capteur, en présence d'un ou de plusieurs gaz.

Contaret et al. [95] ont étudié la réponse de micro-capteurs de gaz, constitués de couches minces de  $\text{WO}_3$ , par la mesure du bruit sous un mélange de gaz composé de gaz CO et  $\text{NO}_2$ . Ils ont trouvé qu'il existait une relation entre les niveaux de bruit mesurés dans la gamme des basses fréquences et la nature des gaz composant le mélange. La figure 21 représente le système de mesure utilisé. Il est constitué d'un analyseur de spectre, d'un préamplificateur à faible bruit, d'une chambre de mesure en acier inoxydable où des gaz mélangés peuvent entrer et être évacués via des vannes de distribution, des débitmètres électroniques de précision pour contrôler la concentration des gaz et obtenir un débit linéaire et un mélange homogène, et d'un diffuseur pour mélanger les gaz. La chambre à gaz, le préamplificateur, les circuits de polarisation et d'alimentation électrique pour le chauffage local du capteur sont intégrés dans une cage de Faraday. L'ensemble des appareils est alimenté par batterie pour éviter les perturbations et pilotés par le logiciel Labview [96].

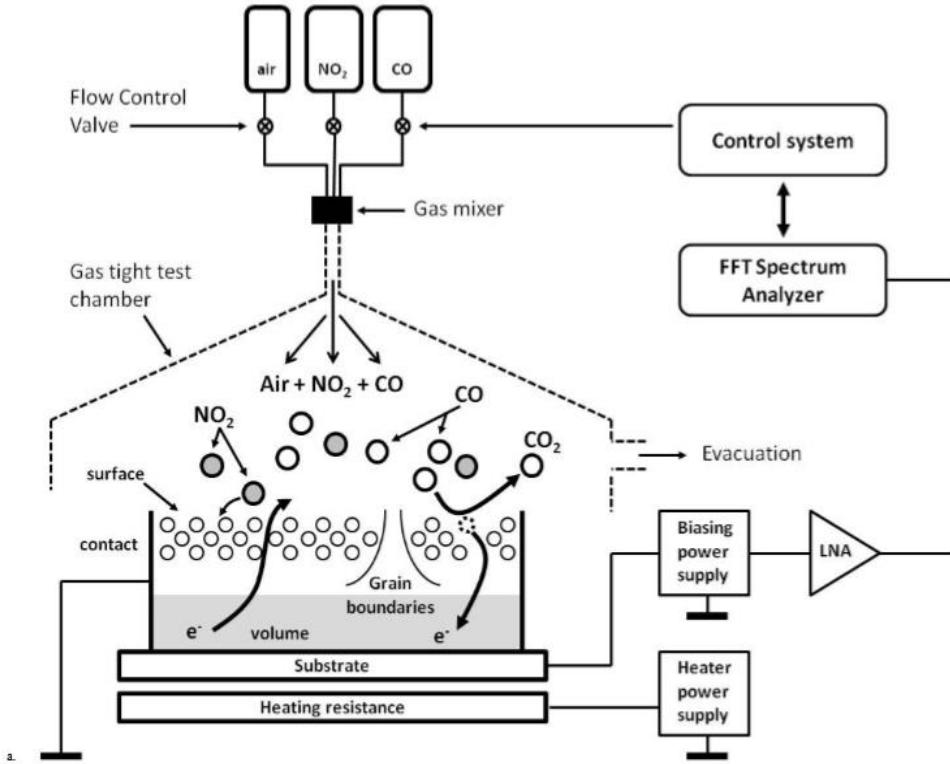


Figure 21 : Exemple de système de mesure utilisé pour la méthode FES [95]

L'analyse FES a aussi été appliquée par Solis et al. [97] sur des capteurs de gaz commerciaux de type Taguchi exposé à différents gaz tels que l'air sec, l'éthanol et le nitrogène et à différentes températures. Il a été montré que les fluctuations de tension mesurées sur ces capteurs à différents instants du processus de combustion se stabilisent après un certain temps (de l'ordre de quelques heures). Cette étude par la méthode FES a montré que les capteurs Taguchi peuvent identifier différents gaz et montre les potentialités d'utiliser un seul capteur dans un nez électronique complexe pour la détection de divers gaz.

La figure 22 représentant une comparaison de la sensibilité de capteurs réalisée par Aroutiounian et al. [98], a été obtenue par les mesures classiques de la variation de la résistance électrique (DC) et par la mesure de bruit (FES). Les capteurs étudiés sont élaborés à partir de silicium à différents pourcentages de porosité et placés dans des environnements gazeux composés de mélange d'air sec et de monoxyde de carbone ou encore d'air sec et d'hydrogène ou d'alcool. Les résultats de cette étude montrent que les sensibilités  $G_{noise}$  obtenues par la mesure FES sont plus élevées que celles obtenues par la méthode classique  $G_{DC}$ .

A noter que la sensibilité est définie par :

$$G_{DC} = G_R = R_{sa}/R_{tg} \text{ pour la méthode DC}$$

$$G_{noise} = \frac{S(f)_{sa}/U_{sa}^2}{S(f)_{tg}/U_{tg}^2} \quad \text{pour la méthode FES}$$

avec  $R$  : résistance en  $\Omega$ ,  $S(f)$  : densité spectrale de bruit en  $V^2/Hz$ ,  $U$  : tension continue en  $V$ , les indices  $sa$  et  $tg$  correspondent respectivement à air sec et gaz cible.

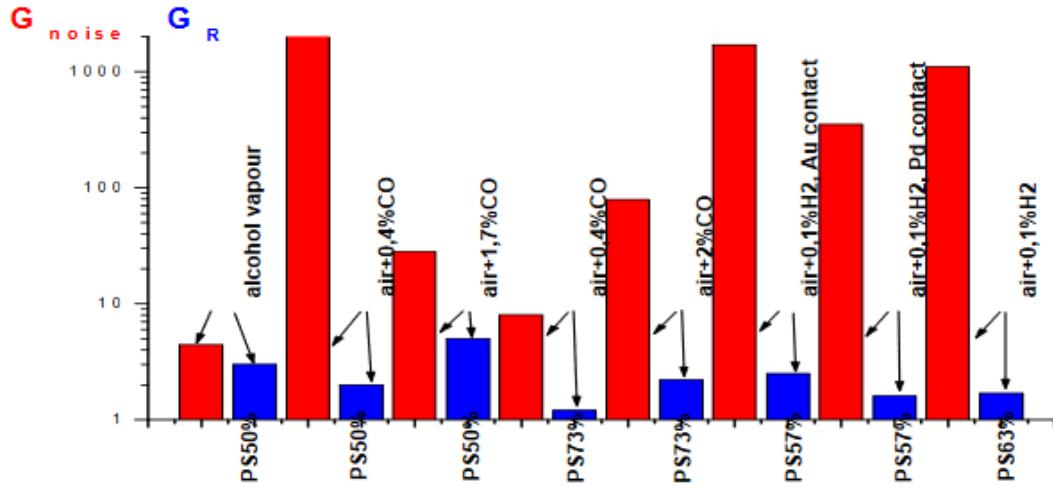


Figure 22 : Résultats de comparaison entre la technique DC et la technique FES [98]

## VI. L'oxyde de zinc ( $ZnO$ )

Divers oxydes ont été utilisés dans le cadre d'applications de capteurs de gaz [75], [99]–[101]. Parmi eux, l'oxyde de zinc apparaît ces dernières décennies comme un matériau prometteur et concurrent de l'oxyde d'étain. Composé d'atomes de zinc et d'oxygène, ce matériau présente un ensemble d'avantages : comme des propriétés électriques et morphologiques intéressantes, de plus il est recyclable à l'infini et non toxique pour l'environnement. Le  $ZnO$  est également un matériau chimio-résistant, sa détection de gaz est principalement contrôlée par le changement de résistance du capteur lorsque les molécules de gaz réagissent à sa surface [46]. Il représente des caractéristiques uniques requises pour un capteur du gaz idéal.

### VI.1. Propriétés du $ZnO$

#### VI.1.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc se cristallise dans les conditions normales de température et de pression selon la structure hexagonale de type wurtzite [102], qui est la structure la plus stable thermodynamiquement, dans laquelle les atomes d'oxygène occupent les sommets d'un tétraèdre et les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques, dont l'axe de croissance cristalline est l'axe  $c$  ( $002$ ) (voir figure 23). Le  $ZnO$  a d'autres formes structurelles développées dans des conditions de croissance spécifiques comme la structure blende et rock salt. La structure wurtzite de  $ZnO$  peut être qualifiée de lacunaire, c'est-à-dire que les atomes de zinc et d'oxygène ne remplissent que 40% du volume du cristal [103], laissant des espaces vides de rayon  $0,95\text{\AA}$ . Dans certaines conditions, cette structure favorise l'insertion des atomes de zinc en excès ou des impuretés à occuper ces espaces vides ; c'est-à-dire en position interstitielle. Ceci peut modifier quelques propriétés du matériau. La dispersion spatiale des barycentres des charges positives de  $Zn^{2+}$  et des charges négatives de  $O^{2-}$  crée un champ polaire spontané le long de l'axe  $c$  et mène également à l'apparition d'un champ de polarisation piézoélectrique lorsqu'une contrainte mécanique est appliquée sur le  $ZnO$ .

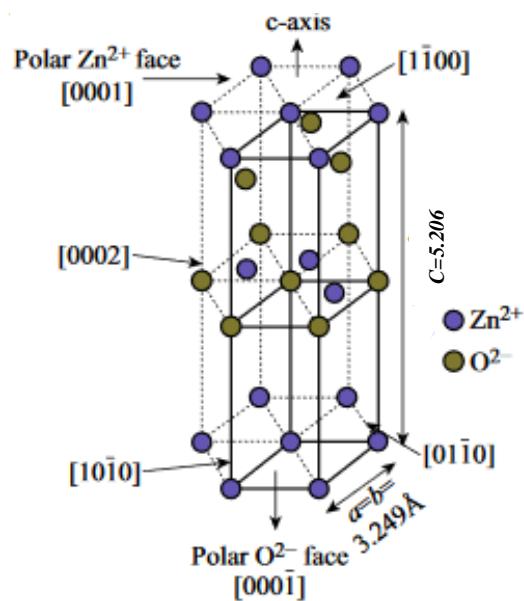


Figure 23 : Structure hexagonale de ZnO [102]

Les paramètres de maille de la structure sont :  $a (100) = 0,3249 \text{ nm}$  et  $c (001) = 0,5206 \text{ nm}$  (JCPDS International Center for Diffraction Data [104]).

### VI.1.2. Propriétés électriques et électroniques

Le ZnO est un semi-conducteur de type n qui présente un gap direct de 3,37 eV à température ambiante et une énergie de liaison excitonique de 60 meV [105]. Il est intrinsèque, c'est-à-dire que son énergie thermique est suffisante pour passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction.

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :

O:  $1s^2 2s^2 2p^4$

Zn:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

La résistivité électrique du ZnO peut être modifiée en s'écartant de la structure stoechiométrique par l'introduction d'atomes de zinc en excès dans les positions interstitielles, ou par la création de lacunes d'oxygène qui se comportent comme donneurs d'électrons. Cette dernière dépend également de la température d'élaboration, du dopage, des paramètres de la méthode dépôt, de recuit, etc. Le tableau 2 montre des valeurs de la résistivité et la mobilité extraites de la littérature. Comme nous voyons ces grandeurs physiques sont liés à la méthode de dépôt et le dopage. Les valeurs de la résistivité se situent dans le domaine de  $10^{-3}$  à  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ , alors que les valeurs la mobilité varient entre 0,34 à 47  $\text{cm}^2/\text{V.s}$ .

*Tableau 2 : Valeurs de la résistivité et de la mobilité de ZnO rapporté dans la littérature*

Matériau	Technique de dépôt	Résistivité ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Mobilité ( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )	Réf.
ZnO (265 nm)	Spray-pyrolyse	$2,7 \times 10^3$	0,34	[106]
BZO (1%, 95 nm)	Sol-gel	$2,2 \times 10^2$	17,9	[107]
ZnO (180 nm)	Pulvérisation RF	$3 \times 10^{-3}$	47,1	[108]
AZO (2%, 350 nm)	Pulvérisation (RF+DC)	$3,95 \times 10^{-3}$	6,31	[109]
AZO (5%, 200 nm)	Pulvérisation RF	$2,8 \times 10^{-3}$	17	[110]

### VI.1.3. Propriétés chimiques et catalytiques

L'absorption est une propriété chimique de surface que possède le ZnO. Cette propriété intéressante permettant d'interagir avec l'environnement avoisinant, rend ce matériau utilisable pour des applications capteurs chimiques [111], [112]. Le ZnO possède également des propriétés catalytiques. Il peut jouer le rôle d'un catalyseur grâce à un certain nombre de réaction comme l'oxydation, la déshydrogénération et la désulfurisation, dues au degré de perfection de son réseau cristallin et à ses propriétés conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels, etc.) [113]. L'oxyde de zinc a été utilisé comme catalyseur en suspension dans l'eau dans le cadre de l'oxydation de l'oxygène en ozone et de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, l'oxydation des phénols, ou encore pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre.

## VI.2. Dopage de ZnO par Al

Le dopage consiste à introduire des impuretés en faible quantité dans la structure d'un semi-conducteur pur afin d'en améliorer ses propriétés comme la conductivité, la luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques. Il existe deux types de dopage. Le dopage type-n conduit à un excès d'électrons négativement chargés. Le dopage de type-p mène à un excès des trous chargés positivement. Le ZnO peut être facilement dopé de type-n, alors que le dopage de type-p est difficile à obtenir à cause de la faible solubilité et la grande énergie d'ionisation des dopants potentiels [114]–[116]. Le choix du dopant dépend principalement de l'application envisagée. Le ZnO peut être dopé de type-n grâce à l'introduction soit des différents éléments du groupe *III* ou *IV* du tableau périodique, tels que B, Al, In, Ge... dans ce cas les atomes des dopants remplacent les atomes de Zn ou soit les différents éléments du groupe *VII* comme Cl, F... et dans ce cas les atomes des dopants

remplacent les atomes de l'oxygène. Le ZnO peut être dopé de type-p par l'introduction des éléments du groupe *I* ou *V* comme Ag, Cu, N...

Dans ce travail, nous allons effectuer un dopage de type-n par l'Al. Dans le cadre de notre application du capteur gaz, l'aluminium agit comme donneur de charges et fournit des porteurs en excès à la bande du conduction, ce qui augmente la conductivité [117], [118]. Il permet également de produire les défauts électroniques qui augmentent l'influence des adsorbats sur la conductivité. Tous ces éléments permettent d'améliorer la sensibilité du capteur [119]. H. Aydin et al. [120] ont mentionné que l'Al améliore les propriétés de détection des gaz en modifiant la structure de la bande d'énergie de ZnO et augmente l'interaction des gaz à la surface du semi-conducteur en augmentant le rapport surface / volume.

### ➤ Effet de l'Al sur les propriétés structurales de ZnO

De nombreuses études ont révélé que le dopage du ZnO en couches minces par l'Al ne modifie pas la structure hexagonale wurtzite et l'orientation préférentielle selon l'axe *c* de ZnO. Par contre, il modifie les paramètres de son réseau. Cette déformation structurale du ZnO est due à la différence de rayon ionique des ions Zn<sup>2+</sup> et Al<sup>3+</sup>. En effet, le rayon ionique d'Al<sup>3+</sup> est 0,54 Å et 0,74 Å pour Zn<sup>2+</sup> [121]. L'incorporation des ions d'Al<sup>3+</sup> dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels des cations de Zn<sup>2+</sup> mène à la réduction du réseau cristallin de ZnO [122].

### ➤ Effet de l'Al sur les propriétés électriques et électroniques de ZnO

Le dopage de ZnO par l'Al (AZO) provoque en général une diminution de la résistivité dans le matériau et peut aussi modifier l'énergie de gap [123], [124]. La figure 24 montre la variation de la résistivité des films de AZO en fonction du pourcentage de dopage en Al [125]. La résistivité diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant de l'aluminium et atteint sa valeur minimale de  $3,3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  à une concentration de 2 % d'Al, ensuite elle augmente de nouveau. Cette diminution de la résistivité avec l'augmentation de la concentration en Al peut être interprétée par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons) provenant des ions donneurs Al<sup>3+</sup> incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de Zn<sup>2+</sup>. L'accroissement de la concentration en Al produit une élévation de la résistivité, ce qui est probablement dû à une diminution dans la mobilité de porteurs résultant de l'excès d'Al [125].

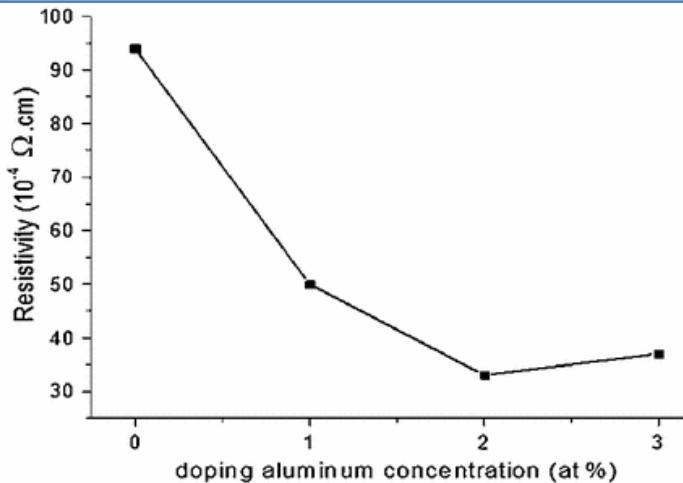


Figure 24 : Evolution de la résistivité électrique de AZO à différents pourcentages de dopage d'Al [125].

### VI.3. Les différents types de défauts dans l'oxyde de zinc

Les défauts présents dans ZnO dépendent des conditions d'élaboration et de dopage. Ces défauts peuvent affecter les propriétés électriques des couches minces de AZO [126]. On pourra citer les défauts suivants :

- Défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers),
- Défauts linéaires (dislocations et sous joint de grains),
- Défauts plans (macles, joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous).

### VI.4. Les méthodes d'élaboration sous forme de couches minces

Il existe plusieurs méthodes afin de déposer du ZnO en couche mince, qui peuvent être classées en deux processus : le processus chimique et le processus physique. Le choix d'une méthode dépend de la nature de l'application envisagée.

#### ➤ Les méthodes chimiques :

Le processus chimique consiste à déposer le matériau par réaction chimique ou décomposition de molécules. Parmi ces méthodes, on trouve : le dépôt chimique en phase vapeur (dépôt à vapeur chimique (CVD), l'épitaxie à couche atomique (ALE)), et en phase liquide (spray pyrolyse, sol gel, électrodéposition).

#### ➤ Les méthodes physiques :

Le processus physique est basé sur l'extraction de la matière en présence de vide (Evaporation thermique, ablation laser) ou en présence de plasma (pulvérisation cathodique).

Dans ce travail, nous avons utilisé la pulvérisation cathodique magnétron RF pour préparer nos échantillons. La pulvérisation cathodique magnétron est basée sur le principe de la pulvérisation cathodique à laquelle un dispositif magnétron est intégré. Nous décrirons cette méthode en détail dans le chapitre suivant.

## VI.5. Les méthodes de caractérisation

### VI.5.1. Caractérisations structurales et morphologiques

#### VI.5.1.1. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB permet d'avoir la topographie de la surface d'un échantillon. Cette technique puissante d'observation est basée sur l'interaction électron-matière. Une source d'électrons (canon à électrons) bombarde la surface de l'échantillon placé dans une chambre sous vide sur un plateau mobile, par un faisceau d'électrons de haute énergie. Ce faisceau traverse une colonne électronique composée des lentilles magnétiques et de diaphragmes permettant d'obtenir un faisceau très fin et focalisé. L'interaction entre ce faisceau et l'échantillon génère des électrons secondaires de faible énergie qui sont ensuite détectés par des détecteurs. Le faisceau d'électrons primaire balaye la surface d'échantillon point par point d'une manière synchrone à l'aide des bobines de balayage. A chaque point d'impact correspond un signal électrique qui sera amplifié et interprété. Donc une image est obtenue en relation avec l'intensité du courant électrique produit en chaque point de la surface. La figure 25 représente un exemple d'image MEB réalisée sur une couche mince de AZO [127].

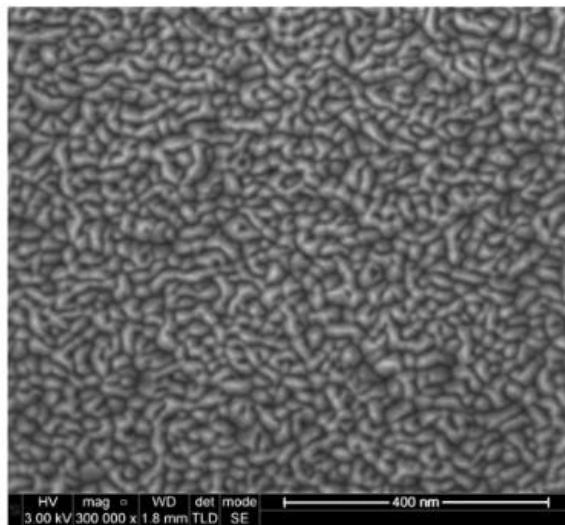


Figure 25. Exemple d'une image MEB obtenue sur une couche mince de AZO [127]

Dans ce travail, les images ont été obtenues à partir du MEB JEOL JSM7100F dont le faisceau d'électrons est celui du filament de Tungstène.

#### VI.5.1.2. Microscope Electronique à Transmission (MET)

Le MET fonctionne d'une façon analogue au MEB, sauf que le faisceau d'électrons traverse l'échantillon. Ce dernier donc doit être préalablement amincis afin d'être transparents aux électrons, et placé dans la colonne électronique proche de son centre. Le faisceau transmis est ensuite agrandi par d'autres lentilles puis détecté et analysé par les détecteurs, qui traduisent le signal en image contrastée. Le MET permet d'agrandir l'image d'un échantillon

jusqu'à des résolutions atomiques. Les images par MET permettent également de visualiser de profil les échantillons réalisés et de mesurer l'épaisseur des couches déposées comme le montre par exemple la figure 26. Dans cet exemple, une couche de AZO a été déposée sur un substrat  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [128].

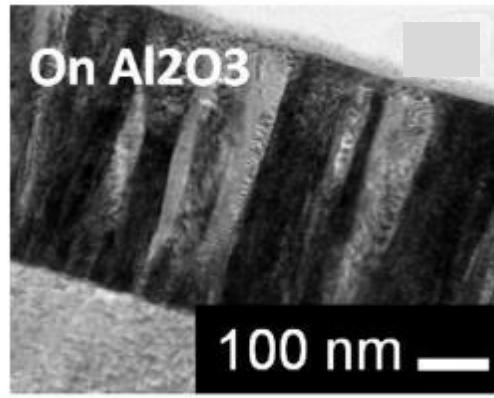


Figure 26 : Vue de profil par MET d'un échantillon de AZO déposée sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [128]

Dans ce travail, les images MET ont été obtenues à partir du MEB JEOL JSM7100F dont le faisceau d'électrons est celui du filament de Tungstène, en le mettant en position transversale.

#### VI.5.1.3. Microscope à Force Atomique (AFM)

Le Microscope à Force Atomique est une technique permettant d'analyser le relief à l'échelle atomique et capable de cartographier la surface d'un échantillon. Son principe (cf. figure 27) repose sur l'utilisation d'une pointe ultrafine placée à l'extrémité d'un levier souple, qui balaye la surface de l'échantillon. Ce dernier est monté sur une cale piézo-électrique qui se déplace dans les trois directions de l'espace. Les forces de type attractives et répulsives, s'exerçant entre la pointe et la surface provoquent les déflections du levier. Ces déflections sont ensuite détectées par un système optique constitué d'un faisceau laser focalisé sur l'extrémité du levier et d'une photodiode permettant la mesure de la déflection de celui-ci. L'image est ainsi obtenue soit en 2D ou 3D. De ces images, nous pouvons observer la morphologie de surface mais aussi déterminer la valeur de l'écart-type de la rugosité (Root Mean Square RMS). La rugosité est un paramètre lié aux défauts micro-géométriques de la surface réelle. La mesure de ce paramètre permet ainsi d'avoir des informations sur l'adhésion et l'état de surface des couches déposées. Grâce à cette technique, nous pouvons aussi avoir des informations sur la taille des particules, ou encore sur la distance entre les différents joints de grains. La figure 28 montre l'exemple d'une image AFM 2D et 3D d'une couche mince de AZO [129].

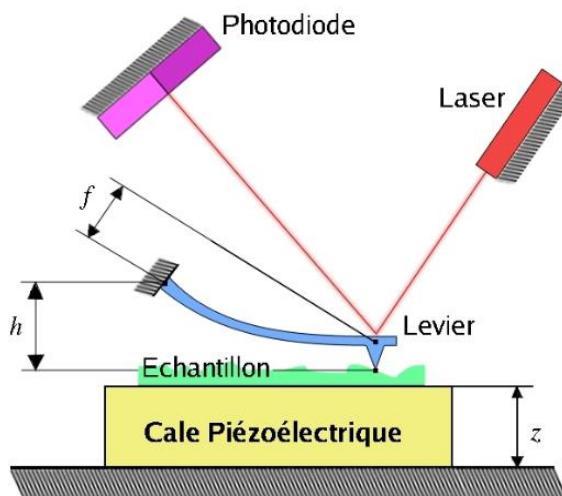


Figure 27 : Représentation schématique d'un Microscope à Force Atomique

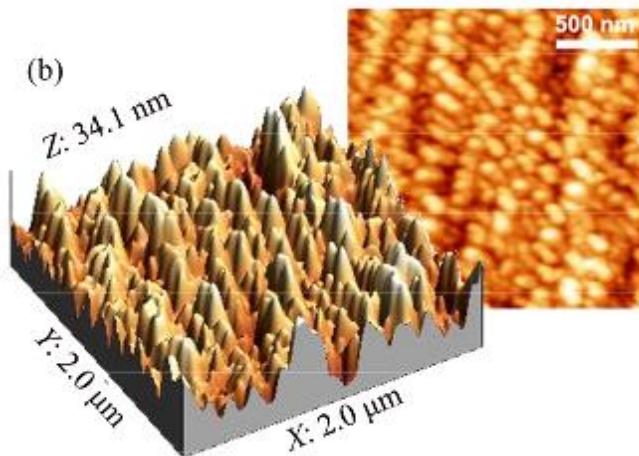


Figure 28 : Image AFM d'une couche mince de AZO[129].

Les topographies des échantillons ont été obtenues par un Microscope à Force Atomique en mode contact. L'AFM utilisé est de type Brüker (ex-Veeco) Multimode équipé d'un contrôleur Nanoscope III. Toutes les caractérisations ont été faites à la température ambiante.

#### VI.5.1.4. Diffraction des Rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide. Cette technique est destinée à caractériser les matériaux cristallins. De nombreuses informations physiques, qui constituent une carte d'identité du matériau, peuvent être tirées de cette analyse comme le type de la structure, la phase, l'orientation, les paramètres de la maille, la taille des cristallites et les défauts. La figure 29 décrit le principe de DRX [130]. Un tube cathodique émet un faisceau de rayons X monochromatiques vers l'échantillon. Ce faisceau est diffracté par l'échantillon à certains angles spécifiques en produisant des interférences constructives. Ces derniers sont collectés par un détecteur sous

forme de signal et tracés sous forme de diffractogramme qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La diffraction apparaît quand la loi de Bragg est vérifiée :  $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$  où  $d_{hkl}$  distance inter-réticulaire (distance entre deux plans cristallographique),  $\theta$  : l'angle d'incidence,  $n$  : nombre entier indiquant l'ordre de diffraction et  $\lambda$  : longueur d'onde des rayons X.

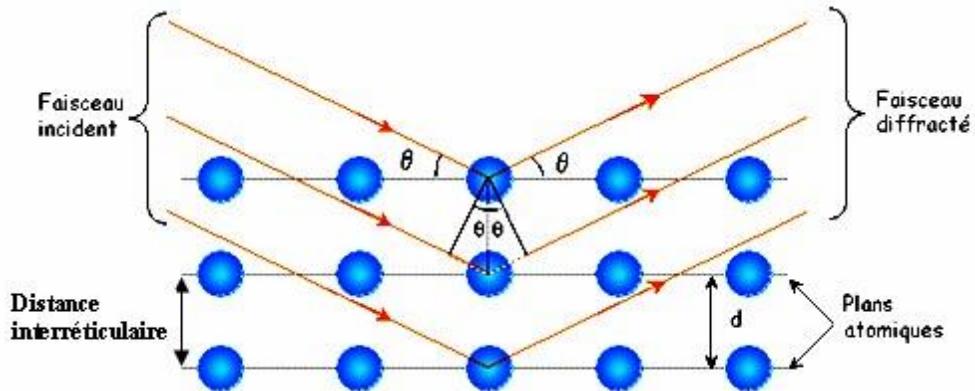


Figure 29 : Schéma de principe de la DRX et la loi de Bragg [130]

Nous montrons dans la figure 30, un exemple de diffractogramme obtenu sur deux couches minces de AZO ; 5 nm et 10 nm [131]. Les diffractogrammes présentent un seul pic qui correspond au plan (002) dans une structure hexagonale. Ce pic représente une orientation de croissance privilégiée selon l'axe  $c$  (002) perpendiculaire au plan du substrat.

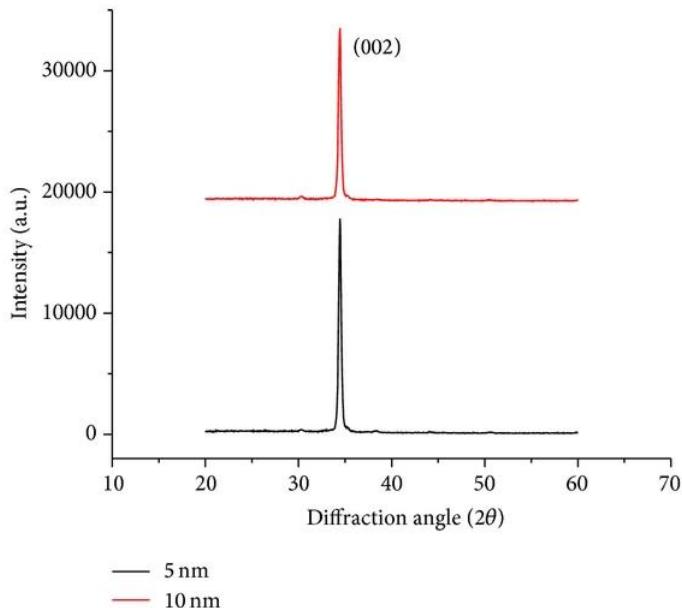


Figure 30 : Spectre DRX des couches minces de AZO à différentes épaisseurs (5 nm et 10 nm) [131]

A partir de ce diffractogramme, on détermine les éléments suivants :

➤ Paramètres de maille

Les paramètres de maille désignent la dimension d'une maille élémentaire. Dans le cas d'une structure hexagonale telle que le ZnO, on s'intéresse à deux paramètres : la distance entre deux atomes de zinc adjacents dans un plan horizontal  $a$ , et la distance plus courte entre deux atomes de zinc dans deux plans adjacents  $c$ . Selon la loi de Bragg [132], [133] on a :

$$a = b = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{(100)}} \text{ et } c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(002)}}$$

où  $\lambda$  correspond à la longueur d'onde de la radiation utilisée ( $\lambda = 0,15406$  nm) et  $\theta$  à l'angle de Bragg du pic (100) et (002) pour a et c respectivement [134].

➤ Taille des cristallites

La taille moyenne des cristallites est calculée par la formule de Debye-Scherrer [135], [136] :

$$D_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

où  $D_c$  est la taille des cristallites qui s'exprime en nm,  $K$  est un facteur de forme qui vaut 0,9,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau de rayons X,  $\theta$  la position angulaire du pic de diffraction considéré et  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur (FWHM) exprimée en radian.

➤ Densité de dislocation

Les dislocations sont les défauts linéaires du réseau cristallin, permettant la déformation plastique du matériau lorsqu'ils se déplacent. La déformation qu'elles induisent, facilite la diffusion des atomes. Les dislocations sont alors des défauts hors équilibres et influencent les propriétés électroniques des semiconducteurs.

La densité de dislocation s'exprime en  $\text{cm}^{-2}$  et est définie par la relation suivante :

$$\delta = \frac{\text{longueur de ligne de dislocation}}{\text{volume de cristal}}$$

La densité de dislocation peut s'écrire aussi en fonction de la taille de cristallite [137] par :

$$\delta = \frac{1}{D_c^2}$$

avec  $D_c$  la taille moyenne de la cristallite

Dans notre travail, les spectres de diffraction des échantillons sont obtenus par un diffractomètre D8 Advance de marque Bruker AXS, équipé d'un tube à rayons X et d'un détecteur Lynxeye avec une ouverture de détection de  $20^\circ$  à  $80^\circ$ . La source de radiation en  $CuK\alpha_1$  a une longueur d'onde de 0,15406 nm, une tension de 40 kV et un courant de 40 mA.

### VI.5.2. Techniques électriques

Les caractéristiques électriques mesurées sur les échantillons élaborés concernent des mesures en courant continu et des mesures de bruit basse fréquence et sont réalisées en utilisant un dispositif de mesure composé de 4 pointes métalliques alignées. Le schéma de principe de cette structure est donné dans la figure 31. Elle comporte 4 pointes alignées de rayon  $r_t \approx 90\mu\text{m}$ , et séparées d'une distance  $s = 1$  mm. L'avantage de ce dispositif est qu'il ne requiert pas de dépôt d'électrode métallique puisqu'il suffit de poser les 4 pointes sur l'échantillon pour assurer les contacts électriques.

Pour les mesures électriques sous gaz, un dispositif spécifique a été développé et est présenté au chapitre 3.

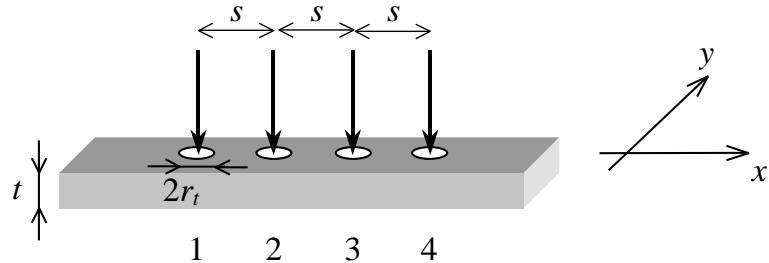


Figure 31. Schéma de principe de la mesure 4 pointes alignées ( $r_t \approx 90\text{mm}$  : rayon d'une pointe,  $s = 1\text{ mm}$  : distance entre 2 pointes, et  $t$  : épaisseur de la couche)

#### VI.5.2.1. Mesure en courant continu

Ces mesures permettent de déterminer la résistance du matériau et par la suite sa résistivité et de vérifier que celui-ci se comporte bien comme une résistance en régime statique dans des conditions de fonctionnement normales (densité de courant, température, ...). Ceci est très important pour les applications telles que les capteurs de gaz.

Pour la mesure, nous injectons un courant entre les plots 1 et 4 ( $I_{14}$ ) et mesurons la tension entre 2 et 3 ( $V_{23}$ ). Le rapport de la tension mesurée sur l'intensité qui traverse l'échantillon donne la résistance de couche  $R_{sh}[\Omega]$  entre les pointes 2 et 3 (cf. figure 32) [138].

$$R_{sh} = \frac{V_{23}}{I_{14}} \cdot \frac{\pi}{Ln2} \quad (1)$$

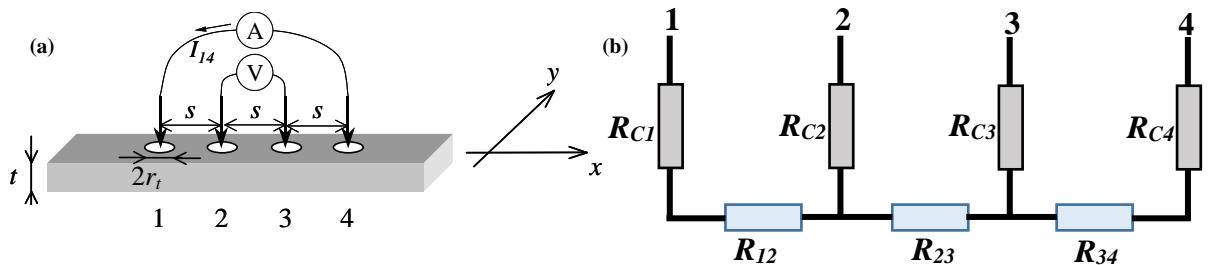


Figure. 32 : (a) Vue schématique du dispositif avec 4 pointes alignées pour mesurer la résistance et le bruit de matériau sous forme de couche mince (b) Schéma équivalent de l'échantillon avec 4 pointes alignées

D'après l'équation de la résistance carrée, la résistivité électrique en continu est obtenue à partir de la relation suivante :

$$\rho = R_{sh} \times t \quad (2)$$

où  $R_{sh}$  est la résistance carrée et  $t$  est l'épaisseur de la couche.

La conductivité électrique  $\sigma[S/m]$  est obtenue à partir de la relation :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3)$$

### VI.5.2.2. Bruit électrique dans un matériau

#### VI.5.2.2.1. Généralités

Selon les matériaux utilisés, les modes de fabrication employés, le courant injecté, la fréquence et la température d'analyse, le dispositif sous test peut faire apparaître différentes sources de bruit avec plus ou moins d'importance. A titre d'exemple, on montre dans la figure 33, les spectres de bruit mesurés sur des transistors à effet de champ à hétérojonctions AlGaN/GaN [139]. Ces relevés font apparaître des pentes en  $1/f$  en dessous de 10 Hz typiques du bruit en  $1/f$ , suivies de pentes en  $1/f^2$  relatives au bruit Génération–Recombinaison (g-r). Au-delà de 10 kHz, ces deux sources disparaissent pour laisser place au bruit thermique. D'autres types de bruit comme le bruit de diffusion et le bruit de grenaille peuvent aussi être observés.

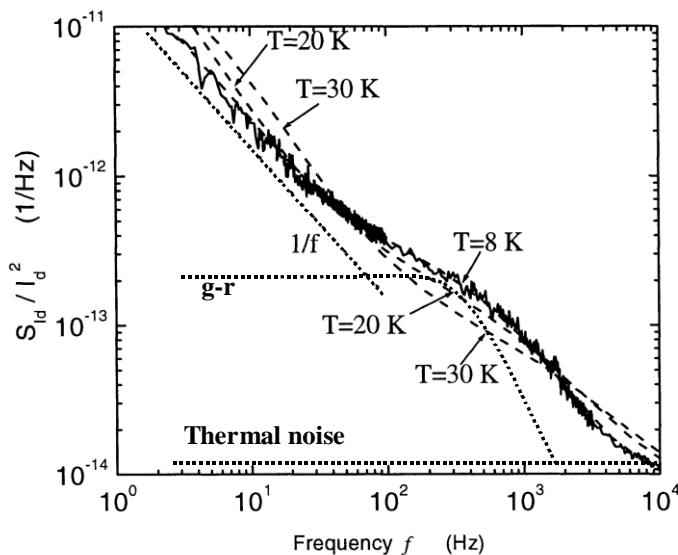


Figure 33. Exemple de spectre de bruit obtenu sur des transistors HFETs à différentes températures [139]

Dans la suite, nous nous focalisons uniquement sur le bruit thermique et le bruit en  $1/f$  présents dans nos couches minces de AZO.

#### VI.5.2.2.2. Bruit thermique

Le bruit thermique est représenté par un spectre fréquentiel blanc, et sa densité spectrale de puissance est indépendante de toute tension appliquée. D'après le théorème de fluctuation-dissipation [140], les densités spectrales de courant et de tension d'un dipôle passif d'impédance  $Z$  (ou d'admittance  $Y$ ) sont données respectivement par :

$$S_I(f) = 4k_B T R_e(Y) \quad (4)$$

$$S_V(f) = 4k_B T R_e(Z) \quad (5)$$

avec  $R_e(Y)$  est la partie réelle de l'admittance  $Y$ , et  $R_e(Z)$  est la partie réelle de l'impédance  $Z$ . D'après ces relations, on voit que la densité spectrale de bruit thermique d'un dipôle passif

dépend de la température mais également de sa résistivité électrique : i.e. impédance  $Z$  (ou conductivité électrique : i.e. admittance  $Y$ ). Ce résultat est intéressant car il montre que la mesure du bruit permet d'atteindre ces paramètres caractéristiques du matériau sans avoir la contrainte de devoir solliciter le matériau par le passage d'un courant comme c'est généralement le cas.

#### VI.5.2.2.3. Bruit en $1/f$

Lorsqu'un matériau est traversé par un courant continu, c'est-à-dire hors équilibre, il apparaît un bruit excédentaire en basse fréquence dont l'évolution est inversement proportionnelle à la fréquence. On parle alors de bruit en  $1/f$ . Son origine reste encore inexpliquée et il n'existe pas de modèles universels pour expliquer ce type de bruit. Certains modèles considèrent que le bruit en  $1/f$  est dû à des fluctuations du nombre de porteurs provenant par exemple d'impuretés dans le matériau générant des recombinaisons électron-trou parasites [141], alors que d'autres modèles considèrent que le bruit en  $1/f$  est dû à des fluctuations de la mobilité [142].

D'une manière plus générale et lorsque le matériau étudié présente un comportement ohmique, on peut considérer que les fluctuations de résistances  $S_R$  peuvent être reliées aux fluctuations en tension mesurées  $S_V$  lorsque celui-ci est parcouru par un courant continu  $I$ :

$$S_V = S_R \cdot I^2 \quad (6)$$

Selon la loi d'Ohm, on a alors :

$$\frac{S_V}{V^2} = \frac{S_R}{R^2} \quad (7)$$

Les études montrent que ces fluctuations de résistance sont fortement liées aux modes de préparation du matériau utilisé, et en particulier à la présence de défauts engendrés [143].

Afin de comparer le bruit d'échantillons différents, il est souvent utilisé la relation empirique de Hooge [144] qui permet de caractériser le bruit en  $1/f$  dans un volume homogène d'un matériau semi-conducteur ou métallique :

$$\frac{S_R(f)}{R^2} = \frac{S_V(f)}{V^2} = \frac{\alpha}{fN} \quad (8)$$

où  $f$  est la fréquence considérée,  $N$  est le nombre de porteurs dans le composant sous test et  $\alpha$  est le paramètre de Hooge qui est indépendant de la dimension de l'échantillon et de la fréquence de travail. Ce paramètre correspond au bruit ramené à un porteur de charge à la fréquence de 1 Hz. Les valeurs typiques de  $\alpha$  obtenues dans la littérature sur des matériaux homogènes soumis à un champ électrique uniforme se trouvent dans la gamme  $10^{-7}$ - $10^{-2}$ .

Dans le cas d'une évolution en  $1/f$  pure, l'équation (8) devient :

$$S_{1/f}(f) = \frac{\alpha V^2}{Nf} \quad (9)$$

En pratique, il est difficile de déterminer la valeur exacte du nombre de porteurs  $N$  et en particulier sur des matériaux élaborés en couche mince où l'épaisseur de la couche active est difficile à évaluer. On définit alors le bruit du matériau réparti aux  $N$  porteurs de charge  $C_{1/f}$  par :

$$C_{1/f} = \frac{S_{1/f}(f)}{V^2} \cdot f = \frac{\alpha}{N} \quad (10)$$

Si la densité du courant est uniforme dans le matériau, le nombre de porteurs  $N$  peut être remplacé par la densité volumique des porteurs  $n$  et le volume électrique  $\Omega$ . En considérant un échantillon de longueur  $L$ , de largeur  $W$  et d'épaisseur active  $t$ , on obtient :

$$C_{1/f} = \frac{S_{1/f}(f)}{V^2} f = \frac{\alpha}{n\Omega} = \frac{\alpha}{nWLt} \quad (11)$$

En pratique, pour un matériau déposé en couche mince, l'épaisseur active  $t$  où les porteurs de charge peuvent évoluer est difficile à déterminer. Dans ce cas, on peut introduire le paramètre  $C_{us}$  défini par [145] :

$$C_{us} = C_{1/f} LW = \frac{S_{1/f}(f)}{V^2} f LW = \frac{\alpha}{nt} \quad (12)$$

On peut également définir la résistance carrée du matériau sous test  $R_{sh}$  :

$$R_{sh} = \frac{\rho}{t} = R \frac{W}{L} \quad (13)$$

où  $R$  est la résistance mesurée entre les deux bornes de l'échantillon et  $\rho$  est la résistivité du matériau. En supposant que le matériau est homogène, la résistivité peut être déterminée par :

$$\rho = \frac{1}{q\mu n} \quad (14)$$

où  $\mu$  est la mobilité de porteurs de charge. Dans ce cas, les équations (12) et (13) permettent de définir un coefficient  $K$  par le rapport  $C_{us}/R_{sh}$  qui est indépendant de la géométrie de l'échantillon sous test :

$$K = \frac{C_{us}}{R_{sh}} = \frac{\frac{\alpha}{nt}}{\frac{\rho}{t}} = q\mu\alpha \quad (15)$$

Le paramètre  $K = C_{us}/R_{sh}$  ne dépend que des caractéristiques du matériau et peut être facilement obtenu à partir des résultats expérimentaux de bruit sans avoir la contrainte de connaître le nombre de porteurs de charge  $N$ . Des études sur des couches d'or et de silicium poly-cristallins dopées germanium ont montré que le coefficient  $C_{us}$  est proportionnel à  $R_{sh}$  avec un facteur  $K$  de l'ordre de  $5 \times 10^{-21} \text{ cm}^2/\Omega$  [145]. Des valeurs de  $K$  largement supérieures peuvent être obtenues sur des matériaux révélant des mécanismes de conduction par percolation ou des rétrécissements dans les chemins de conduction à l'échelle microscopique.

#### VI.5.2.2.4. Dispositif de mesure

Pour effectuer la mesure du bruit à la température ambiante, nous utilisons les dispositifs qui ont été développés et caractérisés par G. Leroy durant sa thèse [146]. Pour analyser le signal, nous avons utilisé un analyseur de signal vectoriel Hewlett Packard 89410A qui utilise une transformée de Fourier rapide en continu dans une gamme de fréquence de 0,1 Hz jusqu'à 10 MHz. Avant d'être analysé par l'analyseur de signal, le bruit de l'échantillon sous test est amplifié soit par un préamplificateur de tension faible bruit

(EG&G 5184) soit un préamplificateur de courant faible bruit (Keithley 428). Tous les dispositifs sont placés dans une boîte blindée pour éviter les perturbations électromagnétiques.

#### VI.5.2.2.5. Bruit en $1/f$ des contacts électriques

Pour effectuer des mesures de bruit (cf. figure 32), le dépôt d'électrodes sur le matériau à caractériser est nécessaire pour d'une part permettre le passage d'un courant continu  $I$  révélateur du bruit en  $1/f$  et d'autre part effectuer la mesure du bruit. Le dipôle sous test se présente alors par l'association en série de la résistance du matériau à étudier et de la résistance des deux contacts de mesure. Le bruit total mesuré est par conséquent le bruit du matériau ajouté au bruit des contacts. Même s'ils présentent une résistance faible devant celle du matériau, les contacts peuvent générer un bruit très élevé, voire plus élevé que celui du matériau. Il est possible de s'affranchir du bruit des contacts et ne mesurer que le bruit du matériau en utilisant une configuration à 4 pointes alignées.

Pour déterminer le bruit en  $1/f$  des contacts à partir de cette configuration, nous injectons un courant entre les plots 2 et 3, et nous mesurons le bruit entre les plots 3 et 4. Dans ces conditions, si on suppose qu'aucun courant ne circule entre les plots 3 et 4, le bruit mesuré provient du bruit thermique généré par les résistances de contact  $R_{c3}$  et  $R_{c4}$ , et de la résistance du matériau  $R_{34}$ , ajouté au bruit en  $1/f$  généré par la résistance de contact  $R_{c3}$  :

$$S_V(f) = 4k_B T(R_{c3} + R_{c4} + R_{34(ZnO)}) + S_{1/f}(R_{c3}) \quad (16)$$

Cette configuration permet ainsi de déterminer le bruit en  $1/f$  du contact 3.

De la même façon, il est possible de mesurer le bruit en  $1/f$  du contact 2 en injectant le courant entre les plots 2 et 3 et en mesurant le bruit en tension entre les plots 1 et 2. Dans ces conditions, si on suppose qu'aucun courant ne circule entre les plots 1 et 2, le bruit mesuré provient du bruit thermique généré par les résistances de contact  $R_{c1}$  et  $R_{c2}$ , et de la résistance du matériau  $R_{12}$ , ajouté au bruit en  $1/f$  généré par la résistance de contact  $R_{c2}$  :

$$S_V(f) = 4k_B T(R_{c1} + R_{c2} + R_{12(ZnO)}) + S_{1/f}(R_{c2}) \quad (17)$$

#### VI.5.2.2.6. Bruit en $1/f$ du matériau

L'inconvénient de cette méthode est que les contacts sont ponctuels, par conséquent les lignes de courant ne sont pas uniformes. Il est donc nécessaire d'apporter un facteur de correction aux mesures afin de déterminer le coefficient de bruit  $C_{us}$  du matériau.

Dans ce cas, le coefficient de bruit pour une surface unitaire  $C_{us}$  est donné par [138] :

$$C_{us} = \frac{C_{1/f} s^2}{F_{14}} \quad (18)$$

où  $F_{14} = 1,45$  est un facteur de correction de bruit sans dimension et  $s = 1 \text{ mm}$  est la distance entre deux contacts successifs.

## VII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique sur les capteurs de gaz à oxydes métalliques. Nous avons rappelé brièvement l'histoire et l'évolution des capteurs de gaz. Après avoir cité les différents éléments constitutifs, les principales caractéristiques et expliqué les mécanismes de détection, nous avons parlé des facteurs qui influencent les performances d'un capteur de gaz, en proposant des solutions pour les améliorer. Nous avons exposé quelques techniques de détection en focalisant sur la méthode de bruit (FES) que l'on va utiliser par la suite dans ce travail. Les différentes propriétés de l'oxyde de zinc ( $ZnO$ ) et l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO), étant choisi comme un matériau pour cette application, tel que les propriétés structurales, électroniques, catalytiques, et électriques ont été abordées. Enfin, nous terminons ce chapitre par la description de différents modes d'élaboration de l'oxyde de zinc en couche mince et de différentes techniques de caractérisation structurales, morphologiques et électriques.

## Références

- [1] W. H. Brattain et J. Bardeen, « Surface Properties of Germanium », *Bell System Technical Journal*, vol. 32, n° 1, p. 1-41, janv. 1953.
- [2] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, et M. Nagatani, « A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films. », *Anal. Chem.*, vol. 34, n° 11, p. 1502-1503, oct. 1962.
- [3] N. Taguchi, *Japanese Patent Application*, p. 45-38200, 1962.
- [4] S. S. Shendage *et al.*, « Sensitive and selective NO<sub>2</sub> gas sensor based on WO<sub>3</sub> nanoplates », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 240, p. 426-433, mars 2017.
- [5] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Pan, et Z. L. Wang, « Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, n° 10, p. 1869-1871, août 2002.
- [6] Z. P. Khlebarov, A. I. Stoyanova, et D. I. Topalova, « Surface acoustic wave gas sensors », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 8, n° 1, p. 33-40, avr. 1992.
- [7] J. Kong *et al.*, « Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors », *Science*, vol. 287, n° 5453, p. 622-625, janv. 2000.
- [8] H. Bai, G. Shi, H. Bai, et G. Shi, « Gas Sensors Based on Conducting Polymers », *Sensors*, vol. 7, n° 3, p. 267-307, mars 2007.
- [9] B. Ayhan *et al.*, « Fluctuation enhanced sensing (FES) with a nanostructured, semiconducting metal oxide film for gas detection and classification », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 188, p. 651-660, nov. 2013.
- [10] N. T. A. Thu *et al.*, « Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoporous network fabricated from Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide for high-performance ethanol gas sensor », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 255, p. 3275-3283, févr. 2018.
- [11] D. E. Motaung *et al.*, « Ultra-high sensitive and selective H<sub>2</sub> gas sensor manifested by interface of n-n heterostructure of CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanoparticles », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 254, p. 984-995, janv. 2018.
- [12] H. Deng *et al.*, « A high sensitive and low detection limit of formaldehyde gas sensor based on hierarchical flower-like CuO nanostructure fabricated by sol-gel method », *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 27, n° 7, p. 6766-6772, juill. 2016.
- [13] S. Capone *et al.*, « Solid State Gas Sensors: State of the Art and Future Activities », *ChemInform*, vol. 35, n° 29, juill. 2004.
- [14] A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition*. John Wiley & Sons, 2000.
- [15] D. R. Thévenot, K. Toth, R. A. Durst, et G. S. Wilson, « Electrochemical Biosensors: Recommended Definitions and Classification\* », *Analytical Letters*, vol. 34, n° 5, p. 635-659, mars 2001.
- [16] J. R. Stetter et J. Li, « Amperometric Gas SensorsA Review », *Chem. Rev.*, vol. 108, n° 2, p. 352-366, févr. 2008.
- [17] H. Wan, H. Yin, et A. J. Mason, « Rapid measurement of room temperature ionic liquid electrochemical gas sensor using transient double potential amperometry », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 242, p. 658-666, avr. 2017.
- [18] Y. Imai, D. Tadaki, T. Ma, Y. Kimura, A. Hirano-Iwata, et M. Niwano, « Response characteristics of hydrogen gas sensor with porous piezoelectric poly (vinylidene fluoride) film », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 247, p. 479-489, août 2017.

**Chapitre 1 : Les capteurs de gaz à oxydes métalliques, généralités et techniques de caractérisation**

- [19] J. Hu *et al.*, « Miniaturized polymer coated film bulk acoustic wave resonator sensor array for quantitative gas chromatographic analysis », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 274, p. 419-426, nov. 2018.
- [20] L. Rana, R. Gupta, M. Tomar, et V. Gupta, « ZnO/ST-Quartz SAW resonator: An efficient NO<sub>2</sub> gas sensor », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 252, p. 840-845, nov. 2017.
- [21] E. Brauns, E. Morsbach, G. Schnurpfeil, M. Bäumer, et W. Lang, « A miniaturized catalytic gas sensor for hydrogen detection based on stabilized nanoparticles as catalytic layer », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 187, p. 420-425, oct. 2013.
- [22] « PTC-01P\_103-21-410-001-EH-0617.pdf ».
- [23] X. Chong *et al.*, « Plasmonic nanopatch array with integrated metal–organic framework for enhanced infrared absorption gas sensing », *Nanotechnology*, vol. 28, n° 26, p. 26LT01, 2017.
- [24] H. Zhu *et al.*, « Flow-through microfluidic photoionization detectors for rapid and highly sensitive vapor detection », *Lab Chip*, vol. 15, n° 14, p. 3021-3029, juin 2015.
- [25] D. Fischer *et al.*, « Thin SnO<sub>x</sub> films for surface plasmon resonance enhanced ellipsometric gas sensing (SPREE) », *Beilstein J Nanotechnol*, vol. 8, p. 522-529, févr. 2017.
- [26] Z.-J. Ke, D.-L. Tang, X. Lai, Z.-Y. Dai, et Q. Zhang, « Optical fiber evanescent-wave sensing technology of hydrogen sulfide gas concentration in oil and gas fields », *Optik*, vol. 157, p. 1094-1100, mars 2018.
- [27] S. Yi, S. Tian, D. Zeng, K. Xu, S. Zhang, et C. Xie, « An In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowire-like network fabricated on coplanar sensor surface by sacrificial CNTs for enhanced gas sensing performance », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 185, p. 345-353, août 2013.
- [28] Z. Zhang, M. haq, Z. Wen, Z. Ye, et L. Zhu, « Ultrasensitive ppb-level NO<sub>2</sub> gas sensor based on WO<sub>3</sub> hollow nanospheres doped with Fe », *Applied Surface Science*, vol. 434, p. 891-897, mars 2018.
- [29] Z.-X. Cai, H.-Y. Li, J.-C. Ding, et X. Guo, « Hierarchical flowerlike WO<sub>3</sub> nanostructures assembled by porous nanoflakes for enhanced NO gas sensing », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 246, p. 225-234, juill. 2017.
- [30] S. Mills, B. Lee, et V. Misra, « Room temperature ozone and humidity response evolution of atomic layer deposited SnO<sub>2</sub> sensors », in *2017 IEEE SENSORS*, 2017, p. 1-3.
- [31] Q. H. Li, Y. X. Liang, Q. Wan, et T. H. Wang, « Oxygen sensing characteristics of individual ZnO nanowire transistors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, n° 26, p. 6389-6391, déc. 2004.
- [32] A. Wei, L. Pan, et W. Huang, « Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 176, n° 18, p. 1409-1421, nov. 2011.
- [33] S. De *et al.*, « Ethanol and Hydrogen Gas-Sensing Properties of CuO–CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanostructured Thin Films », *IEEE Sensors Journal*, vol. 18, n° 17, p. 6937-6945, sept. 2018.
- [34] A. Paliwal, A. Sharma, M. Tomar, et V. Gupta, « Carbon monoxide (CO) optical gas sensor based on ZnO thin films », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 250, p. 679-685, oct. 2017.
- [35] S. S. Bhande, R. S. Mane, A. V. Ghule, et S.-H. Han, « A bismuth oxide nanoplate-based carbon dioxide gas sensor », *Scripta Materialia*, vol. 65, n° 12, p. 1081-1084, déc. 2011.

**Chapitre 1 : Les capteurs de gaz à oxydes métalliques, généralités et techniques de caractérisation**

- [36] A. F. S. Abu-Hani, Y. E. Greish, S. T. Mahmoud, F. Awwad, et A. I. Ayesh, « Low-temperature and fast response H<sub>2</sub>S gas sensor using semiconducting chitosan film », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 253, p. 677-684, déc. 2017.
- [37] Y. Wang *et al.*, « NH<sub>3</sub> gas sensing performance enhanced by Pt-loaded on mesoporous WO<sub>3</sub> », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 238, p. 473-481, janv. 2017.
- [38] Q. Zhou, Z. Lu, Z. Wei, L. Xu, Y. Gui, et W. Chen, « Hydrothermal Synthesis of Hierarchical Ultrathin NiO Nanoflakes for High-Performance CH<sub>4</sub> Sensing », *Front. Chem.*, vol. 6, 2018.
- [39] F. Ménil, « Modélisation des temps de réponse des capteurs chimiques », *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, vol. 4, n° 12, p. 899-904, déc. 2001.
- [40] J. Polleux, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, M. Antonietti, et M. Niederberger, « Template-Free Synthesis and Assembly of Single-Crystalline Tungsten Oxide Nanowires and their Gas-Sensing Properties », *Angewandte Chemie*, vol. 118, n° 2, p. 267-271, janv. 2006.
- [41] J. Y. Son, S. J. Lim, J. H. Cho, W. K. Seong, et H. Kim, « Synthesis of horizontally aligned ZnO nanowires localized at terrace edges and application for high sensitivity gas sensor », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, n° 5, p. 053109, août 2008.
- [42] X. Liu *et al.*, « A Survey on Gas Sensing Technology », *Sensors*, vol. 12, n° 7, p. 9635-9665, juill. 2012.
- [43] A. Dey, « Semiconductor metal oxide gas sensors: A review », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 229, p. 206-217, mars 2018.
- [44] G. Eranna, B. C. Joshi, D. P. Runthala, et R. P. Gupta, « Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors—A Comprehensive Review », *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 29, n° 3-4, p. 111-188, juill. 2004.
- [45] A. Ruiz, J. Arbiol, A. Cirera, A. Cornet, et J. R. Morante, « Surface activation by Pt-nanoclusters on titania for gas sensing applications », *Materials Science and Engineering: C*, vol. 19, n° 1, p. 105-109, janv. 2002.
- [46] L. Zhu et W. Zeng, « Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 267, p. 242-261, nov. 2017.
- [47] C. Wang, W. Zeng, L. Luo, P. Zhang, et Z. Wang, « Gas-sensing properties and mechanisms of Cu-doped SnO<sub>2</sub> spheres towards H<sub>2</sub>S », *Ceramics International*, vol. 42, n° 8, p. 10006-10013, juin 2016.
- [48] F. M. Li *et al.*, « Influence of Ce doping on microstructure of ZnO nanoparticles and their acetone sensing properties », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 649, p. 1136-1144, nov. 2015.
- [49] A. Patil, C. Dighavkar, et R. Borse, « Al doped ZnO thick films as CO<sub>2</sub> gas sensors », *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 13, n° 9-10, p. 1331-1337, 2011.
- [50] R. Yoo, S. Cho, M.-J. Song, et W. Lee, « Highly sensitive gas sensor based on Al-doped ZnO nanoparticles for detection of dimethyl methylphosphonate as a chemical warfare agent simulant », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 221, p. 217-223, déc. 2015.
- [51] X. Liu, K. Pan, W. Li, D. Hu, S. Liu, et Y. Wang, « Optical and gas sensing properties of Al-doped ZnO transparent conducting films prepared by sol-gel method under different heat treatments », *Ceramics International*, vol. 40, n° 7, Part A, p. 9931-9939, août 2014.
- [52] Y. Li, A. Trinchi, W. Włodarski, K. Galatsis, et K. Kalantar-zadeh, « Investigation of the oxygen gas sensing performance of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films with different dopants », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 93, n° 1, p. 431-434, août 2003.

Chapitre 1 : Les capteurs de gaz à oxydes métalliques, généralités et techniques de caractérisation

- [53] R. Ahmad, S. M. Majhi, X. Zhang, T. M. Swager, et K. N. Salama, « Recent progress and perspectives of gas sensors based on vertically oriented ZnO nanomaterials », *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 270, p. 1-27, août 2019.
- [54] J. M. Walker, S. A. Akbar, et P. A. Morris, « Synergistic effects in gas sensing semiconducting oxide nano-heterostructures: A review », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 286, p. 624-640, mai 2019.
- [55] N. Yamazoe, « New approaches for improving semiconductor gas sensors », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 5, n° 1, p. 7-19, août 1991.
- [56] X. Qu, R. Yang, F. Tong, Y. Zhao, et M.-H. Wang, « Hierarchical ZnO microstructures decorated with Au nanoparticles for enhanced gas sensing and photocatalytic properties », *Powder Technology*, vol. 330, p. 259-265, mai 2018.
- [57] J. F. Chang, H. H. Kuo, I. C. Leu, et M. H. Hon, « The effects of thickness and operation temperature on ZnO:Al thin film CO gas sensor », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 84, n° 2, p. 258-264, mai 2002.
- [58] F. Lu, Y. Liu, M. Dong, et X. Wang, « Nanosized tin oxide as the novel material with simultaneous detection towards CO, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 66, n° 1, p. 225-227, juill. 2000.
- [59] S. G. Ansari, P. Boroojerdian, S. R. Sainkar, R. N. Karekar, R. C. Aiyer, et S. K. Kulkarni, « Grain size effects on H<sub>2</sub> gas sensitivity of thick film resistor using SnO<sub>2</sub> nanoparticles », *Thin Solid Films*, vol. 295, n° 1, p. 271-276, févr. 1997.
- [60] E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, M. Ferroni, et G. Sberveglieri, « Single crystal ZnO nanowires as optical and conductometric chemical sensor », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 40, n° 23, p. 7255–7259, nov. 2007.
- [61] J. Elias, L. Philippe, J. Michler, et C. Lévy-Clément, « Mechanism of formation of urchin-like ZnO », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 26, p. 9532-9536, nov. 2011.
- [62] K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway, et P. O'Brien, « Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, n° 16, p. 2575-2591, 2004.
- [63] P. X. Gao et Z. L. Wang, « Nanopropeller arrays of zinc oxide », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, n° 15, p. 2883-2885, avr. 2004.
- [64] X. Y. Kong et Z. L. Wang, « Spontaneous Polarization-Induced Nanohelices, Nanosprings, and Nanorings of Piezoelectric Nanobelts », *Nano Lett.*, vol. 3, n° 12, p. 1625-1631, déc. 2003.
- [65] P. X. Gao et Z. L. Wang, « Nanoarchitectures of semiconducting and piezoelectric zinc oxide », *Journal of Applied Physics*, vol. 97, n° 4, p. 044304, janv. 2005.
- [66] X. Li, X. Li, Z. Li, J. Wang, et J. Zhang, « WS<sub>2</sub> nanoflakes based selective ammonia sensors at room temperature », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 240, p. 273-277, mars 2017.
- [67] A. Qurashi, T. Yamazaki, E. M. El-Maghraby, et T. Kikuta, « Fabrication and gas sensing properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopushpins », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, n° 15, p. 153109, oct. 2009.
- [68] H. Zhang, P. Song, D. Han, et Q. Wang, « Synthesis and formaldehyde sensing performance of LaFeO<sub>3</sub> hollow nanospheres », *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 63, p. 21-26, sept. 2014.
- [69] C. Li, Z. Du, H. Yu, et T. Wang, « Low-temperature sensing and high sensitivity of ZnO nanoneedles due to small size effect », *Thin Solid Films*, vol. 517, n° 20, p. 5931-5934, août 2009.
- [70] X. Zhang *et al.*, « ZIF-8 derived hierarchical hollow ZnO nanocages with quantum dots for sensitive ethanol gas detection », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 289, p. 144-152, juin 2019.

**Chapitre 1 : Les capteurs de gaz à oxydes métalliques, généralités et techniques de caractérisation**

- [71] Y. Wei *et al.*, « Hydrothermal synthesis of Ag modified ZnO nanorods and their enhanced ethanol-sensing properties », *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 75, p. 327-333, mars 2018.
- [72] Q. Wan *et al.*, « Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors », *Applied Physics Letters*, vol. 84, n° 18, p. 3654-3656, 2004.
- [73] L. Zhu, Y. Li, et W. Zeng, « Hydrothermal synthesis of hierarchical flower-like ZnO nanostructure and its enhanced ethanol gas-sensing properties », *Applied Surface Science*, vol. 427, p. 281-287, janv. 2018.
- [74] Q. Qi *et al.*, « Electrical response of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped SnO<sub>2</sub> to C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and effect of humidity interference », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 134, n° 1, p. 36-42, août 2008.
- [75] L. Mei *et al.*, « Ultrasensitive ethanol sensor based on 3D aloe-like SnO<sub>2</sub> », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 166-167, p. 7-11, mai 2012.
- [76] Y. H. Navale, S. T. Navale, F. J. Stadler, N. S. Ramgir, et V. B. Patil, « Enhanced NO<sub>2</sub> sensing aptness of ZnO nanowire/CuO nanoparticle heterostructure-based gas sensors », *Ceramics International*, vol. 45, n° 2, Part A, p. 1513-1522, févr. 2019.
- [77] Z. Jing et J. Zhan, « Fabrication and Gas-Sensing Properties of Porous ZnO Nanoplates », *Advanced Materials*, vol. 20, n° 23, p. 4547-4551, 2008.
- [78] P. Camagni, G. Faglia, P. Galinetto, C. Perego, G. Samoggia, et G. Sberveglieri, « Photosensitivity activation of SnO<sub>2</sub> thin film gas sensors at room temperature », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 31, n° 1, p. 99-103, févr. 1996.
- [79] C. Zhang, A. Boudiba, P. De Marco, R. Snyders, M.-G. Olivier, et M. Debliquy, « Room temperature responses of visible-light illuminated WO<sub>3</sub> sensors to NO<sub>2</sub> in sub-ppm range », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 181, p. 395-401, mai 2013.
- [80] X. Geng, D. Lahem, C. Zhang, C.-J. Li, M.-G. Olivier, et M. Debliquy, « Visible light enhanced black NiO sensors for ppb-level NO<sub>2</sub> detection at room temperature », *Ceramics International*, vol. 45, n° 4, p. 4253-4261, mars 2019.
- [81] G. Korotcenkov et B. K. Cho, « Metal oxide composites in conductometric gas sensors: Achievements and challenges », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 244, p. 182-210, juin 2017.
- [82] M. Alcañiz *et al.*, « Design of an electronic system and its application to electronic tongues using variable amplitude pulse voltammetry and impedance spectroscopy », *Journal of Food Engineering*, vol. 111, n° 1, p. 122-128, juill. 2012.
- [83] K. Y. Aristovich, B. C. Packham, H. Koo, G. S. dos Santos, A. McEvoy, et D. S. Holder, « Imaging fast electrical activity in the brain with electrical impedance tomography », *NeuroImage*, vol. 124, p. 204-213, janv. 2016.
- [84] G. Durante, W. Becari, F. A. S. Lima, et H. E. M. Peres, « Electrical Impedance Sensor for Real-Time Detection of Bovine Milk Adulteration », *IEEE Sensors Journal*, vol. 16, n° 4, p. 861-865, févr. 2016.
- [85] A. Labidi *et al.*, « Impedance spectroscopy on WO<sub>3</sub> gas sensor », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 106, n° 2, p. 713-718, mai 2005.
- [86] N. Al-Hardan, M. J. Abdullah, et A. A. Aziz, « Impedance spectroscopy of undoped and Cr-doped ZnO gas sensors under different oxygen concentrations », *Applied Surface Science*, vol. 257, n° 21, p. 8993-8997, août 2011.
- [87] N. H. Al-Hardan, A. A. Aziz, M. J. Abdullah, et N. M. Ahmed, « Conductometric Gas Sensing Based on ZnO Thin Films: An Impedance Spectroscopy Study », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 7, n° 9, p. P487-P490, janv. 2018.
- [88] F. HAMOU, N. ZEKRI, « L'analyse des matériaux par spectroscopie d'impédance : application au verre borosilicate. ».

**Chapitre 1 : Les capteurs de gaz à oxydes métalliques, généralités et techniques de caractérisation**

- [89] C. Kwan, G. Schmera, J. M. Smulko, L. B. Kish, P. Heszler, et C. Granqvist, « Advanced Agent Identification With Fluctuation-Enhanced Sensing », *IEEE Sensors Journal*, vol. 8, n° 6, p. 706-713, juin 2008.
- [90] L. B. Kish, G. Schmera, C. Kwan, J. Smulko, P. Heszler, et C.-G. Granqvist, « Fluctuation-enhanced sensing », in *Noise and Fluctuations in Circuits, Devices, and Materials*, 2007, vol. 6600, p. 66000V.
- [91] M. Kotarski et J. Smulko, « Noise measurement set-ups for fluctuations-enhanced gas sensing », *Metrol. Meas. Syst.*, vol. 16, n° 3, p. 457-464, 2009.
- [92] G. Schmera, C. Kwan, P. Ajayan, R. Vajtai, et L. B. Kish, « Fluctuation-Enhanced Sensing: Status and Perspectives », *Sensors*, vol. 2113, p. 1, 2007.
- [93] Ł. Lentka, J. M. Smulko, R. Ionescu, C. G. Granqvist, et L. B. Kish, « Determination of gas mixture components using fluctuation enhanced sensing and the LS-SVM regression algorithm », *Metrology and Measurement Systems*, vol. 22, n° 3, p. 341-350, 2015.
- [94] L. B. Kish, R. Vajtai, et C. G. Granqvist, « Extracting information from noise spectra of chemical sensors: single sensor electronic noses and tongues », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 71, n° 1, p. 55-59, nov. 2000.
- [95] T. Contaret, J.- Seguin, et K. Aguir, « Noise analysis of metal-oxide gas microsensors response to a mixture of NO<sub>2</sub> and CO », in *2014 IEEE SENSORS*, 2014, p. 285-288.
- [96] T. Contaret, J. Seguin, P. Menini, et K. Aguir, « Physical-Based Characterization of Noise Responses in Metal-Oxide Gas Sensors », *IEEE Sensors Journal*, vol. 13, n° 3, p. 980-986, mars 2013.
- [97] J. L. Solis, G. E. Seeton, Yingfeng Li, et L. B. Kish, « Fluctuation-enhanced multiple-gas sensing by commercial Taguchi sensors », *IEEE Sensors Journal*, vol. 5, n° 6, p. 1338-1345, déc. 2005.
- [98] V. Aroutiounian, Z. Mkhitaryan, A. Adamian, C.-G. Granqvist, et L. Kish, « Fluctuation-enhanced gas sensing », *Procedia Chemistry*, vol. 1, n° 1, p. 216-219, sept. 2009.
- [99] M. Tonezzer, « Selective gas sensor based on one single SnO<sub>2</sub> nanowire », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 288, p. 53-59, juin 2019.
- [100] A. Staerz, T. Russ, U. Weimar, et N. Barsan, « Understanding the Sensing Mechanism of WO<sub>3</sub> based Gas Sensors », in *2019 IEEE International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN)*, 2019, p. 1-3.
- [101] S. Chamuah, K. K. Sarma, et S. Baruah, « ZnO/ZnS core/shell nanostructures based gas sensor for sensing Acetone gas at room temperature », *ADBU Journal of Engineering Technology*, vol. 8, n° 0, juin 2019.
- [102] R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar, et A. Umar, « Zinc Oxide Nanostructures for NO<sub>2</sub> Gas–Sensor Applications: A Review », *Nano-Micro Lett.*, vol. 7, n° 2, p. 97-120, avr. 2015.
- [103] J. Joussot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. 5. Masson & Cie, Paris, 1962.
- [104] S.-Y. Chu, W. Water, et J.-T. Liaw, « Influence of postdeposition annealing on the properties of ZnO films prepared by RF magnetron sputtering », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, n° 10, p. 1593-1598, sept. 2003.
- [105] Ü. Özgür *et al.*, « A comprehensive review of ZnO materials and devices », *Journal of Applied Physics*, vol. 98, n° 4, p. 041301, août 2005.
- [106] T. Prasada Rao, M. C. Santhosh Kumar, A. Safarulla, V. Ganesan, S. R. Barman, et C. Sanjeeviraja, « Physical properties of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures using spray pyrolysis », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, n° 9, p. 2226-2231, mai 2010.

**Chapitre 1 : Les capteurs de gaz à oxydes métalliques, généralités et techniques de caractérisation**

- [107] C.-Y. Tsay et W.-T. Hsu, « Sol-gel derived undoped and boron-doped ZnO semiconductor thin films: Preparation and characterization », *Ceramics International*, vol. 39, n° 7, p. 7425-7432, sept. 2013.
- [108] D. Gaspar, L. Pereira, K. Gehrke, B. Galler, E. Fortunato, et R. Martins, « High mobility hydrogenated zinc oxide thin films », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 163, p. 255-262, avr. 2017.
- [109] N. Kumar, A. Dubey, B. Bahrami, S. Venkatesan, Q. Qiao, et M. Kumar, « Origin of high carrier mobility and low residual stress in RF superimposed DC sputtered Al doped ZnO thin film for next generation flexible devices », *Applied Surface Science*, vol. 436, p. 477-485, avr. 2018.
- [110] M. Chaves *et al.*, « Al-doping and Properties of AZO Thin Films Grown at Room Temperature: Sputtering Pressure Effect », *Materials Research*, vol. 22, n° 2, 2019.
- [111] L. S. R. Rocha, C. R. Foschini, C. C. Silva, E. Longo, et A. Z. Simões, « Novel ozone gas sensor based on ZnO nanostructures grown by the microwave-assisted hydrothermal route », *Ceramics International*, vol. 42, n° 3, p. 4539-4545, févr. 2016.
- [112] V. Galstyan, N. Poli, et E. Comini, « Highly Sensitive and Selective H<sub>2</sub>S Chemical Sensor Based on ZnO Nanomaterial », *Applied Sciences*, vol. 9, n° 6, p. 1167, janv. 2019.
- [113] G. C. Bond, *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*, Clarendon. Oxford, 1987.
- [114] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, et T. Steiner, « Recent progress in processing and properties of ZnO », *Superlattices and Microstructures*, vol. 34, n° 1, p. 3-32, juill. 2003.
- [115] C. G. Van de Walle, D. B. Laks, G. F. Neumark, et S. T. Pantelides, « First-principles calculations of solubilities and doping limits: Li, Na, and N in ZnSe », *Phys. Rev. B*, vol. 47, n° 15, p. 9425-9434, avr. 1993.
- [116] C. H. Park, S. B. Zhang, et S.-H. Wei, « Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective », *Phys. Rev. B*, vol. 66, n° 7, p. 073202, août 2002.
- [117] S.-K. Kim et J.-Y. Son, « Epitaxial ZnO Thin Films for the Application of Ethanol Gas Sensor: Thickness and Al-Doping Effects », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 12, n° 2, p. J17-J19, janv. 2009.
- [118] D. Y. Kim et J. Y. Son, « Horizontal ZnO Nanowires for Gas Sensor Application: Al-Doping Effect on Sensitivity », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 12, n° 12, p. J109-J111, janv. 2009.
- [119] L. M. Li, Z. F. Du, et T. H. Wang, « Enhanced sensing properties of defect-controlled ZnO nanotetrapods arising from aluminum doping », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 147, n° 1, p. 165-169, mai 2010.
- [120] H. Aydin, F. Yakuphanoglu, et C. Aydin, « Al-doped ZnO as a multifunctional nanomaterial: Structural, morphological, optical and low-temperature gas sensing properties », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 773, p. 802-811, janv. 2019.
- [121] S.-Y. Kuo *et al.*, « Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films », *Journal of Crystal Growth*, vol. 287, n° 1, p. 78-84, janv. 2006.
- [122] G.-X. Liang, P. Fan, X.-M. Cai, D.-P. Zhang, et Z.-H. Zheng, « The Influence of Film Thickness on the Transparency and Conductivity of Al-Doped ZnO Thin Films Fabricated by Ion-Beam Sputtering », *Journal of Elec Materi*, vol. 40, n° 3, p. 267-273, mars 2011.
- [123] F. K. Shan et Y. S. Yu, « Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, n° 6, p. 1869-1872, janv. 2004.

- [124] H. Kim *et al.*, « Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light-emitting devices », *Thin Solid Films*, vol. 377-378, p. 798-802, déc. 2000.
- [125] Y. Ammaih, A. Lfakir, B. Hartiti, A. Ridah, P. Thevenin, et M. Siadat, « Structural, optical and electrical properties of ZnO:Al thin films for optoelectronic applications », *Opt Quant Electron*, vol. 46, n° 1, p. 229-234, janv. 2014.
- [126] G. H. Jo, S.-H. Kim, et J.-H. Koh, « Enhanced electrical and optical properties based on stress reduced graded structure of Al-doped ZnO thin films », *Ceramics International*, vol. 44, n° 1, p. 735-741, janv. 2018.
- [127] S. O. El hamali, W. M. Cranton, N. Kalfagiannis, X. Hou, R. Ranson, et D. C. Koutsogeorgis, « Enhanced electrical and optical properties of room temperature deposited Aluminium doped Zinc Oxide (AZO) thin films by excimer laser annealing », *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 80, p. 45-51, mai 2016.
- [128] S. Saini *et al.*, « Effect of self-grown seed layer on thermoelectric properties of ZnO thin films », *Thin Solid Films*, vol. 605, p. 289-294, avr. 2016.
- [129] E. A. Martín-tovar, L. G. Daza, A. J. R. López-arreguín, A. Iribarren, et R. Castro-rodriguez, « Effect of substrate rotation speed on structure and properties of Al-doped ZnO thin films prepared by rf-sputtering », *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 27, n° 9, p. 2055-2062, sept. 2017.
- [130] « Diffraction des rayons X - Cristallographie ». [En ligne]. Disponible sur: [http://cristallographie.free.fr/index.php?title=Diffraction\\_des\\_rayons\\_X](http://cristallographie.free.fr/index.php?title=Diffraction_des_rayons_X). [Consulté le: 27-sept-2019].
- [131] A. B. Rosli, M. M. Marbie, S. H. Herman, et M. H. Ani, « Gold-Catalyzed Growth of Aluminium-doped Zinc Oxide Nanorods by Sputtering Method », *J. Nanomaterials*, vol. 2014, p. 92:92-92:92, janv. 2014.
- [132] G. J. Fang, D. J. Li, et B.-L. Yao, « Effect of Vacuum Annealing on the Properties of Transparent Conductive AZO Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering », *physica status solidi (a)*, vol. 193, n° 1, p. 139-152, sept. 2002.
- [133] A. A. Al-Ghamdi *et al.*, « Semiconducting properties of Al doped ZnO thin films », *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 131, p. 512-517, oct. 2014.
- [134] A. Purohit, S. Chander, A. Sharma, S. P. Nehra, et M. S. Dhaka, « Impact of low temperature annealing on structural, optical, electrical and morphological properties of ZnO thin films grown by RF sputtering for photovoltaic applications », *Optical Materials*, vol. 49, p. 51-58, nov. 2015.
- [135] B. D. Cullity, « Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesely », *Reading, MA, USA*, 1978.
- [136] A. K. Chawla, D. Kaur, et R. Chandra, « Structural and optical characterization of ZnO nanocrystalline films deposited by sputtering », *Optical Materials*, vol. 29, n° 8, p. 995-998, avr. 2007.
- [137] M. Ali Yıldırım et A. Ateş, « Influence of films thickness and structure on the photo-response of ZnO films », *Optics Communications*, vol. 283, n° 7, p. 1370-1377, avr. 2010.
- [138] L. K. J. Vandamme et G. Leroy, « Analytical expressions for correction factors for noise measurements with a four-point probe », *Fluct. Noise Lett.*, vol. 06, n° 02, p. L161-L178, juin 2006.
- [139] S. L. Rumyantsev *et al.*, « GENERATION-RECOMBINATION NOISE IN GaN-BASED DEVICES », in *GaN-Based Materials and Devices*, vol. Volume 33, 0 vol., WORLD SCIENTIFIC, 2004, p. 175-195.

Chapitre 1 : Les capteurs de gaz à oxydes métalliques, généralités et techniques de caractérisation

- [140] R. Kubo, « The fluctuation-dissipation theorem », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 29, n° 1, p. 255–284, janv. 1966.
- [141] J. R. Schrieffer, « Semiconductor surface physics », *University of Penn. Press, Philadelphia, PA*, p. 55, 1957.
- [142] P. Dutta, P. Dimon, et P. M. Horn, « Energy Scales for Noise Processes in Metals », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, n° 9, p. 646-649, août 1979.
- [143] F. N. Hooge, « 1/f noise sources », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 41, n° 11, p. 1926-1935, nov. 1994.
- [144] F. N. Hooge, « 1/f noise is no surface effect », *Physics Letters A*, vol. 29, n° 3, p. 139-140, avr. 1969.
- [145] L. K. J. Vandamme et H. J. Casier, « The 1/f noise versus sheet resistance in poly-Si is similar to poly-SiGe resistors and Au-layers », in *Proceedings of the 30th European Solid-State Circuits Conference (IEEE Cat. No.04EX850)*, 2004, p. 365-368.
- [146] G. Leroy, « Etude et réalisation d'un banc de mesure de bruit basse fréquence de 10 Hz à 1 MHz: application à la caractérisation électrique de matériaux en couches minces », thesis, Littoral, 2002.

**Chapitre 2 : Optimisation des paramètres de dépôt des couches minces de AZO : étude en fonction de l'épaisseur et de la puissance RF**

## I. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une étude détaillée sur l'optimisation des paramètres de dépôt des couches minces de ZnO dopées à 2% d'Al élaborées par la méthode de la pulvérisation cathodique radiofréquence (RF) à magnétron. Le contrôle des propriétés de surface de la couche lors du processus d'élaboration permet d'améliorer la réponse des capteurs de gaz. Nous expliquons la préparation des couches minces de AZO en décrivant le principe de la pulvérisation RF à magnétron, les modes de croissance, la microstructure et les différentes contraintes qui peuvent se former à l'intérieur de la couche mince lors de son élaboration. Nous investiguons l'effet de différents paramètres du dépôt sur la résistivité afin de trouver un compromis entre eux, qui mène à une faible résistivité pour notre application. Nous aborderons minutieusement l'influence de l'épaisseur des couches minces de AZO sur les propriétés structurales, morphologiques, électriques (*I-V*) et de bruit, afin de trouver l'épaisseur convenable à l'application du détecteur de gaz. La réponse de nos capteurs va être évaluée par la mesure du bruit basse fréquence. Par conséquent, il semble important de caractériser les films en l'absence de gaz afin de trouver l'épaisseur la plus sensible avant de passer à l'évaluation sous gaz. En dernier lieu, nous exposons une étude sur l'effet de la puissance RF de dépôt et du recuit à deux épaisseurs fixes sur les différentes propriétés pour améliorer l'état de surface du capteur.

## II. Préparation des couches minces de AZO

Les différentes couches minces de ZnO dopé à l'Al ont été préparées sur des substrats en verre par la pulvérisation cathodique radiofréquence (RF) à la température ambiante. La cible utilisée est de quatre pouces avec une pureté de 99,99%. Elle est composée d'oxyde de zinc (ZnO) dopé à 2% en poids d'aluminium (Al). Avant chaque dépôt, les substrats (50 mm × 10 mm × 1,1 mm d'épaisseur) sont nettoyés chimiquement avec de l'acétone, de l'éthanol et de l'eau désionisée dans un bain à ultrasons pendant 10 min, puis séchés dans un four à 120 °C pendant 5 min. Les paramètres de dépôt sont réglés sur le bâti de pulvérisation pour chaque série.

Après le dépôt du film, un processus de recuit thermique rapide est réalisé en utilisant un four de recuit thermique rapide (Jet First JIPELEC 200) (cf. figure 1 (a)) afin de stabiliser la structure du matériau et d'obtenir des films de AZO de haute qualité encore plus conducteurs et texturés. Ce système de traitement thermique rapide est chauffé par une lampe halogène. Le recuit est effectué à la pression atmosphérique sous l'atmosphère de N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> à 400 °C avec des vitesses de chauffage et de refroidissement de 15 °C / s. Le protocole de recuit utilisé est représenté dans la figure 1 (b).

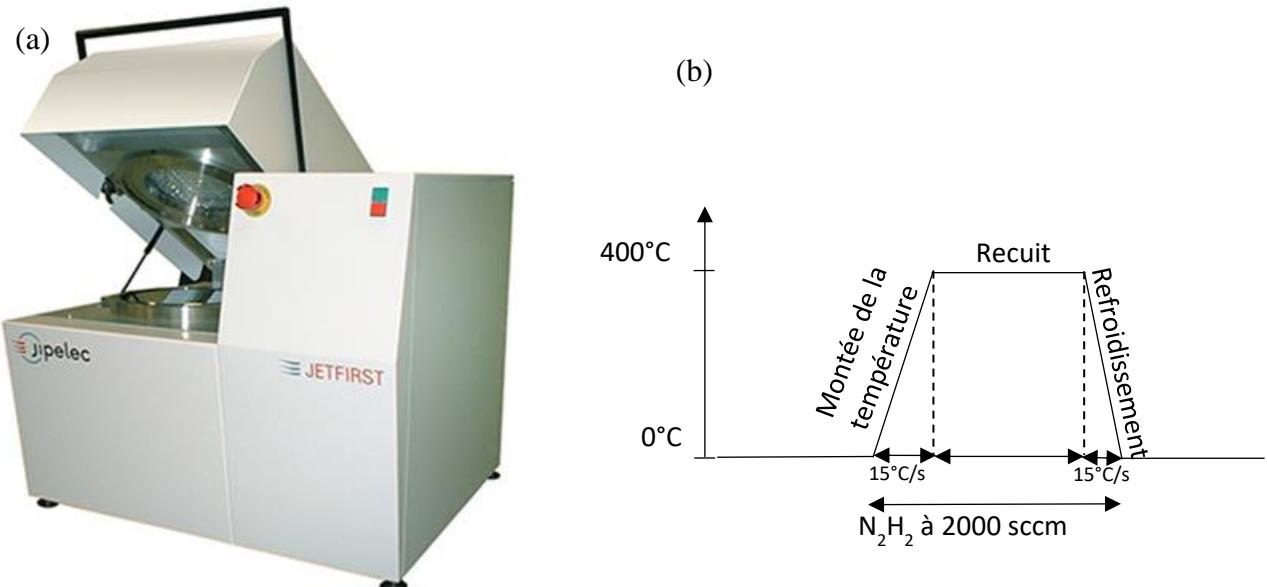


Figure 1 : (a) Four de traitement thermique rapide (Jet First JIPELEC 200), IEMN Lille et (b) protocole de recuit

## II.1. Principe de pulvérisation radiofréquence (RF) à magnétron

La pulvérisation cathodique est un processus, dans lequel des atomes ou des molécules d'un matériau sont éjectés d'une cible par bombardement avec des particules de haute énergie. Il existe plusieurs systèmes de pulvérisation cathodique [1]–[4], mais ici, on va se focaliser sur la pulvérisation cathodique RF à magnétron, utilisé comme le moyen de dépôt des couches minces de AZO. Son principe est affiché dans la figure 2. Il se base sur la création d'un champ électrique alternatif à haute fréquence de l'ordre de 13,56 MHz et d'amplitude 1 kV crête à crête par l'application d'une tension alternative entre deux électrodes : cathode (cible) et anode (substrat) afin d'ioniser un gaz neutre (argon) en formant un plasma composé de particules chargées (électrons, ions), photons et de neutres (atomes d'Ar). Les particules sont attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec elle. Ceci provoque la pulvérisation d'atomes ou d'agrégats d'atomes de la cible qui vont se condenser sur un substrat refroidi. L'ionisation de plasma du gaz d'argon se produit dans une chambre à vide. Durant l'alternance négative l'attraction des ions et la pulvérisation se produisent et durant les alternances positives l'attraction des électrons et neutralisation se réalisent. Les systèmes de pulvérisation magnétron génèrent un fort champ magnétique près de la zone cible, ce qui entraîne la spirale des électrons en déplacement le long des lignes de flux magnétiques à proximité de la cible. De plus, dans un système de pulvérisation RF à magnétron, les électrons générés parcourront une plus grande distance, ce qui augmente la probabilité d'ioniser davantage les atomes de gaz inertes ( $\text{Ar}^+$ ) et de générer un plasma stable à haute densité, ce qui améliore l'efficacité du processus de pulvérisation.

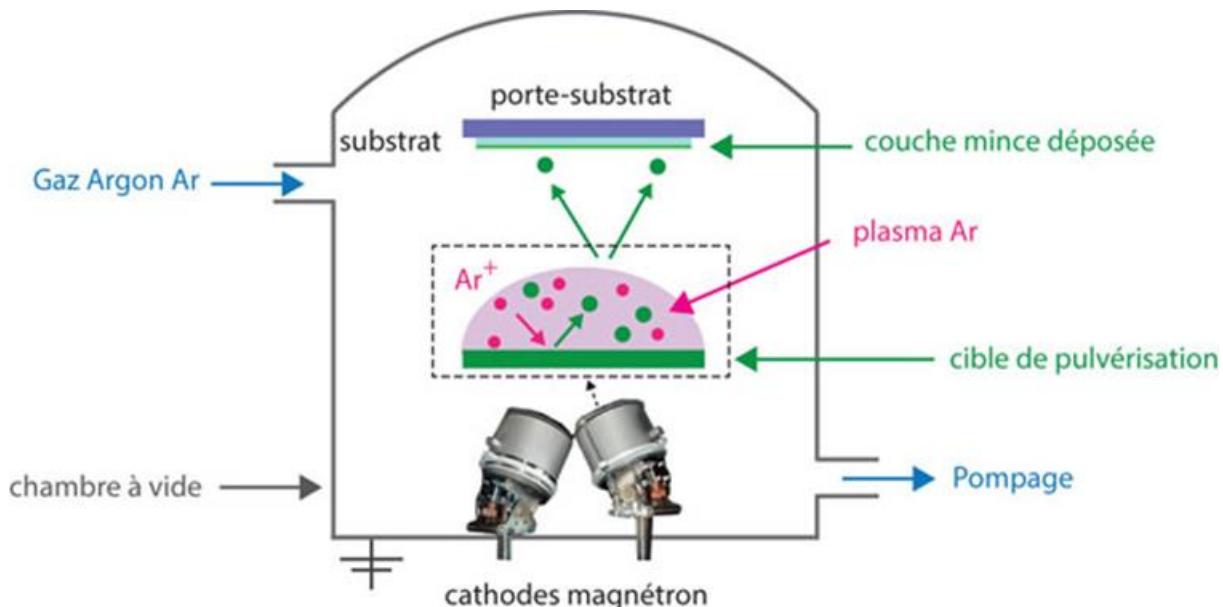


Figure 2 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en RF magnétron [5]

La pulvérisation cathodique en général et la pulvérisation RF magnétron en particulier est une technique couramment utilisée pour préparer des couches minces de AZO sur des substrats de verre ou de saphir pour une large gamme d'application. Nous allons exposer les avantages qu'elle présente par rapport à d'autres méthodes de dépôt sous forme de films minces, tels que l'évaporation, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou la spray-pyrolyse.

La pulvérisation cathodique RF à magnétron présente les avantages suivants [1], [6]–[10] :

- Basses températures du substrat (jusqu'à la température ambiante),
- Bonne adhérence des films sur les substrats,
- Taux de dépôt élevés,
- Très bonne uniformité d'épaisseur et haute densité des films,
- Bonne contrôlabilité et stabilité à long terme du processus,
- Production de films de bonne qualité avec une surface spécifique élevée et une résistivité électrique faible,
- Les alliages et les composés de matériaux ayant des pressions de vapeur très différentes peuvent être pulvérisés facilement,
- Possibilité de pulvériser une cible électriquement isolante,
- Bonne reproductibilité.

## II.2. Bâti utilisé

Le dépôt des couches minces de AZO a été réalisé au laboratoire IEMN à Lille par un bâti de pulvérisation cathodique magnétron (Alliance concept Dp 650) (cf. figure 3) à partir d'une cible commerciale de quatre pouces. Cet équipement est composé d'une chambre circulaire de diamètre 650 mm, qui permet d'accueillir soit quatre sources de 200 mm, ou six sources de 100 mm. Pour tous les dépôts effectués, la distance entre la cible et le substrat est fixée à 9 cm. Dans la pulvérisation RF, il trouve une cathode (la cible) et une anode, en série avec un condensateur de blocage (C). Le condensateur fait partie d'un réseau d'adaptation

d'impédance qui assure le transfert de puissance de la source RF à la décharge de plasma. L'alimentation est une source RF haute tension souvent fixée à 13,56 MHz. Le condensateur C bloque tout courant de conduction issu du plasma (auto polarisation). La pulvérisation cathodique RF offre alors des avantages par rapport au courant continu ; en particulier, la pulvérisation cathodique d'une cible électriquement isolante devient possible.



Figure 3 : Bâti de pulvérisation cathodique utilisé (IEMN, Lille)

## II.3. Croissance de la couche par pulvérisation RF

### II.3.1. Processus d'interaction gaz-cible

Le dépôt des couches minces par pulvérisation repose sur le transfert de la quantité de mouvement physique et de l'énergie cinétique de la particule incidente aux atomes de la surface. Ceci se traduit par une série de collisions élastiques. L'énergie de la particule incidente doit être suffisamment élevée pour rompre les liaisons et déplacer les atomes. Si, au cours de ce processus, un ou plusieurs atomes sont expulsés du solide, ils sont considérés comme des atomes pulvérisés. D'autres phénomènes sont associés au bombardement de la cible par des ions énergétiques en plus de la pulvérisation des atomes, qui sont schématisés dans la figure 4 :

- (1) Emission des photons,
- (2) Implantation de l'ion d'argon,
- (3) Réflexion élastique de l'ion neutre,
- (4) Emission d'électron secondaire,
- (5) Pulvérisation d'un atome de la cible,

## (6) Déplacement d'un atome de la cible.

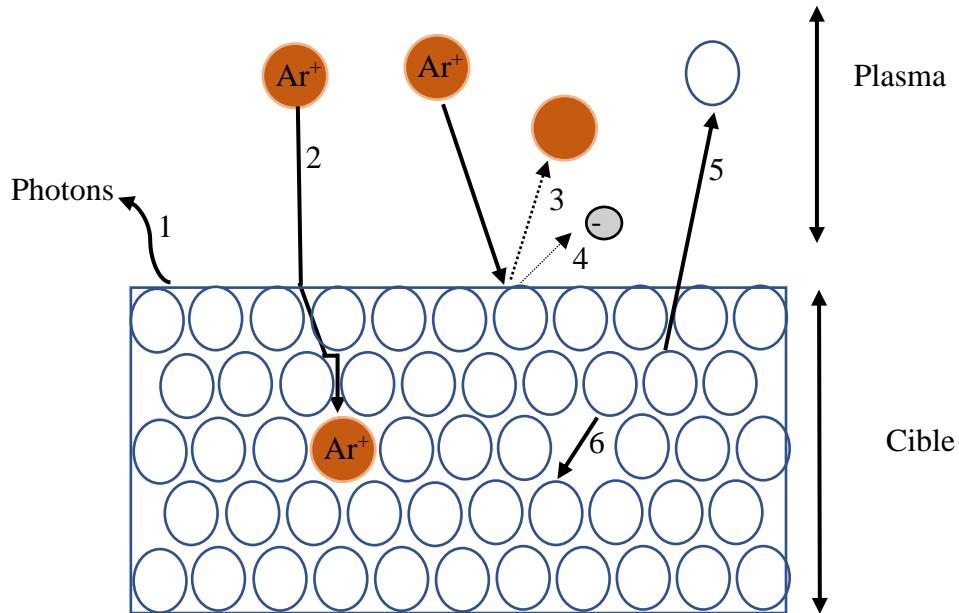


Figure 4 : Mécanisme d'interaction entre le gaz et la cible

**II.3.2. Processus d'interaction atome-substrat**

Lorsqu'un atome pulvérisé arrive à la surface du substrat, de nombreux processus élémentaires se produisent à l'échelle atomique. Ces processus qui sont présentés dans le schéma de la figure 5 commencent par le dépôt d'un flux d'atomes sur le substrat (a), suivis de leur diffusion sur la surface après l'adsorption (b) jusqu'à ce qu'ils se combinent avec d'autres adatomes (c) pour former, en fonction de leur densité et des énergies de liaison, des agrégats 2D ou 3D (d). Lors de leur diffusion, ces adatomes peuvent également s'incorporer dans les marches atomiques et défauts de surface (dislocations, impuretés) [11]. Inversement, le détachement d'atomes (e) peut se produire mais la désorption d'atomes est généralement négligeable pour les métaux. Une inter-diffusion de surface peut également avoir lieu. Enfin, les adatomes peuvent diffuser le long d'ilots (f), par-dessus des îlots existants (g) et nucléer dessus. De même, les îlots formés par agrégation de l'entité déposée peuvent eux aussi diffuser [12]–[14]. Le type de croissance de la couche qui sera favorisé, est déterminé à partir des aspects cinétiques et des énergies de liaison entre les différents types d'atomes impliqués.

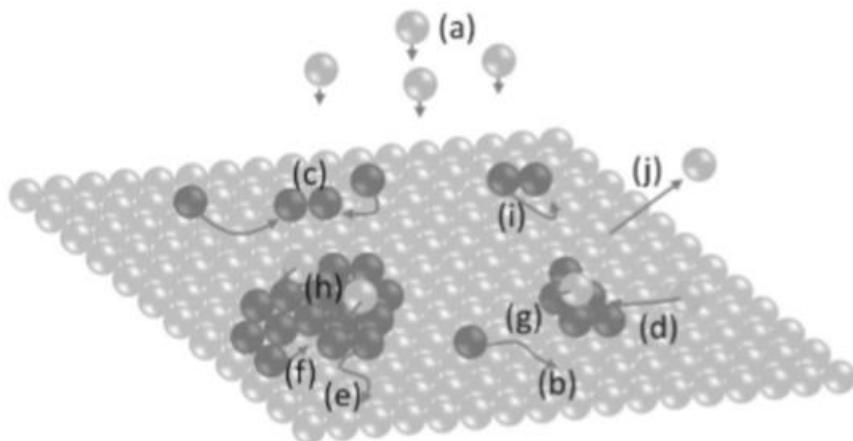


Figure 5 : Processus élémentaires typiques intervenant lors de la croissance : (a) déposition, (b) diffusion, (c) nucléation, (d) attachement, (e) détachement, (f) diffusion aux sites adjacents, (g) diffusion par étape, (h) nucléation au-dessus des îlots, (i) formation d'un dimère et (j) atome évaporé [15], [16]

### II.3.3. Les étapes et les modes de croissance d'une couche

Quelle que soit la technique de dépôt appliquée, la croissance de films minces peut être décomposée en trois étapes fondamentales [4] :

- La nucléation : lors de la nucléation, les atomes se condensent en surface du substrat en perdant de l'énergie. Ceci est réalisé en se collant au substrat soit par réaction chimique ou par liaison de Van der Waals avec les atomes du substrat, en découvrant des sites préférentiels de nucléation (les défauts, les marches atomiques et les impuretés) ou en entrant en collision avec les atomes diffusés ou les particules adsorbées. A ce stade un groupe d'adatomes se fusionne à plusieurs endroits afin de minimiser l'énergie du système, processus appelé nucléation. Les nuclei croissent en taille et en nombre pour former des îlots.
- La coalescence : étape dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées et ceci est possible en augmentant la température du substrat. Les plus grands îlots se forment, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change en passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux.
- La formation du film : les îlots formés continuent à croître pour former des agglomérats qui croissent entre eux pour donner ensuite une couche mince continue.

Les modes de croissance initiaux déterminent les propriétés ultimes des couches minces déposées. En fonction des paramètres thermodynamiques du dépôt et de l'interaction de la surface du substrat entre les adatomes et le matériau du substrat, trois modes de croissance de base sont utilisés pour expliquer la croissance en film mince dans les processus hors équilibre (cf. figure 6) :

- ✓ De type couche (appelé Frank-Van der Merwe) :

La croissance bidimensionnelle (2D), ou croissance Frank-Van der Merwe (FM) est caractérisée par un film qui se dépose couche atomique après couche atomique avec une surface qui reste atomiquement plane au cours du dépôt. Ce type de croissance est provoqué

lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche mince et le substrat.

- ✓ De type îles (appelé Volmer-Weber) :

Pendant la croissance tridimensionnelle (3D), ou croissance Volmer-Weber (VW), le film se forme à partir de la coalescence des îlots. Cette croissance est habituellement favorisée lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat.

- ✓ De type mixte (appelé Stranski-Krastanov) :

Le troisième mode de croissance, nommé Stranski-Krastanov (SK), est un mixte des deux modes précédents. Ce mécanisme débute par une croissance de Frank Van-der-Merwe (croissance 2D) mais au bout d'une certaine épaisseur critique, la croissance devient tridimensionnelle.

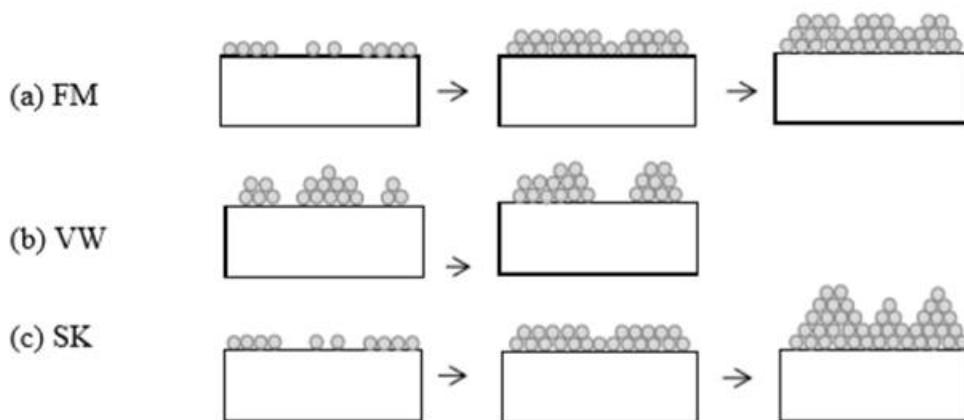


Figure 6 : Représentation schématique des trois modes de croissance :

(a) croissance de la couche de Frank-Van der Merwe (FM, 2D),  
 (b) croissance de l'île de Volmer-Weber (VW, 3D) et (c) croissance de la couche de Stranski- Krastanov (SK, 2D + 3D) [17]

Dans la plupart des cas pratiques, la croissance de la couche se fait selon le mode de Volmer-Weber [16].

#### II.3.4. Microstructure d'une couche mince déposée par pulvérisation cathodique : diagramme de Thornton

La microstructure d'un film dépend fortement des conditions dans lesquelles le dépôt est effectué. C'est pour cela que plusieurs modèles fondés sur des approches liées à la croissance des couches minces ont été développés pour étudier l'influence des paramètres d'élaboration sur la microstructure des couches [18]–[20]. Parmi eux, le diagramme de Thornton [19] est le plus connu. Il repose sur des observations effectuées à l'origine sur des couches métalliques déposées par pulvérisation en utilisant l'argon comme un plasma. Ce modèle est exposé dans la figure 7, et présente les diverses microstructures existant dans ce type de couches en fonction de la pression d'argon et/ou en fonction du rapport de la température du dépôt  $T_s$  sur la température de fusion du matériau pulvérisé  $T_f$ . Thornton a réparti la microstructure du film en 4 zones :

- ✓ Zone 1 ( $T_s/T_f < 0,15$ ) : la microstructure est composée de colonnes s'amincissant vers le haut avec des sommets en forme de dômes séparés par des vides intercolonnaires,

- ✓ Zone 2 ( $T_s / T_f = 0,3 - 0,5$ ) : la microstructure de la zone 2 est formée de colonnes avec des sommets peu arrondis et séparés par des joints inter cristallins denses et bien définis, la surface est lisse et d'apparence mate, la diffusion de surface est importante dans cette zone,
- ✓ Zone 3 ( $T_s / T_f > 0,5$ ) : dans cette région, la recristallisation provoque des grains qui ne sont plus colonnaires, mais elle présente des cristallites équiaxiaux de forme polyédrique,
- ✓ Zone T ( $T_s / T_f = 0,15 - 0,3$ ) : zone de transition entre la zone 1 et la zone 2. La structure est composée de grains sous forme de fibres denses avec une surface relativement lisse (rugosité très faible égale à quelques nanomètres). Dans cette zone les contours des grains sont difficiles à identifier.

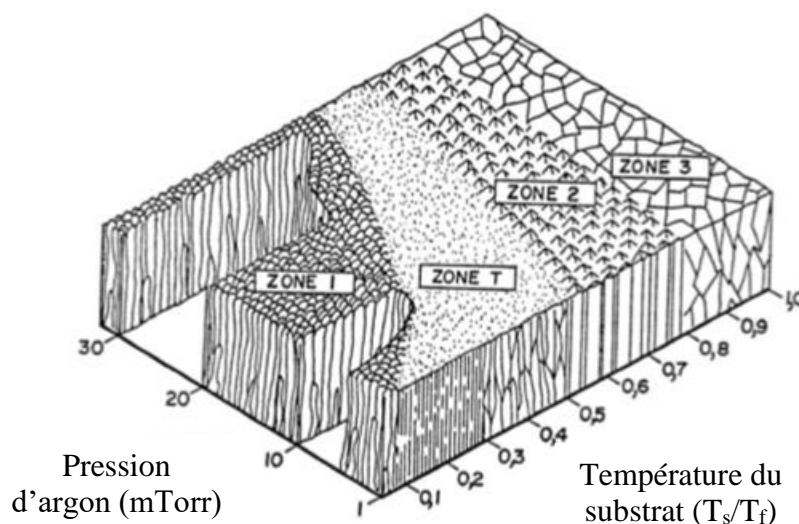


Figure 7 : Modèle schématique de zones structurales pour la morphologie de croissance de couches minces : diagramme de zones proposé par Thornton en fonction de la température et de la pression de dépôt (avec  $T_s$  : température de dépôt et  $T_f$  : température de fusion du matériau déposé) [19]

### II.3.5. Contraintes dans les couches minces pulvérisées

En général, le procédé d'élaboration et le mécanisme de croissance sont à l'origine de contraintes mécaniques dans tous les films minces déposés sur un substrat donné. Ces contraintes sont regroupées sous le terme générique de "contraintes résiduelles". Les fortes contraintes qui peuvent apparaître au cours de la synthèse de couches minces peuvent être la source de nombreux problèmes dans le domaine des revêtements : décollement des couches, formations de cloques ou de fissures, modifications des caractéristiques d'une couche comme sa résistivité électrique... Dans le cas de la pulvérisation cathodique, une haute énergie des atomes pulvérisés peut générer de fortes contraintes dans le matériau en couche mince. Il est donc important de contrôler ces contraintes.

Ces contraintes résiduelles peuvent être de type compressives ou extensives comme nous le voyons dans la figure 8 :

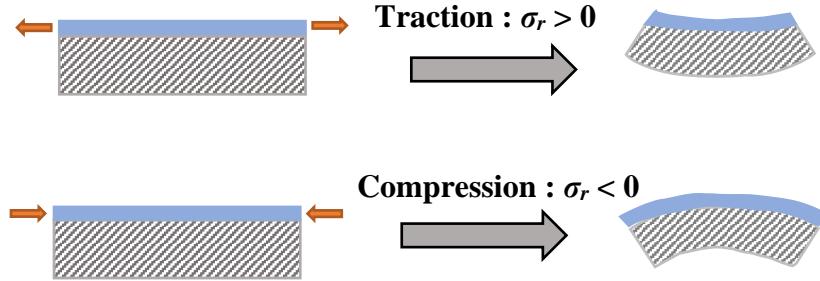


Figure 8 : Schéma représentant les contraintes résiduelles dans une couche dans le cas d'une traction et d'une compression

Les contraintes résiduelles peuvent être déterminées par la diffraction des rayons X. Elles se caractérisent par un déplacement de la position des raies de diffraction [21]. Cet effet est lié à la déformation élastique du matériau, et il est estimé à partir du modèle de contrainte biaxiale [22]. La déformation suivant l'axe  $c$  (perpendiculaire au plan du substrat) est calculée à partir du paramètre de maille  $c$  [23] par la formule suivante:

$$\varepsilon = \frac{C_{film} - C_0}{C_0} \quad (1)$$

où  $C_{film}$  est le paramètre de maille de la couche pulvérisée et  $C_0$  est le paramètre de maille de la couche sans contrainte ( $C_0 = 5,206 \text{ \AA}$ ) [24]. Le signe de ce paramètre indique que la couche a subi une contrainte compressive (négative) ou bien une contrainte extensive (positive) suivant l'orientation de la croissance de la couche (suivant l'axe  $c$ ) [25], [26]. La contrainte résiduelle parallèle à la surface de couche,  $\sigma_r$  est exprimée comme suit [27], [28]:

$$\sigma_r = \frac{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})C_{33}}{2C_{13}} \times \frac{C_{film} - C_0}{C_0} \quad (2)$$

où  $C_{ij}$  est la constante élastique pour une structure monocristalline du ZnO ( $C_{13} = 104,2 \text{ GPa}$ ,  $C_{33} = 213,8 \text{ GPa}$ ,  $C_{11} = 208,8 \text{ GPa}$  et  $C_{12} = 119,7 \text{ GPa}$  [2], [29]) et  $C_{film} = 5,206 \text{ \AA}$ . En remplaçant ces valeurs dans l'équation 2 et nous obtenons la relation suivante :

$$\sigma_r = -233 \times \varepsilon \quad (3)$$

L'analyse de diffraction des rayons X permet de caractériser les contraintes dans un film à partir du paramètre de maille  $c$  et elles peuvent avoir un impact sur la qualité de la couche mince.

Il existe trois types de contraintes qui n'apparaissent pas nécessairement toutes en même temps : thermique, intrinsèque et extrinsèque, et nous pouvons écrire :

$$\sigma_r = \sigma = \sigma_t + \sigma_{int} + \sigma_{ext} \quad (4)$$

où  $\sigma_t$  est la contrainte thermique,  $\sigma_{int}$  la contrainte intrinsèque et  $\sigma_{ext}$  la contrainte extrinsèque.

#### *II.3.5.1. Les contraintes thermiques*

Lorsqu'une couche déposée sur un substrat est soumise à un changement de température, une dilatation thermique différentielle entraînera des contraintes thermiques dans le film et le substrat [30]. Celles-ci se produisent à la fin du dépôt ou lors des cycles de recuit ultérieurs. Ce type de contraintes est considéré par certains auteurs comme des contraintes extrinsèques. Dans le cas où l'épaisseur du substrat est plus grande que celle de la couche mince, la contrainte thermique biaxiale induite dans le film par la liaison film-substrat est donnée par la relation [31] :

$$\sigma_t = \frac{E_f}{1 - \nu_f} (\alpha_f - \alpha_s) (T_d - T_{mes}) \quad (5)$$

où  $E_f$  est le module d'Young de la couche mince,  $\nu_f$  son coefficient de Poisson,  $\alpha_f$  et  $\alpha_s$  les coefficients de dilatation thermique respectifs de la couche et du substrat,  $T_d$  la température de dépôt et  $T_{mes}$  la température de mesure, généralement égale à la température ambiante.

#### *II.3.5.2. Les contraintes intrinsèques*

Elles résultent de deux types de contrainte intrinsèque : contrainte de croissance et de cohérence.

➤ Contrainte de croissance :

Ce type de contrainte se développe dans les films lors du dépôt ou de la croissance. Elle est due au fait que les films sont généralement déposés dans des conditions de non-équilibre et elle peut être gérée par le contrôle des paramètres de dépôt. L'origine de cette contrainte a été discutée la première fois par Heurle en 1970 sous le concept de "shot peening" [32], puis reprise par Hoffman et Thornton en 1977 sous un terme plus approprié de "atomic peening" [33]. Ce phénomène se base sur l'insertion de certains atomes dans des volumes plus petits que le volume atomique du matériau considéré durant le processus de pulvérisation. En effet, le bombardement du matériau à déposer par des espèces énergétiques (atomes pulvérisés et rétrodiffusés), contraint certains atomes à s'incorporer dans le matériau avec une énergie atomique supérieure à celle obtenue dans les conditions d'équilibre. Ceci entraîne, une dilatation du système à l'échelle microscopique, puisque les dimensions latérales du film sont fixées par le substrat. Et par la suite, cette dilatation génère une contrainte de compression macroscopique dans le plan du film.

➤ Contrainte de cohérence :

La contrainte d'épitaxie apparaît lorsque le film déposé a des interfaces parfaitement cohérentes avec son substrat, c'est-à-dire lorsque les réseaux cristallins du film et du substrat s'alignent parfaitement. Dans le cas contraire, une déformation élastique du réseau cristallin de la couche peut être provoquée par une différence de maille. Cette déformation produit alors des contraintes de cohérence.

*II.3.5.3. Les contraintes extrinsèques*

Ces contraintes proviennent de l'interaction du film mince avec son atmosphère environnante après le dépôt. Des impuretés telles que de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'eau ou des atomes de gaz inertes peuvent s'incorporer dans les films, et induire une déformation du réseau qui engendre des contraintes de tension ou de compression.

## III. Optimisation de la résistivité

### III.1. Objectif

Les capteurs de gaz MOX se base sur les variations de la résistance lorsqu'ils sont placés dans une atmosphère gazeuse. Cette partie est donc consacrée à l'optimisation des couches minces AZO avec comme objectif, en vue de l'utilisation en tant que capteur de gaz, l'obtention d'une faible résistivité, condition sine qua non imposée par les principes en I-V ou en bruit BF.

Le but de ce travail est d'optimiser les paramètres de dépôt de ZnO dopé Al à 2% (AZO 2%) par la méthode de pulvérisation cathodique RF magnétron pour l'application du capteur de gaz. Nous cherchons à avoir des échantillons avec des épaisseurs de 50 nm à 450 nm avec des résistivités faibles. Dans cette partie, nous allons réaliser une étude à partir d'un dépôt initial respectant les paramètres présentés dans le tableau 1. En changeant chacun de ces paramètres (temps de dépôt, débit, pression et puissance de dépôt) et en modifiant le recuit, nous tenterons de déterminer la valeur optimale pour chacun d'entre eux afin d'obtenir la plus faible résistivité possible.

Les échantillons subissent un recuit rapide à 400°C pendant 10 min sous l'atmosphère N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. L'épaisseur des films a été mesurée au centre en utilisant un profilomètre. Les mesures de la résistivité sont effectuées également au centre de chaque échantillon par la méthode des quatre pointes alignées.

Tableau 1 : Paramètres de dépôt de pulvérisation RF

Paramètre	Condition
Cible	AZO (ZnO dopé à 2 wt. % Al) Diamètre : 4 pouces Epaisseur : 4 mm
Gaz du plasma	Ar (99,999%)
Température du substrat	Température ambiante
Pression de base	$1,41 \times 10^{-7}$ mbar
Pression de gaz	0,007 mbar
Débit	40 sccm
Temps de dépôt $t_d$	dépend de l'épaisseur voulue
Puissance RF	100 W
Distance (cible-substrat)	22 mm
Angle de position	+12°
Vitesse de rotation	3 tour/min

### III.2. Effet du temps de dépôt et de recuit

L'effet du temps de dépôt sur la résistivité des couches minces de AZO a été étudié en déposant quatre échantillons à différents temps (cf. tableau 2) et en gardant les autres paramètres fixes.

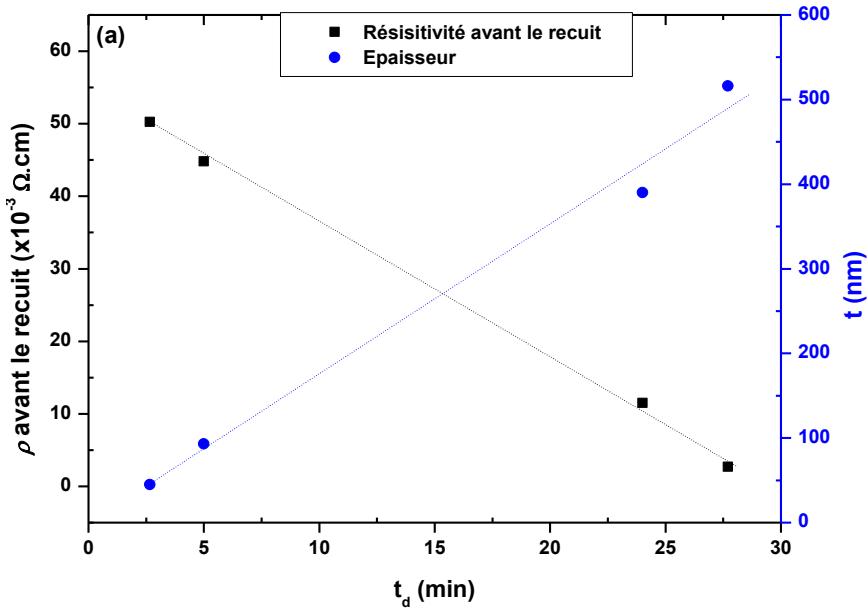
Tableau 2 : Différents échantillons déposés à différents temps de dépôt

Echantillon	Temps de dépôt $t_d$ (min)	Epaisseur (nm)
1	2,66	45
2	5	93
3	24	390
4	27,7	516

Les résultats obtenus de cette étude sont exposés dans la figure 9(a) et (b). Ils représentent la variation de la résistivité et de l'épaisseur des couches minces de AZO en fonction du temps de dépôt. On constate alors que la résistivité diminue avec l'augmentation du temps de dépôt, ce qui est due à l'augmentation de la taille des grains et l'amélioration de la qualité cristalline [34], [35]. Ceci est prouvé par l'augmentation de l'épaisseur. Un temps de dépôt court produit des grains avec une petite taille. Les épaisseurs de 50 nm et 450 nm sont obtenues pour un temps de dépôt de 2,66 min et 24 min respectivement.

L'utilisation d'un recuit thermique rapide RTA (Rapid Thermal Annealing), a prouvé son efficacité dans l'amélioration de la conductivité des couches minces de AZO déposées par RF [36]–[38]. Le recuit post dépôt sous le diazote améliore la cristallinité et la diffusion des atomes d'Al dans les couches minces de AZO, ce qui conduit par la suite à la réduction de la résistivité [39], [40]. Le recuit sous H<sub>2</sub> permet aussi d'obtenir des couches texturées et plus conductrices avec une meilleure qualité et stabilité [41], [42]. D'où l'intérêt pour nous d'effectuer un recuit rapide sous N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> sur nos couches minces de AZO. L'influence du recuit sur la résistivité peut être conclue en comparant la figure 9 (a) et (b). Nous remarquons que le recuit sous l'atmosphère N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> diminue la résistivité des couches minces de AZO d'un facteur 5.

Ceci est déjà trouvé par B. Ayachi et al. qui ont montré qu'un recuit thermique rapide même à courte durée sous le gaz inerte N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> permet d'améliorer la conductivité et l'homogénéité des couches minces de AZO déposées par la pulvérisation à courant continu à température ambiante [43]. Ceci est due à la fois à l'activation du dopage et à la passivation de la surface des joints de grains [44]. En effet, les espèces d'oxygène chargées négativement sont situées aux surfaces des joints de grains, créant ainsi une barrière potentielle et servant de sites de piégeage pour les porteurs. Outre le rôle bien connu du recuit rapide dans l'activation du dopage à l'aluminium, le recuit sous atmosphère de N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> permet aux atomes d'hydrogène de réduire cette barrière potentielle par désorption de l'oxygène, ce qui améliore à la fois la concentration et la mobilité des porteurs.



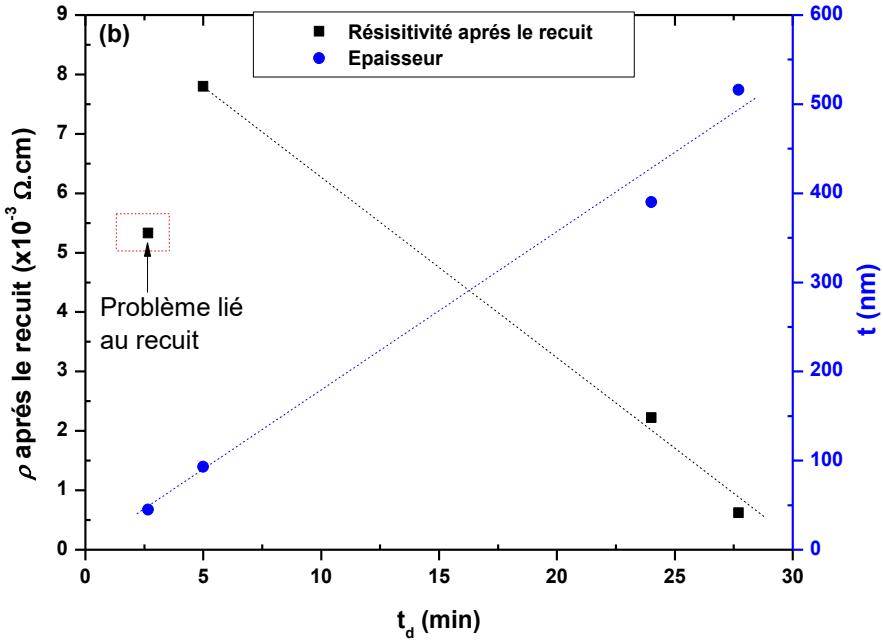


Figure 9 : Variation de la résistivité,  $\rho$  et de l'épaisseur,  $t$  des films minces de AZO en fonction de temps de dépôt,  $t_d$  :  
(a) avant le recuit et (b) après le recuit (les lignes en pointillés sont des guides pour les yeux).

### III.3. Effet de la puissance radiofréquence RF

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence de la puissance RF de dépôt sur la résistivité des couches minces de AZO. Deux échantillons ont pour cela été déposés à deux puissances différentes 100 W et 200 W. Le temps de dépôt a été fixé à 2,66 min et les autres paramètres sont maintenus constants. Les résultats obtenus sont affichés dans le tableau 3 et on constate que la résistivité la plus faible est obtenue avec la puissance de 200W, qui est due à l'augmentation de l'épaisseur (amélioration de la qualité cristalline).

Certains travaux ont expliqué l'effet de la puissance sur la résistivité par les différentes modifications que subit la qualité cristalline [35], [45], [46]. En effet, l'énergie cinétique des particules pulvérisées croît avec l'augmentation de la puissance, qui conduit par la suite à l'amélioration de la qualité cristalline (faible résistivité) jusqu'à un point d'équilibre. Après ce point d'équilibre, une mauvaise qualité cristalline est obtenue à cause d'une puissance de pulvérisation trop élevée, qui produit des couches endommagées par des ions trop énergétiques [35].

Tableau 3 : Effet de la puissance de dépôt sur la résistivité des couches minces de AZO

Echantillon	Puissance RF (W)	Temps de dépôt (min)	Epaisseur (nm)	Résistivité ( $\times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ )
1	100	2,66	45	5,33
5	200	2,66	135	3,59

### III.4.Effet du débit de l'argon

Les résultats de l'influence du débit sur la résistivité sont exposés dans le tableau 4. Nous pouvons conclure qu'à une épaisseur donnée, un faible débit d'argon permet d'avoir une faible résistivité.

*Tableau 4 : Effet du débit sur la résistivité des couches minces de AZO*

Echantillon	Débit (sccm)	Epaisseur (nm)	Résistivité ( $\times 10^{-3} \Omega.cm$ )
2	40	93	7,8
6	10	165	2,9

### III.5.Effet de la pression de l'argon

Pour étudier l'effet de la pression du plasma d'argon sur la résistivité, nous avons déposé deux échantillons à deux pressions différentes 0,007 mbar et 0,004 mbar à une puissance de 200W et un débit de 10 sccm. Le tableau 5 présente les résultats trouvés, nous observons alors que la plus faible résistivité est obtenue pour une pression de 0,004 mbar [47], [48].

*Tableau 5 : Effet de la pression d'argon sur la résistivité*

Echantillon	Pression (mbar)	Epaisseur (nm)	Résistivité ( $\times 10^{-3} \Omega.cm$ )
7	0,007	55	7,28
8	0,004	50	4,29

### III.6.Conclusion

Dans cette étude, les différents paramètres de dépôt ont été optimisés afin de trouver le meilleur compromis en vue d'obtenir une faible résistivité dans les couches minces de AZO pour des applications de détection de gaz. L'effet du recuit, de la puissance RF, du débit et de la pression de l'argon sur la résistivité a été étudié. Le tableau ci-dessous (cf. tableau 6) résume les conditions de dépôt optimales que nous allons utiliser dans la suite de notre étude, pour réaliser des échantillons.

Tableau 6 : Paramètres de dépôt optimaux pour avoir une faible résistivité

Pression	Puissance	Débit	Température de dépôt	Temps de dépôt	Recuit post dépôt
0,004 mbar	$\geq 100\text{W}$	10 sccm	Ambiante	Dépend de l'épaisseur voulue	Oui

## IV. Effet de l'épaisseur

### IV.1. Objectif et présentation des échantillons étudiés

Il a été rappelé dans la première partie que le mécanisme de détection est influencé par l'état de surface de la couche où la sensibilité au gaz est déterminée par les sites d'adsorption [49]. Van der Drift [50] a souligné que la morphologie de la surface variait considérablement avec l'épaisseur du film ; par conséquent, la surface totale d'adsorption exposée au gaz cible pouvait également varier en fonction de l'épaisseur du film.

Le processus de détection des capteurs de gaz MOX est affecté par l'épaisseur de la couche sensible. Le contrôle de l'épaisseur à l'échelle nanométrique permet d'augmenter le rapport surface / volume et de réduire le libre parcours pour les porteurs de charge. Ceci améliore les propriétés de détection des capteurs de gaz MOX surtout la sensibilité. Aussi, l'épaisseur de la couche influence la taille des grains. Donc, dans cette partie, les propriétés structurales, morphologiques et électriques des couches minces de AZO ont été étudiées en fonction de leur épaisseur, afin de trouver l'épaisseur convenable pour l'application capteur de gaz. La réponse de notre capteur va être évaluée par la mesure de bruit basse fréquence. Par conséquent, il est important de caractériser les films par une mesure du bruit sans gaz et de chercher l'épaisseur engendrant une sensibilité optimale en bruit avant de passer au test en présence de gaz.

L'épaisseur des couches a été variée de 50 nm jusqu'à 450 nm avec un pas de 100 nm, en jouant sur le temps de dépôt. La série a été déposée à 80 W et recuite pendant 1 min sous N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. La figure 10 représente l'épaisseur des films minces de AZO en fonction du temps de dépôt. Nous remarquons que l'épaisseur du film augmente linéairement avec le temps de dépôt. Ceci indique que la vitesse de dépôt a été constante est égale à 0,55 nm/s.

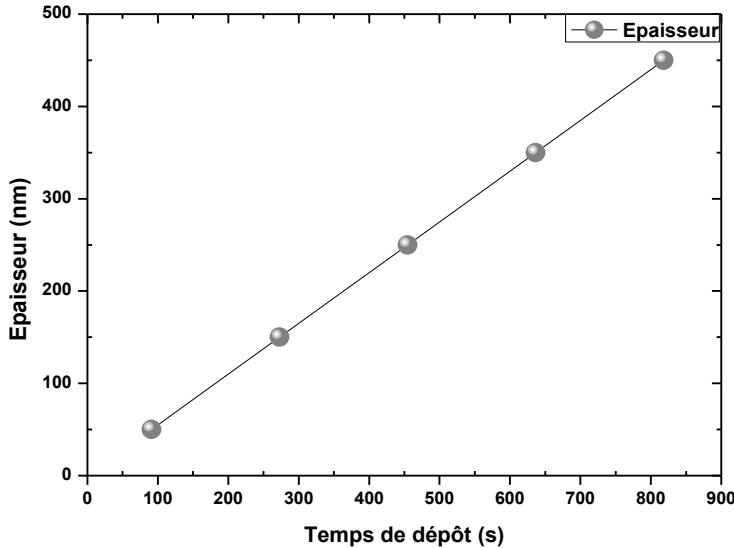


Figure 10 : Epaisseur des couches minces de AZO en fonction du temps de dépôt

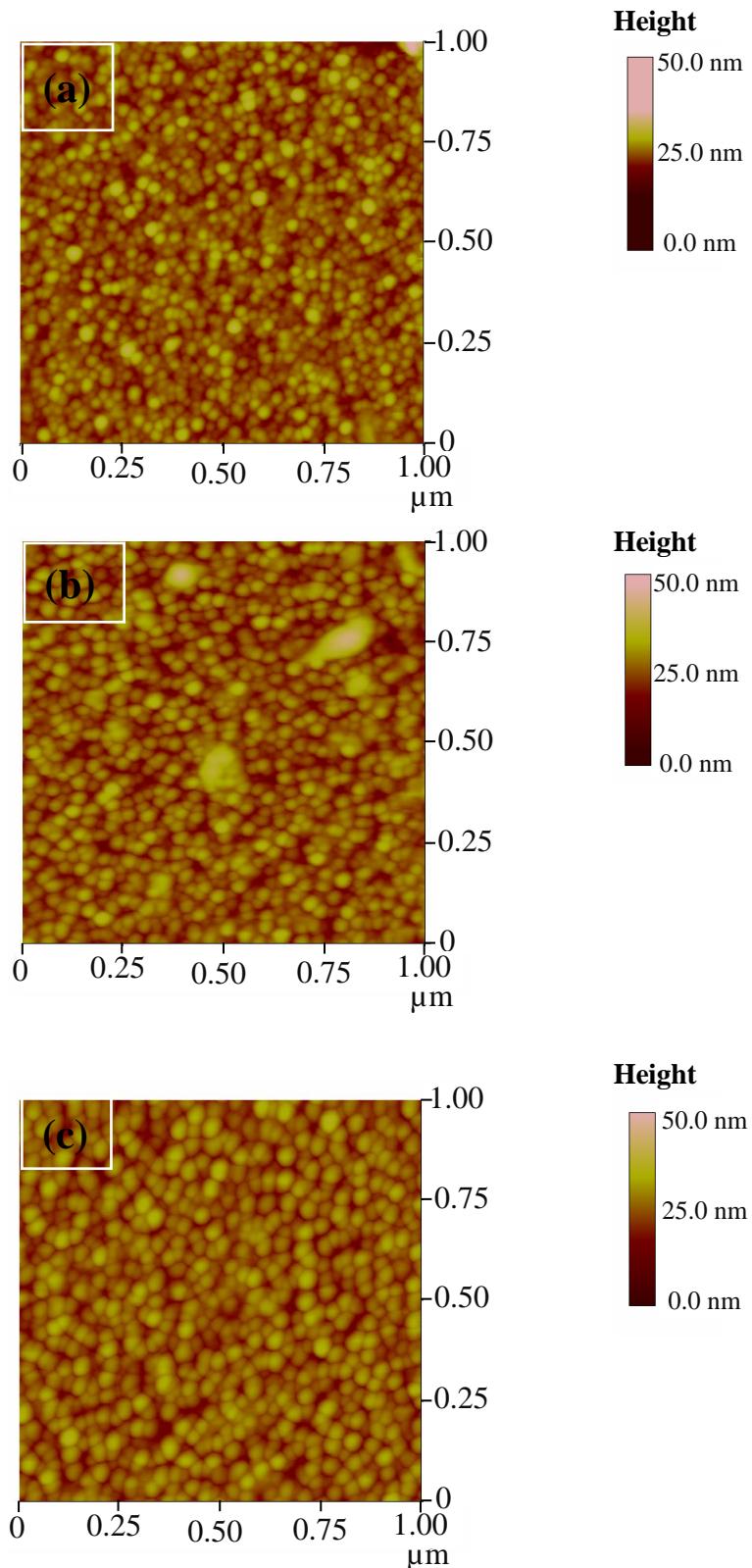
## IV.2. Caractérisations microstructurales

Afin de comprendre l'influence de l'épaisseur sur les propriétés des couches minces de AZO et afin d'évaluer leurs qualités, diverses techniques de caractérisation ont été utilisées. L'AFM permet d'avoir des informations sur la rugosité et l'état de la surface des couches. L'analyse transversale (MET) nous informe sur les mécanismes de croissance. La diffraction des rayons X pour étudier la structure, la taille des cristallites et évaluer les contraintes. Ces caractérisations sont importantes car elles conditionnent directement leurs caractéristiques électriques. Donc, c'est un point clé pour bien comprendre les mécanismes de détection d'un capteur de gaz.

### IV.2.1. Caractérisation par AFM

Les images AFM 2D des couches minces de AZO déposées à différentes épaisseurs sont affichées dans la figure 11. Nous pouvons observer une distribution uniforme des grains sous forme sphérique sur la surface des couches, séparés par des vides intercolonnaires. Cependant, une différence sur la taille des grains est remarquée d'une épaisseur à l'autre.

La dépendance de la taille moyenne des grains et de la rugosité RMS de l'épaisseur des films minces AZO est illustrée dans figure 12. Nous constatons que la taille des grains et la rugosité RMS (root mean square) augmentent avec la croissance de l'épaisseur [51], ce qui améliore la qualité cristalline et réduit le nombre de joints de grains. La taille moyenne des grains augmente de 10 à 28 nm lorsque l'épaisseur varie de 50 à 350 nm ; au-delà de cette valeur, la taille des grains reste constante. Pour l'échantillon 50 nm, la surface est constituée de très petits grains qui semblent se développer davantage avec le temps de dépôt. Ceci, s'explique par l'augmentation de la nucléation au cours du processus de croissance, entraînant la formation de gros grains à des épaisseurs importantes. La rugosité des couches augmente de 1,9 nm jusqu'à 8,2 nm lorsque l'épaisseur croît de 50 nm à 450 nm. Ce comportement peut être attribué à la nucléation et à la formation d'îlots à la surface du film lorsque les grains de AZO se développent. Une rugosité élevée peut affecter les propriétés des films minces AZO et augmenter la sensibilité des capteurs AZO.



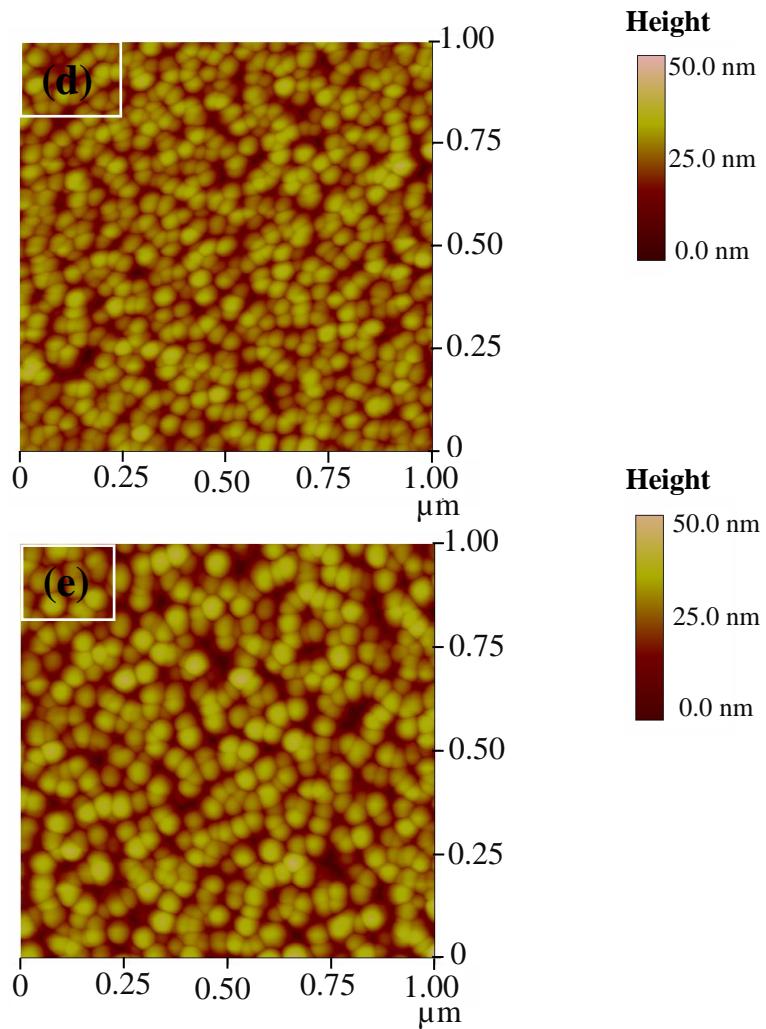


Figure 11 : Images AFM 2D des couches minces de AZO à différentes épaisseurs,  
(a) 50 nm, (b) 150 nm, (c) 250 nm, (d) 350 nm et (e) 450 nm

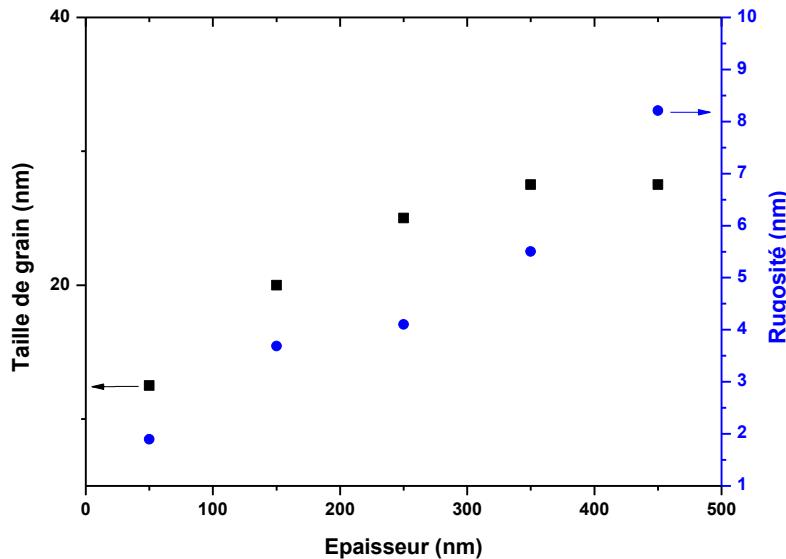
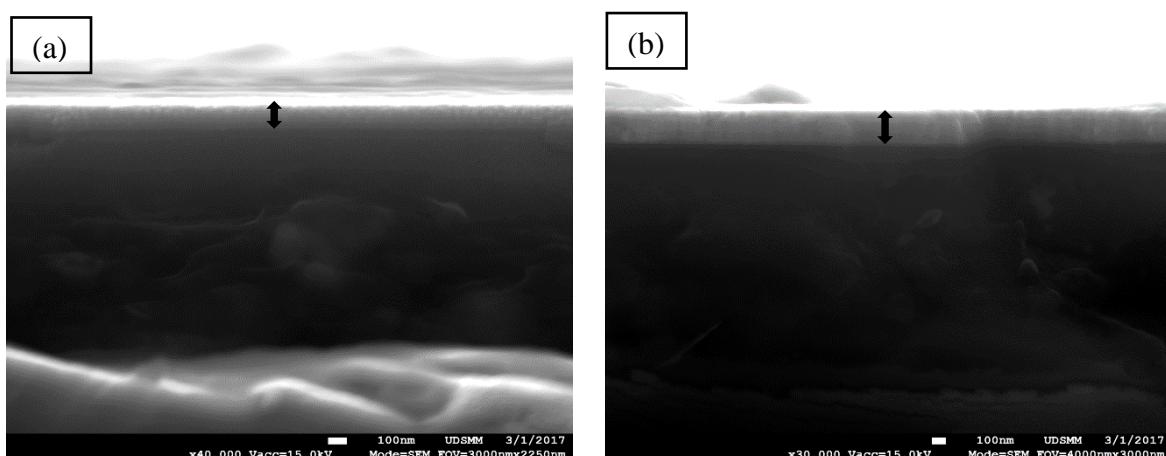


Figure 12 : Taille des grains et rugosité en fonction de l'épaisseur des couches minces de AZO

#### IV.2.2. Caractérisation par MEB et MET

Des observations au MEB en section transversale ont été réalisées sur toutes les épaisseurs sauf l'échantillon 50 nm, à cause de la limite de détection du microscope. La figure 13 présente des images acquises sur les échantillons. Le substrat se trouve en dessous sur l'image en contraste plus sombre alors que la couche mince est au-dessus en contraste plus clair. Une microstructure colonnaire perpendiculaire au substrat a été remarquée. La mesure des épaisseurs des films minces de AZO a été aussi réalisée. Les résultats correspondent approximativement aux mesures trouvées par le profilomètre.

Pour une meilleure visualisation de la microstructure, une analyse au MET en transverse a été effectuée. Pour cela, une lame mince, préparée à partir d'un échantillon de 550 nm d'épaisseur a été réalisé par un faisceau d'ions focalisés (FIB). La figure 14 montre les images obtenues avec deux grossissements différents. Le film a une structure constituée de colonnes denses verticales par rapport au substrat, montrant une croissance d'orientation préférentielle selon l'axe *c*. Les grains observés sont bien définis et cristallisés avec une forme hexagonale, ce qui confirme l'orientation de croissance.



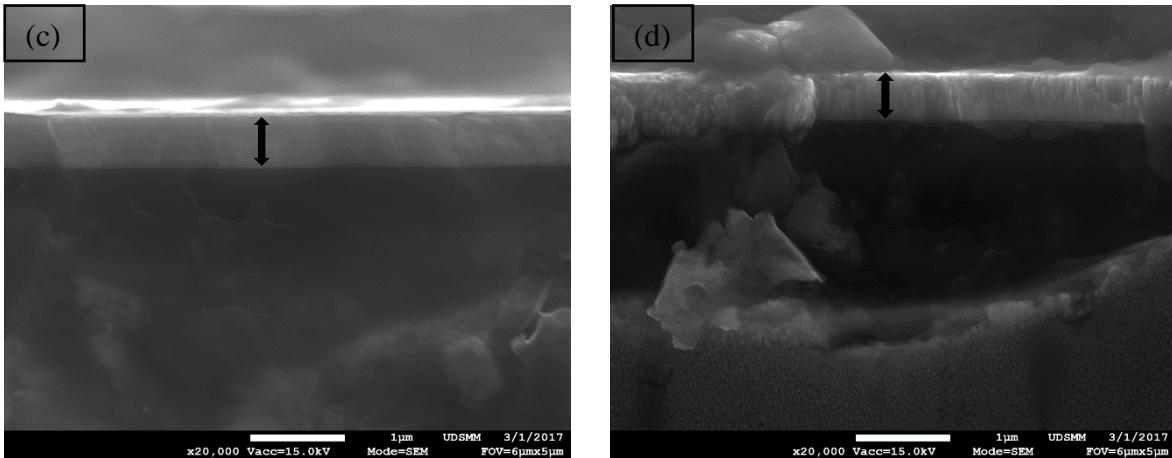


Figure 13 : Vue de profil par MEB des couches minces de AZO (a) 150 nm, (b) 250 nm, (c) 350 nm et (d) 450 nm

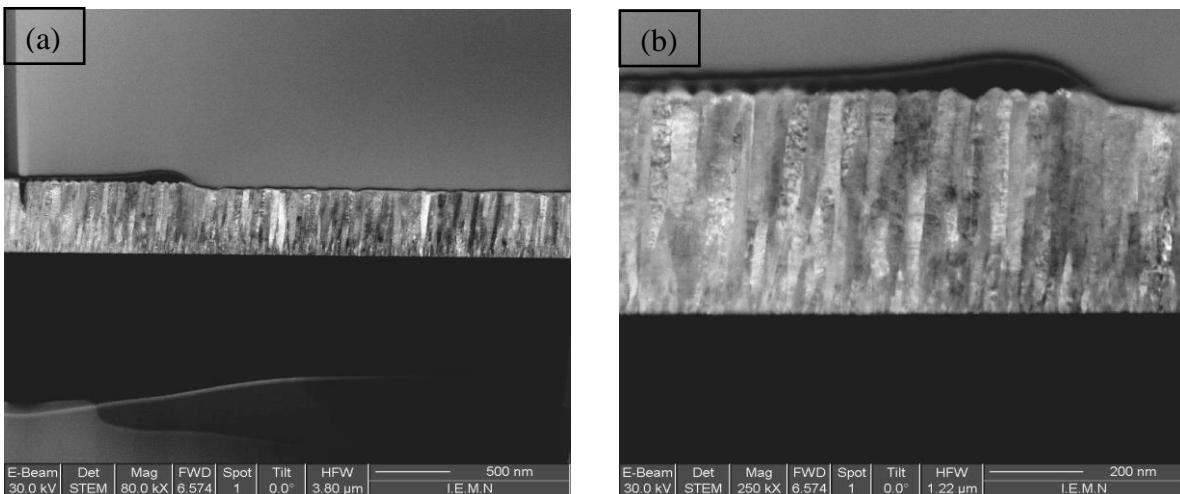


Figure 14 : Observation au MET d'une lame FIB (section transverse) préparée à partir d'une couche de AZO de 550 nm, à deux grossissements différents (a) faible (b) important

#### IV.2.3. Caractérisation par DRX

La structure cristalline des couches minces de AZO en fonction de l'épaisseur a été analysée par DRX. La figure 15 expose les diffractogrammes obtenus et enregistrés dans la plage de diffraction de  $2\theta \in [20^\circ-50^\circ]$ . Les spectres DRX ont révélé que tous les films ont un seul pic caractéristique, correspondant au plan (002). Ceci confirme que tous les films de AZO présentent une structure hexagonale de type würtzite [52] avec une orientation préférentielle selon l'axe *c* perpendiculaire à la surface du substrat. Cette orientation peut être attribuée à la minimisation des contraintes internes et l'énergie de surface du plan (002) qui est la plus basse pour le ZnO [53]–[55]. Aucune phase secondaire, due à Al ou à  $\text{Al}_2\text{O}_3$  n'a été détectée. Ce qui implique que les atomes d'aluminium remplacent le zinc dans le réseau hexagonal. C'est-à-dire que les ions d'Al peuvent occuper les sites interstitiels de ZnO ou probablement l'Al se sépare vers la région non cristalline dans les joints de grains et forme une liaison Al – O [45]. L'intensité du pic (002) croît avec l'augmentation de l'épaisseur, indiquant une amélioration de la qualité cristalline des films (cf. figure 16). Les résultats trouvés sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature [34], [56].

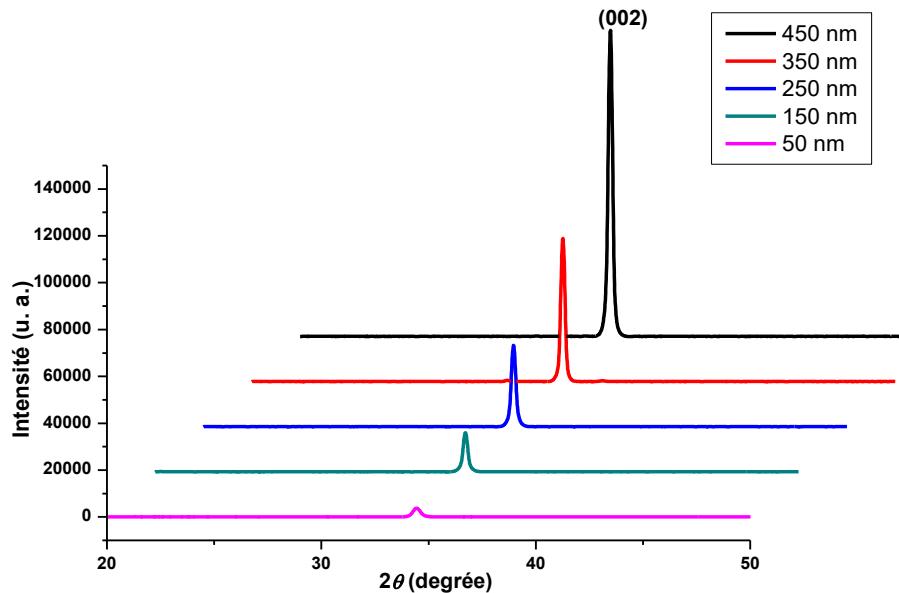


Figure 15 : Diffractogrammes des couches minces de AZO à différentes épaisseurs

Les contraintes dans les films d'AZO ont été estimées à partir des spectres de diffraction en exploitant le décalage de la position du pic (002). La figure 16 illustre les pics de diffraction (002) des films de AZO dans le domaine de  $33,5^\circ$  à  $35,5^\circ$ . Les valeurs de  $2\theta$  correspondant aux pics (002) des couches minces de AZO déposés à différentes épaisseurs sont données dans le tableau 7. Il est clair que la valeur de  $2\theta$  du pic (002) pour tous les échantillons est supérieure à celle obtenue sur le cristal de ZnO sans contrainte :  $2\theta = 34,422$  (JCPDS n°36-1451). Ceci, indique que les échantillons de AZO sont soumis à une contrainte de compression parallèle à l'axe *c*. Les contraintes de compression sont couramment observées dans les revêtements durs à dépôt physique en phase vapeur (PVD) par pulvérisation cathodique.

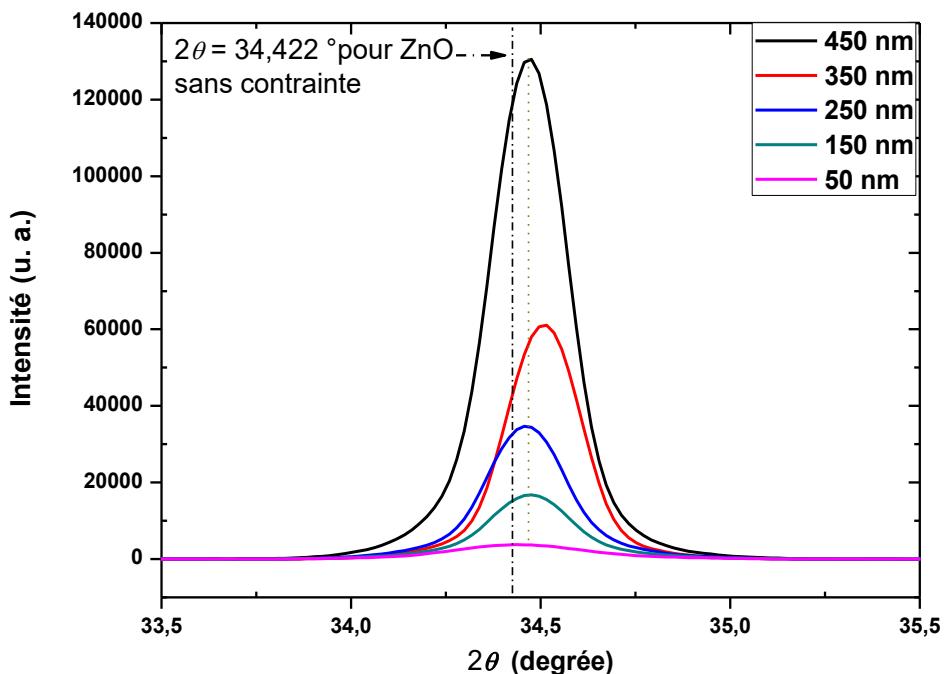


Figure 16 : Grossissement de la région angulaire autour du pic (002)

Il est aussi important de noter que la position des pics de diffraction change légèrement avec l'épaisseur du film, ce qui montre que la contrainte résiduelle varie avec l'épaisseur. La figure 17 décrit la variation de la contrainte résiduelle  $\sigma$  et le paramètre de réseau  $c$  en fonction de l'épaisseur des couches minces de AZO. Nous constatons que la plus faible et la plus grande valeur de contrainte  $\sigma$  sont observées pour l'échantillon 50 nm et 350 nm respectivement. Le comportement inverse est remarqué pour le paramètre  $c$ . Les films possèdent une contrainte résiduelle  $\sigma$  de signe positif, qui signifie qu'une force de compression parallèle à l'axe  $c$  est appliquée. Ceci, est confirmé aussi par le paramètre de réseau  $c$  qui est plus faible (inférieur à 5,204 Å) que celui du ZnO massif avec une structure idéale (5,20661 Å). Cette diminution du paramètre de réseau  $c$  peut s'expliquer par le fait que  $\text{Al}_3^+$  substitute  $\text{Zn}^{2+}$ , sachant que le rayon ionique d' $\text{Al}_3^+$  (0,054 nm [57]) est plus petit que celui de  $\text{Zn}^{2+}$  (0,074 nm [57]), induisant par la suite le rétrécissement de réseau du ZnO [58] et ainsi une contrainte de compression [57].

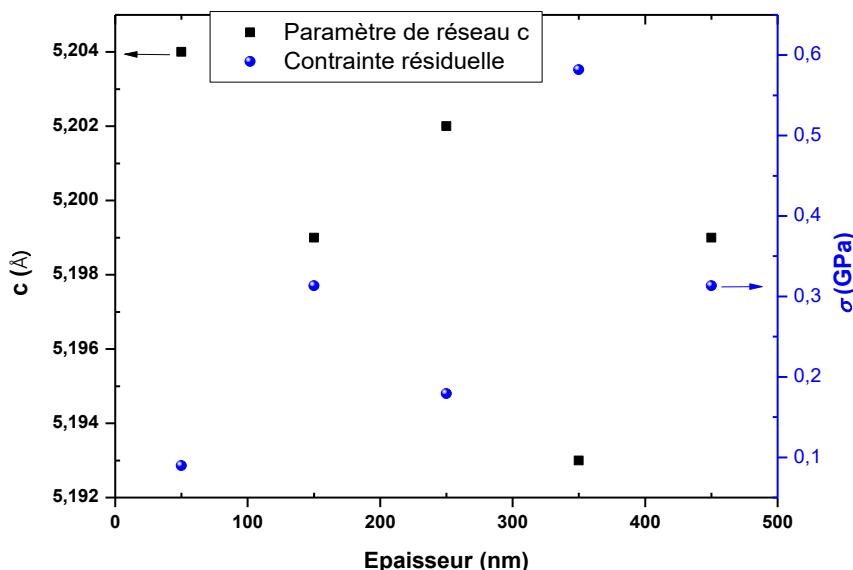


Figure 17 : Evolution du paramètre de réseau  $c$  et de la contrainte résiduelle  $\sigma$  des couches minces de AZO déposées sur le verre

La figure 18 affiche les variations de la largeur à mi-hauteur du pic (002),  $FWHM$ , de la taille des cristallites,  $D_c$  et de la densité de dislocation,  $\delta$  en fonction de l'épaisseur des couches minces de AZO. Nous voyons que la largeur à mi-hauteur diminue de  $0,408^\circ$  à  $0,230^\circ$  et que la taille moyenne de la cristallite augmente de 19 nm à 34 nm avec l'augmentation d'épaisseur du film de 50 nm à 350 nm. Ceci, indique que les propriétés structurelles des films AZO sont améliorées avec l'augmentation de l'épaisseur du film. La diminution de la densité de dislocation avec l'augmentation de l'épaisseur, signifie que de faibles imperfections du réseau cristallin sont détectées dans les épaisseurs importantes surtout pour l'échantillon 350 nm ( $\delta = 8,65 \times 10^{14}$  lines/m<sup>2</sup>). Nous remarquons aussi que la  $FWHM$  et  $\delta$  évolue de la même manière. Une meilleure structure cristalline est trouvée lorsque la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic (002)  $FWHM$  et la densité de dislocation,  $\delta$  sont petites et lorsque la taille des cristallites,  $D_c$  est grande [59], [60]. A noter que le nombre des cristallites par unité de surface,  $N$  augmente avec l'épaisseur. Dans cette étude, la meilleure structure de cristallisation de la phase hexagonale a été obtenue dans le film d'épaisseur 350 nm avec une taille des cristallites,  $D_c$  évaluée à 34 nm. Ce film montre une densité de dislocation,  $\delta$  le plus faible ( $8,650 \times 10^{14}$  lines/m<sup>2</sup>), et une largeur à mi-hauteur du pic (002),  $FWHM$  la plus petite ( $0,230^\circ$ ).

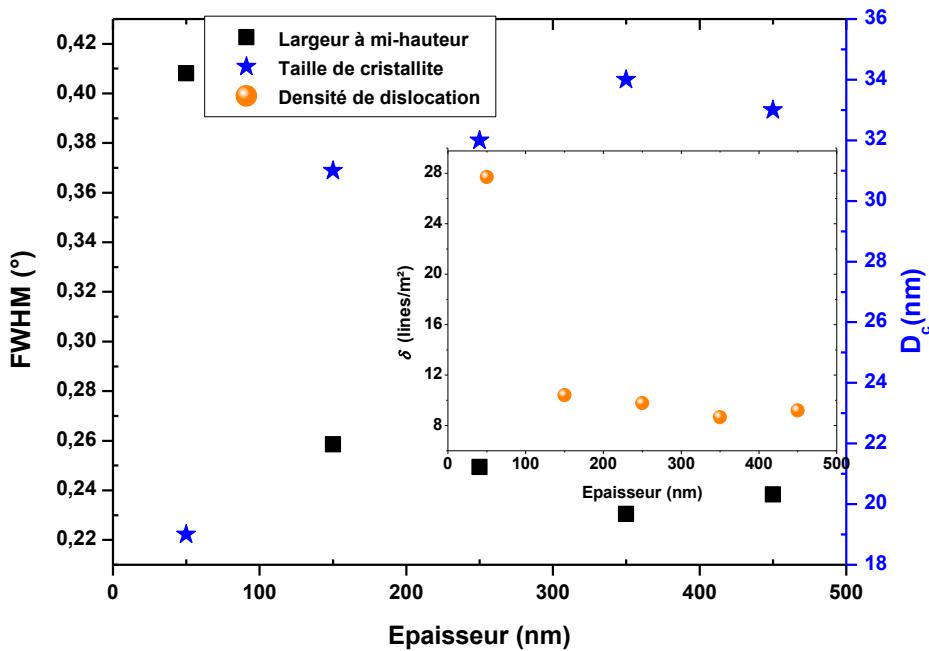


Figure 18 : Variations de FWHM,  $D_c$  et  $\delta$  des couches minces de AZO en fonction de l'épaisseur

Les différents paramètres structuraux calculés à partir des spectres de diffraction RX des couches minces de AZO déposées à différentes épaisseurs sont résumés dans le tableau 7.

Tableau 7 : Effet de l'épaisseur des paramètres microstructuraux des couches minces de AZO dopées sur un substrat de verre

Epaisseur (nm)	2θ (°)	FWHM (°)	c (Å)	d <sub>hkl</sub> (nm)	D <sub>c</sub> (nm)	δ (10 <sup>14</sup> lines/m <sup>2</sup> )	N <sub>c</sub> (10 <sup>15</sup> m <sup>-2</sup> )	ε (10 <sup>-4</sup> )	σ (GPa)
50	34,44	0,41	5,204	2,60	19	27,70	7	-3,84	0,089
150	34,48	0,26	5,20	2,59	31	10,41	5	-13,45	0,31
250	34,46	0,25	5,20	2,60	32	9,77	8	-7,68	0,18
350	34,52	0,23	5,19	2,59	34	8,65	9	-24,97	0,58
450	34,48	0,24	5,20	2,59	33	9,18	13	-13,45	0,31

Une cohérence entre les mesures DRX et les observations au MET transversale a été observée. Les couches minces de AZO présentent une structure colonnaire perpendiculaire au substrat avec une orientation préférentielle selon l'axe *c*. Une différence a été remarquée entre la taille des cristallites mesurée par le DRX (19 – 34 nm) et la taille des grains mesurée par AFM (10 - 28 nm). La taille des grains semble plus petite que la taille des cristallites. Par contre les deux paramètres augmentent de la même façon avec l'augmentation de l'épaisseur du film. Cette différence de taille peut être due à la coalescence des cristallites entre elles et qui est plus difficile à détecter par AFM. En effet, la caractérisation par DRX permet d'obtenir la taille des cristallites. Les images AFM quant à elles permettent de visualiser plutôt les particules formées de cristallites, c'est-à-dire les grains (amas), d'en terminer la forme et de mesurer la distance entre les joints (cf. figure 19).

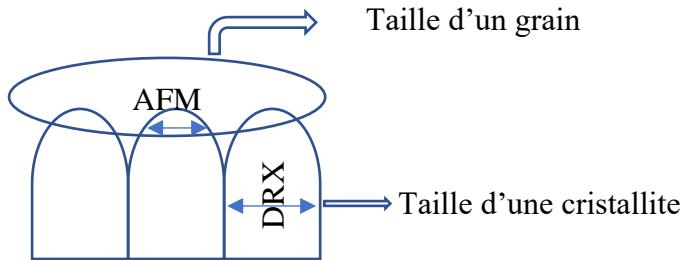


Figure 19 : Schéma descriptif montrant la différence entre la taille des grains et des cristallites

### IV.3. Résultats électriques

Les résultats présentés dans cette partie concernent l'influence de l'épaisseur sur les propriétés électriques des couches AZO déposées sur du verre. Diverses mesures ont été réalisées pour déterminer ces propriétés.

Tout d'abord, nous avons entrepris des mesures à courant de Foucault ; qui permettent de cartographier la résistivité des couches de AZO et ainsi d'en estimer leur homogénéité.

Les mesures en courant continu permettent de déterminer la résistance de couche et la résistivité des échantillons élaborés et de vérifier que ceux-ci se comportent bien comme des résistances en régime statique dans des conditions de fonctionnement normales (Densité de courant, Température, etc.). Ce paramètre est important pour la réalisation de capteurs où l'élément de mesure est le plus souvent la résistance électrique.

Enfin, des mesures de bruit en basse fréquence (1 Hz - 1 MHz) sont présentées. Ces mesures de bruit sont intéressantes car elles sont directement liées à la qualité du matériau. On peut en effet montrer que plus le matériau présente des défauts sur une échelle microscopique, plus le bruit mesuré en basse fréquence est élevé. La mesure de bruit basse fréquence se révèle ainsi comme un véritable outil pour évaluer l'état d'une couche déposée. Différentes études du bruit basse fréquence sur des composants réalisés à partir d'oxyde de zinc ont déjà été effectuées et reportées dans la littérature. Tous ces travaux nous montrent que les mesures de bruit peuvent être utilisées pour examiner la structure d'un matériau mais aussi peuvent être utilisées d'une manière plus appliquée comme un moyen sensible aux défauts pour la réalisation d'un détecteur de gaz.

#### IV.3.1. Mesure à courants de Foucault

La cartographie de la résistivité des couches minces de AZO a été obtenue par des mesures à courants de Foucault (Eddy current). La figure 20 expose les résultats trouvés sur les couches de 50 nm à 450 nm d'épaisseur. On remarque que le centre de chaque échantillon, qui est le plus proche de la cible lors du dépôt, présente une résistivité légèrement inférieure à celle aux extrémités. Ceci peut être attribué à un faible gradient d'épaisseur qui varie du centre vers les extrémités. Cette distribution a déjà été observée par Song et al., qui ont expliqué ces variations par un réseau de grains denses sans limite discernée dans le centre par rapport aux extrémités qui sont constituées de grains avec des joints visibles. Ces derniers entraînent une diminution de la mobilité des porteurs et de leurs concentrations, ainsi qu'une augmentation de la résistivité [61]. En comparant les différentes cartes, on observe que la

résistivité des couches minces de AZO diminue avec l'augmentation de l'épaisseur alors que dans le même temps, leur homogénéité croît. Ceci est dû à l'amélioration de la qualité cristalline. L'échantillon de 450 nm d'épaisseur (cf. figure 20 (d)) est le plus homogène et présente la plus faible résistivité.

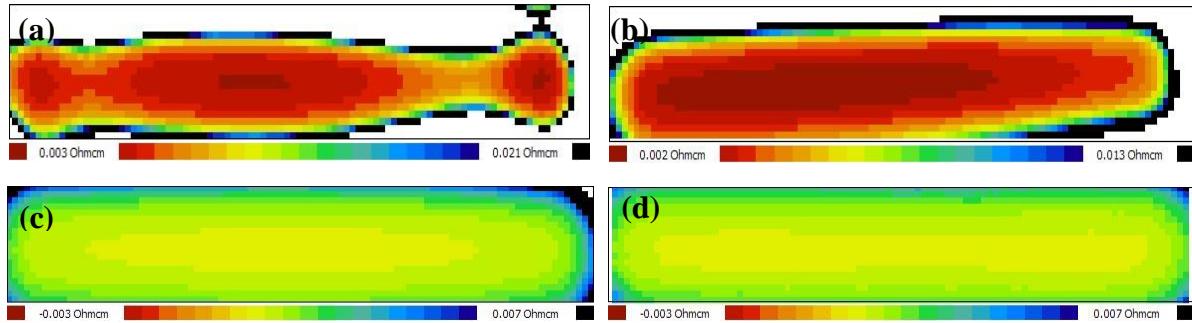


Figure 20 : Cartographie de la résistivité des couches de AZO :(a) 50 nm, (b) 150 nm, (c) 350 nm et (d) 450 nm

#### IV.3.2.Caractérisations en courant continu

Le bruit en  $1/f$  est dû à des fluctuations de la résistance  $S_R$ . Ces fluctuations peuvent être observée sous forme de fluctuations de tension  $S_V$  dans le cas d'un matériau ohmique traversé par un courant constant  $I$ . Donc les fluctuations de résistance peuvent être directement reliées à la mesure du bruit en tension par la relation  $S_V/V^2 = S_R/R^2$  lorsque la loi d'ohm est applicable  $V=R.I$ . Il est nécessaire alors de vérifier que les couches minces de AZO présentent un comportement ohmique dans le régime statique avant de réaliser les mesures de bruit.

D'après l'étude de la résistivité par la mesure à courants de Foucault, nos échantillons de AZO ne sont pas très résistifs, ils possèdent des résistances de l'ordre de quelques  $\Omega$  jusqu'à quelques  $k\Omega$ . Nous utilisons donc la méthode des quatre pointes alignées (cf. figure 21) pour la caractérisation en courant continu et en bruit. Cette technique est rapide puisqu'elle ne nécessite pas le dépôt d'électrodes sur les échantillons. Nous présentons dans la figure 22, le schéma électrique équivalent d'un échantillon avec les quatre pointes alignées. Il est constitué de trois résistances propres au matériau  $R_{ij}$  prises entre les pointes  $i$  et  $j$ , et de quatre résistances de contact  $R_{ci}$ .

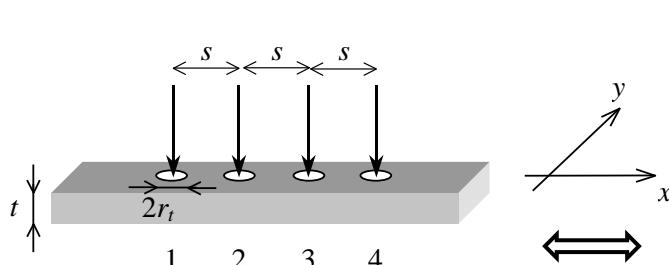


Figure 21 : Schéma de principe de la mesure 4 pointes alignées  
( $r_t \approx 90 \mu m$  : rayon d'une pointe,  $s = 1 mm$  : distance entre 2 pointes, et  $t$  : épaisseur de la couche)

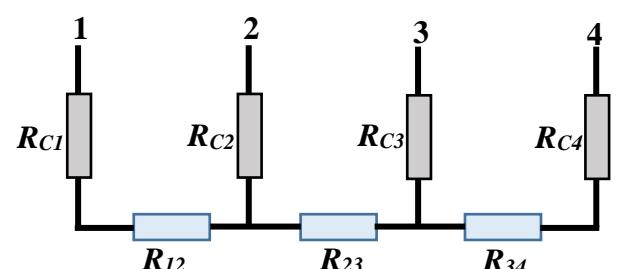
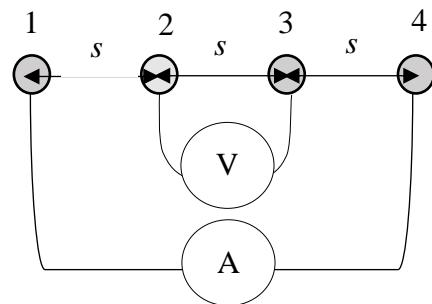


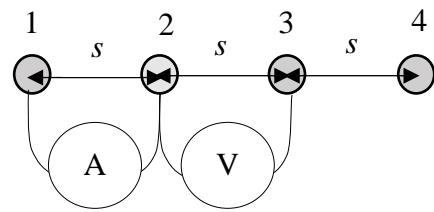
Figure 22: Schéma équivalent d'un échantillon avec 4 pointes alignées

#### IV.3.2.1. Configurations de mesure

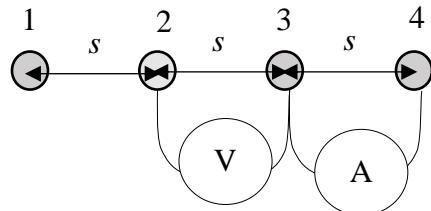
Nous avons utilisé une configuration spécifique afin de s'affranchir de la résistance de contact quel que soit sa valeur et de ne mesurer que la résistance qui provient du matériau seul. Cette configuration est schématisée dans la figure 23(a). Il consiste à injecter un courant  $I$  à travers les deux électrodes extérieures (1 et 4) et à mesurer la tension résultante entre les deux électrodes intérieures (2 et 3). Les résistances de contacts  $R_{C2}$  et  $R_{C3}$  peuvent aussi être mesurées séparément en utilisant les configurations présentées dans les figures 23(b) et 23(c) respectivement, ou bien en utilisant la configuration schématisée dans la figure 23(d) et dans ce cas-là, nous mesurons  $R_{C2}$ ,  $R_{C3}$  et  $R_{23}$ . Ces résistances de contacts peuvent être estimées aussi par l'extrapolation à l'origine de la variation de la résistance en fonction de la distance entre pointes de mesure. En effet, dans le cas d'un matériau homogène, la résistance varie linéairement en fonction de la distance entre deux pointes de mesure. Il est alors possible d'en extraire la valeur à l'origine qui représente la moyenne de la somme des résistances des deux contacts 2 et 3.



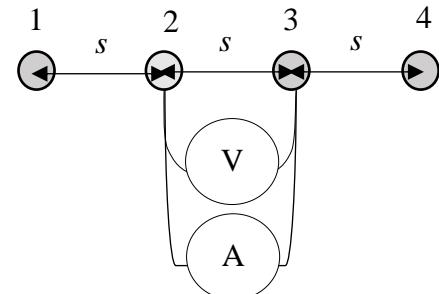
(a) Mesure de la résistance de couche  $R_{23}$



(b) : Mesure de la résistance de contact  $R_{c2}$



(c) : Mesure de la résistance de contact  $R_{c3}$



(d) : Mesure de la résistance de couche  $R_{23}$  et des contacts  $R_{c2}$  et  $R_{c3}$

Figure 23 : Différentes configurations pour mesurer la résistance de la couche  $R_{23}$  et des contacts  $R_{c2}$  et  $R_{c3}$

Dans la suite, nous présentons une étude des contacts déposées sur l'échantillon AZO de 350 nm d'épaisseur.

#### IV.3.2.2. Mesure de la résistance de contacts (échantillon 350 nm)

La variation de la résistance en fonction de la distance entre les quatre pointes alignées de mesure est présentée dans la figure 24. Ces relevés ont été obtenus sur l'échantillon 350

nm à température ambiante. Nous constatons que la résistance varie linéairement avec la distance entre les pointes malgré les écarts observés entre les valeurs, qui sont dus à l'inhomogénéité de la couche. La valeur moyenne de la résistance de contacts est extraite à l'origine et nous avons :

$$2R_{cmoy} = 66 \Omega \quad \text{donc} \quad R_{cmoy} = R_{c2} = R_{c3} = 33 \Omega$$

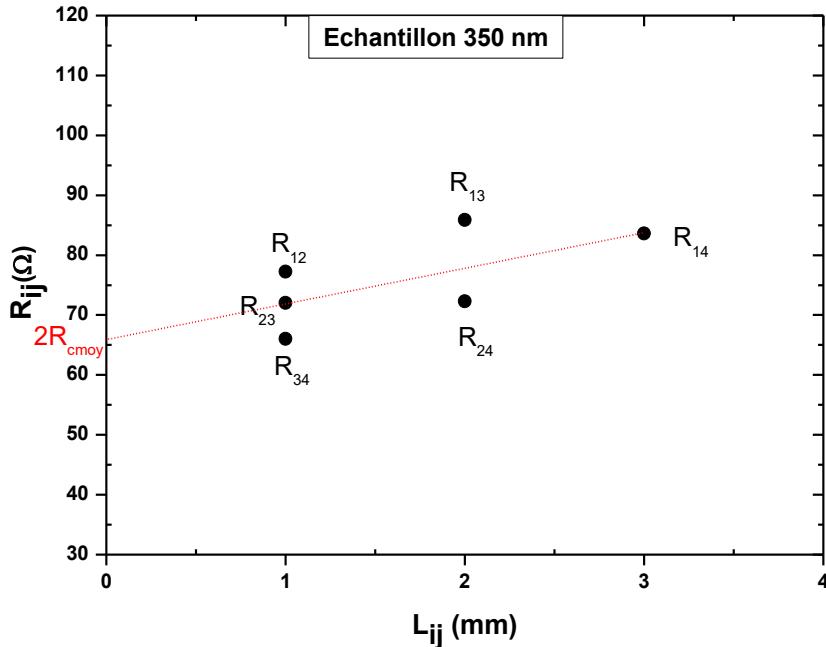


Figure 24 : Variation de la résistance en fonction de la distance entre les pointes de mesure dans l'échantillon 350 nm

Pour confirmer la valeur moyenne des résistances de contacts trouvée par la méthode graphique, et pour avoir plus de précision, nous avons mesuré la résistance de contact  $R_{c2}$  directement en utilisant la configuration de la figure 23 (b) et nous obtenons :

$$R_{c2} = \frac{V_{21}}{I_{23}} = 32,1 \Omega$$

De même si nous réalisons la configuration de la figure 23(c), nous pouvons déterminer la résistance de contact 3 :

$$R_{c3} = \frac{V_{43}}{I_{23}} = 33 \Omega$$

La figure 25 représente les résultats ( $I-V$ ) obtenus par les configurations des figure 23 (a) ( $I_{14}-V_{23}$ ) et figure 23 (d) ( $I_{23}-V_{23}$ ). Nous remarquons que les deux caractéristiques sont linéaires et nous notons une grande différence entre les pentes des deux techniques. Nous déduisons d'après le schéma de la figure 22 que la configuration ( $I_{14}-V_{23}$ ) mesure la résistance du matériau  $R_{23}$  entre les pointes 2 et 3, alors que la configuration ( $I_{23}-V_{23}$ ) mesure la résistance  $R'_{23}$  avec  $R'_{23}=R_{23}+R_{c2}+R_{C3}$  :

$$R_{23} = \frac{V_{23}}{I_{14}} = 7,1 \Omega \text{ et } R'_{23} = \frac{V_{23}}{I_{23}} = 71,6 \Omega$$

$$\text{d'où } R_{c2} + R_{C3} = R'_{23} - R_{23} = 71,6 - 7,1 = 64,5 \Omega \text{ ainsi } R_{c2} = R_{C3} = 32,3 \Omega$$

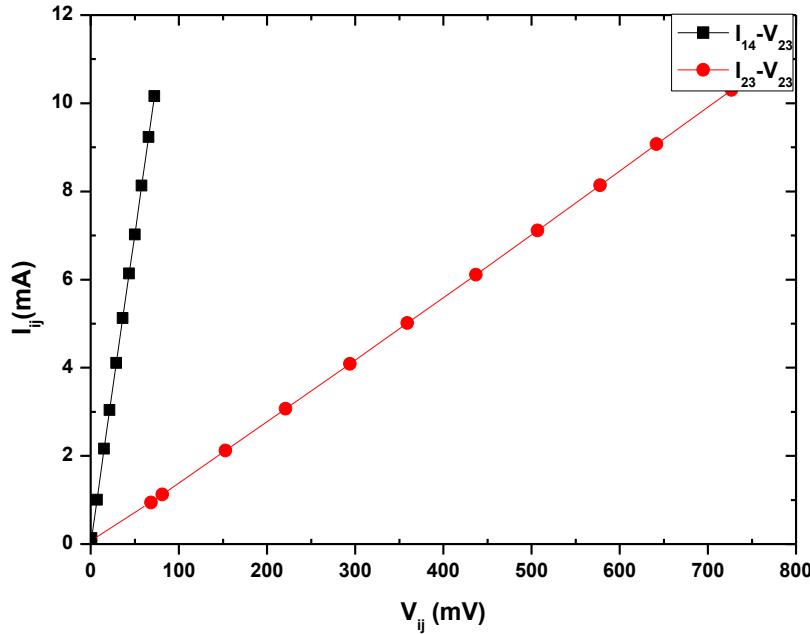


Figure 25: Caractéristiques (I-V) obtenus sur l'échantillon 350 nm par la méthode des 4 pointes alignées avec les configurations de mesure ( $I_{14}-V_{23}$ ) et ( $I_{23}-V_{23}$ )

En résumé, les résistances de contacts ont été étudiées par différentes configurations de mesures, et conduisent aux mêmes résultats. Cette étude a montré aussi que la configuration ( $I_{14}-V_{23}$ ) permet de s'affranchir de la résistance de contacts et de ne mesurer que la résistance de matériau même si elle est très faible devant la résistance des contacts. Ceci prouve qu'aucun courant ne traverse les contacts et que la tension mesurée est bien celle aux bornes de la résistance du matériau  $R_{23}$ . Donc pour la suite de ce travail, les mesures électriques et de bruit en basse fréquence seront effectuées sur les couches par la méthode des 4 pointes alignées, en utilisant cette configuration. Dans ces conditions de mesure, les caractéristiques statiques et de bruit BF ne dépendront que des propriétés du matériau et non pas des contacts.

#### IV.3.2.3. Effet de la pression des 4 pointes alignées sur la résistance et le bruit de la couche et la résistance et le bruit des contacts (échantillon 450 nm)

Dans cette section, l'effet de la pression des 4 pointes a été étudié sur la résistance du matériau et des contacts. Comme les résistances des contacts sont similaires, nous avons effectué l'étude sur la résistance  $R_{c2}$  seulement. Trois pressions schématisées dans la figure 26 ont été appliquées sur l'échantillon 450 nm par une vis de pression, indiquées par  $P_1$ ,  $P_2$  et  $P_3$  avec  $P_1 < P_2 < P_3$ .  $P_0$  est une pression de référence qui correspond au premier contact des pointes avec le film.

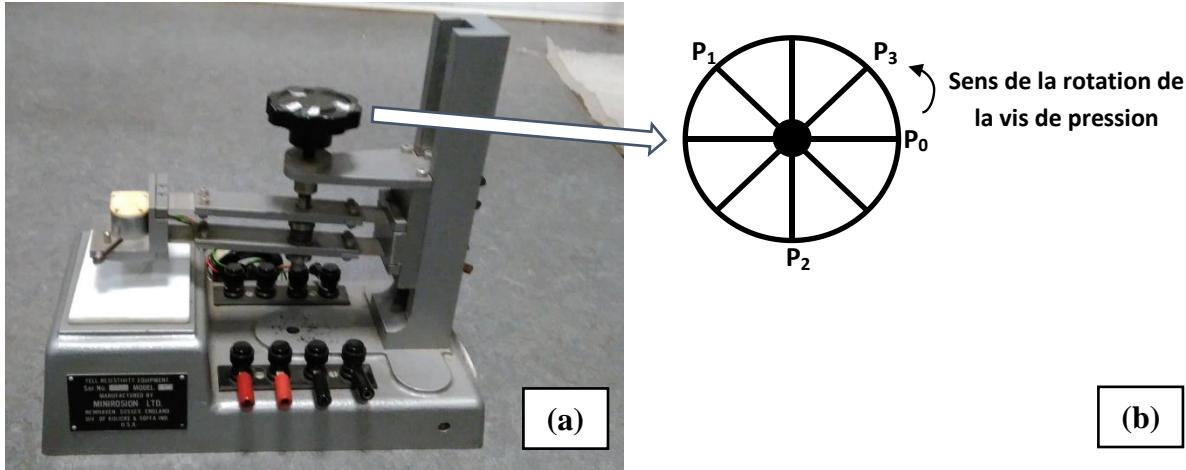


Figure 26 : (a) Photo du dispositif de mesure avec les 4 pointes alignées muni de sa vis de pression permettant la montée et la descente des pointes, (b) Schéma de la vis en vue de dessus avec la position des trois pressions appliquées

La figure 27 expose les résultats obtenus par la configuration ( $I_{14}$ ,  $V_{23}$  ou  $S_{V23}$ ). Les caractéristiques ( $I-V$ ) (cf. figure 27 (a)) sont linéaires, et possèdent la même pente. Ceci montre bien que la résistance  $R_{23}$  de la couche 450 nm ne change pas avec la pression des 4 pointes. La densité spectrale en tension en fonction de la fréquence est affichée dans la figure 27 (b). Le bruit thermique et le bruit en  $1/f$  à différentes pressions sont mesurés à  $I= 0 \mu\text{A}$  et  $I= 606 \mu\text{A}$  respectivement. Nous constatons que le bruit  $1/f$  qui provient de la couche est aussi constant quelle que soit la pression appliquée par les quatre pointes.

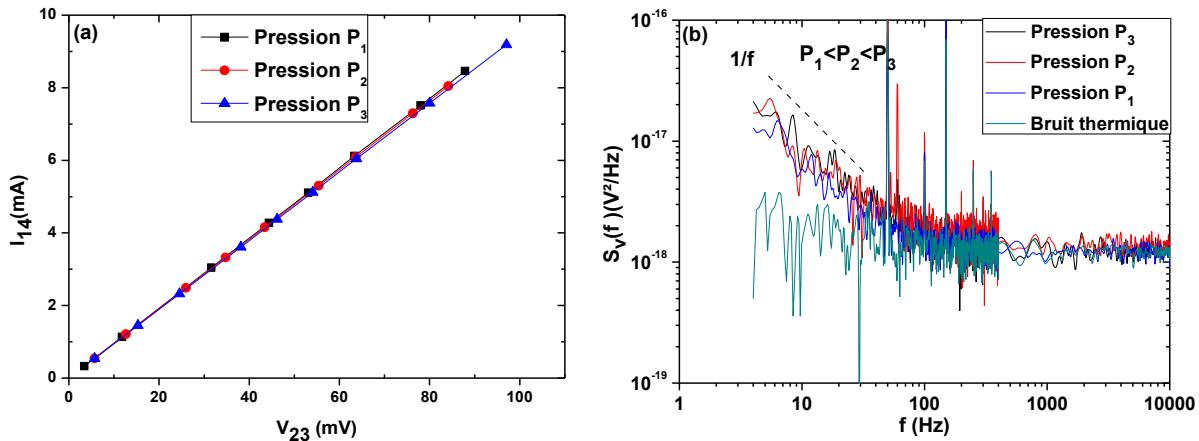


Figure 27 : Effet de la pression des 4 pointes (a) sur la mesure de la résistance et (b) sur la mesure du bruit à  $I=606 \mu\text{A}$  de l'échantillon 450 nm

L'influence de la pression des 4 pointes sur la résistance et le bruit de contact 2 est présentée dans la figure 28. La résistance et le bruit de contact 2, mesurés par la configuration ( $I_{12}$ ,  $V_{23}$  ou  $S_{V23}$ ), varient d'une façon notable avec la pression exercée. Le bruit relevé à  $I = 606 \mu\text{A}$  et les caractéristiques ( $I-V$ ) évoluent avec la pression. La pression  $P_2$  génère une résistance et un bruit plus élevé par rapport aux 2 autres pressions, qui peuvent être dues à une perturbation non contrôlée qui provient de l'extérieur (vibration des pointes et/ou propagation d'une onde extérieure perturbatrice jusqu'aux pointes). Par contre, nous observons que la pression la plus faible ( $P_1$ ) conduit à une résistance et un bruit de contact plus élevés et nous pouvons écrire :  $S_{vc} \propto I_{12}^2 \times R_{c2}^5$  avec  $S_{vc}$  le bruit dû aux fluctuations de la résistance de contact,  $R_{c2}$  et  $R_{c2} \propto F^{-1/3}$ , avec  $F$  la force exercée sur le contact ponctuel [62], [63]. A noter

que la résistance de contact  $R_{c2}$  et le bruit diminuent avec l'augmentation de la pression, soit à  $P_3$  [62], [64].

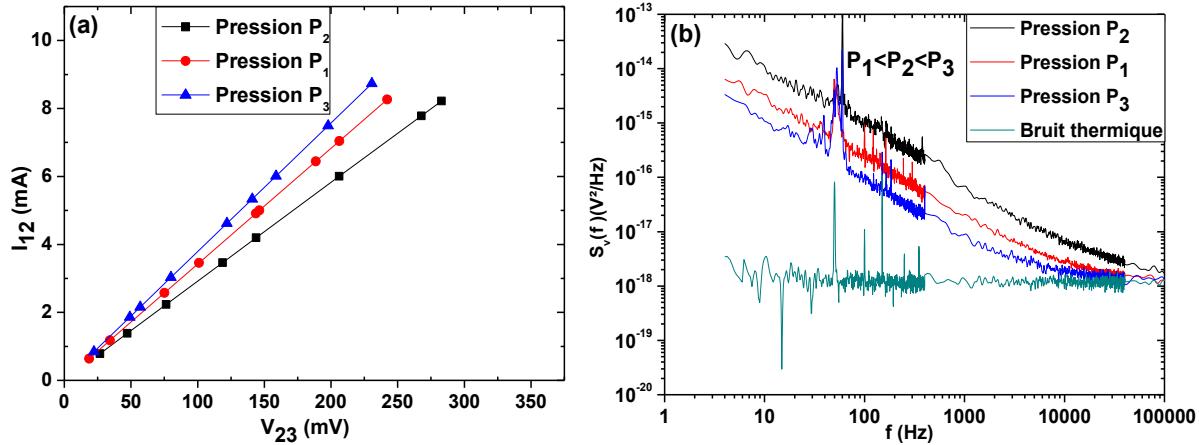


Figure 28 : Effet de la pression des 4 pointes sur  
(a) la résistance de contact  $R_{c2}$  et sur (b) la mesure du bruit de contact à  $I = 606 \mu\text{A}$  de l'échantillon 450 nm

Afin d'éviter de perforent les couches minces de AZO, en particulier les plus fines (50 nm et 150 nm), les mesures ( $I$ - $V$ ) et de bruit ont été effectuées en appliquant la pression  $P_1$  sur les pointes. Pour ces mesures, la configuration ( $I_{14}$ ,  $V_{23}$  ou  $S_{v23}$ ) est utilisée.

#### IV.3.2.4. Mesure de la résistance des couches minces de AZO 2%

##### ➤ La caractéristique statique ( $I$ - $V$ )

Les caractéristiques courant-tension ( $I_{14}$ ,  $V_{23}$ ) ont été mesurées par la méthode des quatre pointes alignées à température ambiante. Les courbes ( $I$ - $V$ ) à différentes positions pour les échantillons 50 nm et 450 nm sont illustrées dans la figure 29 (a) et (b). En fonction de la zone mesurée, la résistance de la couche de 50 nm varie de X à Y alors que pour la couche 450 nm, elle reste de X à Y. Cela prouve aussi que l'homogénéité des couches minces AZO augmente avec l'épaisseur comme observé par la mesure des courants de Foucault. Cette mesure montre également que le centre des échantillons est la zone la plus faiblement resistive. Par la suite, toutes les mesures présentées ont été effectuées au centre des couches minces de AZO.

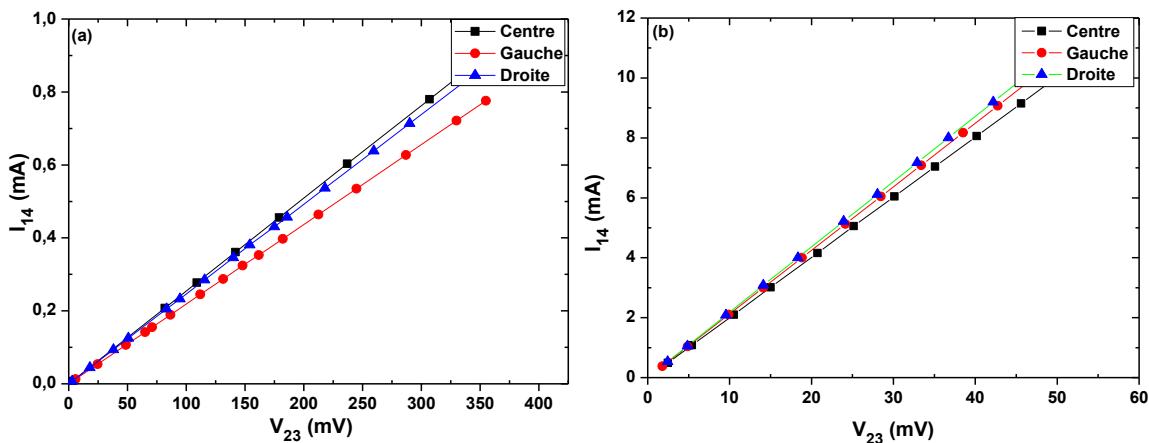


Figure 29 : Caractéristique ( $I$ - $V$ ) à différentes positions pour les échantillons (a) 50 nm et (b) 450 nm

Nous présentons, dans la figure 30, les relevés ( $I$ - $V$ ) mesurés par la configuration ( $I_{14}$ - $V_{23}$ ) au centre des échantillons de 50 nm, 150 nm, 250 nm, 350 nm et 450 nm d'épaisseur déposés sur un substrat de verre à température ambiante. Nous avons mesuré les caractéristiques pour des courants allant jusqu'à 1 mA pour l'échantillon 50 nm et 10 mA pour les trois autres. Toutes les caractéristiques présentent un comportement ohmique. Le courant croît d'une façon monotone avec la tension. La pente des droites augmente de  $2,54 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$  à  $0,20 \Omega^{-1}$  lorsque l'épaisseur varie de 50 nm à 450 nm. Ces mêmes caractéristiques ont été également effectuées en injectant un courant par impulsion. Les résultats coïncident avec ceux obtenus avec un courant continu. Tout ceci montre que les échantillons sous test ne subissent pas d'échauffement notable et qu'ils se comportent bien comme des résistances en régime continu. Ces vérifications sont absolument nécessaires pour considérer que le bruit en  $1/f$  mesuré est dû à des fluctuations de résistances. A noter que pour chaque échantillon, le courant utilisé dans les caractéristiques statiques est suffisamment élevé pour faire apparaître le bruit en  $1/f$ .

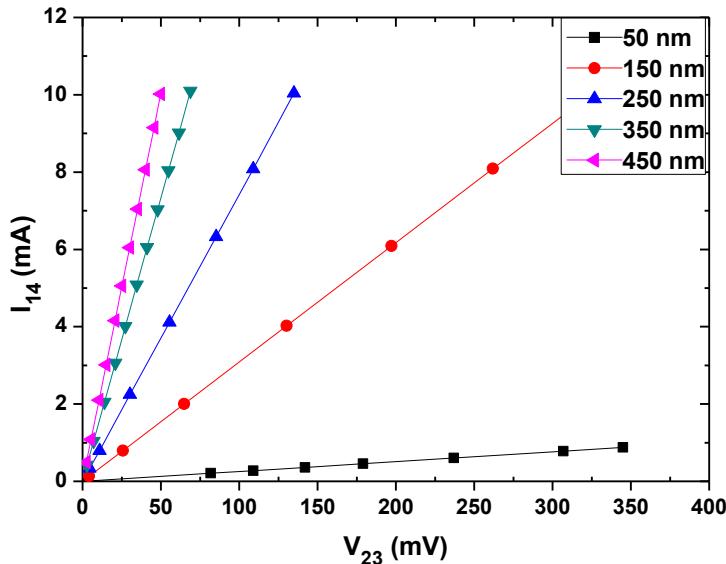


Figure 30 : Relevés ( $I$ - $V$ ) obtenus au centre des couches minces de AZO

### ➤ Résistivité électrique, $\rho$

La résistance de couche  $R_{sh}$  ( $\Omega$ ) peut être estimée à partir des caractéristiques ( $I$ - $V$ ) par la relation (6) :

$$R_{sh} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V_{23}}{I_{14}} \quad (6)$$

La résistivité électrique,  $\rho$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) est calculée par :

$$\rho = R_{sh} \times t \quad (7)$$

où  $t$  est l'épaisseur du film. La figure 31 montre la dépendance de la résistance de couche,  $R_{sh}$  et de la résistivité,  $\rho$  des couches de AZO mesurée au centre de chaque échantillon en fonction de l'épaisseur.

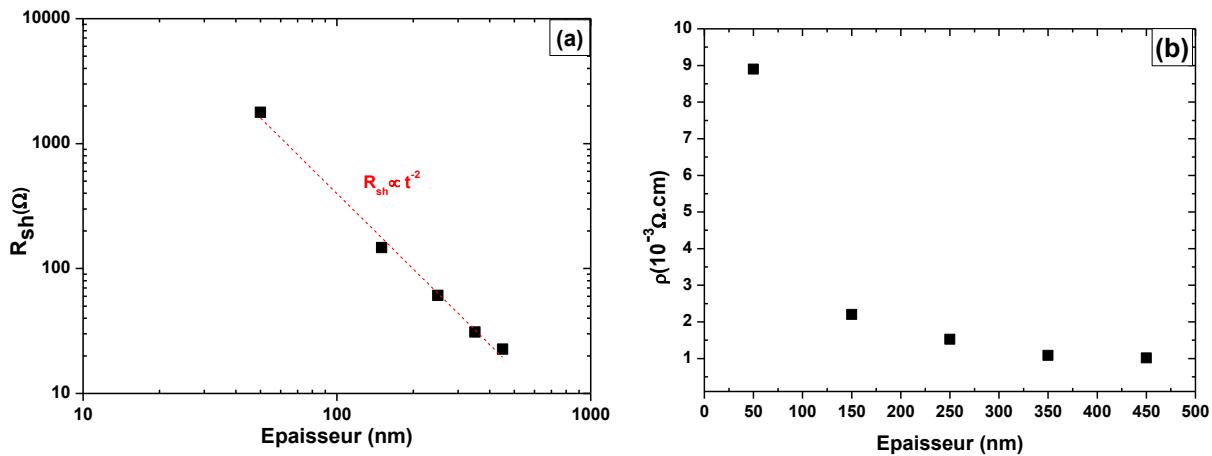


Figure 31 : Variation de la résistance de couche,  $R_{sh}$  (a) et de la résistivité,  $\rho$  (b) des films minces de AZO en fonction de l'épaisseur

La figure 31 (a) montre une évolution de  $R_{sh} \propto t^{-2}$ . Selon la figure 31 (b), on observe que la variation de la résistivité,  $\rho$  des couches minces de AZO en fonction de l'épaisseur peut être divisée en deux régions : Région I pour  $t < 150$  nm et Région II pour  $t > 150$  nm.

i) Dans la région I, la résistivité diminue rapidement de  $8,9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  à  $2,2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  lorsque l'épaisseur augmente de 50 nm à 150 nm. La forte valeur de  $\rho$ , dans le film de 50 nm, peut être attribuée à l'existence de petits grains et par conséquent à une mauvaise qualité cristalline. Ceci est confirmé par l'analyse DRX.

ii) Dans la région II, lorsque l'épaisseur varie de 150 nm à 450 nm, la résistivité diminue légèrement. Ceci est probablement dû à la réduction du désordre dans les couches comme montré par les analyses DRX. La réorganisation du réseau est accompagnée par la réduction des atomes de Zinc en position interstitiel ce qui engendre la réduction des porteurs libres. AZO est un semi-conducteur de type n, sa conductivité électrique est dominée par les électrons générés par les lacunes d'oxygène  $V_O$  et à des interstitiels de zinc  $Zn_i$ . La résistivité diminue avec la concentration des défauts. Ceci est due à la substitution des ions Al dans les sites de  $Zn^{2+}$  et les atomes interstitiels de Al dans les lacunes d'oxygène ou les interstitiels de  $Zn$ . Globalement, l'augmentation de l'épaisseur conduit à la diminution de la résistivité électrique qui atteint une valeur minimale de  $1,0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  pour une épaisseur de 450 nm.

De nombreux auteurs ont attribué la diminution de la résistivité électrique avec l'augmentation de l'épaisseur à l'amélioration de la cristallinité et à l'augmentation de la taille des grains (rétrécissement de FWHM) qui affaiblit la diffusion aux limites inter cristallites et augmente la durée de vie des porteurs.

De plus, il a aussi été montré que dans les films les plus minces, les propriétés du film sont fortement dépendantes de la surface (comportement bidimensionnel), tandis que pour les films plus épais, la résistivité  $\rho$  dépend des propriétés du matériau (comportement tridimensionnel). L'amélioration des propriétés électriques avec l'augmentation de l'épaisseur du film peut être associée à la réduction de la densité des défauts, tels que les limites des grains. Ces défauts dont la densité est plus élevée dans les films plus minces agissent comme centres de piégeage pour les supports mobiles, réduisant ainsi la concentration de porteurs.

En résumé, la résistivité décroît avec l'épaisseur et atteint une valeur basse de  $1 \times 10^{-3} \Omega.cm$  à 450 nm. Cette diminution peut être attribuée à l'augmentation de la taille des grains avec l'épaisseur, conduisant à une réduction du nombre de joints de grains et à la réduction des défauts [65], [66] et ainsi à l'augmentation de la mobilité et de la durée de vie des porteurs [67]. La plus faible résistivité est caractéristique de couches minces de AZO de haute qualité en lien avec les propriétés structurelles et morphologiques. Ceci peut être expliqué par la diminution de la densité de dislocations et par l'amélioration de la cristallinité qui se traduit par l'augmentation de la taille des grains.

### IV.3.3.Bruit BF des couches minces

#### IV.3.3.1. Bruit en 1/f des contacts

Dans ce travail, le bruit en 1/f des contacts a été caractérisé en utilisant les configurations schématisées dans les figures 23 (b) et (c). Pour mesurer le bruit du contact 2 (cf. figure 23 (b)), nous injectons un courant entre les pointes 2 et 3 et mesurons le bruit en tension entre les pointes 1 et 2. Dans ces conditions, si on suppose qu'aucun courant ne circule entre les pointes 1 et 2, le bruit mesuré provient du bruit thermique généré par les résistances de contact  $R_{c1}$  et  $R_{c2}$  et de la résistance du matériau  $R_{12}$  auquel s'ajoute le bruit en 1/f généré par la résistance de contact  $R_{c2}$  :

$$S_V(f) = 4k_B T (R_{c1} + R_{c2} + R_{12(AZO)}) + S_{1/f}(R_{c2}) \quad (8)$$

En suivant le même raisonnement, nous pouvons déterminer le bruit en 1/f généré par la résistance de contact  $R_{c3}$ , en injectant le courant entre les pointes 2 et 3 et en mesurant le bruit en tension entre les pointes 3 et 4 (cf. figure 23 (c)). Dans ces conditions, si on suppose qu'aucun courant ne circule entre les pointes 1 et 2, nous pouvons écrire :

$$S_V(f) = 4k_B T (R_{c3} + R_{c4} + R_{34(AZO)}) + S_{1/f}(R_{c3}) \quad (9)$$

Il est possible aussi de mesurer en même temps, le bruit en 1/f du matériau et des contacts 2 et 3 en injectant le courant entre les pointes 2 et 3 et en mesurant le bruit entre ces mêmes pointes ( $I_{23}-S_{V23}$ ) (cf. figure 23 (d)). Dans ce cas, nous mesurons le bruit des contacts ajouté au bruit du matériau.

$$S_V(f) = 4k_B T (R_{c2} + R_{c3} + R_{23(AZO)}) + S_{1/f}(R_{c2} + R_{c3} + R_{23(AZO)}) \quad (10)$$

Nous présentons dans la figure 32, les spectres de bruit du contact 3 seul et du matériau seul, obtenus sur l'échantillon 50 nm. Pour confirmer que nous pouvons mesurer le

bruit du matériau seul et s'affranchir du bruit des contacts, deux configurations de mesure ont été utilisées :

- Configuration ( $I_{23} - S_{V34}$ ) : les spectres de bruit du matériau sont obtenus en injectant le courant entre les pointes 2 et 3 et en mesurant le bruit entre les contacts 3 et 4. Dans ce cas, nous mesurons le bruit des contacts ajouté au bruit du matériau.
- Configuration ( $I_{14} - S_{V23}$ ) : les spectres de bruit du matériau sont obtenus en injectant le courant entre les contacts 1 et 4 et en mesurant le bruit entre les contacts 2 et 3. Dans ce cas, nous mesurons le bruit du matériau seul.

Comme prévu, tous les spectres sont inversement proportionnels à la fréquence et sont typiques du bruit en  $1/f$ , lorsque nous injectons un courant allant de  $84 \mu\text{A}$  à  $340 \mu\text{A}$ .

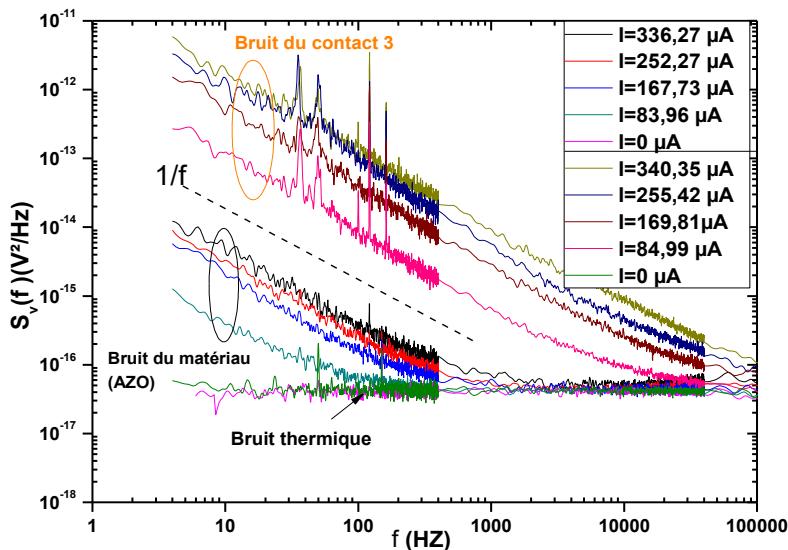


Figure 32 : Comparaison des spectres de bruit mesurés sur la couche 50 nm pour deux configurations de mesure :

Configuration ( $I_{23}-S_{V34}$ ) : bruit du contact 3

Configuration ( $I_{14}-S_{V23}$ ) : bruit du matériau seul

A partir de ces relevés de spectres de l'échantillon 50 nm, nous constatons que le contact 3 est très bruyant, et génère un bruit prépondérant devant celui du matériau. Ce contact contient des imperfections générant des puissances de bruit très élevées, donc il est de mauvaise qualité. En effet le bruit est très sensible aux défauts présents au niveau des contacts électriques [68]. Ces défauts peuvent générer des étranglements qui augmentent localement la densité de courant. Des études montrent que le bruit mesuré est proportionnel à la densité de courant à la puissance 4. De ce fait, un mauvais contact électrique peut engendrer une légère augmentation de la résistance électrique et une forte augmentation du bruit des contacts. Par contre, cette expérimentation nous prouve bien que la configuration ( $I_{14} - S_{V23}$ ) ne mesure que le bruit provenant du matériau seul.

#### IV.3.3.2. Bruit en $1/f$ des couches minces de AZO 2%

Dans cette section, nous étudions l'influence de l'épaisseur sur le bruit en  $1/f$  des couches minces de AZO 2%. La caractérisation du bruit dans l'air est importante avant d'étudier la possible détection de gaz par cette méthode. Toutes les mesures de bruit ont été réalisées à température ambiante en utilisant la méthode des 4 pointes alignées avec la configuration ( $I_{14} - S_{V23}$ ) (cf. figure 23 (a)) afin de s'affranchir du bruit des contacts.

La figure 33 montre l'évolution de la densité spectrale de puissance du bruit en tension  $S_v(f)$  en fonction de la fréquence, obtenue à différents courants de polarisation pour l'échantillon 50 nm. Nous constatons la présence du bruit en  $1/f$  pour des fréquences inférieures à 300 Hz. Au-delà cette fréquence, tous les spectres deviennent indépendants du courant injecté et se rejoignent pour se confondre avec le spectre du bruit thermique mesuré à un courant nul. Le bruit excédentaire en  $1/f$  observé pour toutes les épaisseurs obéit à la loi  $1/f^\gamma$  avec  $\gamma = 1$ . A noter que la couche de 50 nm présente la résistance carrée et le niveau de bruit en  $1/f$  le plus important (cf. tableau 8).

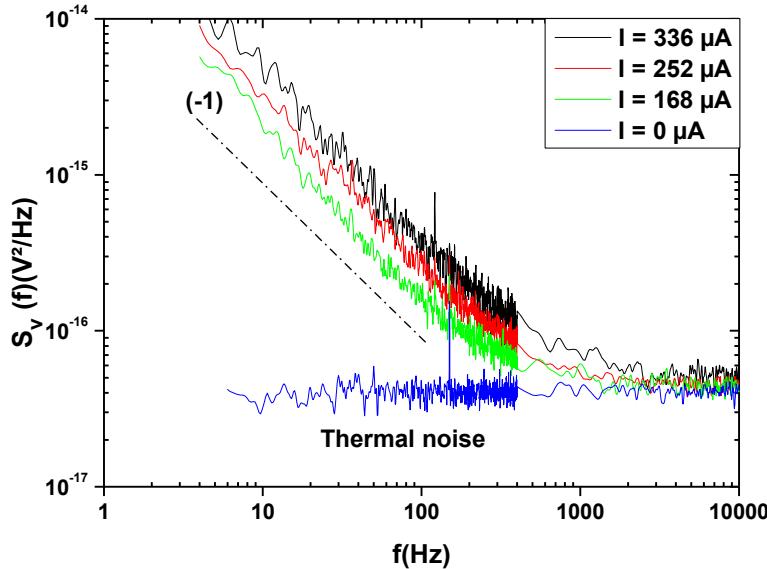
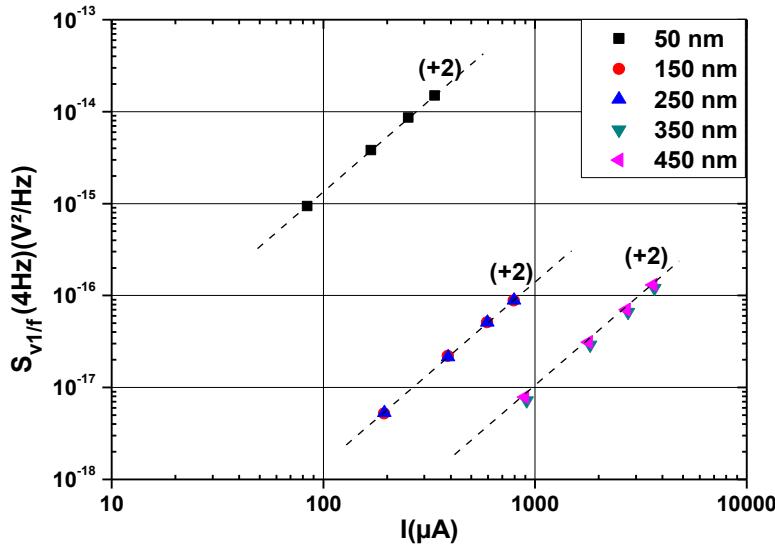


Figure 33 : Exemple de spectre de bruit à différents courants de polarisation pour l'échantillon 50 nm

La figure 34 affiche la densité spectrale de tension de bruit à une fréquence fixée à 4 Hz en fonction du courant continu injecté  $I$  pour tous les films minces de AZO. Le bruit en  $1/f$  évolue avec le carré du courant de polarisation, indiquant que le bruit est dû aux fluctuations de la résistance et peut être décrit par la relation empirique de Hooge (Eq. 11).

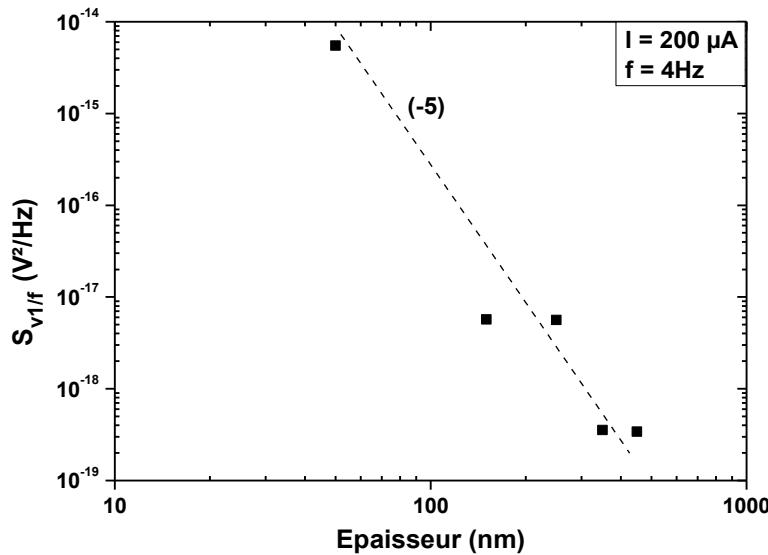
$$\frac{S_{V23}}{V_{23}^2} = \frac{S_{R23}}{R_{23}^2} = \frac{\alpha}{fN} = \frac{C_{1/f}}{f} \quad (11)$$

Le bruit dans l'échantillon de 350 nm et 450 nm d'épaisseur ne change pas beaucoup, ce qui s'explique par leur taille de grains très proche. Les différents paramètres du bruit sont donnés dans le tableau 8. Le paramètre  $[\alpha\mu]_{eff}$  augmente avec l'épaisseur et est beaucoup plus élevé que celui obtenu sur des films d'or [69] ou dans des nanofils de CuO [70] mais reste inférieur à celui obtenu sur les couches minces de AZO étudiées par Barhoumi et al. [71].


 Figure 34 : Evolution de  $S_{v1/f}$  à 4Hz en fonction du courant injecté  $I$ 

Afin d'étudier la dépendance du bruit en 1/f avec l'épaisseur, nous avons tracé sur la figure 35 la densité spectrale  $S_{v1/f}$  à  $I = 200 \mu\text{A}$  et à  $f = 4 \text{ Hz}$  à différentes épaisseurs. De la relation de bruit empirique de Hooge, nous nous attendons à :  $S_{v1/f} \propto t^{-3}$ . Comme  $S_{v1/f} = I^2 R^2 \alpha_H / N$  avec  $R \propto \rho \propto t^{-1}$  ; et  $N \propto t$ . La technique de mesure à quatre points implique des densités de courant non uniformes autour des électrodes  $N = nx$ . La figure 29 montre que  $S_{v1/f}$  est proportionnelle à  $t^{-5}$ . Ainsi,  $\alpha_H$  et  $\mu$  dépendent de l'épaisseur. G. P. Zhigal'skii et al. [72] ont également présenté des niveaux de bruit plus faibles exprimés en valeur  $\alpha$  lorsque l'épaisseur augmente dans des films Bi. Le bruit le plus faible et le plus élevé ont été observés à 450 nm et 50 nm, respectivement. Ce qui peut être expliqué dans la couche de 50 nm de AZO par la présence d'un grand nombre de grains de petite taille et donc de joints de grains [73], [74].

La détection de gaz basée sur la mesure de bruit (méthode FES) peut être améliorée par la présence des joints de grains à la surface des échantillons. Donc, la couche 50 nm présentant le niveau de bruit le plus élevé, le nombre de joints de grains le plus important et de nombreux défauts semble être une bonne candidate pour des applications capteurs de gaz.


 Figure 35 :  $S_{v1/f}$  en fonction de l'épaisseur des couches minces de AZO à  $f = 4\text{Hz}$  et  $I = 200 \mu\text{A}$

A partir des mesures de bruit, on obtient le paramètre de bruit  $C_{us}$  par la relation (12). Ce paramètre  $C_{us}$  est proportionnel à la résistance carrée,  $R_{sh}$  de la couche dans le cas d'une couche homogène :

$$C_{us} = [\alpha\mu]_{eff} q R_{sh} \quad (12)$$

avec

$$R_{sh} = \frac{\rho}{t} = R \frac{\pi}{\ln(2)} \quad (13)$$

Dans la figure 36 (a), le paramètre de bruit  $C_{us}$  (cf. tableau 8) est tracé en fonction de la résistance de couche. Ce paramètre est constant et indépendant de  $R_{sh}$  et donc de l'épaisseur,  $t$ . Le paramètre  $K = [\alpha\mu]_{eff}$  est affiché dans la figure 36 (b) et montre une évolution en  $t^2$  indiquant que la mobilité,  $\mu$  et le paramètre de bruit,  $\alpha_H$  diminuent avec la diminution de l'épaisseur en raison de la diffusion en surface [73].

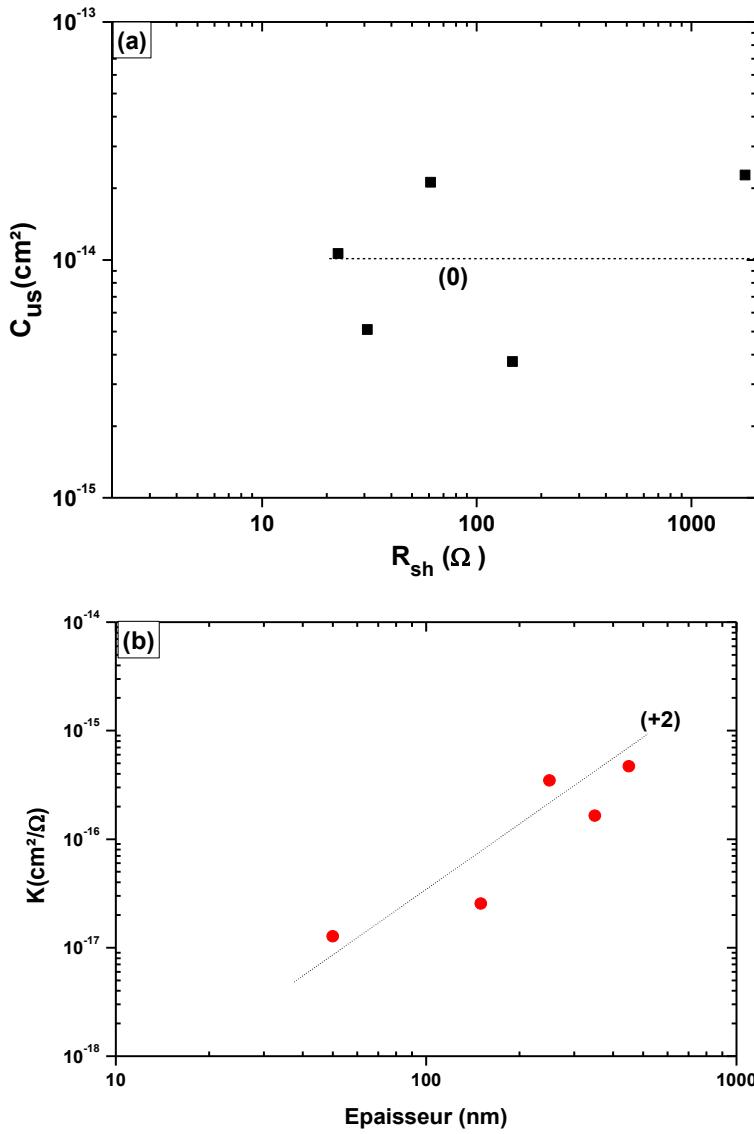


Figure 36 : Evolution du paramètre (a)  $C_{us}$  en fonction de la résistance de couche,  $R_{sh}$  et  $K$  en fonction de l'épaisseur, t

Les différents paramètres de bruit sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 8 : Paramètres de bruit des couches minces de AZO déposées à différentes épaisseurs

N°	Résistance de couche	Bruit en 1/f	Bruit en 1/f normalisé	$K = C_{us}/R_{sh}$	$[\alpha\mu]_{eff} = K/q$
	Epaisseur				
1	50	$1780 \Omega$	$3,29 \times 10^{-12}$	$2,27 \times 10^{-14}$	$1,27 \times 10^{-17}$
2	150	$147 \Omega$	$5,41 \times 10^{-13}$	$3,73 \times 10^{-15}$	$2,54 \times 10^{-17}$
3	250	$61 \Omega$	$3,07 \times 10^{-12}$	$2,12 \times 10^{-14}$	$3,47 \times 10^{-16}$
4	350	$31 \Omega$	$7,39 \times 10^{-13}$	$5,10 \times 10^{-15}$	$1,64 \times 10^{-16}$
5	450	$23 \Omega$	$1,54 \times 10^{-12}$	$1,06 \times 10^{-14}$	$4,70 \times 10^{-16}$

#### IV.4. Etude de l'influence du vieillissement sur les propriétés électriques

La stabilité des propriétés de la couche sensible d'un capteur de gaz MOX au cours du temps joue un rôle important dans sa durée de vie. C'est pour cela que l'influence du vieillissement non contrôlé sur les propriétés électriques des couches minces de AZO avec différentes épaisseurs (50, 150, 250, 350 et 450 nm) a été étudiée. Les mesures électriques ont été réalisées juste après le dépôt et 19 mois après. Entre les deux mesures, les films ont été stockés à l'air libre et à température ambiante. Toutes les mesures en courant continu et de bruit ont été effectuées à la pression  $P_1$  en utilisant la configuration ( $I_{14}$ ,  $V_{23}$  ou  $Sv_{23}$ ) afin d'éviter de percer les couches les plus fines et de ne mesurer que le bruit qui provient du matériau seul.

##### IV.4.1. Effet du vieillissement sur la résistance de couche

La figure 37 expose l'évolution de la résistance de couche  $R_{sh}$ , en fonction de l'épaisseur à deux instants différents, juste après le dépôt (couches non vieillies) et 19 mois après (couches vieillies). On note une augmentation de  $R_{sh}$  entre les deux instants de mesure pour chaque échantillon. Le rapport  $R_{sh}$  (couche vieillie) /  $R_{sh}$  (couche non vieillie) augmente avec l'épaisseur. Il est de 1,5 pour les couches d'épaisseur 50 et 150 nm et varie de 1,9 à 3 pour les autres couches. La dégradation de  $R_{sh}$  est due principalement à l'adsorption d'oxygène et/ou de molécule d'eau [75]–[77] durant le stockage à l'air libre des échantillons. Cette adsorption limite le nombre d'électrons libres et réduit la concentration et la mobilité des porteurs [76], diminuant ainsi la conductivité des films minces de AZO.

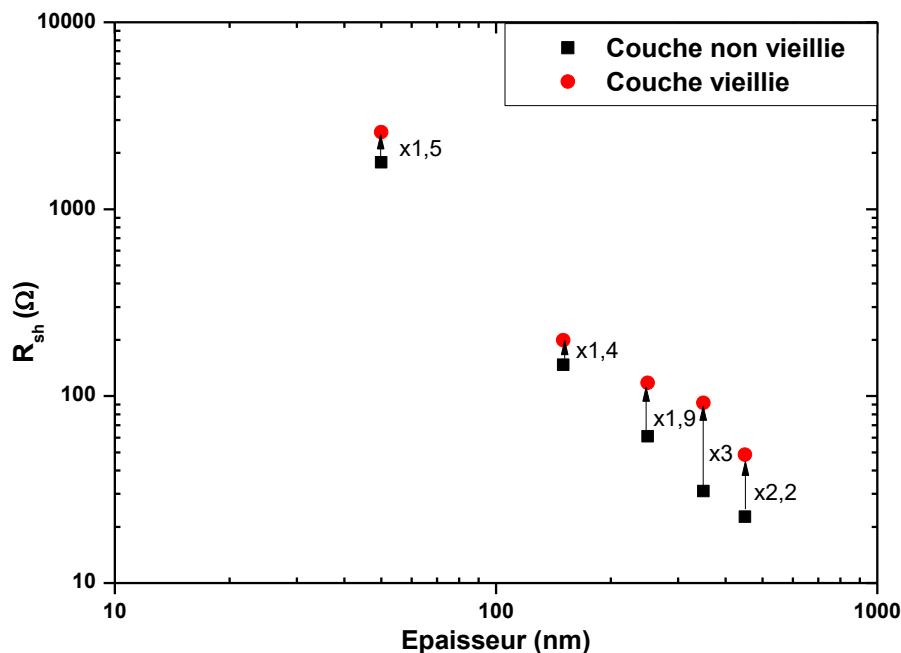


Figure 37 : Variation de la résistance de couche,  $R_{sh}$  en fonction de l'épaisseur de la couche  $t$  avant et après vieillissement

#### IV.4.2. Effet du vieillissement sur le bruit en $1/f$

La figure 38 illustre les spectres de bruit  $S_{v23}(f)$  obtenues dans la couche 150 nm à température ambiante. On observe un confortement similaire à celui obtenu sur les couches non vieillies. C'est-à-dire un bruit en  $1/f$  pur pour des fréquences inférieures à 300 Hz environ dont le niveau varie avec le courant continu suivi du bruit thermique. Aussi, le tracé de  $S_{v23}(f)$  à  $f = 4$  Hz a montré une évolution en  $I^2$ . Ces observations ont été remarquées sur toutes les couches.

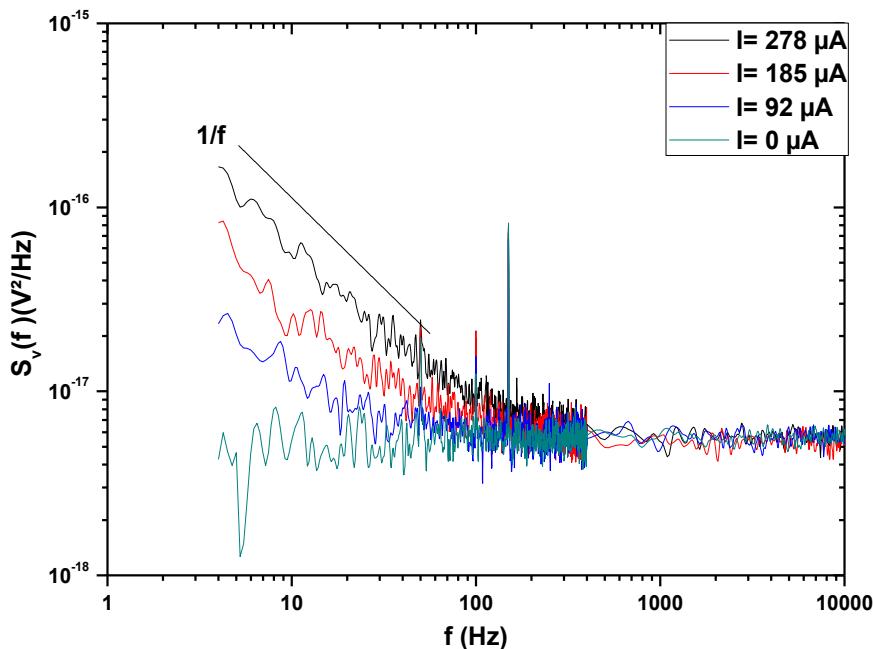


Figure 38 : Spectres de bruit obtenu en fonction de différents courants continus sur l'échantillon 150 nm mesurés un an et sept mois après le dépôt

La figure 39 présente la dépendance du paramètre de bruit  $C_{1/f}$  à 4 Hz en fonction de l'épaisseur des couches aux deux instants de mesure. Nous remarquons que  $C_{1/f}$  obtenu dans les couches vieillies augmente par rapport à celui des couches non vieillies. Cependant ce coefficient  $C_{1/f}$  reste inchangé pour la couche 50 nm. La couche 350 nm vieillie présente une évolution de ce coefficient le plus élevé ( $\times 14,7$ ).

Si l'on confronte les figures 37 et 39. On note que la variation la plus élevée de  $R_{sh}$  ( $\times 3$ ) conduit à une forte augmentation de  $C_{1/f}$ .

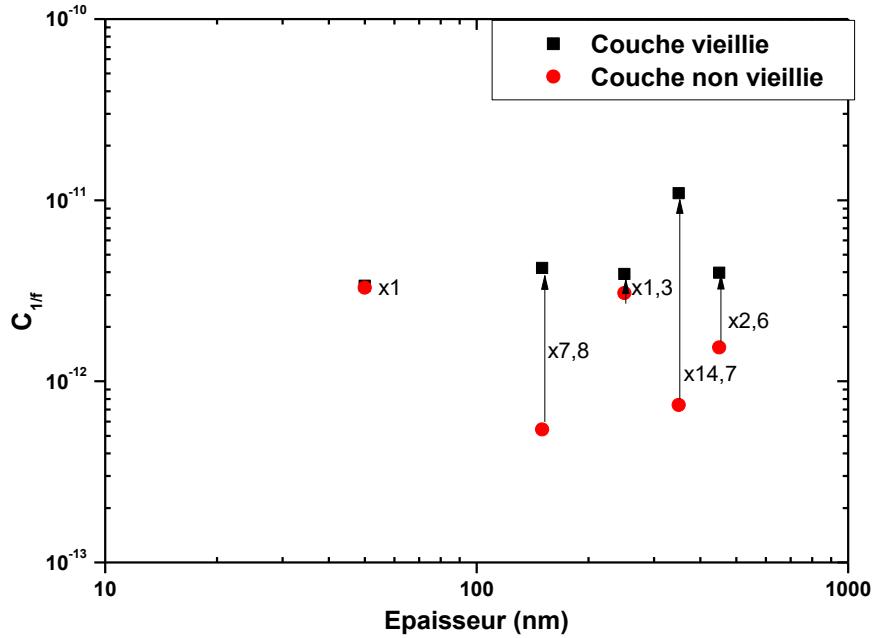


Figure 39 : Variation du paramètre  $C_{1f}$  en fonction de l'épaisseur de couche  $t$  avant et après vieillissement

La figure 40 montre la variation du paramètre de bruit  $K$  en fonction de l'épaisseur et au cours du temps. Nous constatons globalement que  $K$  augmente à l'épaisseur et suit une pente (+2) comme pour les couches non vieillies.

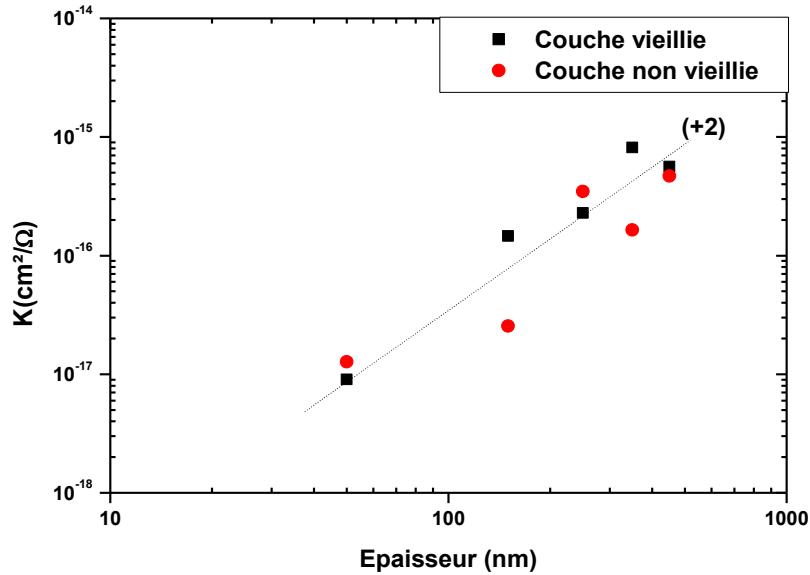


Figure 40 : Evolution du paramètre  $K$  en fonction de l'épaisseur de couche  $t$  avant et après vieillissement

Les données extraites des mesures des couches vieillies sont résumées dans le tableau 9. Par comparaison avec les valeurs du tableau 8, nous remarquons que le paramètre  $[\alpha\mu]_{eff}$  a augmenté après le vieillissement pour les couches 150, 350 et 450 nm. Cela montre que ces couches minces de AZO vieillies sont devenus moins homogènes [71]. Globalement, ces résultats ont montré que la résistance de couche et le bruit de nos couches vieillies ont tendance à augmenter. Cette étude montre que pour des applications à la détection, la couche 50 nm semble être une bonne candidate car sa résistance de couche et son bruit ne sont que très peu modifiés avec le temps même après 19 mois.

*Tableau 9 : Paramètres obtenus dans les couches minces de AZO après vieillissement*

N°	Epaisseur	Résistance de couche	Bruit en 1/f	Bruit en 1/f normalisé	$K = C_{us}/R_{sh}$	$[\alpha\mu]_{eff} = K/q$
	$t$ [nm]	$R_{sh}$ [ $\Omega$ ]	$C_{1/f}$	$C_{us}$ [ $\text{cm}^2$ ]	[ $\text{cm}^2/\Omega$ ]	[ $\text{cm}^2/\text{V.s}$ ]
<b>1</b>	50	2579	$3,37 \times 10^{-12}$	$2,32 \times 10^{-14}$	$9 \times 10^{-18}$	56
<b>2</b>	150	199	$4,22 \times 10^{-12}$	$2,91 \times 10^{-14}$	$1,46 \times 10^{-16}$	913
<b>3</b>	250	117,7	$3,91 \times 10^{-12}$	$2,7 \times 10^{-14}$	$2,29 \times 10^{-16}$	1430
<b>4</b>	350	92	$1,09 \times 10^{-11}$	$7,52 \times 10^{-14}$	$8,17 \times 10^{-16}$	5100
<b>5</b>	450	48,6	$3,97 \times 10^{-12}$	$2,74 \times 10^{-14}$	$5,63 \times 10^{-16}$	3517

#### IV.5. En résumé

Dans cette partie, des couches minces de AZO avec différentes épaisseurs (50, 150, 250, 350 et 450 nm) ont été déposées sur un substrat de verre par pulvérisation RF à la température ambiante. Les propriétés morphologiques, structurales, électriques et le bruit BF ont été caractérisés en fonction de l'épaisseur afin de trouver l'épaisseur appropriée pour l'application capteur de gaz. Nous avons constaté que les couches présentent une structure colonnaire perpendiculaire au substrat de verre avec une taille des grains et des cristallites qui augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur. Cette évolution est accompagnée aussi par une densité de dislocation qui diminue avec l'augmentation de l'épaisseur.

L'homogénéité des échantillons augmente avec l'épaisseur du film et la résistivité diminue avec l'augmentation de l'épaisseur et atteint une valeur faible de  $1 \times 10^{-3} \Omega.\text{cm}$  à 450 nm. Cette diminution peut être attribuée à l'amélioration de la qualité cristalline, conduisant à une réduction de la dispersion des joints de grains et à une réduction des défauts superficiels.

Les bruits des contacts et du matériau ont été mesurés en fonction de la pression des quatre points alignés au moyen deux configurations. La résistance et le bruit de contacts diminuent avec l'augmentation de la pression des quatre pointes, alors que la résistance et le bruit du matériau restent constants quel que soit la pression de celles-ci. Toutes nos couches présentent essentiellement du bruit en 1/f. Ce bruit peut être décrit par la relation empirique de Hooge, et nous avons remarqué que le bruit le plus faible et le plus élevé ont été observés dans l'échantillon 450 nm et 50 nm respectivement. Le paramètre de bruit  $C_{us}$  est reste constant quelque soit l'épaisseur. Le coefficient  $K = C_{us}/R_{sh}$  évolue avec une pente (+2) en fonction de l'épaisseur  $t$ .

L'effet du vieillissement sur les propriétés électriques des couches minces de AZO a ensuite été étudié. La résistance de couche,  $R_{sh}$  et le paramètre  $C_{1/f}$  augmentent après vieillissement des couches.

Toute cette étude semble montrer que la couche 50 nm soit la plus adaptée pour la détection de gaz.

## V. Effet de la puissance RF

### V.1. Objectif et présentation des échantillons étudiés

L'amélioration des caractéristiques d'un capteur de gaz MOX ; tels que la sensibilité, la sélectivité, le temps de réponse... dépend principalement de la microstructure, de la rugosité, de la porosité, du traitement thermique du matériau choisi et constituant la couche active et de la géométrie du capteur. Le contrôle de ces propriétés de surface se fait lors du processus de dépôt et d'élaboration.

D'après l'étude précédente, l'échantillon 50 nm semble être le bon candidat pour l'application de capteur de gaz. Nous allons ici chercher à optimiser sa microstructure et son état de surface (taille de grains, taille de cristallites, rugosité...) en ajustant sur la puissance radio fréquence (RF) lors du dépôt afin d'améliorer ses caractéristiques pour des applications à la détection. Les couches d'épaisseur 400 nm ont aussi optimisées dans le but d'effectuer des comparaisons entre les propriétés d'une couche fine et plus épaisse.

L'objectif est d'étudier les propriétés structurales, morphologiques, électriques et de bruit BF de couches minces de AZO déposées à des puissances RF différentes. Pour cela deux séries de quatre échantillons pour chaque épaisseur (50 nm et 400 nm) ont déposés par pulvérisation cathodique magnétron avec des puissances RF de 50 W à 350 W. Afin d'étudier l'influence du recuit, une série de chaque épaisseur a subi après dépôt un recuit rapide à 400°C pendant 5 min sous l'atmosphère N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. L'optimisation de l'épaisseur a été faite à chaque puissance avant le dépôt des échantillons. A noter que l'épaisseur de couche appelée 400 nm varie avec une incertitude de  $\pm 30$  nm à cause des réglages des paramètres du bâti lors du dépôt. Dans le tableau 10, nous donnons les valeurs des épaisseurs mesurées avec un profilomètre pour chaque série. Les autres paramètres de dépôt tels que la pression, la distance entre le substrat et la cible, le débit de gaz ont été fixés.

Tableau 10 : Epaisseurs mesurées pour chaque série en fonction de la puissance de dépôt RF

Série	Puissance RF (W)	Epaisseur mesurée (nm)
50 nm	50	50
	100	50
	200	50
	350	50
$370 \pm 30$ nm	50	345
	100	340
	200	395
	350	400

La figure 41 montre l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance RF pour l'épaisseur 50 nm et 400 nm. Nous remarquons que la vitesse de dépôt augmente linéairement ; de 0,14 nm/s à 1,47 nm/s pour 50 nm et de 0,077 nm/s à 1,17 nm/s pour 400 nm ; lorsque la puissance RF croît de 50 W à 350 W. Cette proportionnalité indique que le nombre d'atomes pulvérisés par la cible augmente avec la puissance RF [78]. En effet cette dernière, produit plus d'ions d'argon avec des énergies élevées par conséquent, le nombre de particules pulvérisées et la vitesse de dépôt augmentent [79], [80]. De nombreuses études ont

montré qu'une puissance RF trop élevée pouvait conduire à une densité de défauts élevée et des grains de petite taille. A l'inverse un dépôt à faible puissance RF réduit le bombardement des particules et entraîne la formation de défauts dans les films [78], [81], [82]. Ceci joue également un rôle important dans la réduction de la résistivité, l'amélioration et l'optimisation de la densification des couches minces [83].

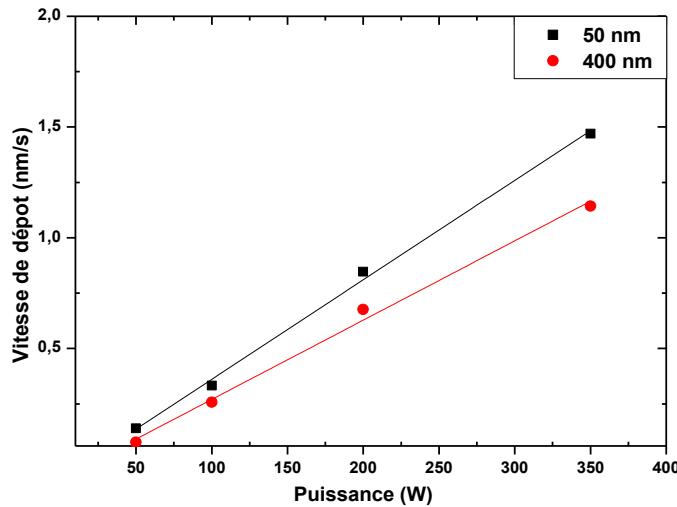


Figure 41 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance RF de dépôt pour l'épaisseur 50 nm et 400 nm

## V.2. Caractérisations microstructurales

Dans ce travail, nous étudions l'impact de la puissance RF de dépôt et du recuit sur les caractéristiques morphologiques et structurales d'échantillons d'épaisseur 50 et 400 nm.

### V.2.1. Caractérisation par AFM

Les figures 42, 43, 44 et 45 montrent les images AFM en 2D des couches minces de AZO déposées à 50 nm et 400 nm et à différentes puissances avant et après recuit. Tous les films sont denses, homogènes et leur surface est constituée de grains de forme sphérique, séparés par des vides intercolonnaires. La surface de la série 50 nm (cf. figures 42 et 43) est composée de très petits grains alors que la surface de la série 400 nm (figures 44 et 45) est constituée de grains plus gros. Ceci est expliqué par l'augmentation de la nucléation au cours du processus de dépôt des couches 400 nm. La figure 46 représente l'évolution de la taille des grains en fonction de la puissance RF. La taille des grains augmente après le recuit des couches en particulier pour les couches d'épaisseur 400 nm (cf. figures 44 et 45). Cela s'explique par le fait que les ions ou les amas d'ions ont plus d'énergie à température de recuit élevée, ce qui augmente leur mobilité, et permet d'ajuster la direction et la longueur de la liaison [22]. Cela permet à la taille des grains d'augmenter et ainsi d'améliorer la cristallinité du film [84]. Les propriétés morphologiques des films de AZO dépendent fortement de la puissance RF utilisée. La taille des grains augmente de manière logarithmique avec la puissance RF.

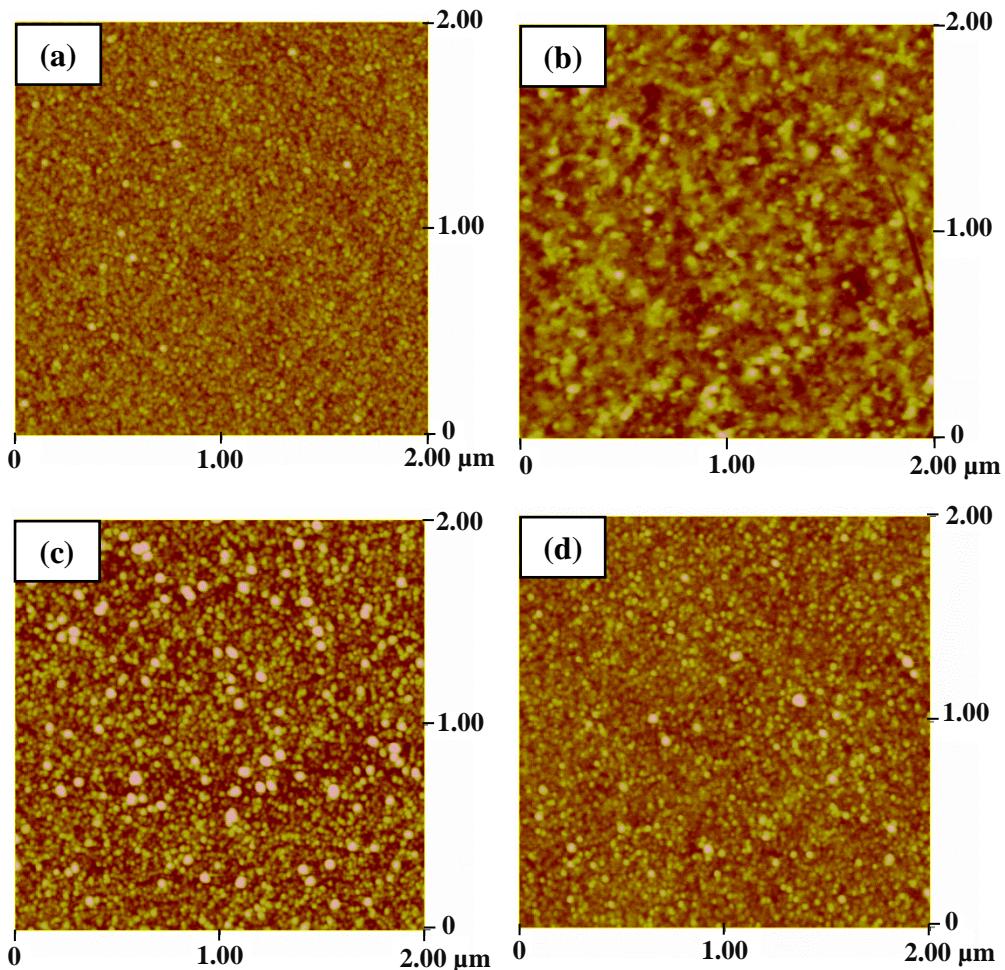
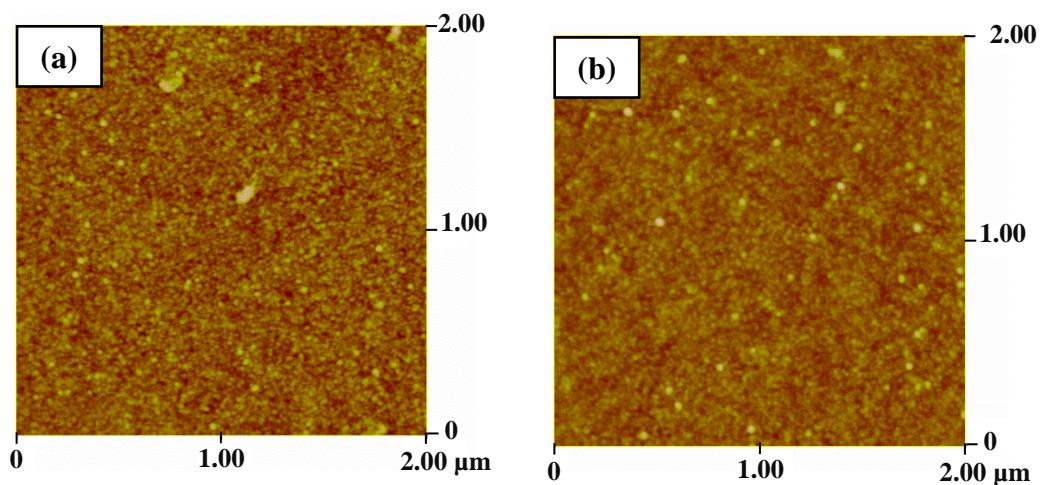


Figure 42 : Images AFM 2D des couches minces de AZO de 50 nm avant recuit à différentes puissances RF :  
(a) 50 W, (b) 100 W, (c) 200 W et (d) 350 W



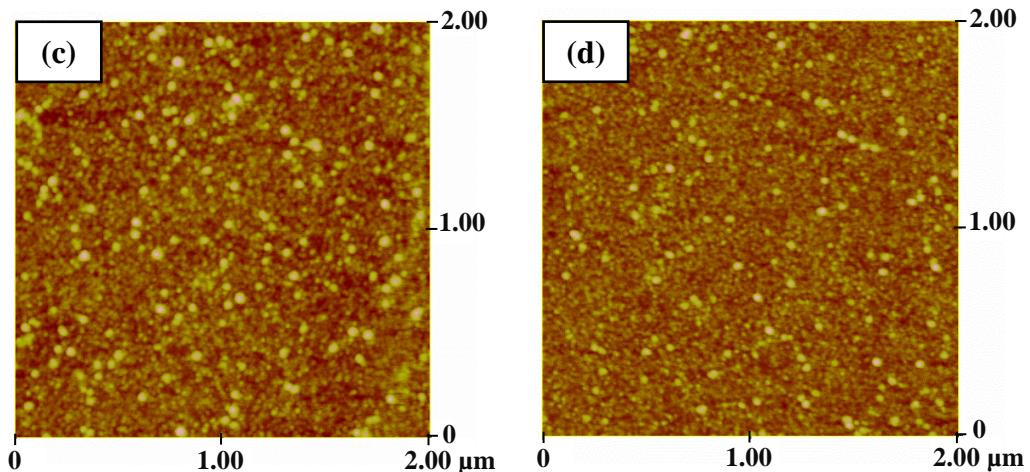


Figure 43 : Images AFM 2D des couches minces de AZO de 50 nm après recuit à différentes puissances RF :  
(a) 50 W, (b) 100 W, (c) 200 W et (d) 350 W

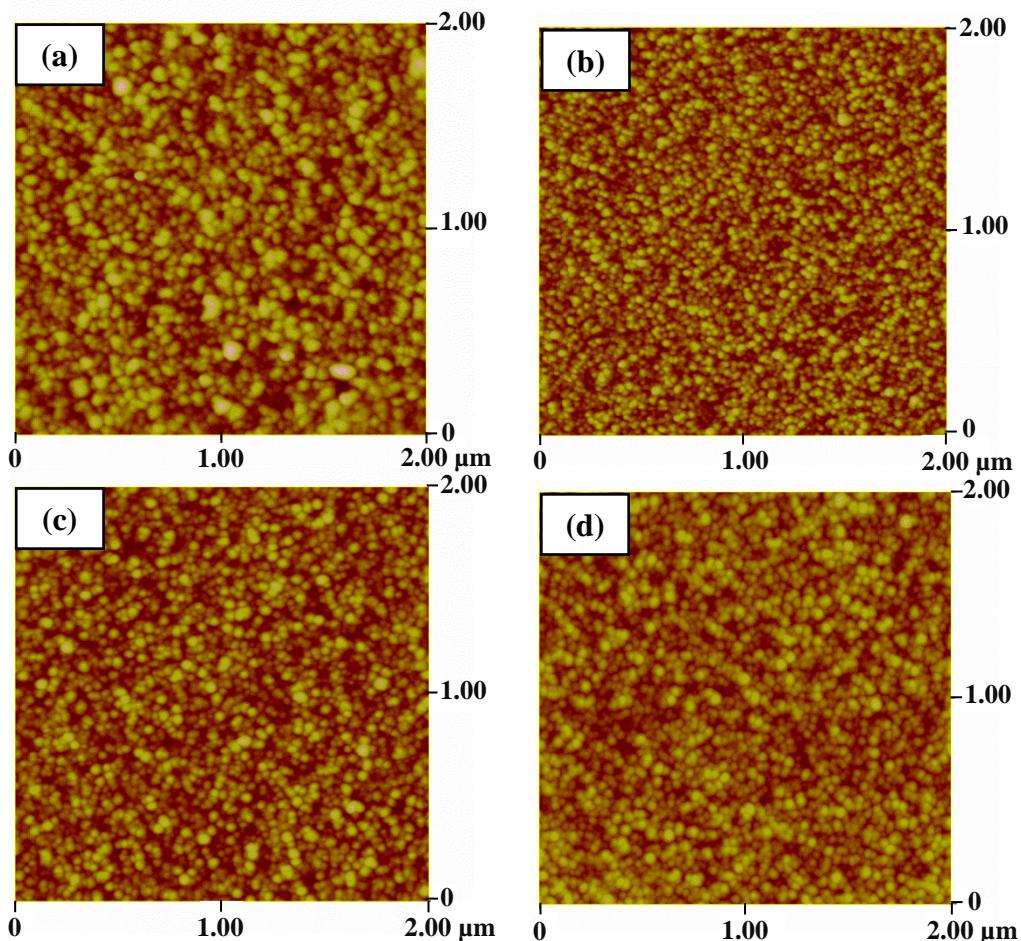


Figure 44 : Images AFM 2D des couches minces de AZO de 400 nm avant recuit à différentes puissances RF :  
(a) 50 W, (b) 100 W, (c) 200 W et (d) 350 W

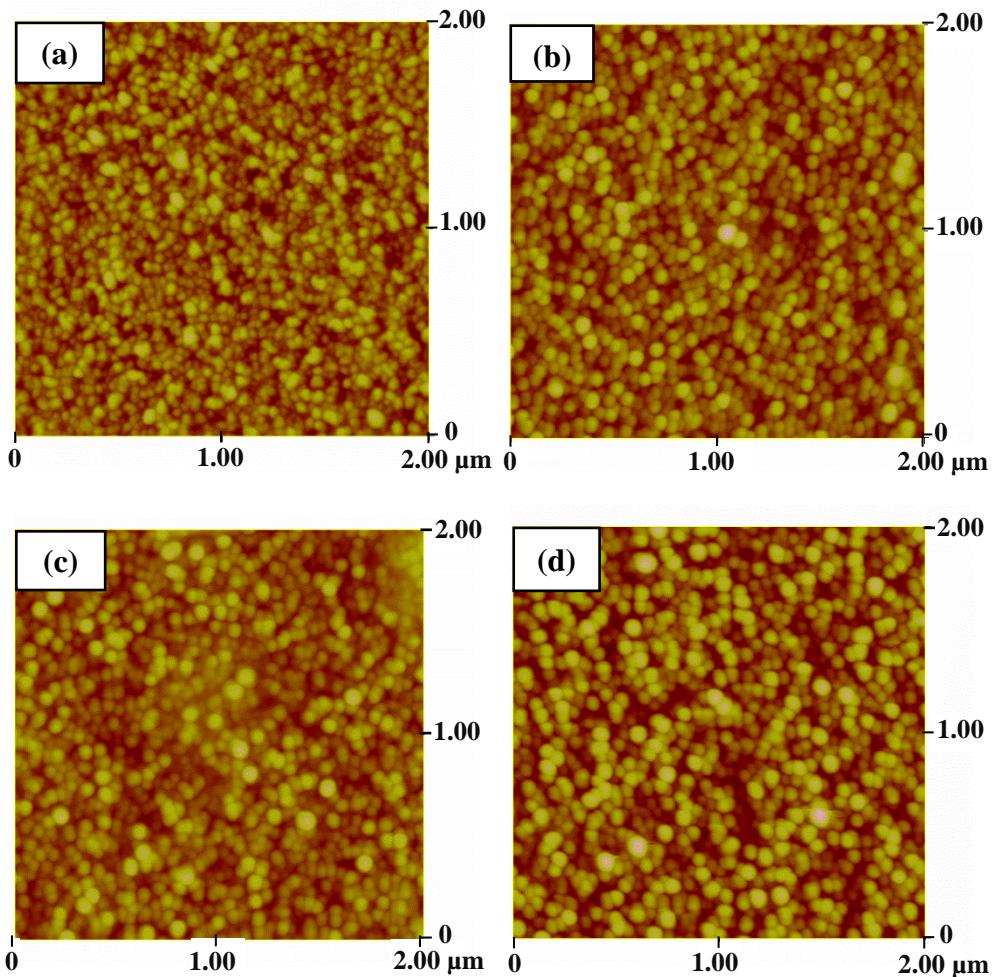


Figure 45 : Images AFM 2D des couches minces de AZO de 400 nm après recuit à différentes puissances RF :  
 (a) 50 W, (b) 100 W, (c) 200 W et (d) 350 W

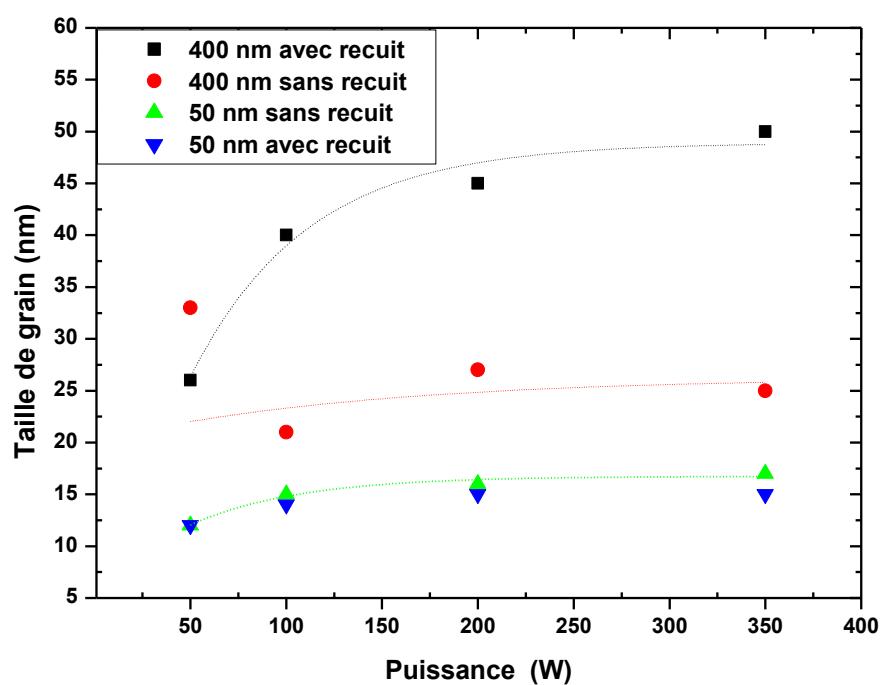


Figure 46 : Evolution de la taille des grains en fonction de la puissance RF  
 pour les couches 50 nm et 400 nm avec et sans recuit

### V.2.2. Caractérisation par DRX

La figure 47 montre les diffractogrammes dans le domaine de  $2\theta \in [28^\circ-50^\circ]$  de la couche 50 nm à différentes puissances RF de dépôt : la figure 47 (a) représente les résultats de la série avant recuit et la figure 47 (b) les résultats de la série après recuit. Les spectres DRX des deux séries révèlent que tous les films de AZO déposés sur le verre, ont un seul pic caractéristique, correspondant au plan (002). Ceci prouve que tous les films de AZO présentent une structure hexagonale wurtzite avec une forte orientation préférentielle selon l'axe *c* perpendiculaire à la surface du substrat. Seul le pic de ZnO est observé entre  $34,25^\circ$  et  $34,53^\circ$  pour la série avant recuit et entre  $34,49^\circ$  et  $34,85^\circ$  pour la série après recuit. Ceci indique que la plupart des atomes d'Al dans les couches minces de AZO sont substitués dans le site de Zn [85]. Selon les résultats de DRX, les films minces de AZO ont une meilleure qualité lorsque la puissance de pulvérisation est égale ou inférieure à 100 W. Le maximum de l'intensité de pic (002) est remarqué à la puissance de 100 W pour la série avant recuit et à la puissance de 50 W pour la série après recuit. Donc une amélioration de la cristallinité est obtenue au niveau de ces deux puissances.

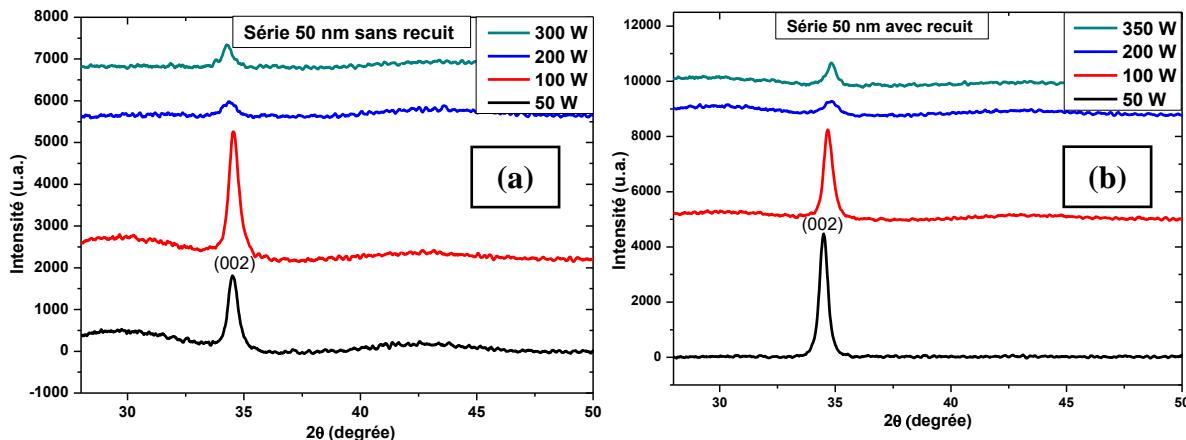


Figure 47 : Spectres DRX pour la couche 50 nm à différentes puissances de dépôt :  
(a) série avant recuit, (b) série après recuit

Les contraintes dans les couches minces de AZO, à différentes puissances de dépôt et à une épaisseur fixée à 50 nm, ont été mises en évidence, en exploitant le décalage angulaire de la position de pic (002) (cf. figure 48). Les valeurs de  $2\theta$  correspondant aux pics (002) sont présentées dans le tableau 9. Le pic de diffraction de ZnO (002) observé entre  $33,5^\circ$  et  $36^\circ$  pour les deux séries, s'est décalé progressivement autour du pic de ZnO sans contrainte (JCPDS n ° 36-1451). Pour la série après recuit (cf. figure 48 (b)), nous remarquons que la valeur de  $2\theta$  du pic (002) se décale vers les angles supérieurs. Ceci indique que les échantillons de AZO sont soumis à une contrainte de compression parallèle à l'axe *c*. C'est la même chose pour les puissances 50 W et 100 W avant recuit. Mais pour les puissances 200 W et 350 W avant recuit, un décalage de  $2\theta$  vers les angles inférieurs est observé (cf. figure 48 (a)). Cela signifie que ces échantillons sont soumis à une contrainte de compression perpendiculaire à l'axe *c* (contrainte de traction).

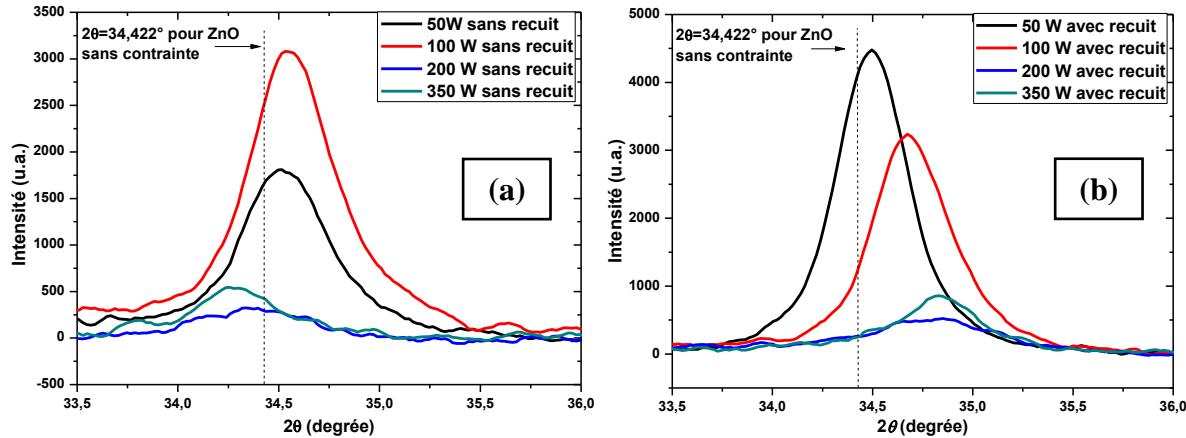


Figure 48 : Grossissement de la région angulaire autour de pic (002) pour les couches 50 nm :  
(a) série avant recuit, (b) série après recuit

La contrainte résiduelle  $\sigma$  évolue avec la puissance RF et avec le traitement thermique, puisque les positions des pics de diffraction mesurées changent avec la puissance RF et avec le recuit. Dans la figure 49, nous présentons la variation du paramètre de réseau  $c$  et de la contrainte résiduelle  $\sigma$  en fonction de la puissance RF pour les séries 50 nm avec et sans recuit. Nous constatons que la contrainte résiduelle  $\sigma$  et le paramètre  $c$  évoluent d'une façon réciproque par rapport à une droite qui est parallèle à l'axe des abscisses pour les deux séries. Dans la série avant recuit, on remarque que la contrainte résiduelle  $\sigma$  augmente légèrement lorsque la puissance croit de 50 à 100 W avec un signe positif. Après 100 W,  $\sigma$  devient négative et diminue avec l'augmentation de la puissance. Ceci est dû au bombardement de la surface du film par des atomes à différentes énergies (différentes puissances). Dans la série après recuit, le traitement thermique à un effet aussi sur  $\sigma$ . Cette dernière est positive pour toutes les puissances et croît avec l'augmentation de la puissance RF. La contrainte résiduelle absolue dans les films minces comprend deux composants principales : *i*) la contrainte intrinsèque résultant de défauts de structure et de distorsion du réseau lors du dépôt, due au bombardement de la surface du film par des atomes pulvérisés à haute énergie, et *ii*) la contrainte extrinsèque qui est dérivée des coefficients de désadaptation du réseau et de la dilatation thermique des couches minces et des substrats [86], [87]. La contrainte de compression peut être due aux atomes interstitiels d'aluminium dans le réseau de films AZO [88].

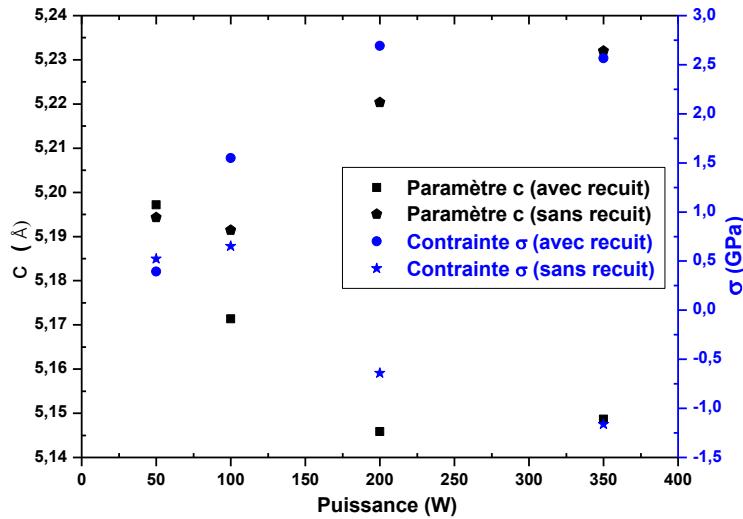


Figure 49 : Evolution du paramètre de réseau,  $c$  et de la contrainte résiduelle,  $\sigma$  en fonction de la puissance RF pour les séries 50 nm avant et après recuit

La variation de la largeur à mi-hauteur,  $FWHM$ , de la taille des cristallites,  $D_c$  et de la densité de dislocation,  $\delta$  en fonction de la puissance de dépôt pour les séries 50 nm avant et après recuit sont exposées dans la figure 50 (a) et (b). Nous constatons que la  $FWHM$  et  $\delta$  évoluent de la même manière, par contre la taille des cristallites varie inversement. L'augmentation de la puissance RF de 50 W à 200 W entraîne une augmentation de la densité de dislocation, qui diminue ensuite à 350 W. Ceci implique que les films déposés à une puissance inférieure à 200 W dans ce cas, présentent une meilleure structure cristalline qui se détériore à 200 W, puis s'améliore à 350 W. Les films préparés à 200 W présentent la plus grande densité de dislocation, d'où une plus grande population de défauts de réseau et une faible cristallinité [89], qui se traduit dans le spectre de diffraction par un pic d'intensité plus faible (002). Nous pouvons ainsi conclure que la  $FWHM$  et  $\delta$  présentent un maximum à 200 W pour les deux séries. La taille des cristallites,  $D_c$ , est la plus faible à la puissance de 200 W. Ceci signifie que la puissance de 200W présente la plus mauvaise qualité cristalline surtout après recuit. Cela peut être expliqué par le fait que la mobilité des adatomes peut limiter l'énergie de diffusion en surface [90]. Lee et al. [78] ont remarqué qu'une puissance RF élevée améliore la vitesse de réaction, mais ceci provoque plus de dégâts en surface et une qualité cristalline médiocre. Leur étude a montré que la puissance de pulvérisation doit être appropriée pour une nucléation et une croissance efficace. Dans notre cas, une meilleure qualité cristalline est remarquée à 50 W pour les deux séries surtout pour la couche 50 nm après recuit.

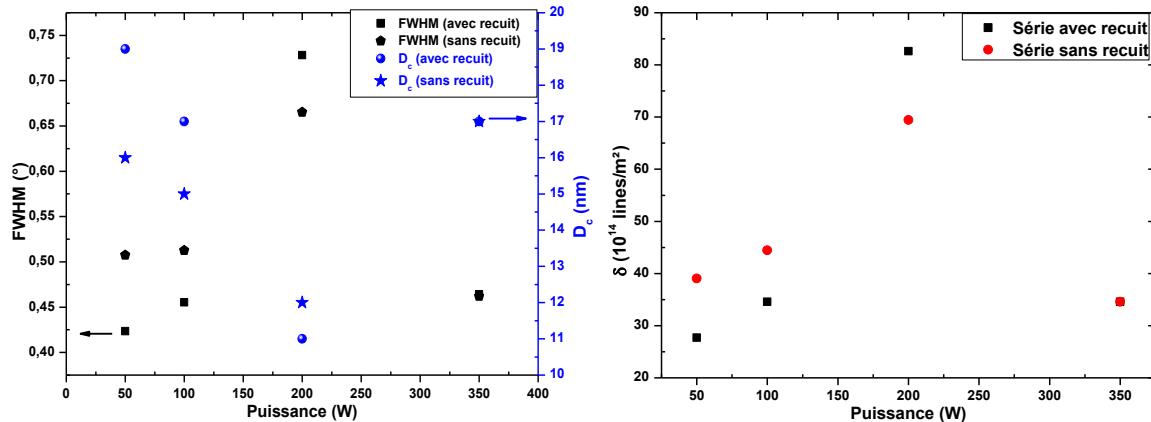


Figure 50 : Variation (a) : de la largeur à mi-hauteur, FWHM et de la taille des cristallites,  $D_c$  et (b) : de la densité de dislocation,  $\delta$  en fonction de la puissance RF pour les séries 50 nm

Les différents paramètres structuraux calculés à partir des spectres de diffraction RX des couches minces de AZO déposées à différentes puissances de dépôt et une épaisseur de 50 nm avec et sans recuit sont résumés dans le tableau 11. Le nombre des cristallites par unité de surface,  $N_c$  augmente de  $12,21 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$  à  $28,94 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$  pour la série avant recuit, et de  $7,290 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$  à  $37,566 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$  pour la série avec recuit, lorsque la puissance augmente de 50 à 200W. Nous remarquons que la distance  $d_{hkl}$  tendance à augmenter pour la série avant recuit alors et diminue pour la série après recuit.

Tableau 11 : Paramètres microstructuraux des couches minces de AZO dopées sur un substrat de verre en fonction de la puissance sans et avec recuit

Puissance (W)	$2\theta$ (°)	FWHM (°)	c (Å)	$d_{hkl}$ (nm)	$D_c$ (nm)	$\delta (10^{14} \text{ lines/m}^2)$	$N_c (10^{15} \text{ m}^{-2})$	$\epsilon (10^{-4})$	$\sigma (\text{GPa})$
50 (S. R.)*	34,52	0,51	5,19	2,60	16	39,06	12	-22,45	0,52
100 (S. R.)	34,54	0,51	5,19	2,60	15	44,44	15	-28,00	0,65
200 (S. R.)	34,34	0,67	5,22	2,61	12	69,44	29	27,56	-0,64
350 (S. R.)	34,26	0,46	5,23	2,62	17	34,60	10	49,93	-1,16
50 (A. R.)*	34,50	0,42	5,20	2,60	19	27,70	7	-16,93	0,39
100(A. R.)	34,67	0,46	5,17	2,59	17	34,60	10	-66,48	1,55
200(A.R.)	34,85	0,73	5,15	2,57	11	82,65	38	-115,51	2,69
350(A. R.)	34,83	0,46	5,15	2,57	17	34,60	10	-110,10	2,57

(S. R.) \* : signifie sans recuit

(A. R.) \* : signifie avec recuit

En résumé, en comparant ces résultats avec ceux de la couche 50 nm déposé à 80 W (cf. §IV.2 de ce chapitre), on remarque que la couche déposée à 50 W après recuit a les mêmes caractéristiques structurales : taille de cristallite, densité de dislocation et nombre de cristallites par unité de surface. Une petite différence est observée au niveau des autres paramètres qui peuvent être dues principalement soit à la puissance ou au temps de recuit. Pour éviter d'endommager la structure et les propriétés des films minces, la puissance RF de

pulvérisation doit être inférieure à 100 W. Une puissance de dépôt élevée endommage la qualité cristalline des couches à cause du bombardement en surface par des particules très énergétiques [91].

### V.3. Résultats électriques

Nous étudions dans cette partie, l'effet de la puissance RF de dépôt et du traitement thermique sur les caractéristiques électriques des films minces de AZO. Des mesures en courant continu ont été effectuées pour déterminer la résistance de couche et la résistivité des échantillons et aussi de vérifier qu'ils se comportent bien comme des résistances en régime statique dans des conditions de fonctionnement normales. Des mesures du bruit en  $1/f$  ont été réalisées sur les échantillons pour déterminer l'échantillon le plus sensible.

Afin de respecter une suite logique à ce travail et à des fins de comparaison, nous conservons la même configuration de mesure qu'utilisée au §IV.3 de ce chapitre. Les contacts sur les échantillons sont pris en utilisant le dispositif constitué de 4 pointes alignées (pression sur les pointes :  $P_1$ ) et la configuration selon la figure 51 ( $I_{14}$ ,  $V_{23}$  ou  $S_{23}$ ).

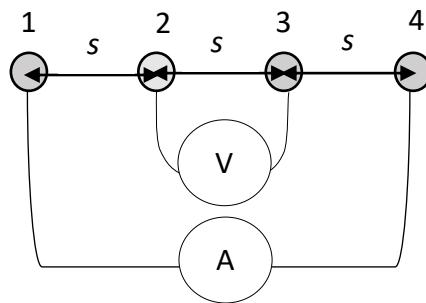


Figure 51 : Configuration utilisée avec le dispositif constitué des 4 pointes alignées pour les mesures en continu et le bruit BF

#### V.3.1. Mesure en courant continu

##### V.3.1.1. Caractéristique statique (I-V)

La figure 52 illustre les caractéristiques (I-V) pour les échantillons 50 nm et 400 nm à différentes puissances de dépôt avant et après recuit et mesurées à température ambiante par la configuration ( $I_{14}$ - $V_{23}$ ). Les relevés ont été mesurés pour des courants allant jusqu'à 5 mA pour la série 50 nm avant recuit et 10 mA pour toutes les autres. L'ensemble des échantillons présentent des caractéristiques (I-V) satisfaisant un mécanisme de conduction ohmique. Le courant augmente linéairement avec la tension. Nous remarquons que la pente des droites change lorsque la puissance varie de 50 W à 350 W pour toutes les séries. Cela montre que la résistance électrique change selon les conditions d'études (puissance et recuit). Ces mêmes caractéristiques (I-V) ont été également mesurées en injectant un courant en impulsion. Les résultats coïncident avec ceux obtenus avec un courant continu.

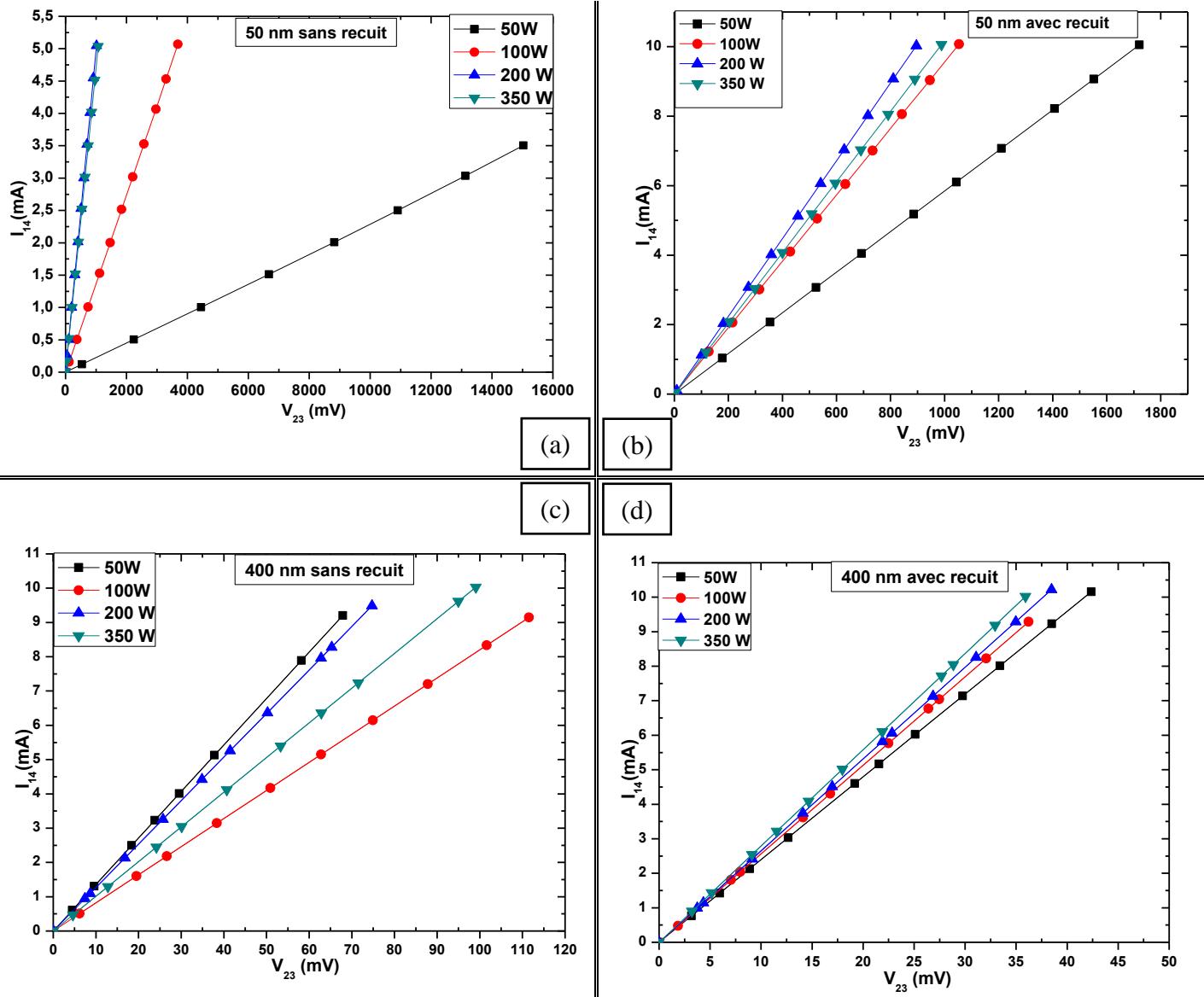


Figure 52 : Caractéristiques ( $I$ - $V$ ) des couches minces de AZO à différentes puissances de dépôt :  
 (a) 50 nm sans recuit, (b) 50 nm avec recuit, (c) 400 nm sans recuit et (d) 400 nm avec recuit

### V.3.1.2. Résistance de couche, $R_{sh}$

La résistance de couche,  $R_{sh}$  calculée à partir des relevés ( $I$ - $V$ ) est tracée en fonction de la puissance de pulvérisation RF à 50 nm et à 400 nm avant et après recuit dans la figure 53.

Pour les films de 50 nm, nous constatons que  $R_{sh}$  diminue remarquablement avec l'augmentation de la puissance RF. La puissance 200 W permet d'atteindre la plus faible valeur de la résistance de couche. Cette diminution peut être attribuée à la fois à l'augmentation de la concentration de dopage d'Al ou à l'amélioration de dopage substitutionnel avec l'augmentation de la puissance RF [48], [80], [91], [92] et à une collision plus faible des ions négatifs [83]. La quantité de dopage par rapport au taux d'ionisation plasmatique augmente relativement, tandis que le nombre d'électrons libres croît. Par conséquent, la concentration et la mobilité des porteurs augmentent. Ceci mène par la suite à la réduction de la résistance. Chun et ses collaborateurs [93] ont systématiquement étudié

l'effet du pouvoir de la puissance de pulvérisation RF sur les propriétés électriques des films de ZnO dopés par Al par des approches théoriques et expérimentales. L'analyse XPS a montré que, lorsque la puissance de pulvérisation augmente, la concentration de dopant d'Al augmente dans le film et la résistivité diminue. J.W. Kim [94] a confirmé ces constatations en montrant que le rapport de composition Al / Zn augmentait avec l'augmentation de la puissance RF.

Cependant, pour les couches 400 nm avant et après recuit, la résistance de couche est toujours plus faible que celle des couches 50 nm et fluctue légèrement avec l'augmentation de la puissance RF. V. Assunção et al. ont montré que 400 nm présente une épaisseur de saturation pour le ZnO déposé par pulvérisation RF [95]. Nous pouvons également voir que la résistance des couches minces de AZO a été améliorée après le recuit. Ce recuit sous gaz inerte, en particulier sous N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, réduit l'oxygène et élève les lacunes en oxygène, ce qui améliore la concentration en porteurs [44] entraînant ainsi une diminution de la résistance de la couche.

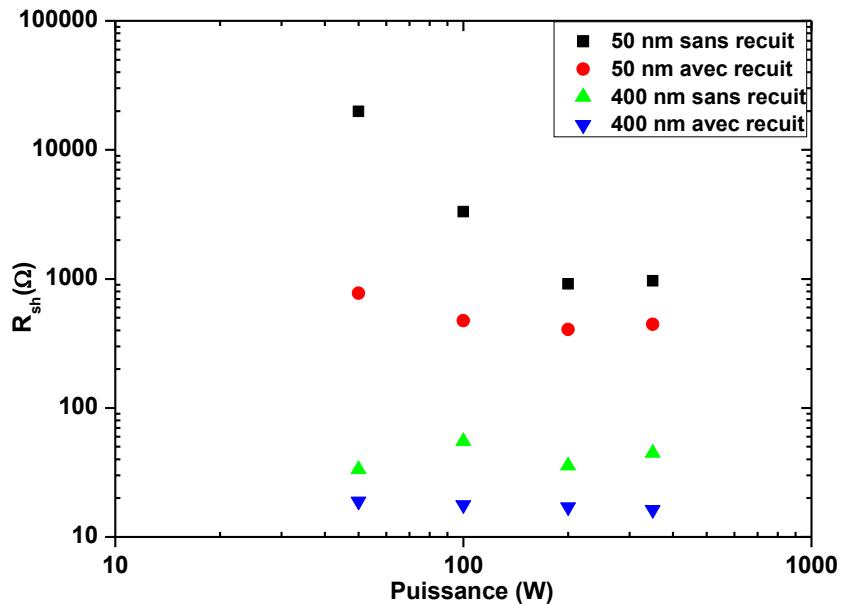


Figure 53 : Variation de la résistance de couche de films minces de AZO de 50 et 400 nm en fonction de la puissance RF avant et après recuit

### V.3.2. Bruit BF des couches minces

L'influence de la puissance RF de dépôt et du recuit sur le bruit BF des couches minces de ZnO dopées à 2% d'Al a été investiguée dans cette partie. Comme mentionné au paragraphe IV de ce chapitre, la caractérisation du bruit à l'air de nos couches est importante avant d'étudier la possibilité d'une détection de gaz par cette méthode. Toutes les mesures de bruit effectuées sur tous les échantillons ont été réalisées à la température ambiante en utilisant la méthode des 4 points alignées avec la configuration (I<sub>14</sub> – S<sub>23</sub>) (cf. figure 51) afin de s'affranchir du bruit des contacts.

Nous montrons dans la figure 54 un exemple type de spectre de bruit obtenu sur l'échantillon 50 nm déposé à 50 W avec recuit. Ce spectre présente deux régions. La première fait apparaître des spectres en 1/f pur plus ou moins élevés jusqu'à environ 300 Hz dont le niveau dépend du courant continu injecté. Dans la deuxième tous les spectres deviennent

indépendants du courant injecté et se rejoignent pour se confondre avec le spectre du bruit thermique mesuré à un courant nul. A noter que cette épaisseur 50 nm, c'est la couche déposée à 100 W avant recuit qui présente les niveaux de bruit en  $1/f$  les plus élevés (cf. tableau 12).

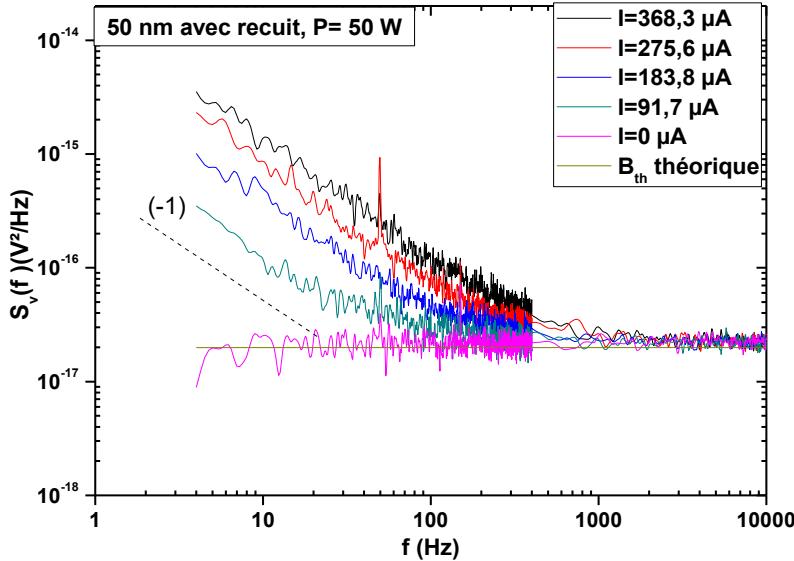


Figure 54 : Exemple de spectre de bruit à différents courants de polarisation pour l'échantillon 50 nm avec recuit déposé à  $P = 50$  W

La figure 55 montre  $S_{v1/f}$  à 4 Hz en fonction du courant continu appliqué  $I$  pour tous les films minces de AZO déposés à différentes puissances RF de dépôt avant et après recuit. Pour toutes les séries, le bruit en  $1/f$  est proportionnel au carré du courant appliqué  $I_{14}$ , indiquant que le bruit est dû aux fluctuations de la résistance et peut être décrit par la relation empirique de Hooge (Eq. (11)). A partir des résultats obtenus, nous observons dans les couches minces de 50 nm (cf. figure 55 (a) et (b)) que la droite caractéristique diminue avec l'augmentation de la puissance de dépôt avec des écarts remarquables pour la série avant recuit. Par contre, pour les échantillons 400 nm, aucune tendance remarquable n'est observée.

Les différents paramètres de bruit sont donnés dans le tableau 12. Le paramètre  $[\alpha\mu]_{eff}$  augmente avec la puissance jusqu'à 200 W pour les échantillons 50 nm avant et après recuit. Cependant, une évolution inverse est observée pour la série 400 nm avant recuit. Les valeurs de  $[\alpha\mu]_{eff}$  sont plus élevées dans les couches 400 nm que 50 nm. Ceci a déjà été trouvé précédemment dans le paragraphe IV.3 [96]. Les valeurs de  $[\alpha\mu]_{eff}$  sont également plus élevées que celles obtenues sur des films d'or [69] ou dans des nanofils de CuO [70] mais inférieures à celles obtenues sur les couches minces de AZO étudiées par Barhoumi et al. [71] sauf pour les échantillons 400 nm après recuit déposés à 50 W et 200 W.

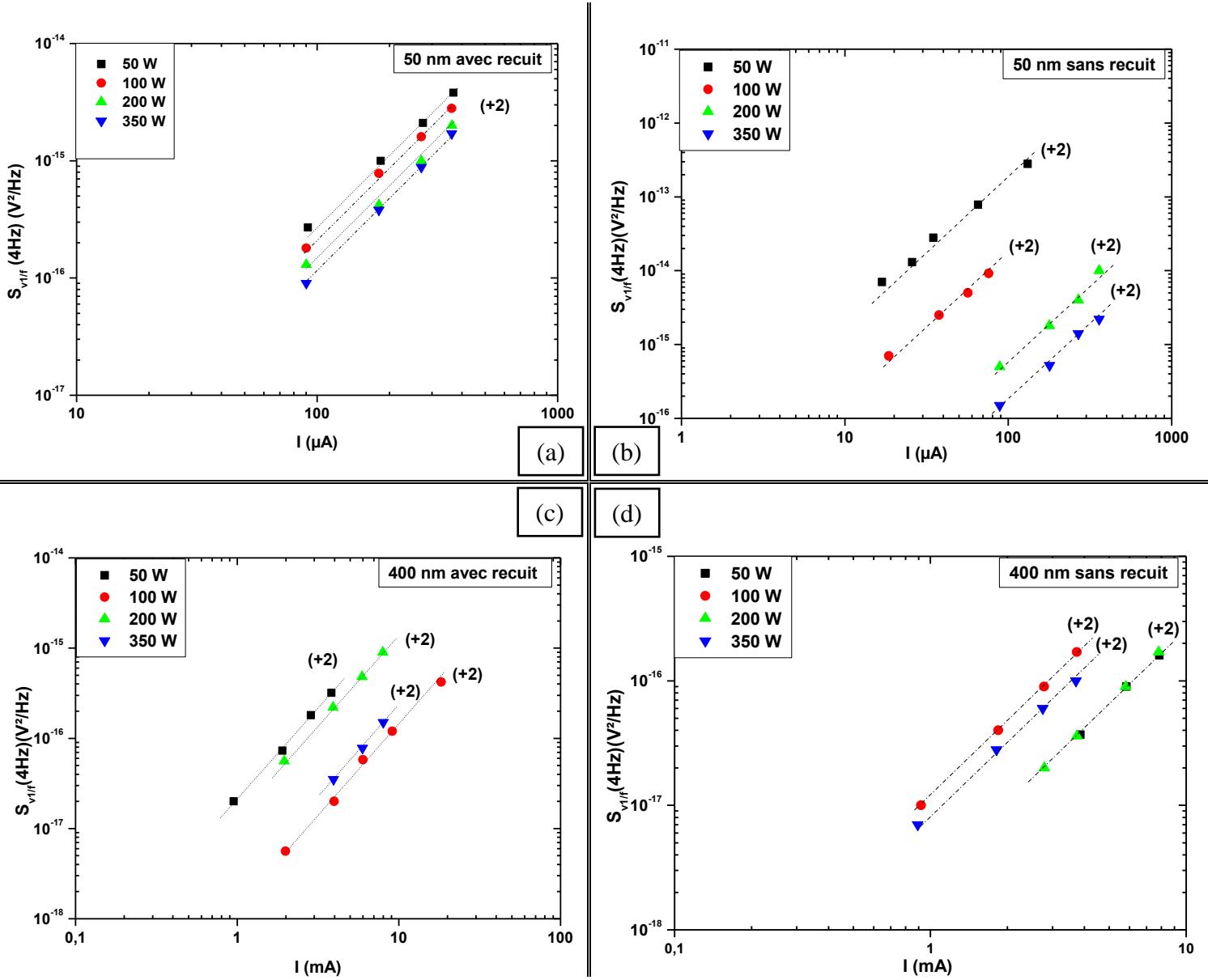


Figure 55 : Evolution de  $S_{v1/f}$  à 4 Hz en fonction du courant de polarisation  $I$  pour différentes puissances de dépôt :  
 (a) 50 nm après recuit, (b) 50 nm avant recuit, (c) 400 nm après recuit et (c) 400 nm avant recuit

Afin d'étudier l'effet du recuit sur le bruit, nous présentons dans la figure 56 (a) le spectre de bruit thermique en fonction de la fréquence et (b) la variation de  $S_{v1/f}$  à 4 Hz en fonction du courant injecté  $I$ , avant et après recuit pour l'échantillon 50 nm déposé à 50W. Nous constatons que le bruit thermique  $S_{vth}$  et le niveau de bruit en 1/f,  $S_{v1/f}$  diminuent considérablement après recuit, ces résultats sont attribuées à l'amélioration du transport de charge global [44], [97]. Cet argument est corroboré par la réduction significative de la résistance de couche de 19,9 kΩ à 775 Ω après le recuit sous N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. R. Lu et al. [97] ont reporté que le bruit dans les nanotubes de carbones (SWCNT) décroît après le recuit. Ch. Wang et al. [98] ont conclu également que le bruit en 1/f dans les films a-Si<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub> peut être amélioré par un recuit post pulvérisation à une température élevée. L'amélioration de la conductivité électrique conduit à une réduction sensible du bruit thermique et du niveau de bruit  $S_{v1/f}$ .

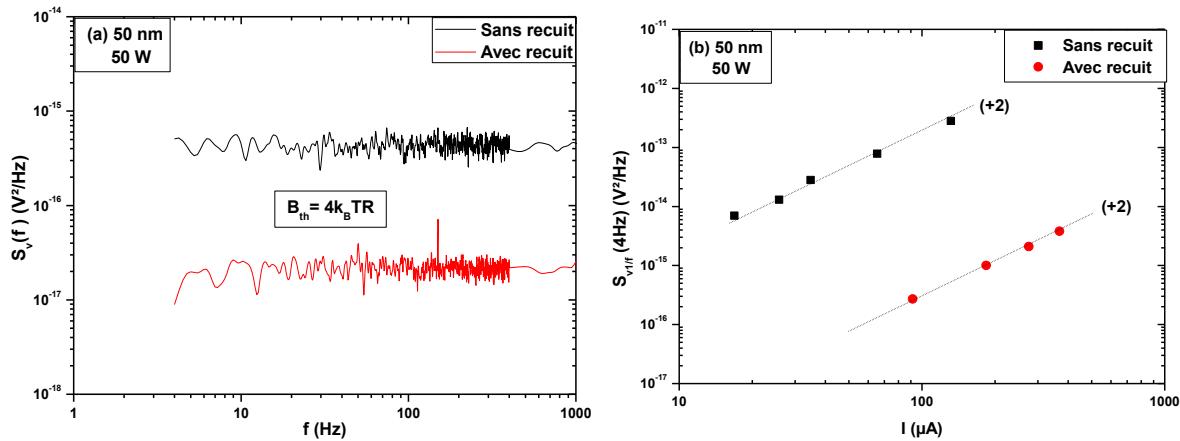


Figure 56 : Effet du recuit de couches 50 nm déposées à une puissance RF de 50 W sur le bruit :  
(a) sur le bruit thermique, (b) évolution de  $S_{v1/f}$  à 4 Hz en fonction de courant injecté  $I$

La dépendance du bruit en  $1/f$  avec la puissance RF est affiché dans la figure 57, qui expose la densité spectrale  $S_{v1/f}$  à  $f = 4$  Hz et un courant fixé à  $90 \mu\text{A}$  pour les deux séries 50 nm et 4 mA pour les deux séries 400 nm en fonction de la puissance de dépôt RF. Nous constatons que  $S_{v1/f}$  diminue avec l'augmentation de la puissance avec une pente (-4) pour la série 50 nm avant recuit, et constante pour les autres séries. Parmi les couches avant recuit et après recuit, on remarque que ce sont celles de 50 nm d'épaisseur déposée à 50 W qui ont le niveau de bruit en  $1/f$  le plus élevé.

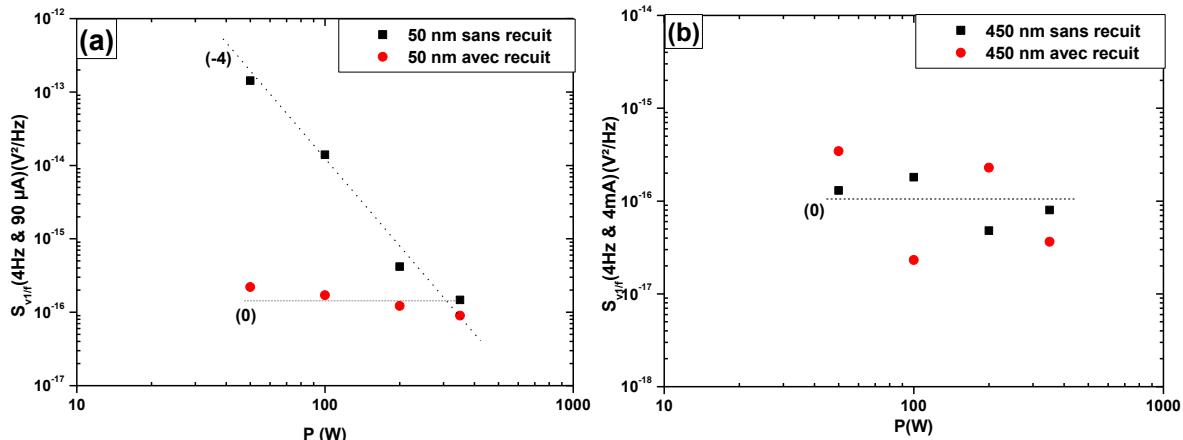


Figure 57:  $S_{v1/f}$  à  $f = 4$  Hz en fonction de la puissance RF :  
(a) pour les couches 50 nm à  $I = 90 \mu\text{A}$ , (b) pour les couches 400 nm à  $I = 4 \text{ mA}$ .

La figure 58 montre le paramètre de bruit  $C_{us}$  (cf. tableau 12) en fonction de la résistance en couche pour tous les films. Nous constatons que  $C_{us}$  est proportionnel à  $R_{sh}$  pour 50 nm et 400 nm. Le paramètre de bruit  $C_{us}$  est plus élevé globalement dans la série 50 nm avant et après recuit que la série 400 nm avant et après recuit.

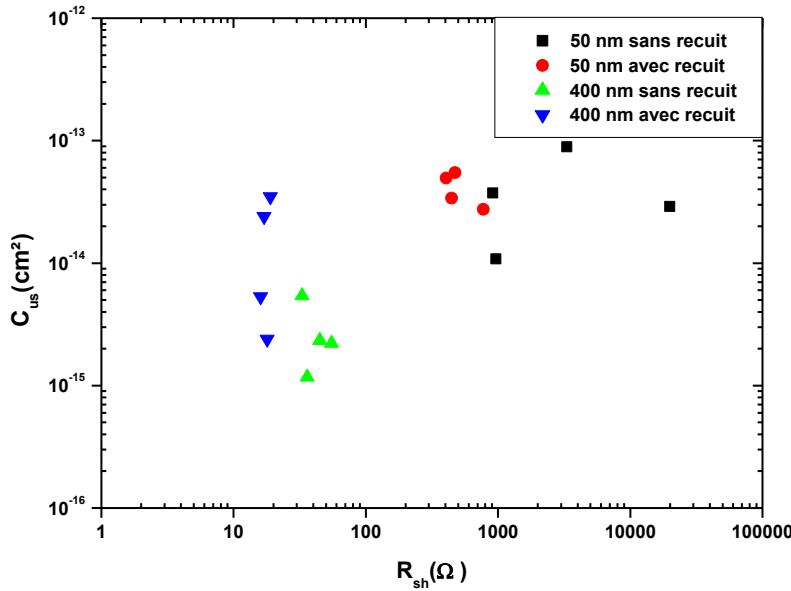


Figure 58 : Evolution du paramètre  $C_{us}$  en fonction de la résistance carrée.

Les différents paramètres de bruit sont résumés dans le tableau 12. Les valeurs de  $[\alpha\mu]_{eff}$  augmentent après le recuit pour les deux épaisseurs : 50 nm et 400 nm.

Tableau 12 : Différents paramètres des couches minces de AZO de 50 et 400 nm d'épaisseur déposées à différentes puissances de dépôt RF avant et après recuit

N°	Puissance RF de dépôt	Epaisseur	Résistance de couche	Bruit en 1/f	Bruit en 1/f normalisé	$K = C_{us}/R_{sh}$	$[\alpha\mu]_{eff} = K/q$
	$P$ [W]	$t$ [nm]	$R_{sh}$ [ $\Omega$ ]	$C_{1/f}$	$C_{us}$ [ $\text{cm}^2$ ]	[ $\text{cm}^2/\Omega$ ]	[ $\text{cm}^2/\text{V.s}$ ]
1	50 (S. R. *)	50	19879	$4,2 \times 10^{-12}$	$2,9 \times 10^{-14}$	$1,49 \times 10^{-18}$	9
2	100 (S. R.)	50	3314	$1,29 \times 10^{-11}$	$8,9 \times 10^{-14}$	$2,7 \times 10^{-17}$	168
3	200 (S. R.)	50	913	$5,43 \times 10^{-12}$	$3,74 \times 10^{-14}$	$4,01 \times 10^{-17}$	256
4	350 (S. R.)	50	966	$1,57 \times 10^{-12}$	$1,08 \times 10^{-14}$	$1,12 \times 10^{-17}$	70
5	50 (A. R. *)	50	775	$3,99 \times 10^{-12}$	$2,75 \times 10^{-14}$	$3,55 \times 10^{-17}$	222
6	100 (A. R.)	50	474	$7,95 \times 10^{-12}$	$5,48 \times 10^{-14}$	$1,16 \times 10^{-16}$	722
7	200 (A. R.)	50	405	$7,18 \times 10^{-12}$	$4,95 \times 10^{-14}$	$1,22 \times 10^{-16}$	763
8	350 (A. R.)	50	445	$4,92 \times 10^{-12}$	$3,39 \times 10^{-14}$	$7,62 \times 10^{-17}$	476
9	50 (S. R.)	400	33	$7,87 \times 10^{-13}$	$5,43 \times 10^{-15}$	$1,63 \times 10^{-16}$	1027
10	100 (S. R.)	400	55	$3,21 \times 10^{-13}$	$2,21 \times 10^{-15}$	$4 \times 10^{-17}$	251
11	200 (S. R.)	400	36	$1,7 \times 10^{-13}$	$1,17 \times 10^{-15}$	$3,27 \times 10^{-17}$	203
12	350 (S. R.)	400	45	$3,4 \times 10^{-13}$	$2,35 \times 10^{-15}$	$5,25 \times 10^{-17}$	325
13	50 (A. R.)	400	19	$5,04 \times 10^{-12}$	$3,48 \times 10^{-14}$	$1,84 \times 10^{-15}$	11420
14	100 (A. R.)	400	18	$3,46 \times 10^{-13}$	$2,39 \times 10^{-15}$	$1,35 \times 10^{-16}$	828

<b>15</b>	200 (A. R.)	400	17	$3,48 \times 10^{-12}$	$2,4 \times 10^{-14}$	$1,41 \times 10^{-15}$	8813
<b>16</b>	350 (A. R.)	400	16	$7,68 \times 10^{-13}$	$5,3 \times 10^{-15}$	$3,31 \times 10^{-16}$	2066

(S. R.) \* : signifie sans recuit

(A. R.) \* : signifie avec recuit

## V.4. Etude de l'influence du vieillissement sur les propriétés électriques

Cette section décrit les modifications de la résistance de couche,  $R_{sh}$  et du bruit en  $1/f$  qui se produisent lors du vieillissement non contrôlé à l'air des séries 50 et 400 nm à puissance RF variable avant et après recuit. Les mesures ont été effectuées juste après le dépôt pour chacune d'entre elles et 6 mois et 10 mois après, pour les séries 50 nm et 400 nm respectivement en utilisant la configuration citée au §IV.3 de ce chapitre.

### V.4.1. Effet du vieillissement sur la résistance de couche

La variation de  $R_{sh}$  en fonction de la puissance RF des couches après vieillissement est présentée dans la figure 59. Pour toutes les séries, aucun changement n'est observé après vieillissement, sauf pour les échantillons 50 nm avant et après recuit déposés à 50 W. Ces derniers présentent une augmentation de  $R_{sh}$  ( $\times 2,1$ ) et ( $\times 1,7$ ) respectivement. Le comportement décroissant de  $R_{sh}$  pour les séries 50 nm en fonction de la puissance reste identique même après 6 mois de stockage à l'air. En comparant les résultats des couches déposées à 100W avec ceux de la série à épaisseur variable (§IV.4.1), la durée de vieillissement n'a pas d'impact visible sur  $R_{sh}$ .

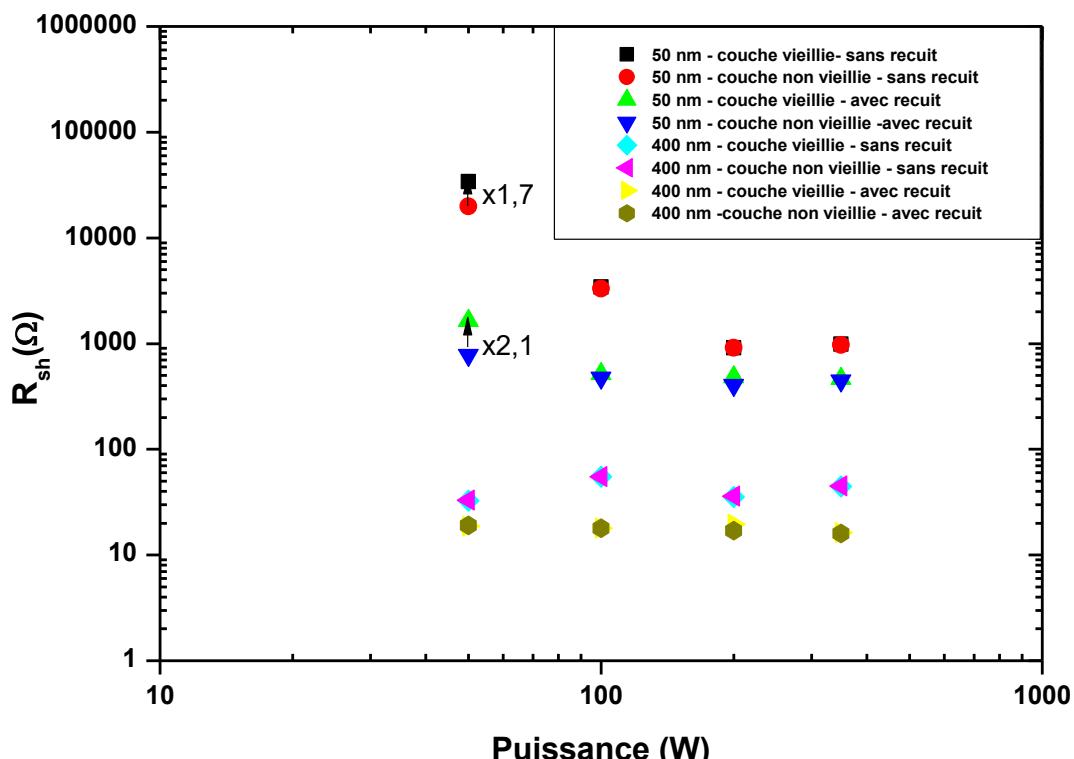


Figure 59 : Evolution de la résistance de couche,  $R_{sh}$  en fonction de la puissance RF mesurée juste après le dépôt et après vieillissement non contrôlé à l'air :  
6 mois pour les séries 50 nm et 10 mois pour les séries 400 nm

#### V.4.2. Effet du vieillissement sur le bruit en $1/f$

Une comparaison entre deux spectres du bruit relevés juste après le dépôt et 6 mois après le dépôt d'une couche 50 nm avec recuit déposée à 50 W est illustrée dans la figure 60. Les spectres en fonction de la fréquence sont obtenus pour deux courants injectés similaires  $I = 0 \mu\text{A}$  et  $I = 181 \mu\text{A}$ . Tous les spectres présentent un comportement typique en  $1/f$  pur pour des fréquences inférieures à 300 Hz. Au-delà de cette fréquence, tous les spectres deviennent indépendants du courant injecté et se rejoignent pour se confondre avec le spectre du bruit thermique mesuré à un courant nul. Nous constatons que le niveau du bruit thermique et du bruit en  $1/f$  ont augmenté après vieillissement. Aussi après vieillissement, la densité spectrale de bruit  $S_{v1/f}$  à  $f = 4 \text{ Hz}$  reste proportionnelle au carré du courant injecté.

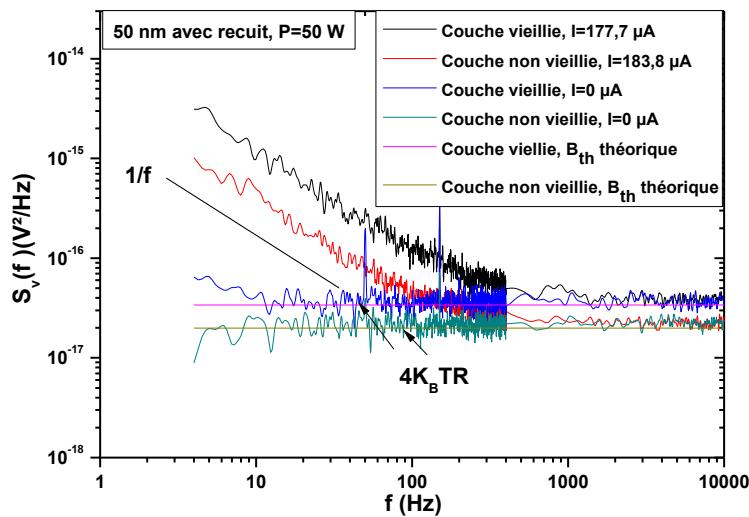


Figure 60 : Spectres du bruit de l'échantillon 50 nm mesurés juste après le dépôt et six mois

La figure 61 présente l'évolution du paramètre de bruit  $C_{1/f}$  à une fréquence 4 Hz en fonction de la puissance sur les séries non vieillies et vieillies. Globalement, nous remarquons qu'aucune tendance ne peut être dégagée pour les différentes séries. A noter qu'après le vieillissement, la couche de 50 nm déposée à 50 W sans recuit voit son coefficient de bruit  $C_{1/f}$  augmenter alors que celui-ci reste identique lorsque cette couche a été recuite. Concernant la couche de 400 nm déposée à 50 W,  $C_{1/f}$  augmente après le vieillissement indépendamment du recuit.

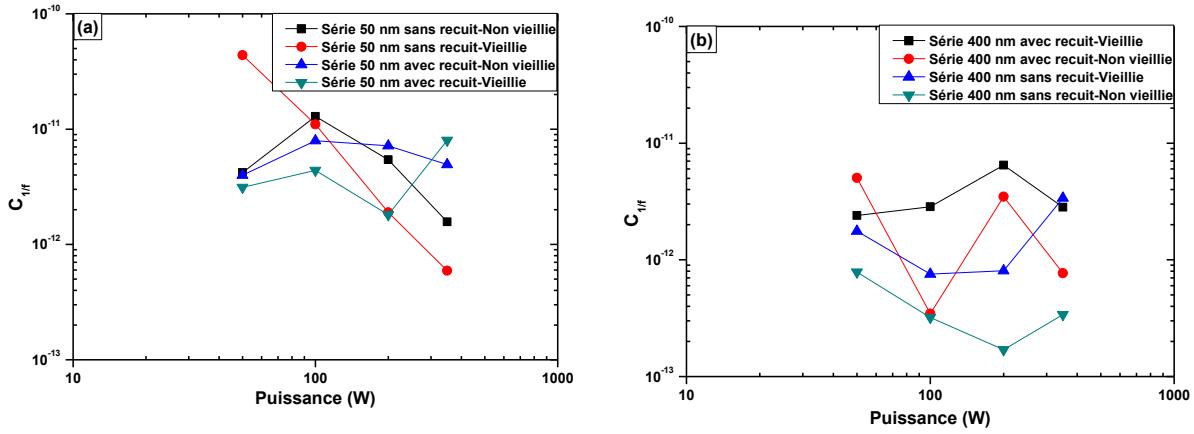


Figure 61 : Evolution du paramètre  $C_{1/f}$  en fonction de la puissance de dépôt RF et du vieillissement :  
 (a) série 50 nm et (b) série 400 nm. Les droites représentées sont des guides pour les yeux.

Les relevés déterminés à partir des mesures électriques ( $I$ - $V$ ) et du bruit sont résumés dans le tableau 13. En comparant les valeurs dans ce tableau avec celles du tableau 12, nous remarquons globalement qu'après vieillissement, le paramètre  $[\alpha\mu]_{eff}$  diminue pour les séries 50 nm, alors qu'il augmente pour les séries 400 nm.

Tableau 13 : Différents paramètres des couches minces de AZO de 50 nm et 400 nm d'épaisseur déposées à différentes puissances de dépôt RF avant et après recuit obtenus après un vieillissement non contrôlé à l'air libre

N°	Puissance	Epaisseur	Résistance de couche	Bruit en $1/f$	Bruit en $1/f$ normalisé	$K = C_{us}/R_{sh}$	$[\alpha\mu]_{eff} = K/q$
	$P$ [W]	$t$ [nm]	$R_{sh}$ [ $\Omega$ ]	$C_{1/f}$	$C_{us}$ [ $\text{cm}^2$ ]	[ $\text{cm}^2/\Omega$ ]	[ $\text{cm}^2/\text{V.s}$ ]
<b>1</b>	50 (S. R. *)	50	34084	$4,38 \times 10^{-11}$	$3,02 \times 10^{-13}$	$8,86 \times 10^{-18}$	55
<b>2</b>	100 (S. R.)	50	3413	$1,1 \times 10^{-11}$	$7,58 \times 10^{-14}$	$2,22 \times 10^{-17}$	139
<b>3</b>	200 (S. R.)	50	911	$1,9 \times 10^{-12}$	$1,31 \times 10^{-14}$	$1,44 \times 10^{-17}$	90
<b>4</b>	350 (S. R.)	50	984	$5,91 \times 10^{-13}$	$4,08 \times 10^{-15}$	$4,14 \times 10^{-18}$	26
<b>5</b>	50 (A. R. *)	50	1648	$3,13 \times 10^{-12}$	$2,16 \times 10^{-14}$	$1,31 \times 10^{-17}$	82
<b>6</b>	100 (A. R.)	50	517	$4,39 \times 10^{-12}$	$3,03 \times 10^{-14}$	$5,86 \times 10^{-17}$	366
<b>7</b>	200 (A. R.)	50	483	$1,81 \times 10^{-12}$	$1,25 \times 10^{-14}$	$2,59 \times 10^{-17}$	162
<b>8</b>	350 (A. R.)	50	465	$8 \times 10^{-12}$	$5,52 \times 10^{-14}$	$1,19 \times 10^{-16}$	743
<b>9</b>	50 (S. R.)	400	33	$1,76 \times 10^{-12}$	$1,21 \times 10^{-14}$	$3,67 \times 10^{-16}$	2291
<b>10</b>	100 (S. R.)	400	55	$7,54 \times 10^{-13}$	$5,2 \times 10^{-15}$	$9,45 \times 10^{-17}$	590
<b>11</b>	200 (S. R.)	400	36	$8,06 \times 10^{-13}$	$5,56 \times 10^{-15}$	$1,54 \times 10^{-16}$	961
<b>12</b>	350 (S. R.)	400	44	$3,38 \times 10^{-12}$	$2,33 \times 10^{-14}$	$5,29 \times 10^{-16}$	3302
<b>13</b>	50 (A. R.)	400	19	$2,4 \times 10^{-12}$	$1,66 \times 10^{-14}$	$8,74 \times 10^{-16}$	5456
<b>14</b>	100 (A. R.)	400	18	$2,85 \times 10^{-12}$	$1,97 \times 10^{-14}$	$1,09 \times 10^{-15}$	6804
<b>15</b>	200 (A. R.)	400	19	$6,49 \times 10^{-12}$	$4,48 \times 10^{-14}$	$2,36 \times 10^{-15}$	14732

<b>16</b>	350 (A. R.)	400	16	$2,82 \times 10^{-12}$	$1.94 \times 10^{-14}$	$1,21 \times 10^{-15}$	7553
-----------	-------------	-----	----	------------------------	------------------------	------------------------	------

(S. R.) \* : signifie sans recuit

(A. R.) \* : signifie avec recuit

## V.5. En résumé

Dans ce paragraphe V, nous avons étudié l'influence de la puissance RF, du recuit et du vieillissement sur les propriétés structurales, morphologiques et électriques des couches minces de AZO à des épaisseurs fixes de 50 nm et 400 nm.

Les images AFM et les résultats au DRX ont été réalisées pour évaluer la qualité des couches en fonction de la puissance de dépôt RF. Nous avons constaté que la taille des grains augmente avec la puissance RF mais aussi après le recuit. Par contre la taille des cristallites de la série 50 nm adopte un comportement inverse qui se traduit par la diminution de  $D_c$  avec la croissance de la puissance RF jusqu'au 200W. Cette dernière présente une qualité cristalline médiocre avec une densité de dislocation élevée.

Les mesures électriques ont été réalisées à la température ambiante en utilisant la méthode des 4 pointes alignées avec la configuration ( $I_{14} - S_{v23}$ ) (cf. figure 51) afin de s'affranchir du bruit des contacts. Les mesures en continu ont permis de montrer que la résistance de couche  $R_{sh}$  diminue avec l'augmentation de la puissance et avec le recuit. Ce phénomène est dû à l'amélioration à la fois du dopage substitutionnel avec la croissance de la puissance RF et de la concentration des porteurs de charge avec le recuit sous  $N_2H_2$  de 5 min. Les résultats de mesure de bruit ont montré que :

- L'ensemble des échantillons exhibe uniquement du bruit en  $1/f$  pur jusqu'à plus au moins 300 Hz dont le niveau varie avec le courant injecté. Tous les spectres deviennent ensuite indépendants du courant et se rejoignent pour se confondre avec le spectre du bruit thermique mesuré à un courant nul.
- Le niveau de bruit en  $1/f$  à une fréquence fixe évolue avec le carré du courant injecté pour chaque échantillon.
- Le paramètre  $[\alpha\mu]_{eff}$  augmente avec l'augmentation de la puissance jusqu'à 200 W pour les échantillons 50 nm avec et sans recuit. Cependant, une évolution inverse est observée pour la série 400 nm sans recuit.
- Les valeurs de  $[\alpha\mu]_{eff}$  sont plus grandes dans les couches d'épaisseur 400 nm que les couches de 50 nm. Elles sont également beaucoup plus élevées par rapport à celles obtenues sur des films homogènes comme l'or et les nanofils de CuO.
- Le bruit thermique et le niveau de bruit en  $1/f$ ,  $S_{v1/f}$  à  $f = 4$  Hz diminuent considérablement après recuit. Ces diminutions sont attribuées à l'amélioration de la conductivité électrique.
- L'étude du vieillissement des couches minces de AZO ; après 6 mois pour 50 nm et 10 mois pour 400 nm ; présente différentes réponses du bruit. Ceci, peut être attribué aux différents défauts présents dans les couches.

## VI. Conclusion

Dans ce chapitre, une étude détaillée sur l'optimisation des paramètres de dépôt des couches minces de ZnO dopé à 2% d'Al élaborées par la méthode de la pulvérisation cathodique RF magnétron est présentée.

La première partie est consacrée à la préparation des couches minces en décrivant le principe de la pulvérisation RF à magnétron, les modes de croissance, la microstructure (diagramme de Thornton) et les différentes contraintes qui peuvent se former à l'intérieur de la couche mince lors de son élaboration.

La deuxième partie est consacrée à l'investigation de l'effet de différents paramètres de dépôt afin de trouver un compromis entre eux pour atteindre une faible résistivité en vue d'une application à la détection de gaz. Des conditions de dépôt optimales nécessaires pour la réalisation des échantillons ont été conclues.

La troisième partie porte sur la fabrication de couches minces de AZO 2% à différentes épaisseurs (50, 150, 250, 350 et 450 nm) sur un substrat de verre à la température ambiante. Les propriétés morphologiques, structurales, électriques et le bruit  $1/f$  ont été caractérisées en fonction de l'épaisseur afin de trouver l'épaisseur appropriée pour l'application du capteur de gaz. Nous avons constaté à partir des images AFM que les couches sont formées de grains sphériques avec une taille et une rugosité qui augmente avec l'épaisseur. Les résultats DRX montrent que nos couches présentent une structure colonnaire perpendiculaire au substrat de verre de type hexagonale « würtzite ». Nous avons remarqué aussi l'amélioration de la qualité cristalline avec l'augmentation de l'épaisseur. Ceci est dû à l'augmentation de la taille des cristallites et par conséquent à la diminution du nombre de joints de grains dans la couche. Cette partie est ensuite complétée par la présentation de différents résultats électriques. L'homogénéité des échantillons augmente avec l'épaisseur. La résistivité diminue avec l'augmentation de l'épaisseur et atteint une valeur faible de  $1 \times 10^{-3} \Omega.cm$  à 450 nm. Cette diminution peut être attribuée à l'amélioration de la qualité cristalline, conduisant à une réduction de la dispersion des joints de grains et à une réduction des défauts superficiels. Les bruits de contacts et du matériau ont été caractérisés en fonction de la pression des quatre pointes alignées à travers deux configurations différentes. La configuration de mesure ( $I_{12}$ ,  $V_{23}$  ou  $S_{v23}$ ) a montré que la résistance et le bruit des contacts diminuent avec l'augmentation de la pression des pointes. La configuration ( $I_{14}$ ,  $V_{23}$  ou  $S_{v23}$ ) a montré que la résistance et le bruit du matériau restent constants quel que soit la pression des pointes. Le bruit  $1/f$  a été décrit par la relation empirique de Hooge, et nous avons remarqué que le bruit le plus faible et le plus élevé ont été observé dans l'échantillon 450 nm et 50 nm respectivement. Le paramètre de bruit  $C_{us}$  est constant avec l'épaisseur. Le rapport  $K = C_{us}/R_{sh}$  en fonction de l'épaisseur  $t$  évolue avec une pente (+2) indiquant que la mobilité,  $\mu$  et le paramètre de bruit,  $\alpha_H$  diminuent avec la diminution de l'épaisseur.

La dernière partie a été consacrée à une étude en fonction de la puissance RF de dépôt et du recuit à des épaisseurs fixes de 50 et 400 nm. A partir des images AFM et des résultats DRX, nous avons constaté que la taille des grains augmente avec la puissance RF et aussi après le recuit. Par contre la taille des cristallites,  $D_c$  de la série 50 nm adopte un comportement inverse qui se traduit par une diminution de  $D_c$  avec l'augmentation de la puissance RF jusqu'au 200 W. Cette dernière présente une qualité cristalline médiocre avec une densité de dislocation élevée. Les mesures électriques ( $I-V$ ) ont montré que la résistance

de couche  $R_{sh}$  diminue avec l'augmentation de la puissance RF et avec le recuit. Ce phénomène est dû à l'amélioration à la fois du dopage substitutionnel avec la croissance de la puissance RF et à la concentration des porteurs de charge avec le recuit sous  $N_2H_2$ . Le paramètre  $[\alpha\mu]_{eff}$  augmente avec l'augmentation de la puissance jusqu'à 200 W pour les échantillons 50 nm avec et sans recuit. Cependant, une évolution inverse est observée pour la série 400 nm sans recuit. Nous avons obtenu des valeurs de  $[\alpha\mu]_{eff}$  plus grandes dans l'épaisseur 400 nm par rapport à 50 nm. Elles sont également élevées par rapport à celles obtenues sur des films homogènes comme l'or et les nanofils de CuO. Le bruit thermique et  $S_{vI/f}$  à  $f = 4$  Hz diminue après recuit. Ces diminutions sont attribuées à l'amélioration de la conductivité électrique. L'étude du vieillissement des couches minces de AZO ; après 6 mois pour 50 nm et 10 mois pour 400 nm ; présente différentes réponses du bruit. Ceci, peut être attribué aux différents défauts présents dans les couches.

Toutes ces études nous permettent de conclure que les échantillons de AZO de 50 nm déposés à une puissance RF de 50 à 80 W et recuits sous  $N_2H_2$  semble les meilleurs candidats pour des tests de détection de gaz à température ambiante en utilisant la méthode de mesure de bruit BF. Dans le chapitre suivant, nous présentons les premiers résultats issus d'une étude de la série AZO à épaisseurs variables.

## Références

- [1] S. Swann, « Magnetron sputtering », *Physics in Technology*, vol. 19, n° 2, p. 67–75, mars 1988.
- [2] H. Ko, W.-P. Tai, K.-C. Kim, S.-H. Kim, S.-J. Suh, et Y.-S. Kim, « Growth of Al-doped ZnO thin films by pulsed DC magnetron sputtering », *Journal of Crystal Growth*, vol. 277, n° 1, p. 352-358, avr. 2005.
- [3] J.-J. Bessot, « Dépôts par pulvérisation cathodique », p. 27, 1985.
- [4] A. L. Gobbi et P. A. P. Nascente, « D.C. Sputtering », in *Encyclopedia of Tribology*, Q. J. Wang et Y.-W. Chung, Éd. Boston, MA: Springer US, 2013, p. 699-706.
- [5] « Cibles de Sputtering - Pulvérisation cathodique », Neyco. [En ligne]. Disponible sur: <https://wwwNEYCO.fr/page/les-cibles-de-sputtering-pour-la-pulverisation-cathodique>. [Consulté le: 02-juill-2019].
- [6] S.-U. Park et J.-H. Koh, « Low temperature rf-sputtered In and Al co-doped ZnO thin films deposited on flexible PET substrate », *Ceramics International*, vol. 40, n° 7, Part A, p. 10021-10025, août 2014.
- [7] F. Otieno, M. Airo, R. M. Erasmus, D. G. Billing, A. Quandt, et D. Wamwangi, « Structural and spectroscopic analysis of ex-situ annealed RF sputtered aluminium doped zinc oxide thin films », *Journal of Applied Physics*, vol. 122, n° 7, p. 075303, août 2017.
- [8] Z. Zhang, C. Bao, W. Yao, S. Ma, L. Zhang, et S. Hou, « Influence of deposition temperature on the crystallinity of Al-doped ZnO thin films at glass substrates prepared by RF magnetron sputtering method », *Superlattices and Microstructures*, vol. 49, n° 6, p. 644-653, juin 2011.
- [9] G. Bräuer, B. Szyszka, M. Vergöhl, et R. Bandorf, « Magnetron sputtering – Milestones of 30 years », *Vacuum*, vol. 84, n° 12, p. 1354-1359, juin 2010.
- [10] K. Ellmer, « Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 33, n° 4, p. R17–R32, févr. 2000.
- [11] P. Jensen, « Growth of nanostructures by cluster deposition : a review », *arXiv:cond-mat/9903141*, mars 1999.
- [12] L. Bardotti *et al.*, « Diffusion and aggregation of large antimony and gold clusters deposited on graphite », *Surface Science*, vol. 367, n° 3, p. 276-292, déc. 1996.
- [13] K. Kyuno et G. Ehrlich, « Diffusion and dissociation of platinum clusters on Pt(111) », *Surface Science*, vol. 437, n° 1, p. 29-37, août 1999.
- [14] C. M. Chang, C. M. Wei, et S. P. Chen, « Self-Diffusion of Small Clusters on fcc Metal (111) Surfaces », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, n° 5, p. 1044-1047, juill. 2000.
- [15] T. S. Rahman, C. Gosh, O. Trushin, A. Kara, et A. Karim, « Atomistic studies of thin film growth », présenté à Optical Science and Technology, the SPIE 49th Annual Meeting, Denver, CO, 2004, p. 1.
- [16] A. Siad, « Etude numérique et expérimentale de la croissance de couches minces déposées par pulvérisation réactive. », Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers-ENSAM, 2016.
- [17] M. Nie, N. Kaiser, et K. Ellmer, « Growth and morphology evolution of semiconducting oxides and sulfides prepared by magnetron sputtering », Thèse de doctorat, Technische Universität Berlin, 2014.

- [18] B. A. Movachan et A. V. Demchishin, « Study of the Structure and Properties of Thick Vacuum Condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminum Oxide and Zirconium Dioxide Fiz », *Met. Metall.*, vol. 28, n° 4, p. 83-90, 1969.
- [19] J. A. Thornton, « Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings », *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 11, n° 4, p. 666-670, juill. 1974.
- [20] R. Messier, A. P. Giri, et R. A. Roy, « Revised structure zone model for thin film physical structure », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 2, n° 2, p. 500-503, avr. 1984.
- [21] G. Maeder, « X-RAY-DIFFRACTION AND STRESS MEASUREMENT », *Chemica Scripta*, vol. 26, p. 23-31.
- [22] R. Cebulla, R. Wendt, et K. Ellmer, « Al-doped zinc oxide films deposited by simultaneous rf and dc excitation of a magnetron plasma: Relationships between plasma parameters and structural and electrical film properties », *Journal of Applied Physics*, vol. 83, n° 2, p. 1087-1095, 1998.
- [23] H. C. Ong, A. X. E. Zhu, et G. T. Du, « Dependence of the excitonic transition energies and mosaicity on residual strain in ZnO thin films », *Applied Physics Letters*, vol. 80, n° 6, p. 941-943, févr. 2002.
- [24] S.-Y. Chu, W. Water, et J.-T. Liaw, « Influence of postdeposition annealing on the properties of ZnO films prepared by RF magnetron sputtering », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, n° 10, p. 1593-1598, sept. 2003.
- [25] N. Akin, S. Sebnem Cetin, M. Cakmak, T. Memmedli, et S. Ozcelik, « Effect of film thickness on properties of aluminum doped zinc oxide thin films deposition on polymer substrate », *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 24, n° 12, p. 5091-5096, déc. 2013.
- [26] R. Vinodkumar *et al.*, « Highly conductive and transparent laser ablated nanostructured Al: ZnO thin films », *Applied Surface Science*, vol. 257, n° 3, p. 708-716, nov. 2010.
- [27] G. H. Jo, S.-H. Kim, et J.-H. Koh, « Enhanced electrical and optical properties based on stress reduced graded structure of Al-doped ZnO thin films », *Ceramics International*, vol. 44, n° 1, p. 735-741, janv. 2018.
- [28] M.-C. Jun, S.-U. Park, et J.-H. Koh, « Comparative studies of Al-doped ZnO and Ga-doped ZnO transparent conducting oxide thin films », *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, n° 1, p. 639, 2012.
- [29] G. Jo et J.-H. Koh, « Laser annealing effects on Ga dopants for ZnO thin films for transparent conducting oxide applications », *Ceramics International*, vol. 45, n° 5, p. 6190-6197, avr. 2019.
- [30] J. A. Thornton et D. W. Hoffman, « Stress-related effects in thin films », *Thin Solid Films*, vol. 171, n° 1, p. 5-31, avr. 1989.
- [31] B. M. Kramer, « Requirements for wear-resistant coatings », *Thin Solid Films*, vol. 108, n° 2, p. 117-125, oct. 1983.
- [32] F. M. D'Heurle, « Aluminum films deposited by rf sputtering », *Metall and Mater Trans B*, vol. 1, n° 3, p. 725-732, mars 1970.
- [33] D. W. Hoffman et J. A. Thornton, « Internal stresses in sputtered chromium », *Thin Solid Films*, vol. 40, p. 355-363, janv. 1977.
- [34] S. Rahmane, M. S. Aida, M. A. Djouadi, et N. Barreau, « Effects of thickness variation on properties of ZnO:Al thin films grown by RF magnetron sputtering deposition », *Superlattices and Microstructures*, vol. 79, p. 148-155, mars 2015.
- [35] B. Ayachi, « Towards full sputtering deposition process for CIGS solar cell fabrication: from single thin film deposition up to device characterization », p. 197, 2016.

- [36] S. Y. Choi, K. Choi, et S. J. Kim, « Rapid thermal annealing effects on the electrical and structural properties of the AZO thin film deposited at a room temperature », *Int. J. Adv. Res. Electr. Electron. Instrum. Eng.*, vol. 2, p. 6034-6043, 2013.
- [37] Z. Tang, H. Koshino, S. Sato, H. Shimizu, et H. Shirai, « Rapid thermal annealing treatment of ZnO: Al films for photovoltaic applications », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, n° 17, p. 2501-2503, sept. 2012.
- [38] H. J. Cho *et al.*, « The effect of annealing on Al-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering method for transparent electrodes », *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 11, p. 2941-2944, mars 2010.
- [39] C. Lennon, R. B. Tapia, R. Kodama, Y. Chang, S. Sivananthan, et M. Deshpande, « Effects of annealing in a partially reducing atmosphere on sputtered Al-Doped ZnO thin films », *Journal of Electronic Materials*, vol. 38, n° 8, p. 1568-1573, 2009.
- [40] J. Kim *et al.*, « Rapid thermal annealed Al-doped ZnO film for a UV detector », *Materials Letters*, vol. 65, n° 4, p. 786-789, févr. 2011.
- [41] J. Cho, K.-H. Yoon, M.-S. Oh, et W.-K. Choi, « Effects of H 2 Annealing Treatment on Photoluminescence and Structure of ZnO : Al / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Grown by Radio-Frequency Magnetron Sputtering », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, n° 10, p. H225-H228, janv. 2003.
- [42] H. P. Chang, F. H. Wang, J. Y. Wu, C. Y. Kung, et H. W. Liu, « Enhanced conductivity of aluminum doped ZnO films by hydrogen plasma treatment », *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 24, p. 7445-7449, oct. 2010.
- [43] B. Ayachi, T. Aviles, J.-P. Vilcot, et C. Sion, « Rapid thermal annealing effect on the spatial resistivity distribution of AZO thin films deposited by pulsed-direct-current sputtering for solar cells applications », *Applied Surface Science*, vol. 366, p. 53-58, mars 2016.
- [44] B.-Y. Oh, M.-C. Jeong, D.-S. Kim, W. Lee, et J.-M. Myoung, « Post-annealing of Al-doped ZnO films in hydrogen atmosphere », *Journal of Crystal Growth*, vol. 281, n° 2, p. 475-480, août 2005.
- [45] W. Yang *et al.*, « Room-temperature deposition of transparent conducting Al-doped ZnO films by RF magnetron sputtering method », *Applied Surface Science*, vol. 255, n° 11, p. 5669-5673, mars 2009.
- [46] C. Charpentier, « Investigation of deposition conditions and annealing treatments on sputtered ZnO:Al thin films: Material properties and application to microcristalline silicon solar cells », Theses, Ecole Polytechnique, 2012.
- [47] J. P. Kar *et al.*, « Influence of sputtering pressure on morphological, mechanical and electrical properties of Al-doped ZnO films », *Solid-State Electronics*, vol. 54, n° 11, p. 1447-1450, nov. 2010.
- [48] S. Rahmane, M. A. Djouadi, M. S. Aida, N. Barreau, B. Abdallah, et N. Hadj Zoubir, « Power and pressure effects upon magnetron sputtered aluminum doped ZnO films properties », *Thin Solid Films*, vol. 519, n° 1, p. 5-10, oct. 2010.
- [49] N. Yamazoe, « New approaches for improving semiconductor gas sensors », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 5, n° 1-4, p. 7-19, août 1991.
- [50] A. Van der Drift, « Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers », *Philips Res. Rep.*, vol. 22, n° 3, p. 267, 1967.
- [51] F. Wang, M. Z. Wu, Y. Y. Wang, Y. M. Yu, X. M. Wu, et L. J. Zhuge, « Influence of thickness and annealing temperature on the electrical, optical and structural properties of AZO thin films », *Vacuum*, vol. 89, p. 127-131, mars 2013.
- [52] H. Nanto, T. Minami, S. Shooji, et S. Takata, « Electrical and optical properties of zinc oxide thin films prepared by rf magnetron sputtering for transparent electrode applications », *Journal of Applied Physics*, vol. 55, n° 4, p. 1029-1034, févr. 1984.

- [53] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu, et T. Ito, « Control of preferred orientation for ZnOx films: control of self-texture », *Journal of Crystal Growth*, vol. 130, n° 1-2, p. 269-279, 1993.
- [54] N. P. Poddar et S. K. Mukherjee, « Investigations on preferentially oriented Al-doped ZnO films developed using rf magnetron sputtering », *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 30, n° 1, p. 537-548, janv. 2019.
- [55] P. R. Kalvani, A. R. Jahangiri, S. Shapouri, A. Sari, et Y. S. Jalili, « Multimode AFM analysis of aluminum-doped zinc oxide thin films sputtered under various substrate temperatures for optoelectronic applications », *Superlattices and Microstructures*, vol. 132, p. 106173, août 2019.
- [56] J.-H. Lee, « Effects of sputtering pressure and thickness on properties of ZnO:Al films deposited on polymer substrates », *Journal of Electroceramics*, vol. 23, n° 2-4, p. 512-518, 2009.
- [57] S.-Y. Kuo *et al.*, « Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films », *Journal of Crystal Growth*, vol. 287, n° 1, p. 78-84, janv. 2006.
- [58] G.-X. Liang, P. Fan, X.-M. Cai, D.-P. Zhang, et Z.-H. Zheng, « The Influence of Film Thickness on the Transparency and Conductivity of Al-Doped ZnO Thin Films Fabricated by Ion-Beam Sputtering », *Journal of Elec Materi*, vol. 40, n° 3, p. 267-273, mars 2011.
- [59] M. Ali Yıldırım et A. Ateş, « Influence of films thickness and structure on the photo-response of ZnO films », *Optics Communications*, vol. 283, n° 7, p. 1370-1377, avr. 2010.
- [60] Y. Akaltun, « Effect of thickness on the structural and optical properties of CuO thin films grown by successive ionic layer adsorption and reaction », *Thin Solid Films*, vol. 594, p. 30-34, nov. 2015.
- [61] D. Song, P. Widenborg, W. Chin, et A. G. Aberle, « Investigation of lateral parameter variations of Al-doped zinc oxide films prepared on glass substrates by rf magnetron sputtering », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 73, n° 1, p. 1-20, mai 2002.
- [62] Vandamme, LKJ Lodewijk = Lode, « On 1/f noise in ohmic contacts ». Technische Hogeschool Eindhoven, 1976.
- [63] L. K. J. Vandamme, « 1/f noise of point contacts affected by uniform films », *Journal of Applied Physics*, vol. 45, n° 10, p. 4563-4565, oct. 1974.
- [64] E. Napieralska-Juszczak, K. Komeza, F. Morganti, J. K. Sykulski, G. Vega, et Y. Zeroukhi, « Measurement of contact resistance for copper and aluminium conductors », *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, vol. 53, n° 4, p. 617-629, 2017.
- [65] C. Pariset, « Effet dimensionnel classique dans des couches minces de bismuth et d'antimoine », *Thin Solid Films*, vol. 91, n° 4, p. 301-320, mai 1982.
- [66] T. Sun *et al.*, « Surface and grain-boundary scattering in nanometric Cu films », *Phys. Rev. B*, vol. 81, n° 15, p. 155454, avr. 2010.
- [67] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, et C. G. Van de Walle, « First-principles study of native point defects in ZnO », *Phys. Rev. B*, vol. 61, n° 22, p. 15019-15027, juin 2000.
- [68] L. K. J. Vandamme et A. Douib, « Specific contact resistance and noise in contacts on thin layers », *Solid-State Electronics*, vol. 25, n° 11, p. 1125-1127, nov. 1982.
- [69] L. K. J. Vandamme et H. J. Casier, « The 1/f Noise versus sheet resistance in poly-Si is similar to poly-SiGe resistors and Au-layers », présenté à ESSCIRC 2004 - Proceedings of the 34th European Solid-State Device Research Conference, 2004, p. 365-368.
- [70] S. Steinhauer, A. Köck, C. Gspan, W. Grogger, L. K. J. Vandamme, et D. Pogany, « Low-frequency noise characterization of single CuO nanowire gas sensor devices », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, n° 12, p. 123112, sept. 2015.

- [71] A. Barhoumi *et al.*, « Correlations between 1/f noise and thermal treatment of Al-doped ZnO thin films deposited by direct current sputtering », *Journal of Applied Physics*, vol. 115, n° 20, p. 204502, mai 2014.
- [72] G. P. Zhigal'skii, « 1/f noise and nonlinear effects in thin metal films », *Phys.-Usp.*, vol. 40, n° 6, p. 599, 1997.
- [73] L. K. J. Vandamme et J. Kedzia, « Concentration, mobility and 1/f noise of electrons and holes in thin bismuth films », *Thin Solid Films*, vol. 65, n° 3, p. 283-292, févr. 1980.
- [74] S.-S. Yeh, W.-M. Hsu, J.-K. Lee, Y.-J. Lee, et J.-J. Lin, « 1/f noise in micrometer-sized ultrathin indium tin oxide films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, n° 12, p. 123118, sept. 2013.
- [75] S. Tabassum, E. Yamasue, H. Okumura, et K. N. Ishihara, « Electrical stability of Al-doped ZnO transparent electrode prepared by sol-gel method », *Applied Surface Science*, vol. 377, p. 355-360, juill. 2016.
- [76] S. Tabassum, E. Yamasue, H. Okumura, et K. N. Ishihara, « Sol-gel and rf sputtered AZO thin films: analysis of oxidation kinetics in harsh environment », *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 25, n° 11, p. 4883-4888, nov. 2014.
- [77] T. L. Chen, D. S. Ghosh, D. Krautz, S. Cheylan, et V. Pruneri, « Highly stable Al-doped ZnO transparent conductors using an oxidized ultrathin metal capping layer at its percolation thickness », *Applied Physics Letters*, vol. 99, n° 9, p. 093302, août 2011.
- [78] J. Lee, D. Lee, D. Lim, et K. Yang, « Structural, electrical and optical properties of ZnO:Al films deposited on flexible organic substrates for solar cell applications », *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 15, p. 6094-6098, mai 2007.
- [79] P. Sakthivel, R. Murugan, S. Asaithambi, M. Karuppaiah, S. Rajendran, et G. Ravi, « Influence of radiofrequency power on structural, morphological, optical and electrical properties of magnetron sputtered CdO: Sm thin films as alternative TCO for optoelectronic applications », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 765, p. 146-157, oct. 2018.
- [80] A. Spadoni et M. L. Addonizio, « Effect of the RF sputtering power on microstructural, optical and electrical properties of Al doped ZnO thin films », *Thin Solid Films*, vol. 589, p. 514-520, août 2015.
- [81] A. Bikowski, T. Welzel, et K. Ellmer, « The impact of negative oxygen ion bombardment on electronic and structural properties of magnetron sputtered ZnO:Al films », *Applied Physics Letters*, vol. 102, n° 24, p. 242106, juin 2013.
- [82] A. Bikowski, T. Welzel, et K. Ellmer, « The correlation between the radial distribution of high-energetic ions and the structural as well as electrical properties of magnetron sputtered ZnO:Al films », *Journal of Applied Physics*, vol. 114, n° 22, p. 223716, déc. 2013.
- [83] S. Peng *et al.*, « Influences of the RF power ratio on the optical and electrical properties of GZO thin films by DC coupled RF magnetron sputtering at room temperature », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 503, p. 111-116, déc. 2016.
- [84] L. Xu, R. Wang, Y. Liu, D. Zhang, et Q. Xiao, « Influence of post-annealing on the properties of Ta-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent conductive films », *Chinese Science Bulletin*, vol. 56, n° 15, p. 1535-1538, mai 2011.
- [85] H.-Q. Dai, H. Xu, Y.-N. Zhou, F. Lu, et Z.-W. Fu, « Electrochemical Characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped ZnO Films by Magnetron Sputtering », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, n° 1, p. 1519-1525, janv. 2012.
- [86] M. N. Rezaie, N. Manavizadeh, E. Nadimi, et F. A. Boroumand, « Quality enhancement of AZO thin films at various thicknesses by introducing ITO buffer layer », *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 28, n° 13, p. 9328-9337, juill. 2017.

- [87] M.-S. Kim, K.-G. Yim, J.-S. Son, et J.-Y. Leem, « Effects of Al concentration on structural and optical properties of Al-doped ZnO thin films », *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 33, n° 4, p. 1235-1241, 2012.
- [88] S.-Y. Kuo *et al.*, « Effects of RF power on the structural, optical and electrical properties of Al-doped zinc oxide films », *Microelectronics Reliability*, vol. 50, n° 5, p. 730-733, mai 2010.
- [89] E. Muchuweni, T. S. Sathiaraj, et H. Nyakotyo, « Physical properties of gallium and aluminium co-doped zinc oxide thin films deposited at different radio frequency magnetron sputtering power », *Ceramics International*, vol. 42, n° 15, p. 17706-17710, nov. 2016.
- [90] N. Evcimen Duygulu, A. O. Kodolbas, et A. Ekerim, « Effects of argon pressure and r.f. power on magnetron sputtered aluminum doped ZnO thin films », *Journal of Crystal Growth*, vol. 394, p. 116-125, mai 2014.
- [91] R. Ondo-Ndong, G. Ferblantier, M. Al Kalfioui, A. Boyer, et A. Foucaran, « Properties of RF magnetron sputtered zinc oxide thin films », *Journal of Crystal Growth*, vol. 255, n° 1, p. 130-135, juill. 2003.
- [92] R. G. Waykar *et al.*, « Influence of RF power on structural, morphology, electrical, composition and optical properties of Al-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering », *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 27, n° 2, p. 1134-1143, févr. 2016.
- [93] B. S. Chun *et al.*, « The effect of deposition power on the electrical properties of Al-doped zinc oxide thin films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, n° 8, p. 082109, août 2010.
- [94] J.-W. Kim, H.-B. Kim, et D. K. Kim, « Effect of RF Power on an Al-doped ZnO Thin Film Deposited by RF Magnetron Sputtering », *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 59, n° 3, p. 2349-2353, sept. 2011.
- [95] V. Assunção *et al.*, « New challenges on gallium-doped zinc oxide films prepared by r.f. magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 442, n° 1, p. 102-106, oct. 2003.
- [96] A. Achahour *et al.*, « Suppression of contact noise in a study on 1/f noise as a function of film thickness in Al-doped ZnO », *Thin Solid Films*, vol. 645, p. 70-76, janv. 2018.
- [97] R. Lu, G. Xu, et J. Z. Wu, « Effects of thermal annealing on noise property and temperature coefficient of resistance of single-walled carbon nanotube films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, n° 21, p. 213101, nov. 2008.
- [98] C. Wang, H. Zhong, E. Simoen, X.-D. Jiang, Y.-D. Jiang, et W. Li, « Structural Variation and Its Influence on the 1/f Noise of a-Si<sub>1-x</sub> Ru<sub>x</sub> Thin Films Embedded with Nanocrystals », *Chinese Phys. Lett.*, vol. 36, n° 2, p. 028101, janv. 2019.

**Chapitre 3 : Détection de l'oxygène par la mesure du bruit  
BF**

## I. Introduction

Dans ce chapitre, les propriétés de détection de AZO déposé en couche mince sur un substrat en verre sont exposées. Nous présentons d'abord le banc de mesure conçu pour l'étude des propriétés de détection des gaz, ainsi que la conception de l'enceinte de mesure. Enfin, nous présentons des résultats préliminaires des propriétés de détection de la série AZO à épaisseurs variables à la température ambiante en présence de gaz par la caractérisation du bruit 1/f.

La caractérisation par le bruit 1/f en présence de gaz est le moyen de détection utilisé car cette méthode est innovante et permet d'améliorer la sensibilité et la sélectivité [1]–[4] des capteurs.

Ce travail préliminaire a pour objectif de montrer la pertinence des mesures de bruit comme moyen de détection de gaz. Nous utilisons l'oxygène et l'argon pour leur simplicité et facilité de mise en œuvre. En effet la détection des gaz toxiques nécessite un système complexe d'évacuation après mesure. Ce que nous ne possédons pas dans notre banc de mesure pour le moment. Nous avons choisi l'oxygène ( $O_2$ ) car c'est un composé important et abondant dans les différents nuages moléculaires et l'argon (Ar) car c'est un gaz neutre (inodore, incolore et insipide) et non toxique. Toutefois, en quantités importantes, sa présence amoindrit l'oxygène dans l'air ambiant et agit alors comme un agent asphyxiant [5]. L'oxygène est aussi un gaz incolore et inodore. Contrairement à la grande majorité des gaz, plus la concentration en oxygène est faible, plus les effets sont dangereux sur la santé. Dans le cas des capteurs à base d'oxydes métalliques, la présence des espèces oxygénées est primordiale pour que le gaz cible puisse réagir. En effet, l'oxygène joue un rôle prédominant dans le processus d'adsorption en raison de sa grande électronégativité d'environ 3,65 et de ses paires d'électrons isolées, ce qui le rend facilement adsorbable à la surface des oxydes métalliques [6]. De plus, les gaz réagissent préférentiellement avec les oxygènes chimisorbés et rarement avec le matériau directement [7], [8]. Donc, l'atome d'oxygène joue aussi un rôle important dans la détection des autres gaz, en arrachant ou en libérant des électrons à la couche [9]. Il est le précurseur de la réaction de détection.

## II. Banc de mesure sous gaz développé

### II.1. Présentation

Nous utilisons la mesure de bruit 1/f comme moyen de détection de gaz. Une enceinte de mesure spécifique a été développée pour réaliser les tests sous gaz et est ajoutée au banc précédent de mesure de bruit 1/f. L'enceinte de mesure est représentée dans la figure 1. Elle est composée d'un ensemble de matériels étanches pour le vide afin d'éviter tout échappement du gaz sous test. Il est constitué d'un té réducteur dans lequel nous plaçons un porte échantillon. Le té possède trois accès, deux pour appliquer et évacuer le gaz et le troisième pour les mesures électriques ( $I-V$ ) et de bruit. Les deux accès destinés au gaz sont équipés de vannes étanches.

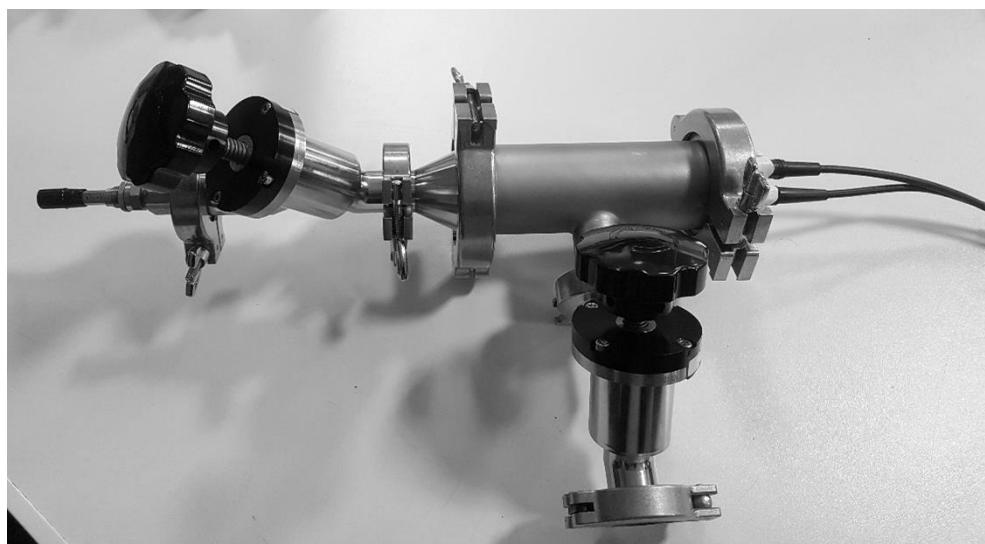


Figure 1 : Enceinte de mesure développée pour les tests sous gaz

Le banc de mesure conçu pour l'étude des propriétés de détection des gaz par la mesure de bruit est présenté dans la figure 2. Il permet d'observer et d'analyser les comportements électriques (résistance et bruit) de chaque échantillon dans un milieu gazeux. Un dépôt d'électrodes sur chaque échantillon est nécessaire afin de permettre le passage du courant continu et la mesure de la tension continue ou de bruit.

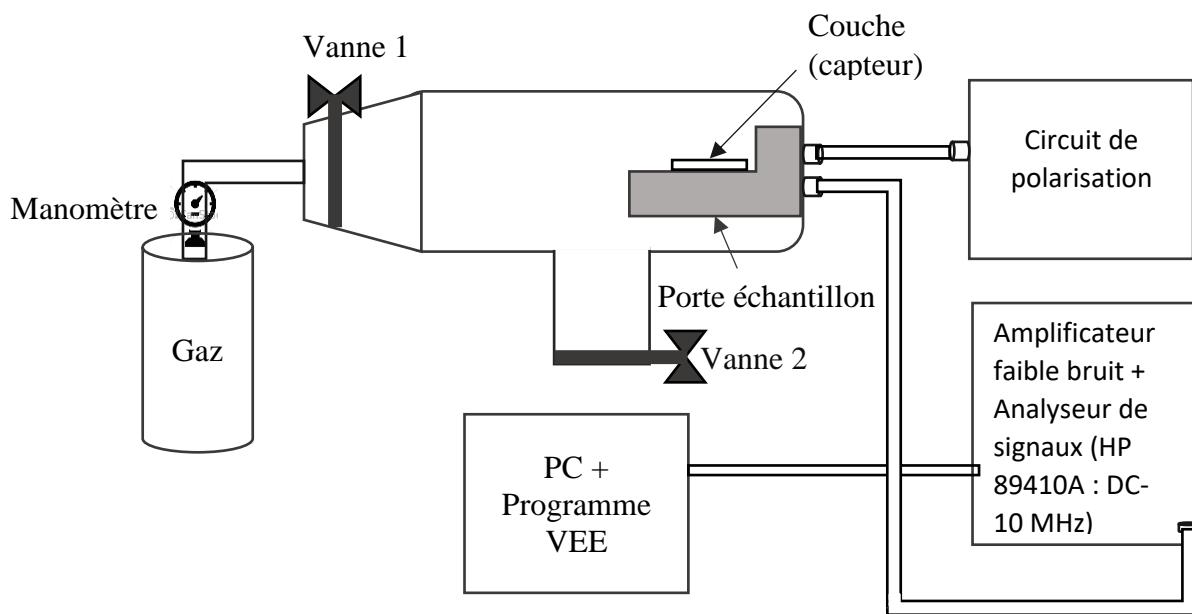


Figure 2 : Banc de mesure développé pour l'étude des propriétés de détection des gaz à température ambiante

## II.2. Caractérisation de l'enceinte de mesure

Pour valider l'enceinte de mesure, nous avons d'abord réalisé des mesures de bruit d'une résistance au carbone de  $1 \text{ k}\Omega$  placée à l'extérieur de l'enceinte puis ensuite à

l'intérieur. Les résultats obtenus dans ces deux configurations sont ensuite comparés afin de vérifier que l'enceinte de mesure n'apporte pas de bruit supplémentaire. La figure 3 présente les relevés obtenus dans les deux cas pour  $I = 0$  mA et  $I = 2,5$  mA. Nous remarquons qu'aucune différence n'est détectable au niveau du bruit thermique ( $I = 0$  mA) dans les deux cas. De plus, ce dernier se confond bien avec le bruit thermique théorique calculé à partir de la relation suivante (Equation 1) :

$$S_{V(thermique)}(f) = 4k_BTR \left[ \frac{V^2}{Hz} \right] \quad (1)$$

Concernant le bruit en  $1/f$  mesuré à  $I = 2,5$  mA, nous ne constatons pas de différence non plus. En effet, les mesures font apparaître des spectres en  $1/f$  jusqu'à environ 100 Hz, qui se confondent. Au-delà de cette fréquence, les spectres deviennent indépendants du courant injecté et se rejoignent pour se confondre avec le spectre du bruit thermique à un courant nul. Cette étude permet donc de valider l'enceinte de mesure développée.

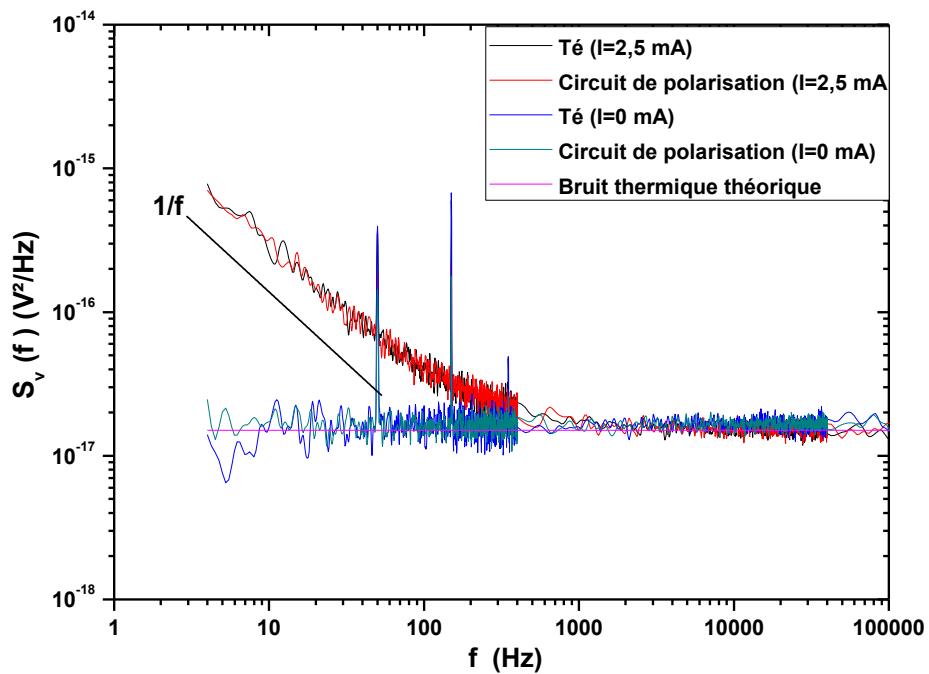


Figure 3 : Comparaison entre les spectres de bruit obtenus sur une résistance au carbone de 1 kΩ placée à l'extérieur et à l'intérieur de l'enceinte de mesure

### III. Dépôt des contacts et mode opératoire

#### III.1. Dépôt des contacts

Afin d'effectuer les mesures ( $I-V$ ) et de bruit en présence de gaz, la taille trop importante de bras de manipulation de pointes interdit de les placer dans l'enceinte de mesure développée. Nous avons donc fait le choix de la figure 4. Nous avons déposé des contacts

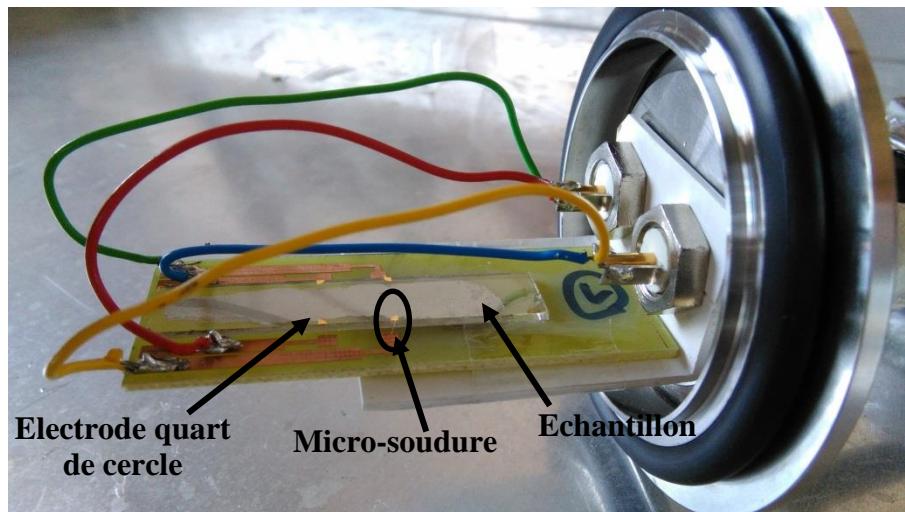
### Chapitre 3 : Détection de l'oxygène par la mesure du bruit BF

ohmiques sur chaque échantillon. Ces contacts métalliques d'environ 250 nm d'épaisseur ont été réalisés en Cr/Au et déposés sous forme de lignes parallèles ou sous forme de plots en quart de cercle.

A noter que du chrome est d'abord déposé, pour permettre une meilleure accroche entre la couche active et l'or. L'or a été choisi pour ses propriétés, notamment sa stabilité en temps et en température, de manière à éviter la formation d'alliages potentiels avec le ZnO.

Nous utilisons la technique de lithographie optique suivie de la méthode d'évaporation par canon à électrons pour déposer ces électrodes. La lithographie optique permet de transférer une empreinte du motif souhaité (masque) vers la couche, ceci se passe en trois étapes : 1) dépôt de la résine : nous étalons une couche homogène photosensible sur la couche à l'aide d'une tournette, 2) exposition UV : nous éclairons brièvement l'échantillon à travers un masque par une lampe UV et donc l'ombre du masque est projeté sur l'échantillon, 3) révélation : nous éliminons sélectivement la zone soumise au rayonnement UV lors de l'étape précédente en utilisant un solvant spécifique (révélateur). L'évaporation sous vide permet de déposer les électrodes en respectant les mêmes paramètres de dépôt (pression du vide, courant injecté, vitesse de dépôt, etc.). Le reste de la résine est enlevé à l'alcool.

La dernière étape de la préparation des échantillons consiste à coller chaque couche sur un circuit imprimé muni de quatre contacts en cuivre plus larges (plaqué d'époxy). Puis au moyen de micro-soudures, on vient réaliser les contacts de l'échantillon sur ces contacts. Pour la mesure, l'ensemble est positionné et collé sur une pièce en PVC (4 × 2 cm) placé à l'intérieur de l'enceinte de mesure.



## III.2. Configurations de mesures

Sur le plan expérimental, pour nous affranchir du bruit des contacts afin de déterminer le bruit du matériau soumis au gaz seulement, nous utilisons 2 méthodes de mesure différentes, *i*) méthode TLM (Transmission Line Model) (cf. figure 5) [10], *ii*) configuration

### Chapitre 3 : Détection de l'oxygène par la mesure du bruit BF

avec 4 contacts métalliques d'un quart de cercle déposés à chaque coin d'un carré au centre de l'échantillon car c'est la zone la plus homogène de chaque échantillon (cf. figure 6) [11]. Une étude complète et détaillée de ces configurations de mesure est présentée dans la thèse de M. Chenghua Liang [12].

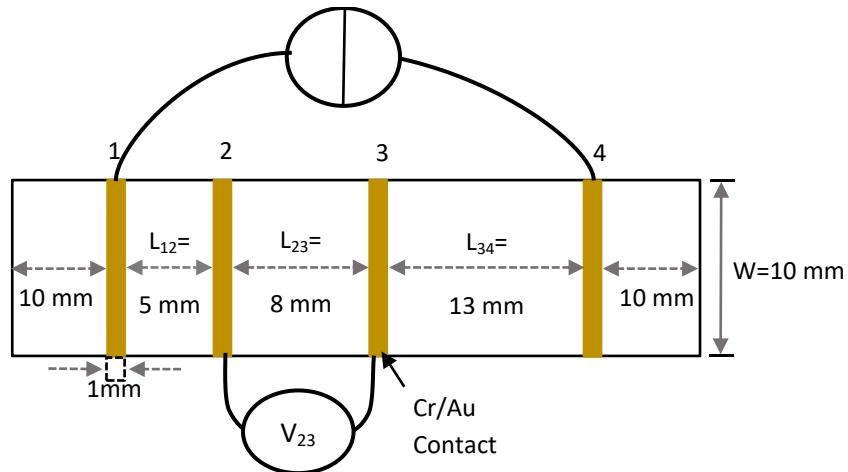


Figure 5 : Configuration pour mesurer la résistance et le bruit de la couche 400 nm entre les contacts 2 et 3

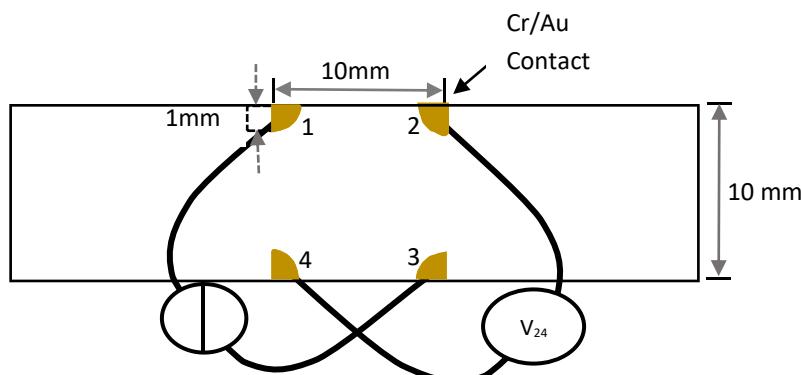


Figure 6 : Configuration de mesure dans le cas d'échantillons rectangulaires 50, 150 et 350 nm munis de 4 contacts en quart de cercle déposés au centre

Pour les configurations de mesure, nous effectuons systématiquement une étude détaillée concernant le bruit généré et ajouté par les contacts électriques. Cette étude préliminaire est en effet nécessaire et indispensable pour être sûr que l'influence des contacts reste négligeable, et que le bruit mesuré provient bien du matériau à tester.

### III.3. Méthodes de mesure

Deux méthodes de mesure peuvent être considérées. La première correspond à une mesure en statique et la seconde en dynamique. La mesure en mode statique consiste à introduire le gaz dans l'enceinte de mesure dans laquelle se trouve le capteur. Une fois la mesure effectuée, l'enceinte est ouverte afin de retirer le gaz. La mesure en dynamique consiste à faire passer le gaz sous flux à travers l'enceinte de mesure. Cette méthode est plus réaliste car le capteur est soumis à un flux permanent de son environnement.

Pour effectuer les mesures de détection, nous avons employé la méthode statique. Le gaz est injecté dans l'enceinte par un orifice. La quantité de gaz injectée est déterminée par la pression relative lue sur le manomètre en sortie de la bouteille de gaz. Une fois le gaz injecté, la vanne est fermée et l'enceinte est ainsi isolée.

### III.4. Mode opératoire

Pour injecter un gaz dans l'enceinte de mesure, nous avons établi un mode opératoire constitué des étapes suivantes (cf. figure 2) :

- (a) Initialement, les deux vannes de l'enceinte de mesure sont fermées. Nous raccordons la bouteille de gaz à notre enceinte via l'accès 1 (vanne 1).
- (b) Nous ouvrons ensuite légèrement la vanne de la bouteille de gaz afin d'avoir une pression faible entre la sortie de la bouteille de gaz et l'entrée de l'enceinte.
- (c) Puis nous réglons la pression souhaitée par la lecture du manomètre en sortie de la bouteille.
- (d) Afin d'évacuer tous résidus de gaz présents dans l'enceinte autre que le gaz d'étude, nous ouvrons les vannes 1 et 2 en laissant circuler le gaz à injecter dans l'enceinte pendant 30 s.
- (e) Nous refermons la vanne 2. Nous attendons jusqu'à atteindre la pression souhaitée. Puis la vanne 1 est refermée et enfin la vanne de la bouteille de gaz.
- (f) Nous pouvons ensuite désassembler l'enceinte de mesure de la bouteille de gaz et procéder aux mesures électriques.

La pression dans notre enceinte de mesure avant toute injection est à la pression atmosphérique  $P_0 = 1,01325 \text{ bar} \approx 1 \text{ bar}$ . La pression injectée dans l'enceinte de chaque gaz s'ajoute à la pression atmosphérique :  $P_{\text{système}} = P_0 + P_{\text{injectée}}$ . Dans la suite, la pression considérée sera la pression injectée noté  $P_{\text{injectée}}$  qui est une pression relative exprimée en bar (g).

## IV. Tests préliminaires

L'objectif est ici de montrer que le bruit BF de nos couches minces de AZO peut être modifié en présence de gaz en comparaison avec celui mesuré à l'air ambiant (vannes de l'enceinte de mesure ouvertes). Cette étude est faite sur un échantillon de 400 nm de AZO ( $P = 100 \text{ W}$ , débit = 10 sccm, pression d'argon = 0,004 mbar et recuit 5 min sous  $\text{N}_2\text{H}_2$ ) déposé sur un substrat de verre sur lequel nous avons déposé quatre électrodes sous forme de lignes parallèles (structure TLM). Nous avons choisi cette épaisseur car c'est la couche qui est la plus homogène (cf. chapitre 2). Pour les tests, nous avons fait le choix d'injecter une pression de 1 bar d'argon ou d'oxygène dans l'enceinte et d'analyser le comportement électrique (caractéristiques  $I-V$  et bruit) 20 min après l'injection du gaz. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante. A noter qu'entre chaque injection, les vannes 1 et 2 sont ouvertes pendant 3 min afin de permettre l'évacuation des gaz.

## IV.1. Injection de l'argon

### IV.1.1. Mesure (I-V)

La figure 7 montre les relevés ( $I$ - $V$ ) de la couche 400 nm dans l'air ambiant et dans l'argon à température ambiante. Nous avons mesuré les caractéristiques en utilisant la configuration  $I_{14}$ - $V_{23}$  sur une plage de courant de polarisation allant de -10 mA à 10 mA en faisant varier dans un premier temps le courant de 0 à 10 mA puis ensuite 10 mA à -10 mA, pour enfin le faire remonter à 0 mA. Notons que le courant utilisé dans les caractéristiques statiques est suffisamment élevé pour faire apparaître le bruit en  $1/f$ . Nous remarquons que les relevés sont linéaires et identiques. La résistance de couche,  $R_{sh}$  vaut 24  $\Omega$  dans les deux cas. Au niveau de la résistance, aucune différence n'est observée lorsque nous injectons l'argon.

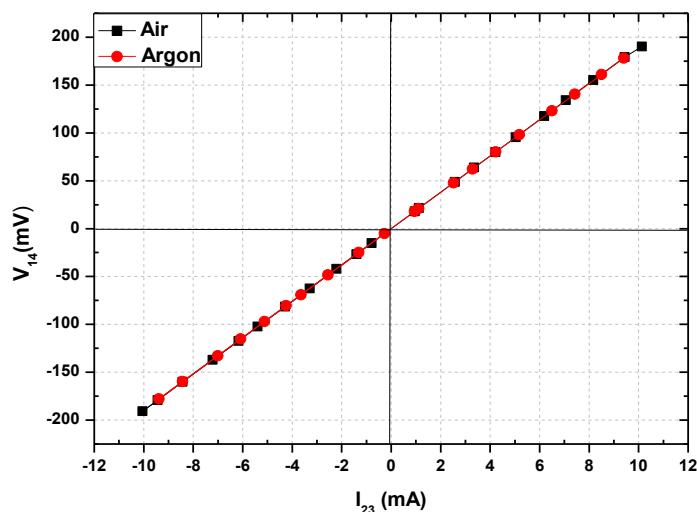


Figure 7 : Caractéristiques ( $I$ - $V$ ) mesurées dans l'air ambiant et dans l'argon pour l'échantillon 400 nm

### IV.1.2. Mesure de bruit

Nous montrons, dans la figure 8, les spectres de bruit obtenus sur l'échantillon 400 nm. Ces mesures ont été effectuées à température ambiante dans l'air ambiant et dans l'argon. Deux courants différents  $I_{14} = 0,912$  mA et  $I_{14} = 1,83$  mA, ont été injectés dans les deux cas. Les relevés de bruit obtenus dans l'air et dans l'argon mettent en évidence des spectres en  $1/f$  plus ou moins élevés jusqu'à environ 100 Hz conformément au courant injecté. Après cette fréquence, tous les spectres deviennent indépendants du courant injecté et rejoignent le bruit thermique. A partir de ces résultats, nous constatons que notre capteur ne réagit pas en présence de l'argon, puisque les spectres de bruit trouvés au même courant à l'air ambiant se confondent. Le gaz d'argon ne peut donc pas être détecté par un capteur AZO, mais pourra cependant être utilisé comme gaz de référence au même titre que l'air ambiant. Il est connu comme un gaz inerte dans lequel un gaz cible pourra être dilué car il est très peu réactif [5].

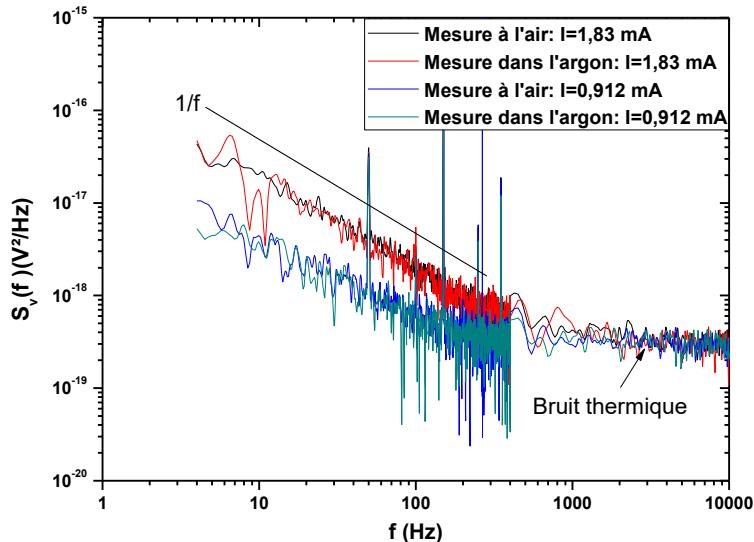


Figure 8 : Comparaison des spectres de bruit obtenus sur l'échantillon 400 nm mesurés à l'air ambiant et dans l'argon

## IV.2. Injection de l'oxygène

### IV.2.1. Mesure (I-V)

La variation de la résistance de l'échantillon de 400 nm, exposée à une concentration d'oxygène de 1 bar à une température ambiante, est mesurée par la caractéristique statique (*I-V*) (cf. figure 9). Cette dernière est mesurée sur la couche AZO 400 nm sur une plage de courant de polarisation allant de -10 mA à 10 mA. Ces courants sont suffisamment élevés pour faire apparaître le bruit en  $1/f$ . Nous observons que les relevés sont linéaires et sans déviation significative sur toute la plage de courant injecté. Ainsi, la résistance de l'échantillon ne change pas lorsque nous injectons de l'oxygène dans l'enceinte de mesure et reste à  $24 \Omega$ .

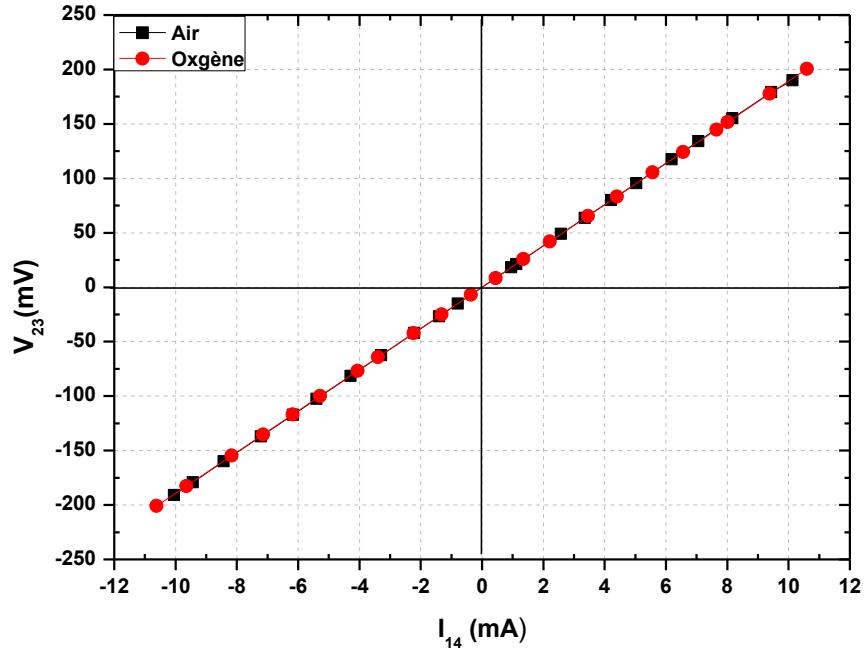


Figure 9 : Caractéristiques (I-V) mesurées dans l'air ambiant et sous 1 bar d'oxygène pour l'échantillon AZO 2% de 400 nm d'épaisseur

#### IV.2.2. Mesure de bruit

Afin d'analyser l'influence de l'injection de l'oxygène sur la réponse en bruit du capteur étudié pour les tests préliminaires (couche 400 nm de AZO), nous avons introduit une pression de 1 bar dans l'enceinte. La figure 10 représente la densité spectrale de puissance en tension  $S_{V23}(f)$  mesurée pour un courant appliqué  $I_{14}$  de 1,83 mA dans l'air ambiant (vannes ouvertes) et lorsqu'on injecte 1 bar d'oxygène dans l'enceinte. Les spectres, dans les deux cas de mesure, présentent un bruit en  $1/f$  pur plus ou moins élevé jusqu'à environ 100 Hz. Après cette fréquence, tous les spectres deviennent indépendants du courant injecté et rejoignent le spectre de bruit thermique. D'après les résultats, nous remarquons que le niveau de bruit en  $1/f$  mesuré lorsque l'on injecte l'oxygène est supérieur au niveau du bruit en  $1/f$  obtenu à l'air. Comme attendu, le niveau de bruit thermique reste identique pour les deux gaz. Toutes ces mesures montrent que la couche mince de AZO 2% de 400 nm d'épaisseur, détecte la présence du gaz d'oxygène.

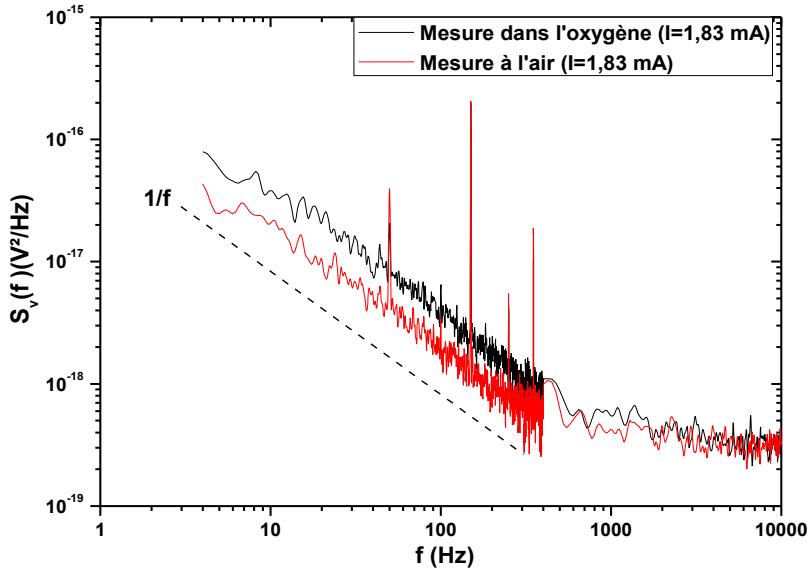


Figure 10 : Comparaison des spectres de bruit obtenus sur l'échantillon AZO 2% de 400 nm d'épaisseur mesurés dans l'air et sous 1 bar d'oxygène

Nous avons tracé dans la figure 11, la densité spectrale de bruit à une fréquence de 4 Hz en fonction du courant continu appliqué  $I_{14}$  dans l'air ambiant et dans 1 bar d'oxygène. Dans les deux cas, le bruit en  $1/f$  évolue avec le carré du courant, indiquant que le bruit est dû aux fluctuations de la résistance et peut être décrit par la relation empirique de Hooge. Cette figure montre aussi que le niveau de bruit en  $1/f$  obtenu dans l'oxygène reste plus élevé dans l'air quel que soit le courant injecté.

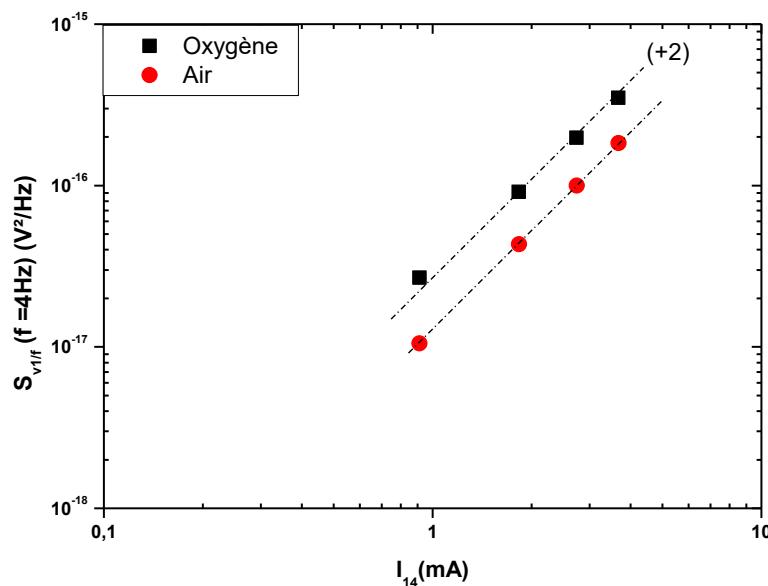


Figure 11 : Comparaison de l'évolution de  $S_{v1/f}$  à 4 Hz en fonction du courant injecté  $I_{14}$  obtenu dans l'air et dans l'oxygène à température ambiante

Un bruit en  $1/f$  pur a aussi été obtenu dans des capteurs à base de  $\text{WO}_3$  exposés à des gaz d'ozone ( $\text{O}_3$ ) et de dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ). Dans cette étude, ces capteurs étaient beaucoup plus sensibles à l'ozone qu'au dioxyde d'azote [13]. P. Kuberský et al. ont montré

que l'exposition d'un capteur à électrolyte polymère solide (SPE) soumis à différentes concentrations de gaz NO<sub>2</sub> modifie la densité spectrale des fluctuations de courant de type génération-recombinaison (G-R) [14], [15].

#### IV.3. En résumé

Dans cette partie, nous avons étudié le comportement électrique (*I-V*) et analysé le bruit basse fréquence à température ambiante d'une couche mince de AZO 2% de 400 nm d'épaisseur pour des opérations de détection de gaz. Pour les mesures, nous avons muni l'échantillon d'électrodes sous forme de lignes parallèles. Deux types de gaz ont été injectés dans l'enceinte de mesure, alternativement de l'argon puis de l'oxygène, avec une pression fixée à 1 bar. Les résultats obtenus sont comparés aux mesures effectuées à l'air ambiant (référence de mesure). Notre capteur ne réagit pas au gaz d'argon puisqu'aucun changement par rapport à l'air ambiant n'est observé sur la caractéristique (*I-V*) et le niveau de bruit en 1/f. Lors de l'injection de l'oxygène, les relevés (*I-V*) restent identiques aux mesures réalisées à l'air ; pas de changement de la résistance de l'échantillon test. Par contre, au niveau de la réponse en bruit, nous constatons, aux basses fréquences, un spectre en 1/f pur dont le niveau augmente par rapport à l'air ambiant. Ceci montre que la mesure de bruit est plus sensible que la méthode (*I-V*) et que nos couches semblent être de bonnes candidates pour la détection d'oxygène.

Plusieurs publications ont déjà démontré que la mesure de la densité spectrale de puissance est plus sensible que la méthode classique DC [16], [17]. Cependant, l'étude de capteur à base d'un seul nanofil de CuO a montré que la sensibilité obtenue par la méthode de bruit ne s'améliorait pas par rapport aux variations relatives de la résistance [18].

Dans la suite de ce travail, nous allons étudier en détail la réponse à un flux d'oxygène à différentes pressions de la série AZO en fonction de l'épaisseur (50, 150 et 350 nm). Les mesures (*I-V*) et de bruit basse fréquence sont réalisées pour chaque épaisseur.

### V. Etude de la réponse de la série à épaisseur variable sous oxygène

Dans cette section, nous évaluons les performances des capteurs de notre série, en étudiant séparément et en détail, la réponse de chaque couche au gaz d'oxygène. Nous rappelons que nos échantillons (50, 150 et 350 nm) sont munis de 4 contacts en quart de cercle déposés au centre. Les mesures de bruit ont été effectuées par configuration en diagonal opposé (cf. figure 6). Nous investiguons aussi l'effet de la pression relative de l'oxygène sur le bruit en 1/f, en la faisant varier de 0,25 à 1 bar avec un pas de 0,25. A noter que la vérification du retour à l'état initial (référence : air ambiant) de chaque couche constituant le capteur est faite après l'évacuation du gaz pour chaque pression.

## V.1. Détection de O<sub>2</sub> par la méthode classique (DC) et influence de la variation de la température ambiante

L'influence de l'oxygène sur la résistance des capteurs est étudiée dans cette partie. Un capteur de gaz isotherme à base d'oxydes métalliques fonctionne à température constante. Cependant, notre système de mesure n'est pas isolé thermiquement, donc un effet de température peut intervenir parallèlement à l'influence de l'oxygène d'autant plus que la plupart de nos mesures ont été effectuées pendant l'été à température ambiante de notre salle de mesure. Cette température est liée aux conditions climatiques et nous pouvons écrire que la température de fonctionnement  $T_f$  de notre capteur est la suivante :

$$\text{Température ambiante} = T_f = T_i \pm \Delta T \quad (2)$$

où  $T_i$  est la température initiale et  $\Delta T$  les petites variations de température liées aux conditions météorologiques. Ce paramètre est très proche de 0.

La figure 12 expose les résultats obtenus dans la couche 50 nm. Elle montre l'évolution de la résistance  $R_{24}$  au cours du temps à une pression fixe de 0,5 bar d'oxygène. L'enregistrement de la résistance a été effectué pendant 14 h à l'aide d'un programme développé sous Mathlab. Au début de l'acquisition, la résistance mesurée dans une atmosphère d'air ambiant vaut  $R_{24} = 3678 \Omega$ . Après 5 min, nous injectons l'oxygène dans l'enceinte de mesure. Nous observons une augmentation rapide de  $R_{24}$ . Dès l'arrêt de l'injection d'oxygène, soit après 3 min, la résistance continue de croître de façon linéaire. La pente de cette droite linéaire vaut  $1,44 \times 10^{-4} \Omega/\text{s}$ . Cette augmentation de la résistance peut être interprétée en découplant la courbe en trois zones :

- Zone AB et zone CD : Ces deux parties concernent l'évolution de la résistance  $R_{24}$  ; 5 min avant et 2 min après l'injection de O<sub>2</sub> respectivement. L'augmentation de la résistance avec des petites fluctuations dans ces deux zones est due à l'augmentation de la température dans l'enceinte. Donc notre capteur fonctionne aussi comme un capteur de température. Ceci a été confirmé par la suite lorsque que nous avons réitéré ce type d'essai en mesurant simultanément la résistance de cette même couche et la température dans l'enceinte à l'aide d'une Pt 100. Nous remarquons que la résistance dans la zone CD augmente seulement de  $10 \Omega$ . Cette valeur reste très faible au regard des variations d'un capteur de gaz dont la résistance varie, en général, de plusieurs ordres de grandeur en présence d'un gaz.
- Zone BC : l'augmentation de la résistance sous l'effet de l'oxygène est due à la conductivité de type n du ZnO [9], [19], [20]. Comme nous travaillons à température ambiante le phénomène de physisorption se produit, dans laquelle la perturbation des

états électroniques d'adsorbant et d'adsorbat est minime. Ceci explique la croissance de la résistance de  $0,5 \Omega$  qui est une valeur très faible.

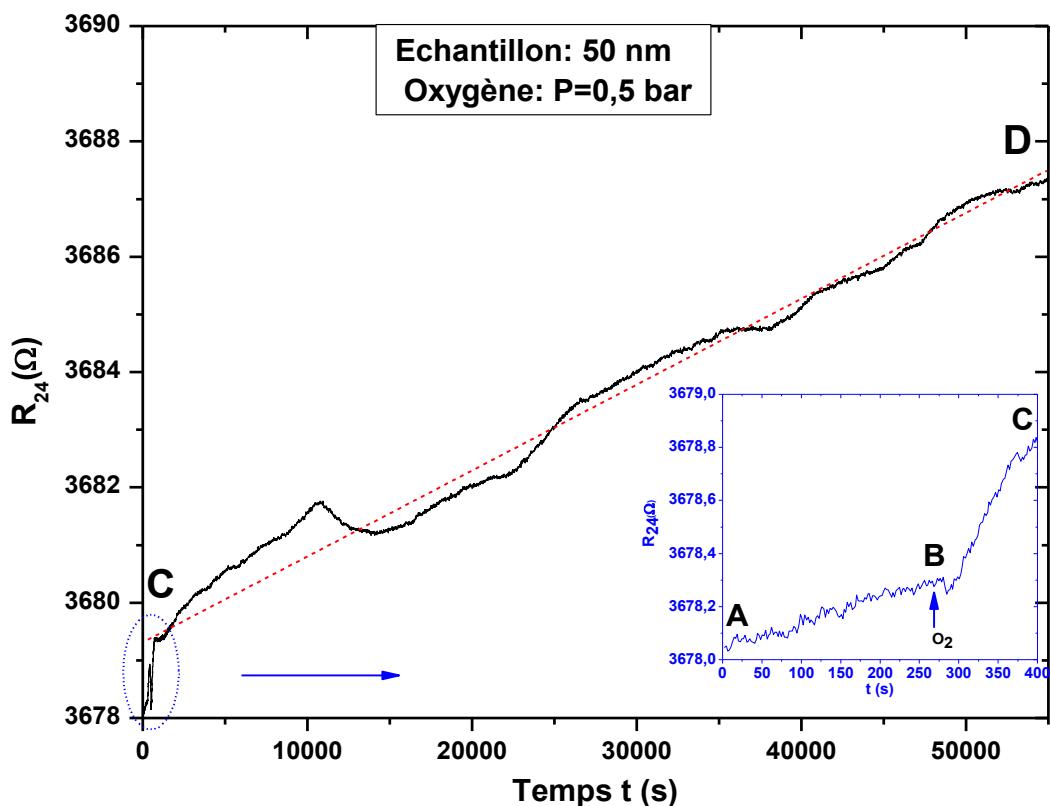


Figure 12 : Evolution de la résistance de la couche de AZO 2% de 50 nm d'épaisseur sous 0,5 bar d'oxygène en fonction du temps

A partir de cette courbe, nous pouvons évaluer la sensibilité du capteur par la réponse relative définie par la relation [21], [22] :

$$G_{DC} = \frac{R_{O_2}}{R_{air}} \quad (3)$$

Cette réponse relative est calculée correspond à moins de 2 min après injection de gaz soit  $t_1 = 400$  s.

Nous obtenons si l'on prend une précision à 4 chiffres après la virgule :

$$G_{DC} = G_{DC_{t_1}} = \frac{3678,8}{3678} = 1,0002$$

Malgré les faibles variations de la résistance  $R_{24}$  dues à de petits changements de température, cette étude montre bien que notre capteur est stable au cours du temps et que la méthode classique (DC) ne détecte pas l'oxygène lorsque nous mesurons la résistance  $R_{24}$ . Les mêmes résultats ont été obtenus sur l'échantillon d'épaisseur 150 nm et 350 nm.

## V.2. Détection de $O_2$ par la méthode de bruit

Rappelons que tous les résultats issus de l'investigation du bruit sous oxygène sont obtenus lorsque la variation de température  $\Delta T \approx 0$ .

### V.2.1. Cas de l'échantillon 50 nm

#### V.2.1.1. Effet de la pression d'oxygène sur la réponse du capteur

La dépendance du bruit en  $1/f$  en fonction de la pression d'oxygène de l'échantillon 50 nm est étudiée ci-dessous. Nous présentons, dans la figure 13, un exemple de spectre mesuré pour différents courants appliqués sous une pression fixe de 0,5 bar d'oxygène. Un bruit de type  $1/f$  pur dont le niveau augmente avec le courant injecté est observé jusqu'à environ 300 Hz. Après cette fréquence, tous les spectres deviennent indépendants du courant injecté et se rejoignent pour se confondre avec le spectre du bruit thermique mesuré à un courant nul. Nous remarquons aussi que ce bruit en  $1/f$  croît avec l'augmentation du courant continu  $I_{13}$  appliqué.

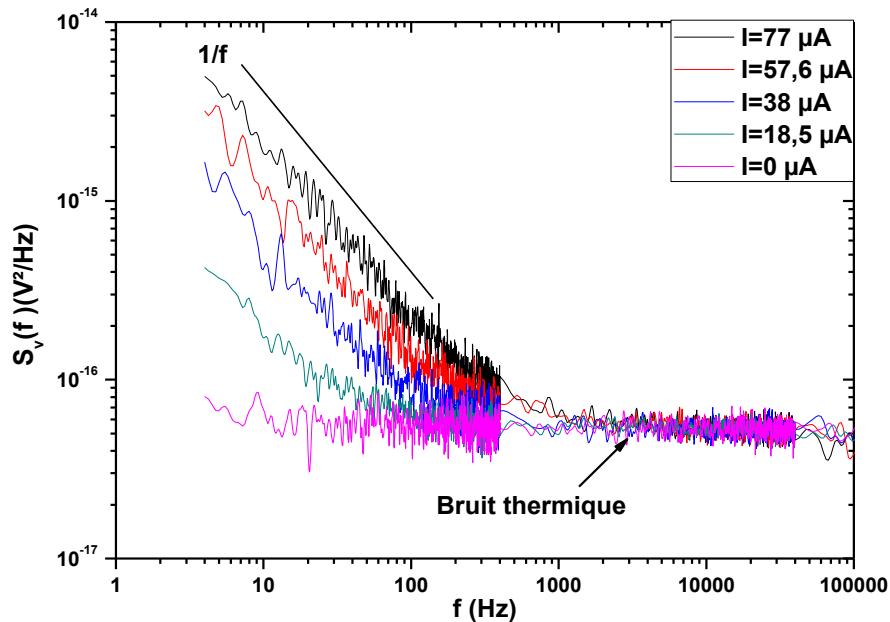
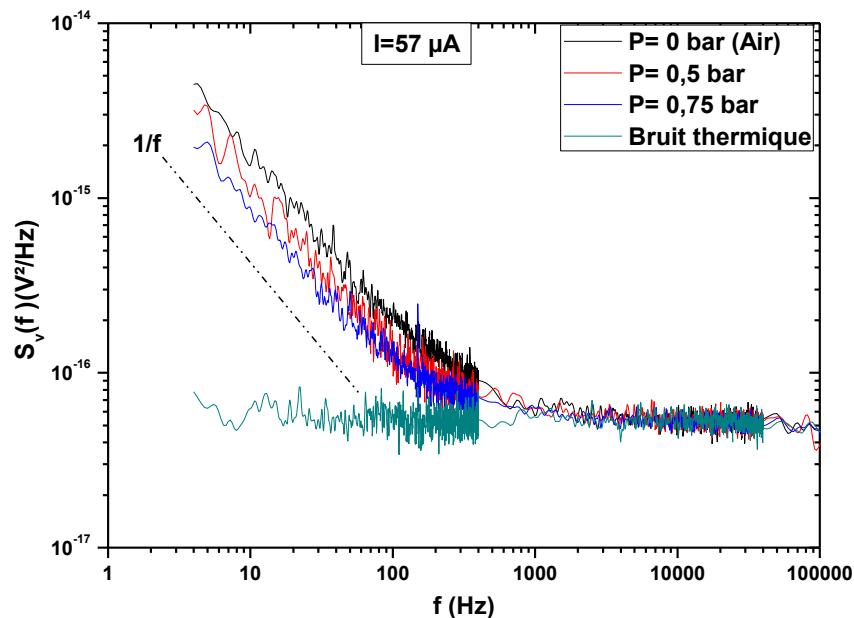


Figure 13 : Spectre de bruit mesuré dans le capteur 50 nm sous 0,5 bar d'oxygène à température ambiante en fonction du courant appliqué

La figure 14 illustre l'évolution de la densité spectrale de bruit en tension, en fonction de la fréquence à différentes pressions d'oxygène et à un courant  $I_{13}$  fixé à 57  $\mu A$ . Nous remarquons que le bruit  $1/f$  pur mesuré à température ambiante, diminue avec l'augmentation

### Chapitre 3 : Détection de l'oxygène par la mesure du bruit BF

de la pression d'oxygène. Par contre, comme attendu, aucun changement au niveau du bruit thermique n'est constaté.



*Figure 14 : Spectre de bruit mesuré dans le capteur 50 nm en fonction de la pression d'oxygène injectée pour un courant injecté  $I_{13} = 57 \mu A$*

Pour bien montrer l'influence de la pression d'oxygène sur le bruit en  $1/f$  dans la couche AZO d'épaisseur 50 nm sous différentes pressions d'oxygène, nous avons tracé  $S_{v1/f}$  à  $f = 4$  Hz en fonction du courant de polarisation (cf. figure 15). Nous remarquons clairement que le bruit  $1/f$  diminue avec l'augmentation de 0,25 à 0,75 bar de la pression de l'oxygène. Au-delà de cette pression ; soit 1 bar, le bruit  $1/f$  reste à des niveaux mesurés à la pression de 0,75 bar. De ce fait, nous décidons, pour la suite, de nous arrêter à 0,75 bar pour les autres échantillons.

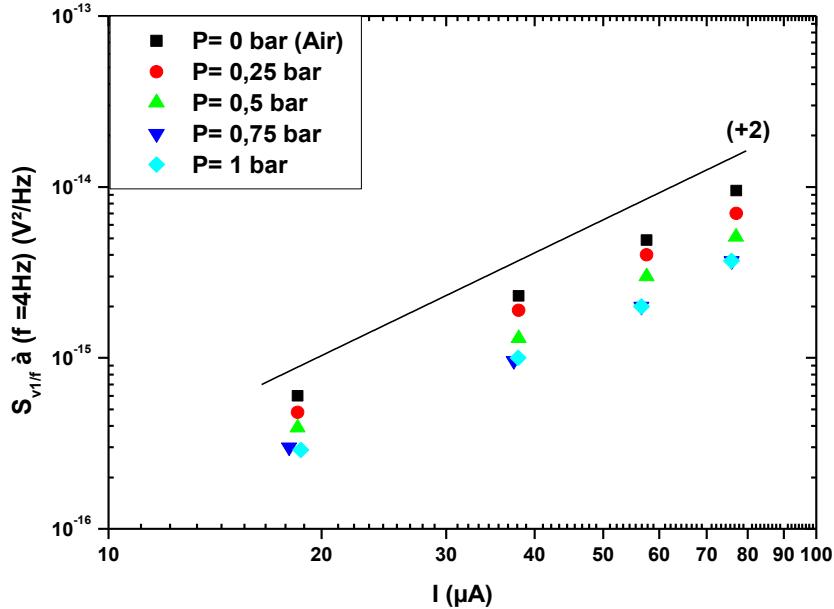


Figure 15 : Evolution de  $S_{v1/f}$  à  $f = 4$  Hz en fonction du courant de polarisation appliquée pour différentes pressions d'oxygène dans le capteur 50 nm

#### V.2.1.2. Sensibilité

Dans le cas de la détection de gaz par la méthode de bruit  $1/f$ , la sensibilité notée  $G_{noise}$  est évaluée par la relation suivante [16], [21] :

$$G_{noise} = \frac{\frac{S_{air}}{U_{air}^2}}{\frac{S_{O_2}}{U_{O_2}^2}} \quad (4)$$

L'étude en continu a montré qu'en présence d' $O_2$ , la résistance de nos échantillons n'est pas modifiée par conséquent la tension mesurée aux bornes de notre échantillon ne change pas, ainsi :

$$U_{O_2} = U_{air} \quad (5)$$

La relation (4) devient :

$$G_{noise} = \frac{S_{air}}{S_{O_2}} \quad (6)$$

Comme nous mesurons un bruit en  $1/f$  pur dans tous les relevés de mesure, la sensibilité est donc constante quelle que soit la fréquence dans la bande d'observation. Pour les calculs de la sensibilité, nous avons fixé la fréquence  $f$  à 4 Hz. La figure 16 affiche la

sensibilité du capteur 50 nm obtenue à température ambiante en fonction de la pression de l'oxygène. Bien que la sensibilité  $S_{1/f}$  reste relativement faible, elle augmente de 1,25 environ pour atteindre une valeur planchée à 2,4 lorsque la pression d'oxygène augmente de 0,25 à 0,75 bar. Au-delà d'une pression de 0,75 bar, il n'est plus possible de détecter, avec la couche 50 nm, une modification de la pression d'oxygène par la mesure du bruit en  $1/f$  car celui-ci reste invariant. La sensibilité  $S_{1/f}$  reste néanmoins toujours supérieure à la sensibilité trouvée par la méthode classique DC qui reste à 1 quelle que soit la pression de l'oxygène. Tous ces résultats tendent à montrer qu'à la température ambiante la méthode de bruit est une bonne candidate pour la détection de gaz d'oxygène et est plus sensible que la méthode classique DC pour notre couche 50 nm [16].

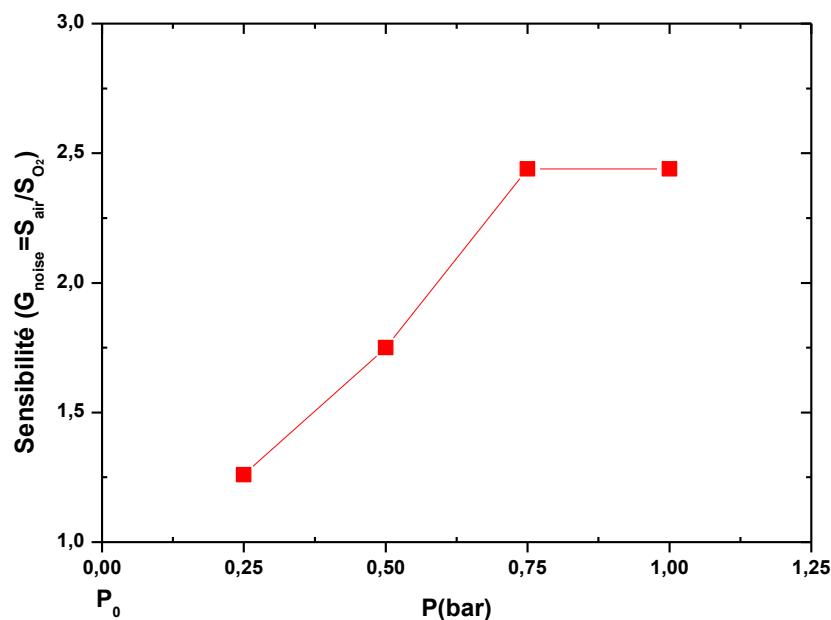


Figure 16 : Variation de la sensibilité  $G_{noise} = S_{air}/S_{O_2}$  en fonction de la pression de l'oxygène mesurée sur un échantillon 50 nm

#### V.2.1.3. Temps de réponse

Lorsque la couche 50 nm est soumise à un gaz d'oxygène, un niveau de bruit  $1/f$  stable est atteint plus ou moins rapidement en fonction de la pression et ceci indépendamment du courant continu injecté. A noter que ce temps de réponse correspond à la durée d'attente pour atteindre l'état stationnaire. Ainsi le temps de réponse de la couche 50 nm augmente avec l'augmentation de la pression. A titre d'exemple, les figures 17 (a) et (b) présentent l'effet du temps en enregistrant la mesure de bruit pour des pressions de 0,5 bar et 0,75 bar respectivement. Deux conclusions découlent de ce travail expérimental en rapport avec le temps de réponse de la couche 50 nm. La première concerne les pressions inférieures à 0,5 bar ; le niveau de bruit en  $1/f$  atteint un niveau stable 20 min après l'injection de l'oxygène (cf. figure 17 (a)). La deuxième concerne les pressions 0,75 et 1 bar où nous constatons que le bruit en  $1/f$  continue encore à diminuer plus de 20 min après l'introduction de l'oxygène dans l'enceinte de mesure, et la valeur du temps de réponse atteint jusqu'à 19 h pour la pression 0,75 bar (cf. figure 17 (b)).

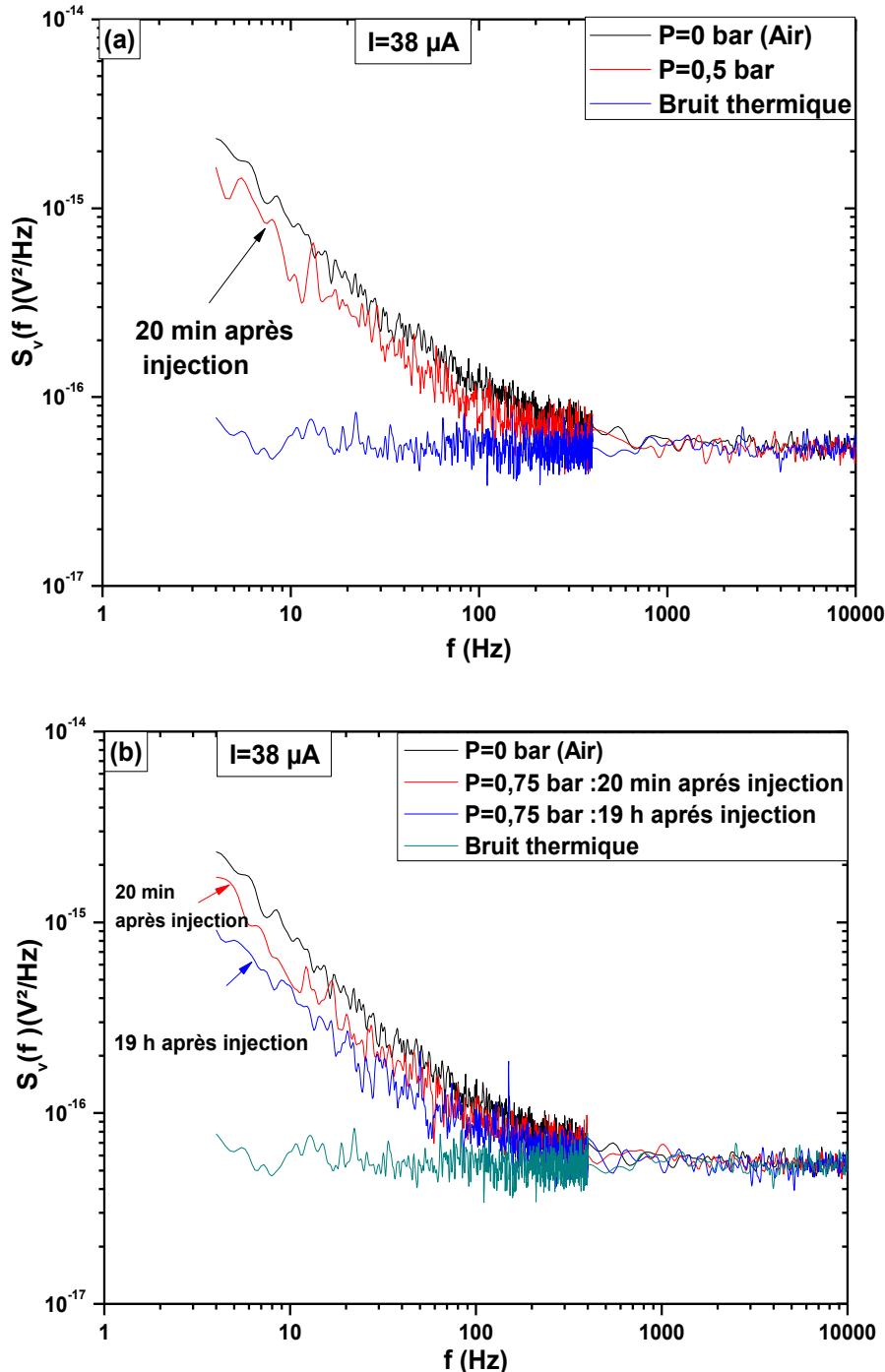


Figure 17 : Effet du temps sur la réponse de capteur 50 nm à deux pressions : (a)  $P = 0.5$  bar et (b)  $P = 0.75$  bar

#### V.2.1.4. Réversibilité

La capacité de notre capteur à revenir à son état initial lors de la suppression de l'oxygène dans l'enceinte de mesure a été étudiée. Pour rappel, l'état que l'on appelle état initial correspond à la mesure à l'air ambiant, *i.e.* vanne de la cellule de mesure ouverte. La figure 18 montre les spectres de bruit  $S_v(f)$  mesurés à l'air ambiant avant l'injection et après l'évacuation de 0,75 bar d'oxygène pour différents courants de polarisation. D'après ces relevés, nous constatons que toutes les courbes avant et après l'application de 0,75 bar d'oxygène se confondent. Cela prouve que notre capteur est réversible. Le temps d'évacuation

ou de recouvrement a été estimé et vaut environ 15 min. Cette réversibilité a été vérifiée pour les pressions 0,25, 0,5 et 0,75 bar. A une pression de 1 bar, il a été observé pour chaque courant que les niveaux de bruit  $1/f$  augmentent bien lorsque l'on supprime l'oxygène, mais n'atteignent jamais les états initiaux même après avoir laissé le capteur à l'air ambiant pendant 1 semaine. Ces essais montrent que notre capteur est réversible lorsqu'il est soumis à des pressions d'oxygène inférieures à 0,75 bar. Pour des pressions supérieures ; dans notre cas 1 bar, notre capteur est pollué et sature car tous les sites d'adsorption sont occupés. De plus, il présente des difficultés à revenir à son état initial. Afin de ne pas modifier la morphologie de notre capteur, nous avons choisi de ne pas lui faire subir de recuit afin d'évacuer l'oxygène en excès qui est venu se placer dans des sites interstitiels.

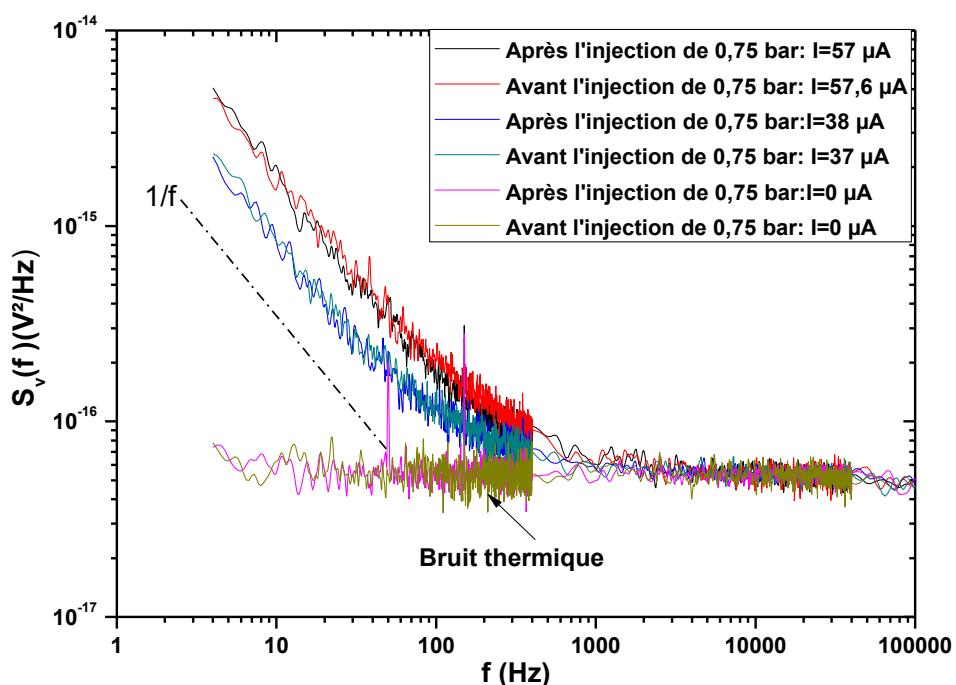


Figure 18 : Spectres de bruit mesurés à l'air sur le capteur 50 nm avant et après l'exposition à 0,75 bar d'oxygène pour différents courants de polarisation

#### V.2.1.5. Stabilité et reproductibilité

La stabilité et la reproductibilité du capteur 50 nm sont analysées ici. Les figures 19 (a) et (b) présentent les résultats obtenus à  $I = 57 \mu\text{A}$  et à  $P = 0,5 \text{ bar}$ . La stabilité a été étudiée 1 h, 3 h et 24 h après la première mesure effectuée 20 min après l'injection de gaz dans l'enceinte. Les deux spectres de bruit mesurés et présentés dans la figure 19 (a) se confondent, ceci montre bien que notre capteur est stable. La reproductibilité (cf. figure 19 (b)) a été étudiée en réalisant les mesures suivantes : la première mesure est obtenue 20 min après l'introduction de l'oxygène, puis nous faisons évacuer l'oxygène et nous attendons que l'échantillon revienne à son état initial, ensuite nous effectuons à nouveau la deuxième mesure 20 min après la deuxième injection de l'oxygène. Les relevés de la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> mesure sont similaires, ceci prouve la reproductibilité de notre capteur 50 nm.

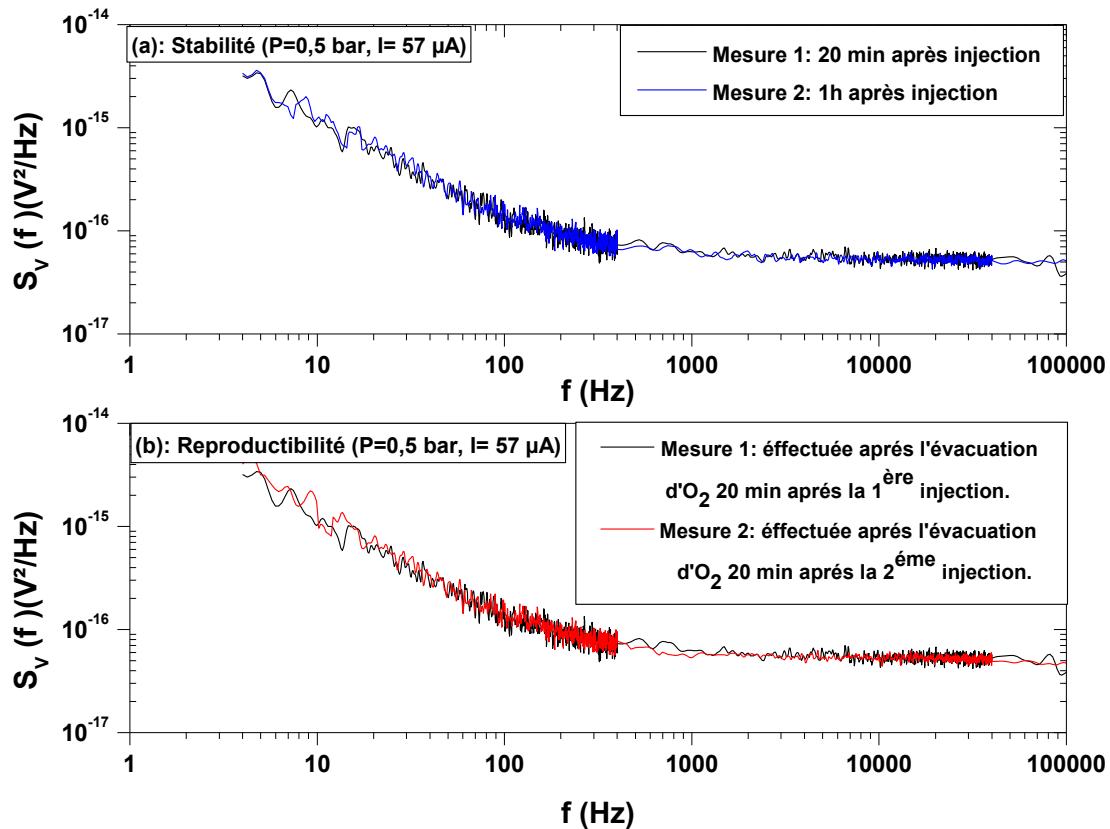


Figure 19 : Spectres de bruit mesurés sous 0,5 bar d'oxygène à  $I= 57 \mu\text{A}$  montrant la stabilité (a) et la reproductibilité (b) du capteur 50 nm

### V.2.2. Cas de l'échantillon 150 nm

#### V.2.2.1. Effet de la pression d'oxygène sur la réponse du capteur

L'étude de l'échantillon 150 nm sous différentes pressions d'oxygène présente un comportement différent de l'échantillon 50 nm. Des fluctuations de bruit en  $1/f$  aux basses fréquences ont été mesurées en présence d'un courant continu pour chaque pression. La figure 20 affiche la densité spectrale de puissance en tension  $S_V(f)$  mesurée sous 0,5 bar d'oxygène à deux instants différents pour  $I = 37,3 \mu\text{A}$ . Contrairement à la couche 50 nm qui lorsqu'elle était soumise à une pression de 0,5 bar où nous observions dès 20 min après l'injection un niveau de bruit  $1/f$  stable et inférieur à la mesure à l'ambiance, nous constatons ici que la mesure enregistrée 4 h 30 après l'injection et la mesure enregistrée 70 h après l'injection conduisent respectivement à un niveau de bruit en  $1/f$  plus élevé et un niveau de bruit  $1/f$  plus bas par rapport au bruit en  $1/f$  mesuré à l'air. Ces mesures effectuées sur le capteur 150 nm montrent donc pour une même pression que le temps pour avoir des spectres de bruit en  $1/f$  stable, semble aussi augmenter avec l'épaisseur de la couche active. Ceci fera l'objet d'une étude plus approfondie lorsque l'on abordera le temps de réponse.

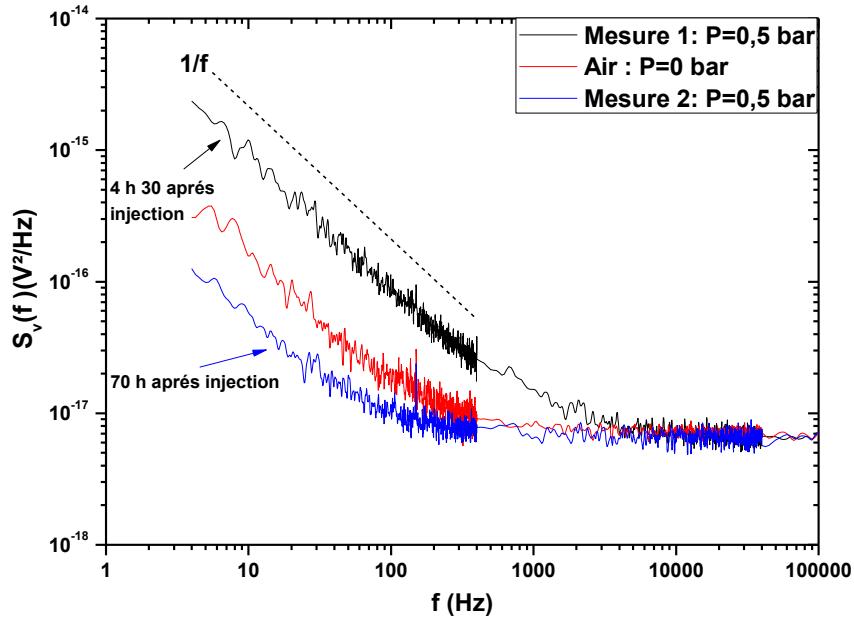


Figure 20 : Fluctuation de bruit en  $1/f$  mesurée sous 0,5 bar d'oxygène à deux instants différents

La figure 21 montre l'évolution de la densité spectrale de bruit en tension en fonction de la fréquence à différentes pressions d'oxygène et à un courant fixé à  $76 \mu\text{A}$ . A noter que les spectres présentés dans cette figure ont été enregistrés après avoir attendu suffisamment longtemps pour avoir des spectres de bruit stables (cf. §V.2.2.3. Temps de réponse). D'après ces observations, nous constatons un effet similaire au capteur 50 nm. En effet le bruit en  $1/f$  mesuré à température ambiante diminue avec l'augmentation de la pression d'oxygène. De plus, aucun changement au niveau du bruit thermique n'est constaté puisque tous ces bruits se confondent avec le niveau de bruit mesuré à un courant nul dans l'air. Par conséquent, la couche 150 nm peut aussi être utilisée pour la détection de gaz d'oxygène à la température ambiante.

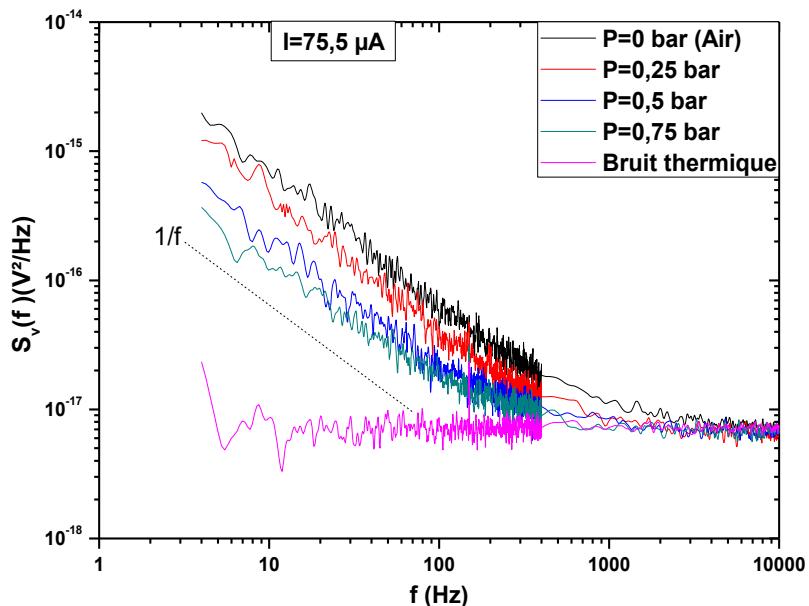


Figure 21 : Evolution du spectre de bruit en fonction de la pression d'oxygène injectée

Pour bien montrer l'influence de la pression d'oxygène sur le bruit  $1/f$  dans la couche 150 nm, nous avons d'abord tracé  $S_{v1/f}$  à  $f = 4$  Hz en fonction du courant de polarisation pour différentes pressions d'oxygène (cf. figure 22). Nous constatons que la densité spectrale de puissance en tension à  $f = 4$  Hz est proportionnelle au carré du courant qui traverse le capteur. Ainsi, nous pouvons affirmer que le bruit  $1/f$  résulte de la fluctuation de résistance dans la structure du capteur. Nous remarquons clairement que le bruit  $1/f$  diminue avec l'augmentation de la pression de l'oxygène. Ainsi, si l'on ne tient pas compte du fait qu'il faille pour chaque pression plus de temps pour que les niveaux de bruit en  $1/f$  soient stables pour le capteur 150 nm que le 50 nm, l'effet de l'oxygène sur les 2 échantillons est similaire.

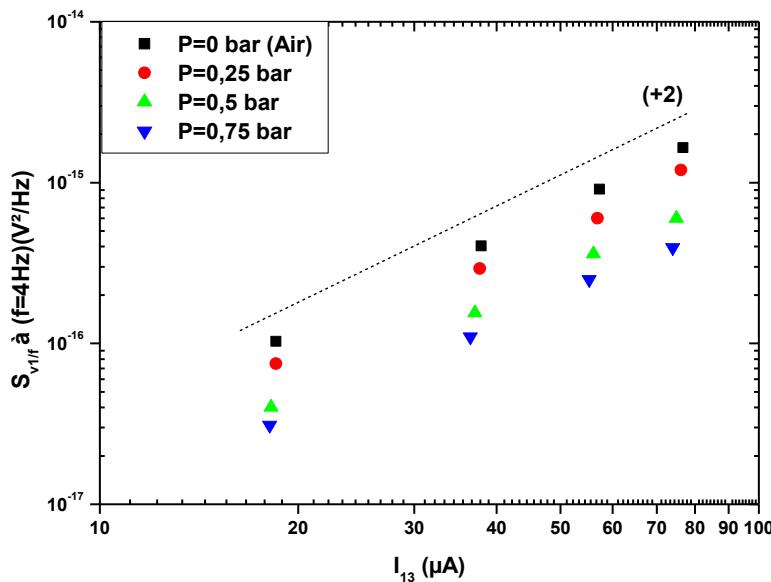


Figure 22 : Evolution de  $S_{v1/f}$  à  $f = 4$  Hz en fonction du courant de polarisation injecté à différentes pressions d'oxygène

#### V.2.2.2. Sensibilité

En utilisant la relation (6) [16], [21] et en suivant le même raisonnement que précédemment pour calculer la sensibilité du capteur 50 nm, nous avons déterminé la sensibilité du capteur 150 nm. Comme nous avons un bruit en  $1/f$  pur aux basses fréquences, la sensibilité est constante quelle que soit la fréquence dans cette bande. Pour les calculs de la sensibilité, nous avons choisi de fixer  $f$  à 4 Hz. La figure 23 expose la sensibilité du capteur 150 nm en fonction de la pression de l'oxygène obtenue à température ambiante. Nous observons que la sensibilité augmente linéairement avec la pression et est toujours supérieure à la sensibilité obtenue par la mesure DC égale à 1 [16] quelle que soit la pression et augmente avec l'augmentation de la pression. Le capteur 150 nm atteint une sensibilité d'environ 3,7 à 0,75 bar d'oxygène soit un peu plus de 1,5 fois supérieure à la sensibilité obtenue par le capteur 50 nm à la même pression.

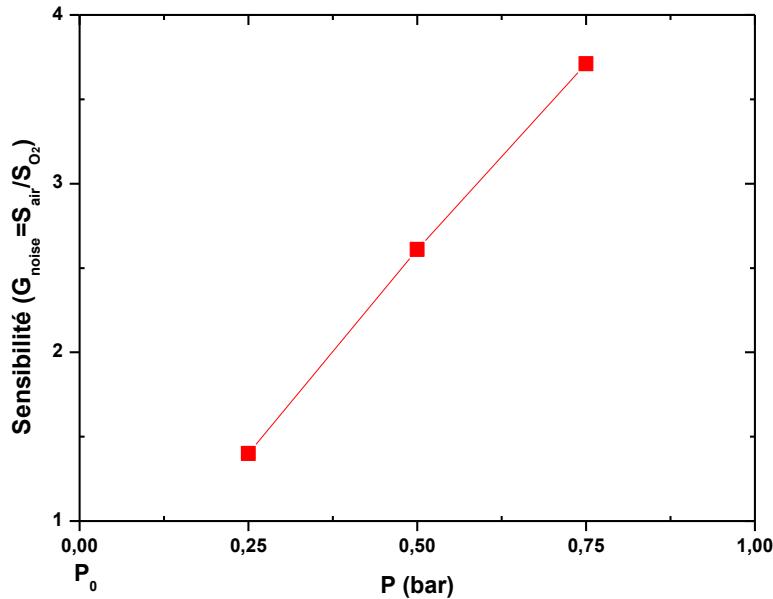


Figure 23 : Variation de la sensibilité en fonction de la pression de l'oxygène dans le détecteur 150 nm

#### V.2.2.3. Temps de réponse

Nous étudions dans cette partie, l'influence du temps de réponse de notre capteur 150 nm lors de la mesure de bruit. La figure 24 indique le spectre de bruit mesuré en fonction du temps pour 0,5 bar d'oxygène à  $I = 37,3 \mu\text{A}$ . Un comportement particulier a été remarqué pour cet échantillon par rapport à l'échantillon 50 nm qui atteignait un niveau de bruit stable 20 min après l'injection d'oxygène. Pour le capteur 150 nm, avant d'atteindre un niveau de bruit en  $1/f$  stable, des variations du spectre de bruit en  $1/f$  ont été observées. D'après la figure 24, nous remarquons d'abord que le niveau de bruit en  $1/f$  augmente avec le temps par rapport à son niveau mesuré en l'absence d'oxygène pour atteindre un maximum 4 h 30 min après l'injection de l'oxygène. Ensuite, il diminue lentement avec le temps jusqu'à atteindre un minimum stable 70 h après l'injection d'oxygène. Ce comportement a été constaté à chaque pression. Le temps de réponse obtenu pour avoir un niveau de bruit  $1/f$  stable est de 3 h pour 0,25 bar et jusqu'à 72 h pour 0,75 bar d'oxygène.

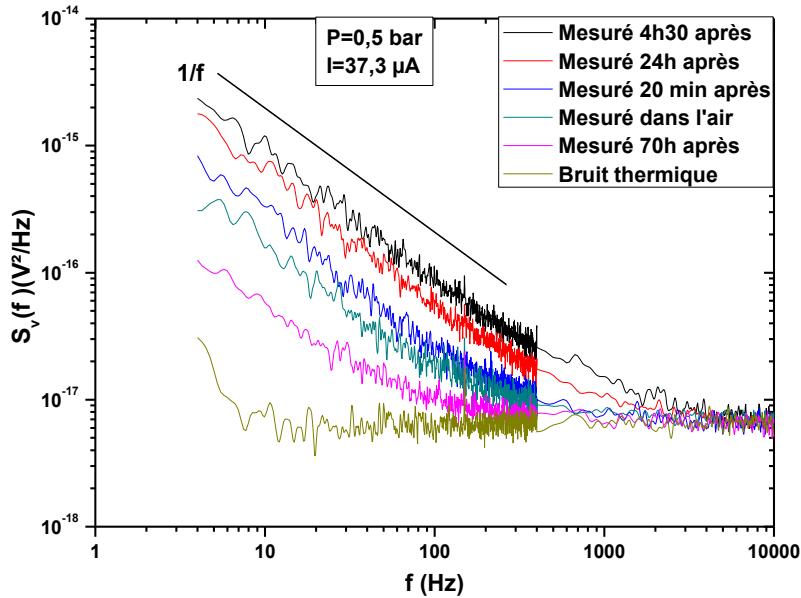


Figure 24 : Effet du temps de réponse du capteur 150 nm à  $P = 0,5$  bar et à  $I = 37,3 \mu\text{A}$

#### V.2.2.4. Réversibilité

La figure 25 montre le spectre de bruit  $S_v(f)$  mesuré à l'air (référence de mesure), avant l'injection et après l'évacuation de 0,5 bar d'oxygène pour différents courants de polarisation. D'après ces relevés, nous constatons que notre capteur est réversible car toutes les courbes avant et après l'application de 0,5 bar d'oxygène se confondent. Cette réversibilité a été vérifiée pour toutes les pressions 0,25 et 0,75 bar d' $\text{O}_2$ . Contrairement au capteur 50 nm, pour chaque pression, le temps de recouvrement est plus long et nous avons dû mettre le capteur 150 nm à l'air jusqu'à 24 h afin qu'il puisse revenir à son état initial.

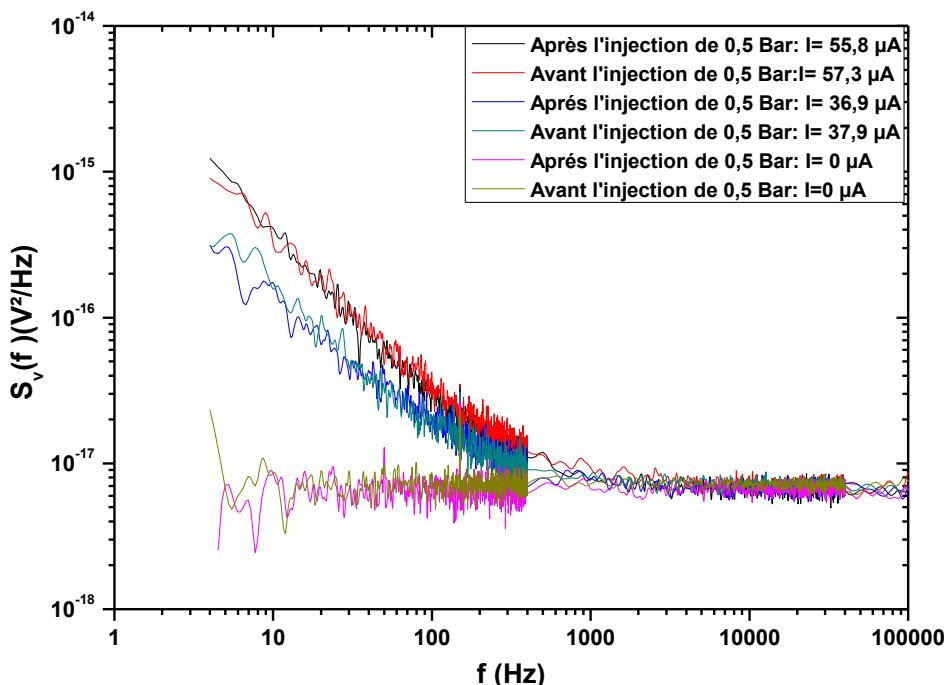


Figure 25 : Spectres de bruit mesurés à l'air ambiant avant et après l'exposition à 0,5 bar d'oxygène du capteur 150 nm pour différents courants de polarisation

#### V.2.2.5. Stabilité et reproductibilité

La stabilité et la reproductibilité du capteur 150 nm obtenus à  $I = 57 \mu\text{A}$  et à  $P = 0,5$  bar sont affichées dans la figure 26 (a) et (b). Pour montrer la stabilité, nous avons fait un relevé du spectre de bruit 70 h après l'injection de l' $\text{O}_2$  afin d'avoir un niveau de bruit  $1/f$  stable et un relevé 1 h après, soit 71 h après l'injection. Comme nous pouvons l'observer dans la figure 26 (a), les deux relevés se confondent, ceci montre que notre capteur est stable dans le temps. La reproductibilité (cf. figure 26 (b)) a été étudiée en suivant les étapes suivantes : une première mesure de bruit est enregistrée 70 h après l'introduction de l'oxygène, puis nous évacuons l'oxygène et attendons que l'échantillon revienne à son état initial, ensuite nous effectuons une deuxième mesure 70 h après la deuxième injection de l'oxygène. Les deux relevés de mesure sont aussi identiques et prouvent la reproductibilité du capteur 150 nm.

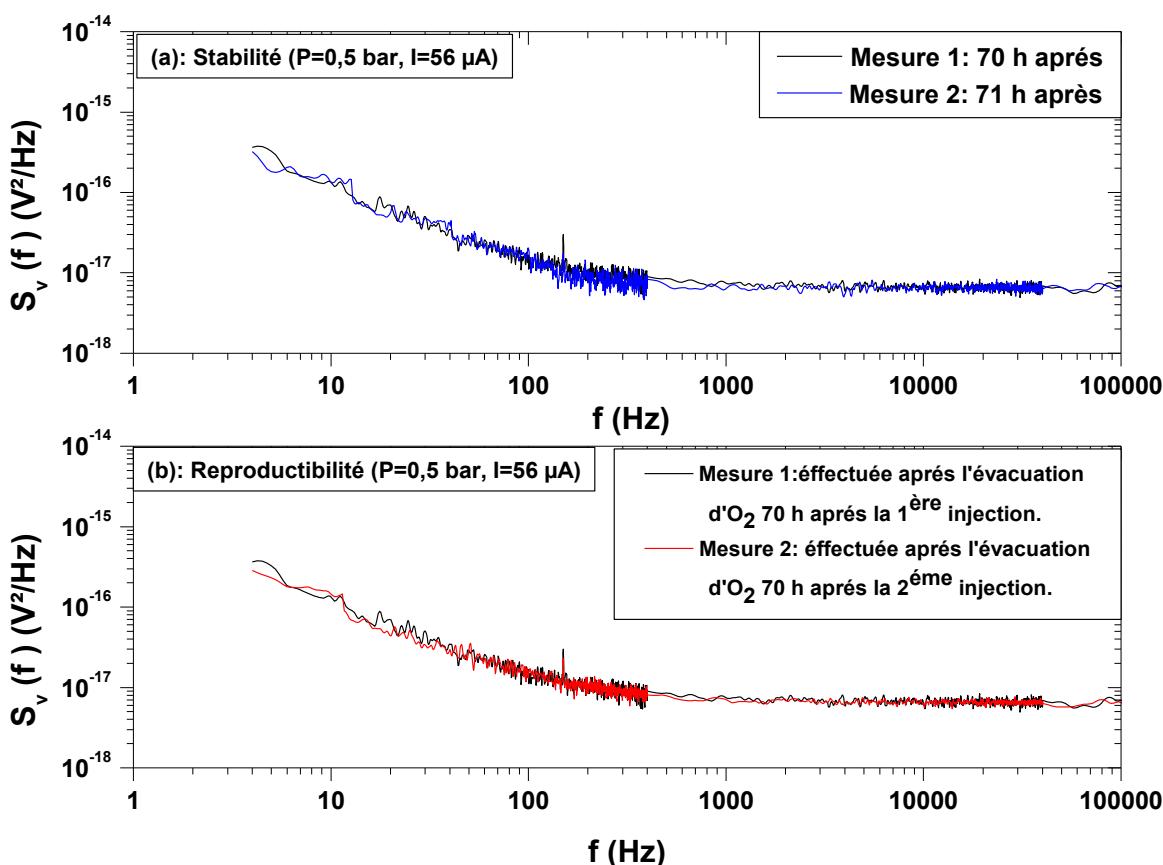


Figure 26 : Spectres de bruit mesurés sous 0,5 bar d'oxygène à  $I = 56 \mu\text{A}$  montrant la stabilité (a) et la reproductibilité (b) du capteur 150 nm

#### V.2.3. Cas de l'échantillon 350 nm

Pour ce capteur, une étude moins détaillée est réalisée. En effet, à cause d'un manque de temps lié à la fin de la thèse et du fait que les mesures de bruit sous gaz requièrent des temps de mesures très long avec cet échantillon, nous nous limiterons à quelques résultats importants. Ainsi, seuls des résultats de mesure sous 0,5 bar d'oxygène seront présentés.

#### V.2.3.1. Effet de la pression d'oxygène sur la réponse du capteur, le temps de réponse et la sensibilité

La figure 27 affiche la densité spectrale de puissance en tension mesurée à température ambiante sous 0,5 bar d'oxygène et à  $I \approx 800 \mu\text{A}$  pour cet échantillon. Les mesures présentées ont été obtenues après 72 h. Ces relevés font apparaître une décroissance du niveau de bruit en  $1/f$  avec le temps. Il semble cependant que le niveau de bruit en  $1/f$  ne soit pas encore à son niveau le plus bas. Et par conséquent que le temps de réponse du capteur soit bien au-delà de 72 h. Comme pour les autres capteurs, aucun changement notable du bruit thermique n'est constaté.

Cette étude confirme l'intérêt de la couche pour des mesures de détection en présence d'oxygène par la caractérisation du bruit  $1/f$ . Le niveau stable du bruit en  $1/f$  n'ayant pas été atteint en présence d'un gaz d' $\text{O}_2$  de 0,5 bar, nous ne pouvons penser au regard des mesures, qu'il soit au moins supérieur à 2,5 ; valeur obtenue pour le capteur 150 nm à la même pression.

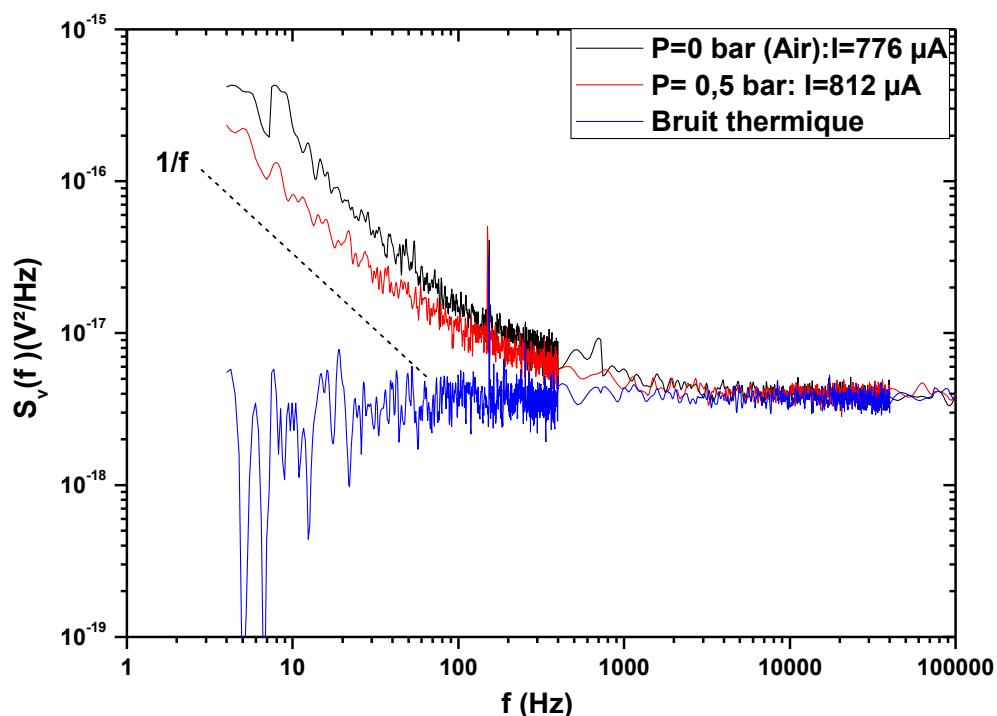


Figure 27 : Effet de 0,5 bar d'oxygène sur la densité spectrale de puissance du capteur 350 nm

#### V.2.3.2. Réversibilité

La réversibilité du capteur 350 nm est représentée dans la figure 28. Cette dernière montre le spectre de bruit  $S_v(f)$  mesuré à l'air (référence de mesure), avant l'injection et après la suppression de 0,5 bar d'oxygène, pour différents courants de polarisation. D'après ces relevés, nous constatons que toutes les courbes avant et après l'application de 0,5 bar d'oxygène se confondent. Cela confirme bien que notre capteur est réversible. A noter que la mise à l'air de l'échantillon afin de revenir à son état initial est de 24 h.

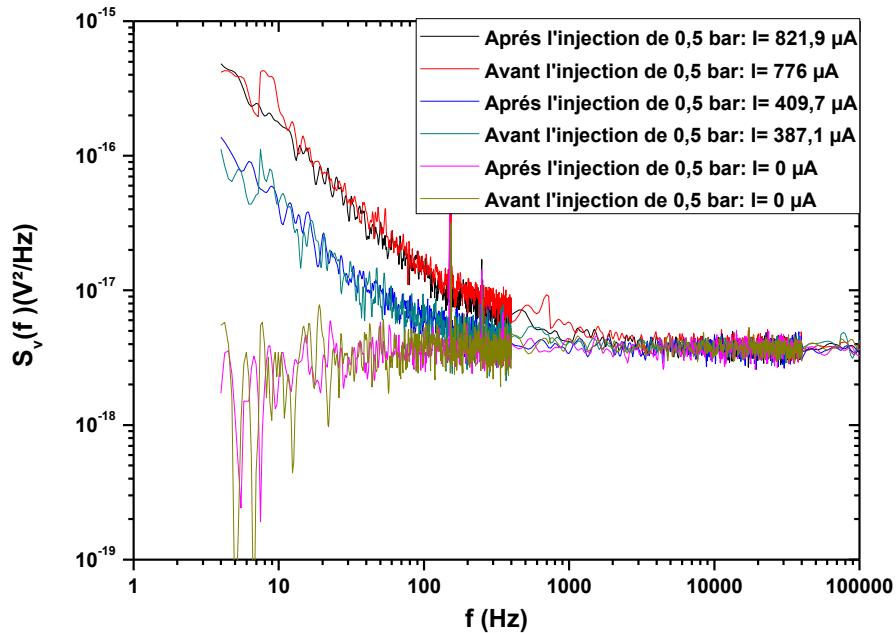


Figure 28 : Spectres de bruit mesuré à l'air avant et après l'exposition à 0,5 bar d'oxygène à différents courants injectés

## VI. Etude de l'influence du vieillissement sur les propriétés de détection de l'oxygène par le capteur 50 nm

Nous avons entrepris une dernière campagne de mesures afin d'évaluer l'effet du vieillissement non contrôlé à l'air du capteur 50 nm sur ses propriétés de détection par la mesure du bruit basse fréquence sous flux d'oxygène à différentes pressions. Ces mesures ont été réalisées un peu plus de 12 mois après celles présentées au paragraphe V.2.1 de ce chapitre.

La figure 29 présente les spectres de bruit obtenus après vieillissement à une pression d'oxygène de 0,5 bar. Ces relevés ont été obtenus au bout de 20 min après l'injection de l'oxygène. Comme attendu, nous n'observons que du bruit en  $1/f$  jusqu'à 300 Hz environ dont le niveau augmente avec le courant injecté. Tous les spectres rejoignent ensuite le bruit thermique obtenu à courant nul.

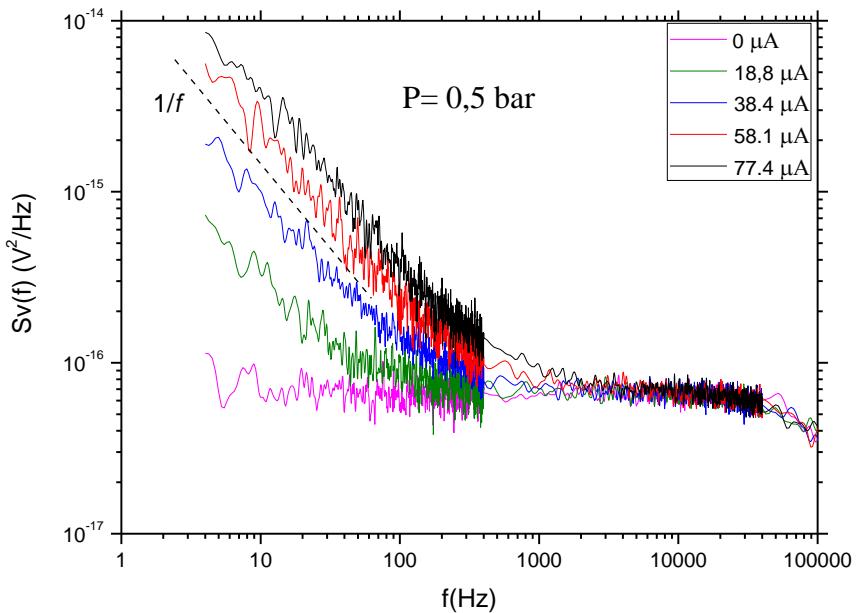


Figure 29 : Effet du vieillissement sur les spectres de bruit  $S_v(f)$  mesurés dans le capteur 50 nm sous 0,5 bar d'oxygène à température ambiante en fonction du courant appliqué

La sensibilité  $G_{noise}$  est affichée dans la figure 30. A des fins de comparaison, la sensibilité mesurée avant vieillissement est aussi rappelée. A une pression de 0,25 bar, la sensibilité du capteur avant et après vieillissement ne change pas. Au-delà de cette pression, on note une diminution de  $G_{noise}$  qui s'accentue avec l'augmentation de la pression. Après vieillissement, notre capteur 50 nm conserve néanmoins encore son pouvoir de détection plus de 12 mois sa fabrication.

On peut aussi signaler qu'après vieillissement le capteur reste stable, les mesures de bruit sont toujours reproductibles et que son temps de réponse n'a pas augmenté.

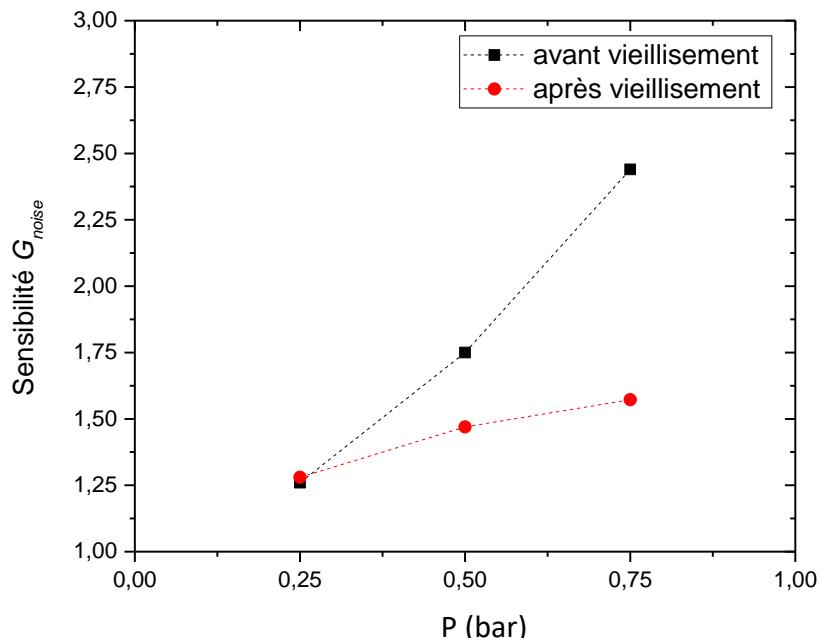


Figure 30 : Evolution de la sensibilité  $G_{noise}$  en fonction de la pression d'oxygène pour le capteur 50 nm avant et après vieillissement

## VII. Synthèse des résultats

Lorsque nos échantillons sont placés dans une enceinte hermétique à l'air à température ambiante et dans un gaz d'oxygène à des pressions différentes, on observe aux basses fréquences sur le spectre de bruit  $S_v(f)$  que du bruit en  $1/f$  pur dont le niveau varie en fonction du courant injecté et de la pression qui se superpose au bruit thermique obtenu à courant nul.

La figure 31 présente la variation de  $S_{v1/f}$  à  $f = 4$  Hz et à  $I = 57 \mu\text{A}$  en fonction de la pression d'oxygène des capteurs 50, 150 et 350 nm. Une tendance similaire est trouvée pour chaque épaisseur :  $S_{v1/f}$  diminue avec l'augmentation de la pression d'oxygène. Un comportement similaire a été observé avec un capteur  $\text{WO}_3$  soumis à des concentrations différentes de gaz de  $\text{O}_3$  et  $\text{NO}_2$  à un débit fixe [13]. P. Sedlák et al. ont eux étudié l'influence de la concentration de  $\text{NO}_2$  sur la réponse de capteur. Ils en ont déduit que la variation de la densité spectrale de courant en fonction de la concentration dépend du débit injecté. A un débit constant, le niveau de la plupart des composantes de bruit augmente avec la concentration [23].

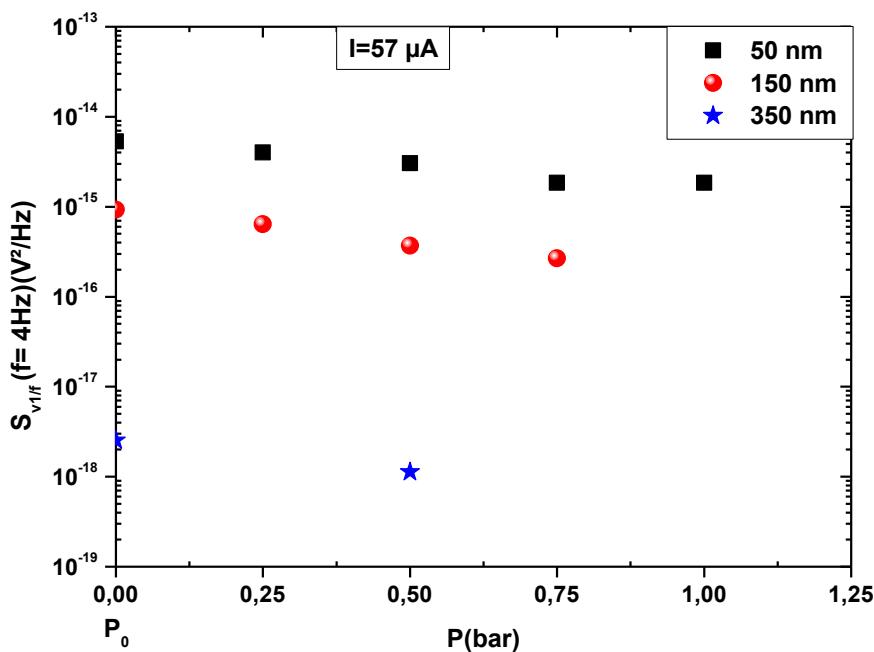


Figure 31 : Variation de  $S_{v1/f}$  à  $f = 4$  Hz et à  $I = 57 \mu\text{A}$  en fonction de la pression d'oxygène pour différentes épaisseurs

Dans la figure 32, nous présentons l'évolution de la sensibilité  $G_{noise}$  obtenue par la méthode de mesure du bruit  $1/f$  sur les différents capteurs portés à température ambiante dans un gaz d'oxygène de 0,5 bar. D'après les résultats, la sensibilité  $G_{noise}$  est toujours supérieure à la sensibilité  $G_{DC} = 1$  et varie linéairement de 1,75 à 4,25 (valeur supposée) lorsque l'épaisseur du capteur varie de 50 à 350 nm [16], [17]. La sensibilité  $G_{noise}$  est au minimum deux fois supérieure à la sensibilité  $G_{DC}$ . A notre connaissance, aucun article comparant la sensibilité  $G_{noise}$  et  $G_{DC}$  obtenue sur un matériau porté à la température ambiante n'a encore été publié. Cependant, J. Ederth et al. ont montré que la sensibilité d'un capteur  $\text{Pd}_x\text{WO}_3$  chauffé à 300°C mesuré via les fluctuations de bruit est 300 fois supérieure à la sensibilité

### Chapitre 3 : Détection de l'oxygène par la mesure du bruit BF

$G_{DC}$  sous 50 ppm d'éthanol à 350°C [16]. Les processus d'adsorption et de désorption qui conduisent à l'augmentation du niveau de bruit, sont accélérés lorsque les capteurs sont chauffés [17]. Pour rappel, la sensibilité affichée pour le capteur 350 nm n'est qu'une estimation affichée en prévision d'une mesure stable du niveau de bruit en 1/f après un temps de réponse au moins supérieur à 72 h.

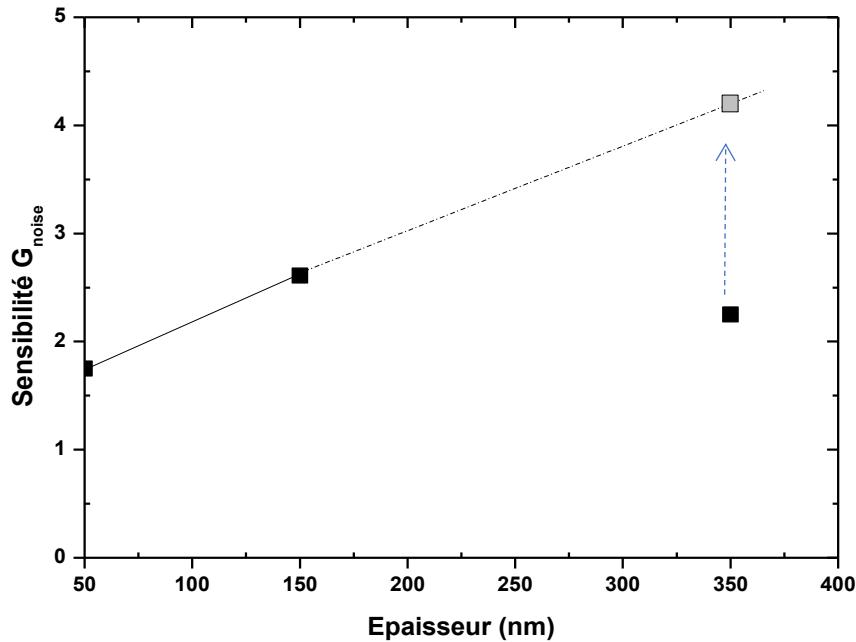


Figure 32 : Evolution de la sensibilité  $G_{noise}$  en fonction de l'épaisseur du capteur à une pression d'oxygène de 0,5 bar

L'évolution du temps de réponse en fonction de la pression d'oxygène est exposée dans la figure 33. Nous observons que ce temps augmente avec l'augmentation de la pression d'oxygène et de l'épaisseur des couches minces de AZO. Même s'il possède la plus faible sensibilité, le capteur de 50 nm possède le temps de réponse le plus faible.

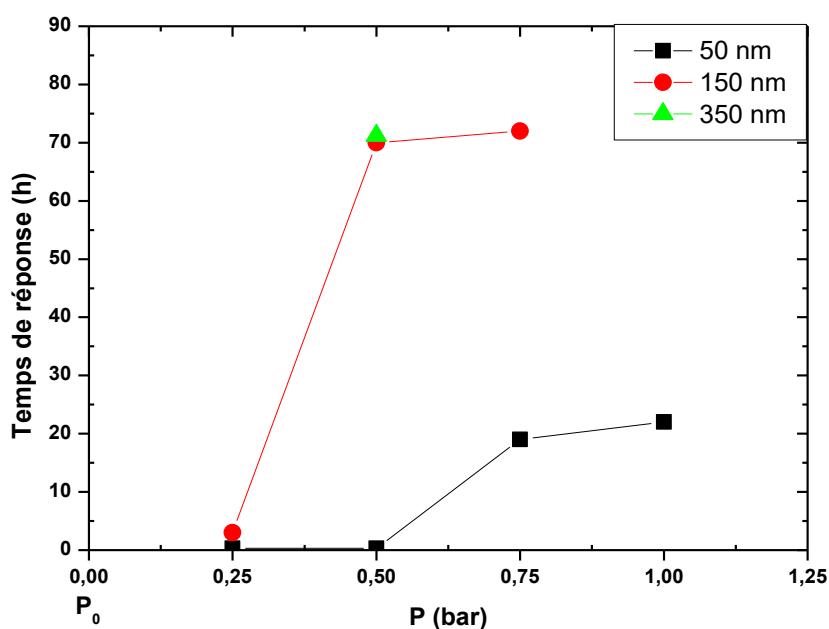


Figure 33 : Evolution du temps de réponse en fonction de la pression d'oxygène pour les différents capteurs

## VIII. Explications et modélisation des résultats

Les analyses précédentes nous ont permis de conclure globalement que :

- i) le niveau du bruit en  $1/f$  mesuré pour un courant continu donné en présence de l'oxygène diminue par rapport à son niveau atteint à l'air ambiant.
- ii) la sensibilité  $G_{noise}$  augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche active de AZO du capteur.
- iii) la sensibilité  $G_{noise}$  augmente lorsque la pression d'oxygène augmente puis ensuite sature.
- iv) le temps de réponse (temps d'attente pour atteindre l'état stationnaire pour le bruit) augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche active.

Nous tentons donc ici d'expliquer ces différents comportements observés.

### VIII.1. Préambule

Au voisinage de la température ambiante, en présence de l'oxygène, il se produit un phénomène de physisorption à la surface des capteurs AZO. Au cours de ce processus, la liaison entre l'adsorbat ( $O_2$ ) et l'adsorbant (couche de AZO) est faible et n'implique pas de transfert électronique. Par contre les électrons de l'atome ou de la molécule principale situés au voisinage de l'adsorbat entraînent une simple déformation des orbitales [24]. La physisorption est réversible, l'adsorption et la désorption des molécules de gaz se produit à la surface de la couche active.

Dans le cadre de réaction à la surface d'un capteur de gaz à base d'oxyde métallique avec un environnement gazeux, les modèles de Wolkenstein et de Langmuir ont été proposés [25]. Ces modèles se focalisent sur la chimisorption forte (cas d'un matériau chauffé en présence de gaz) et considèrent que la chimisorption faible ou la physisorption comme étant la première étape de ce phénomène. La figure 34 expose le processus de physisorption à la surface des couches minces de AZO. Elle montre la fixation et l'évacuation de la molécule d' $O_2$ .

Nous avons montré par la mesure que la résistance des couches minces de AZO ne varie pas sous flux un oxygène quelle que soit la pression ( $P < 1$  bar),  $G_{DC} = 1$  (méthode classique DC). Par contre, l'étude du bruit BF a permis de détecter les faibles changements en surface (physisorption) dû à la présence d' $O_2$ . La détection des gaz par la mesure du bruit  $1/f$  est donc une méthode alternative et très efficace qui peut fonctionner parfaitement à la température ambiante contrairement aux autres méthodes de détection.

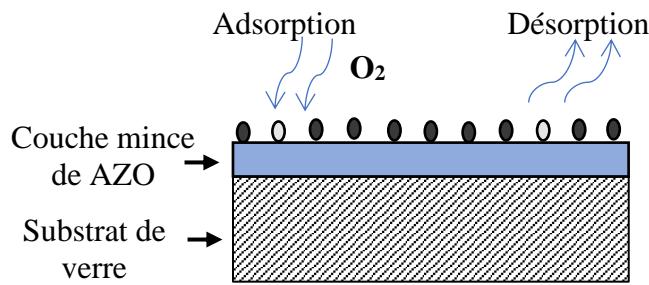


Figure 34 : Processus d'adsorption et de désorption de l'oxygène à la surface des couches minces de AZO à température ambiante

## VIII.2. Résultats expérimentaux

Nous présentons dans la figure 35, l'évolution de  $S_{v1/f}$  mesuré dans l'échantillon 150 nm en présence d'un flux d'oxygène à la pression 0,5 bar. Ces points pris à différents instants montrent ici l'évolution typique du niveau de bruit en  $1/f$  durant le régime transitoire. La durée de ce régime transitoire est dépendante de l'épaisseur de la couche et de la pression d'oxygène mais aussi certainement du gaz injecté. Par conséquent, cette évolution de  $S_{v1/f}$  en fonction du temps peut-être plus ou moins observable.

La mesure de  $S_{v1/f}$  à l'air sert de point de départ et de référence et est symbolisée par le point 0. Les autres points expérimentaux sont mesurés sous oxygène. Le premier relevé a été effectué au bout de 20 min, de 4 h 30 min, de 24 h et enfin après 70 h.

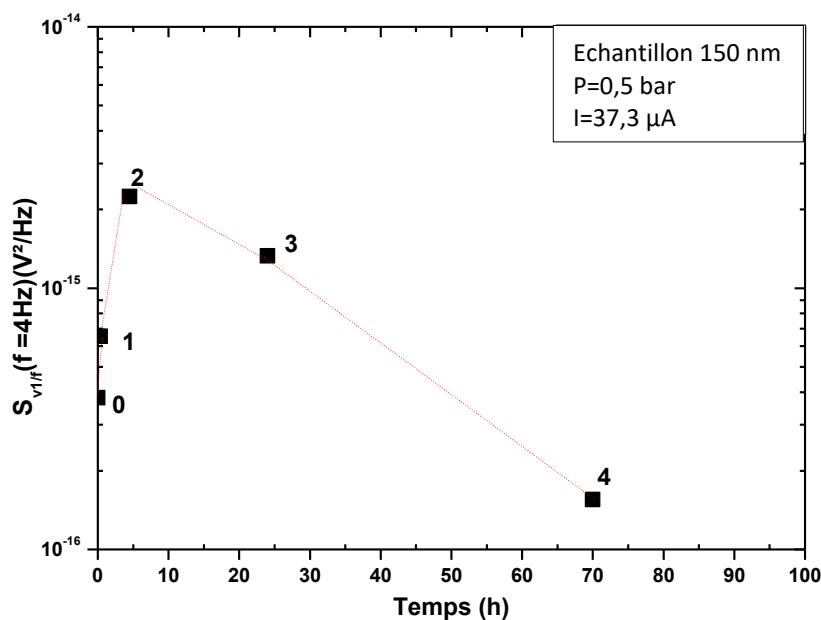


Figure 35 : Résultats expérimentaux du bruit  $S_{v1/f}$  à  $f = 4$  Hz et  $I = 37,3 \mu A$  en fonction du temps pour la couche 150 nm sous un flux d'oxygène de 0,5 bar

Comme on peut le constater dans la figure 35, en présence d'oxygène, l'évolution au cours du temps de  $S_{v1/f}$  n'est pas régulière : on note d'abord une augmentation, puis une diminution du bruit jusqu'à une valeur planché qui reste inférieure à la valeur atteinte par  $S_{v1/f}$

à l'air. Dans la suite, nous donnons quelques explications permettant d'interpréter ces résultats expérimentaux.

### VIII.3. Modèle descriptif

Pour expliquer l'évolution du paramètre de bruit obtenu en présence d'oxygène, nous proposons un modèle qui distingue deux couches parallèles (cf. figure 36) [26]:

- i) Une couche supérieure d'épaisseur  $xt$  qui se situe à la surface de l'échantillon. Cette couche interagit avec l'oxygène. Cette couche correspond à la zone d'adsorption (ou zone de déplétion).
- ii) Une couche inférieure d'épaisseur  $t(1-x)$  qui se situe en dessous de la couche supérieure. Cette couche reste à l'abri de l'oxygène.

Dans cette approche à deux couches, nous supposons :

- i) En présence d'oxygène, un phénomène d'adsorption / désorption est persistant dans la couche supérieure. Son épaisseur dépend de la qualité et de l'épaisseur du matériau, de la pression d'oxygène et du temps (instant de mesure).
- ii) Après une longue période dans l'oxygène, l'épaisseur de la couche supérieure  $xt$ , augmente.
- iii) Le phénomène d'adsorption / désorption dans la couche supérieure permet de vider des piéges profonds et de créer un excès de porteurs libres. Quand l'échantillon est soumis à un gaz, la couche supérieure qui adsorbe les molécules de gaz a une densité des porteurs libres plus élevée et peut avoir une plus faible mobilité pour les porteurs libres, et générer plus de bruit en  $1/f$ .
- iv) Les propriétés électriques et de bruit de la couche inférieure restent identiques, que l'échantillon soit en présence de gaz ou non. Par contre son épaisseur peut légèrement augmenter ou diminuer selon si l'échantillon se trouve en présence ou en absence de gaz.
- v) La profondeur d'adsorption (ou zone de déplétion) de l'oxygène peut être inférieure ou égale à l'épaisseur totale de la couche.

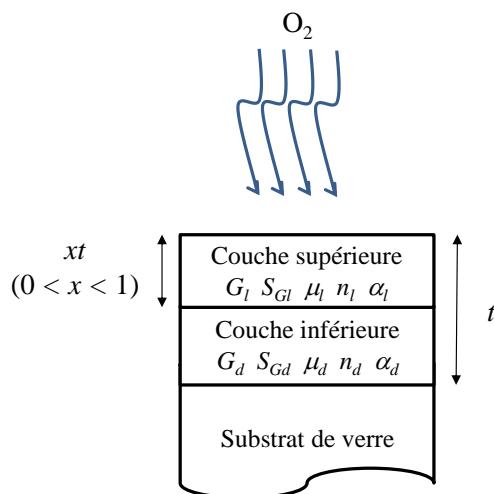


Figure 36 : Représentation schématique du modèle 2 couches sous flux d'oxygène

Nous avons schématisé, dans la figure 37, l'évolution de l'épaisseur de la couche supérieure d'une couche de AZO sous l'effet du phénomène d'adsorption / désorption en présence d'un flux d' $O_2$  en fonction du temps.

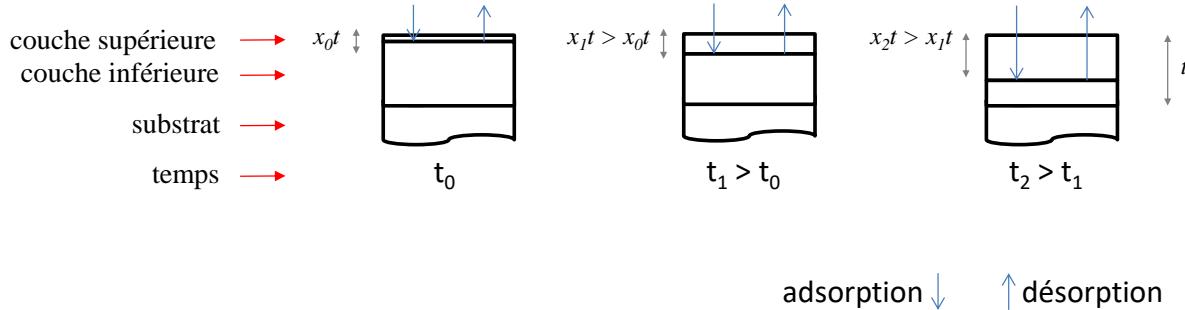


Figure 37 : Schématisation sous l'effet du phénomène d'adsorption / désorption de la variation de l'épaisseur de la couche supérieure d'un échantillon de AZO en présence d'un flux d' $O_2$  en fonction du temps

Dans ce modèle, nous considérons ici que les deux couches sont en parallèle et peuvent avoir différentes conductivités et propriétés de bruit. La conductance totale définie par  $G_T$  et la densité totale de bruit de conductance notée par  $S_G$  de ces deux couches en parallèle peuvent s'écrire :

$$G_T = G_l + G_d \quad (7)$$

$$S_G = S_{Gl} + S_{Gd} \quad (8)$$

où  $G_l$  représente la conductance de la couche supérieure désignée par l'indice  $l$ ,  $G_d$  est la conductance de la couche inférieure désignée par l'indice  $d$ ,  $S_{Gl}$  et  $S_{Gd}$  sont respectivement les densités de bruit de conductance des couches supérieures et inférieures. Les sources de bruit des deux couches sont supposées être non corrélées. La longueur, la largeur et l'épaisseur de la couche totale sont définies par  $L$ ,  $W$ , et  $t$  respectivement. L'épaisseur, la densité des porteurs libres et la mobilité de la couche supérieure sont  $xt$  ( $0 < x < 1$ ),  $n_l$  et  $\mu_l$ . Les mêmes paramètres pour la couche inférieure sont désignés par  $(1-x)t$ ,  $n_d$  et  $\mu_d$  respectivement (cf. figure 36).

Au départ, nous considérons que l'échantillon se trouve à l'air et n'est composé que de la couche inférieure ( $x = 0$ ). La résistance carrée  $R_{sh}(0)$  et le paramètre de bruit en  $1/f$   $C_{us}(0)$  de l'échantillon sont donnés par :

$$R_{sh}(0) = \frac{1}{q\mu_d n_d t} \quad (9)$$

$$C_{us}(0) = \frac{\alpha_d}{n_d t} \quad (10)$$

Ces paramètres  $R_{sh}(0)$  et  $C_{us}(0)$  correspondent aux conditions initiales données respectivement par la résistance carrée et le paramètre de bruit de la couche totale.

### Chapitre 3 : Détection de l'oxygène par la mesure du bruit BF

Lorsque l'échantillon est en présence d'oxygène, la couche supérieure apparaît ( $x \neq 0$ ) en parallèle à la couche inférieure. Nous pouvons alors déterminer la résistance carrée de la couche totale :

$$R_{sh}(x) = \frac{W}{L} \cdot \frac{1}{G(x)} = \frac{W}{L} \cdot \frac{1}{G_l(x) + G_d(x)} = \frac{R_{sh}(0)}{1 + x \left( \frac{\mu_l}{\mu_d} \cdot \frac{n_l}{n_d} - 1 \right)} \quad (11)$$

En prenant  $\sigma = \frac{1}{\rho} = q\mu n$ , la résistance carrée relative de la couche totale peut s'exprimer par :

$$R_{sh\ relative}(x) = \frac{R_{sh}(x)}{R_{sh}(0)} = \frac{1}{1 + x \left( \frac{\sigma_l}{\sigma_d} - 1 \right)} \quad (12)$$

En appliquant la relation empirique de Hooge, on détermine les densités spectrales de bruit en admittance des couches supérieure et inférieure :

$$\begin{aligned} S_{G_l}(x) &= \frac{G_l^2(x)\alpha_l}{n_lxtWLf} \\ S_{G_d}(x) &= \frac{G_d^2(x)\alpha_d}{n_d(1-x)tWLf} \end{aligned}$$

La densité spectrale totale de bruit en admittance est alors donnée par :

$$S_G(x) = S_{G_l}(x) + S_{G_d}(x) = \frac{1}{tWLf} \left[ \frac{G_l^2(x)\alpha_l}{n_lx} + \frac{G_d^2(x)\alpha_d}{n_d(1-x)} \right]$$

Le paramètre de bruit de la couche totale peut être déterminé en fonction du rapport des conductivités  $\sigma_l/\sigma_d$ , et du rapport des coefficients  $[\alpha_l\mu_l]/[\alpha_d\mu_d]$  [30]:

$$C_{us\ relative}(x) = \frac{C_{us}(x)}{C_{us}(0)} = \frac{1 + x \left( \frac{\mu_l}{\mu_d} \cdot \frac{\alpha_l}{\alpha_d} \cdot \frac{\sigma_l}{\sigma_d} - 1 \right)}{\left[ 1 + x \left( \frac{\sigma_l}{\sigma_d} - 1 \right) \right]^2} \quad (13)$$

Nous montrons dans la figure 38, un résultat issu de notre modèle pour  $C_{us\ relative}$  en fonction du temps qui permet de mieux comprendre nos résultats expérimentaux. Nous avons donc aussi reporté sur cette figure les résultats expérimentaux de  $C_{us\ relative}$ .

i) Le premier point (#1) a été obtenu en prenant une très faible épaisseur pour la couche supérieure ( $x = 0,01$ ), un rapport de conductivité  $\sigma/\sigma_d = 1$ , et un rapport élevé  $(\alpha_l\mu_l)/(\alpha_d\mu_d) = 500$ .

ii) Le second point (#2) a été obtenu en prenant une épaisseur pour la couche supérieure plus élevée ( $x = 0,02$ ), un rapport de conductivité constant  $\sigma/\sigma_d = 1,5$  et un rapport plus faible de  $(\alpha_l\mu_l)/(\alpha_d\mu_d) = 1$ .

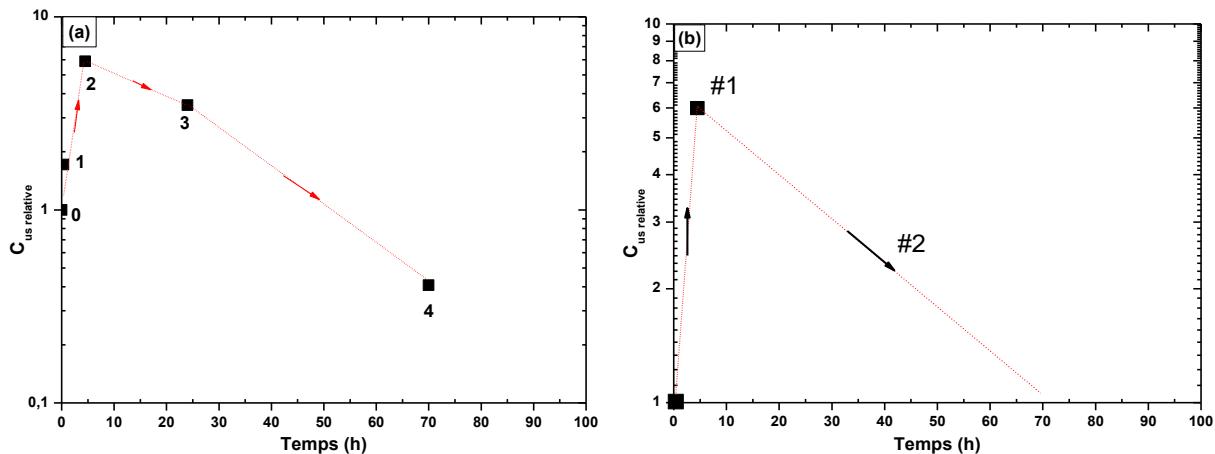


Figure 38 : Résultats expérimentaux (a) et simulations issues de notre modèle (b) de  $C_{us \text{ relative}}$  en fonction du temps en présence d'un flux l'oxygène

L'évolution du paramètre de bruit  $C_{us \text{ relative}}$  de notre échantillon en présence d'oxygène peut être expliquée qualitativement en fonction de sa durée de présence dans le gaz. Après injection du gaz, le phénomène d'adsorption / désorption se fait dans une couche supérieure dont l'épaisseur reste encore très faible. Si cette couche est très fine (quelques nanomètres), les densités de courant augmentent à cause de défauts dans le réseau cristallin et accroissent considérablement le bruit. Après un certain temps (environ 70 h après l'injection), la couche supérieure est devenue transparente et s'est épaisse ( $x = 0,02$ ) car les pièges en surface ont été vidés de porteurs. Ainsi les phénomènes d'adsorption / désorption de l' $O_2$  peuvent se produire plus en profondeur dans la couche. De ce fait, les densités de courant dans cette couche supérieure sont moins élevées, et le bruit peut être beaucoup plus faible  $((\alpha_l\mu_l)/(\alpha_d\mu_d) = 1)$ .

En définitive, cette étude a permis de montrer que :

- i) L'épaisseur de la couche supérieure augmente avec le temps d'exposition sous flux d'oxygène.
- ii) La conductivité de la couche supérieure est légèrement plus élevée que celle de la couche inférieure.
- iii) La couche supérieure présente des défauts à une échelle microscopique qui génère un bruit de surface beaucoup plus élevé que le bruit en volume de l'échantillon.

Ce modèle montre aussi qu'au-delà d'une certaine pression d'oxygène, et en particulier pour des couches fines, l'épaisseur de la zone de déplétion peut correspondre à l'épaisseur totale de la couche. Ainsi le niveau de bruit en  $1/f$  restera invariant et saturera pour des pressions supérieures.

## IX. Conclusion

Ce chapitre est consacré à l'utilisation de la méthode de bruit basse fréquence comme outil de détection de gaz. Une étude expérimentale de la série à différentes épaisseurs de AZO sous flux d'oxygène à différentes pressions a été faite.

Nous avons commencé ce chapitre par la présentation et la caractérisation du banc de mesure dédié à la caractérisation des échantillons sous gaz. Une enceinte de mesure spécifique a été développée pour réaliser les tests sous gaz. Celle-ci permet d'observer et d'analyser les comportements (résistance et bruit  $1/f$ ) d'échantillon en couche mince à température ambiante dans un environnement gazeux.

Pour les mesures, un dépôt d'électrodes sur les couches minces de AZO est nécessaire. Nous avons déposé deux types d'électrodes : *i*) sous forme de lignes parallèle (structure TLM) sur un échantillon de 400 nm de manière à former une échelle de résistances et *ii*) sous forme de quatre plots en quart de cercle au milieu des couches 50 nm, 150 nm et 350 nm. Afin de nous affranchir de la résistance et du bruit des contacts, nous avons utilisé les configurations ( $I_{14}-V_{23}$ ) et des diagonales opposées ( $I_{13}-V_{24}$ ) pour la structure TLM et la configuration des plots en quart de cercle respectivement.

La suite de ce chapitre est consacrée à la détection d'oxygène. Des tests préliminaires ont été faits sur l'échantillon 400 nm. Nous avons étudié le comportement électrique ( $I-V$ ) et analysé le bruit basse fréquence dans le capteur 400 nm à température ambiante sous gaz. Deux types de gaz ont été injectés dans l'enceinte de mesure, alternativement de l'argon puis de l'oxygène, avec une pression fixée à un bar. Les résultats obtenus montrent que notre capteur ne réagit pas au gaz d'argon puisqu'aucun changement par rapport à l'air de la caractéristique ( $I-V$ ) et celle du bruit n'est détecté. Cependant pour l'oxygène, les relevés ( $I-V$ ) restent identiques aux mesures réalisées à l'air, alors qu'au niveau de la réponse au bruit, nous constatons une augmentation du niveau de bruit en  $1/f$  par rapport à l'air. Ceci a permis de montrer que notre capteur détecte l'oxygène.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons étudié en détail la réponse sous flux d'oxygène à différentes pressions de la série de AZO en fonction de l'épaisseur (50, 150 et 350 nm). Les résultats de mesure recueillis par la méthode classique DC et de bruit ont été présenté pour chaque épaisseur. Une très légère augmentation de la résistance sous 0,5 bar d'oxygène en fonction de temps est observée pour tous les capteurs. Ceci est due de la température au cours de la mesure mais aussi probablement à la conductivité de type « n » du ZnO. L'analyse de bruit sous oxygène permet de révéler un bruit en  $1/f$  pur dont le niveau varie avec le courant continu injecté. Les analyses nous ont permis de conclure que :

- i)* le niveau du bruit en  $1/f$  mesuré en présence de l'oxygène diminue par rapport à son niveau atteint à l'air ambiant.
- ii)* la sensibilité  $G_{noise}$  augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de AZO du capteur.
- iii)* la sensibilité  $G_{noise}$  augmente lorsque la pression d'oxygène augmente puis ensuite sature.

### Chapitre 3 : Détection de l'oxygène par la mesure du bruit BF

- iv)* le temps de réponse augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche active.
- v)* les mesures de bruit sont reproductibles.
- vi)* les capteurs AZO sont réversibles.
- vii)* après vieillissement le capteur 50 nm reste stable, les mesures de bruit sont toujours reproductibles et son temps de réponse n'a pas augmenté.

Un modèle descriptif a été proposé pour expliquer les résultats de bruit obtenus en présence d'oxygène. Ce modèle considère que chaque échantillon de AZO est composé de deux couches en parallèle : une couche supérieure affecté par le gaz et une couche inférieure qui reste à l'abri du gaz.

## Références

- [1] M. Kotarski et J. Smulko, « NOISE MEASUREMENT SET-UPS FOR FLUCTUATIONS-ENHANCED GAS SENSING », n° 3, p. 8, 2009.
- [2] A. K. Vidybida, « Adsorption–desorption noise can be used for improving selectivity », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 107, n° 3, p. 233-237, nov. 2003.
- [3] L. B. Kish, R. Vajtai, et C. G. Granqvist, « Extracting information from noise spectra of chemical sensors: single sensor electronic noses and tongues », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 71, n° 1-2, p. 55-59, nov. 2000.
- [4] J. M. Smulko, L. B. Kish, et G. Schmera, « Application of nonlinearity measures to chemical sensor signals », in *Noise and Information in Nanoelectronics, Sensors, and Standards*, 2003, vol. 5115, p. 92-100.
- [5] V. Varlet, A. Bouvet, et M. Augsburger, « L'argon : utilisations, toxicité et stratégie analytique en toxicologie médicolégale », *Ann Toxicol Anal*, vol. 24, n° 4, p. 185-192, 2012.
- [6] P. Shankar et J. B. B. Rayappan, « Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases - A review », p. 19, 2015.
- [7] A. Dey, « Semiconductor metal oxide gas sensors: A review », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 229, p. 206-217, mars 2018.
- [8] A. Gurlo, « Interplay between O<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>: Oxygen Ionosorption and Spectroscopic Evidence for Adsorbed Oxygen », *ChemPhysChem*, vol. 7, n° 10, p. 2041-2052, 2006.
- [9] A. Wei, L. Pan, et W. Huang, « Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 176, n° 18, p. 1409-1421, nov. 2011.
- [10] J. Raoult, F. Pascal, et C. Leyris, « I-V and low frequency noise characterization of poly and amorphous silicon Ti- and Co-salicide resistors », *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 9, p. 2497-2500, févr. 2010.
- [11] G. Leroy, J. Gest, L. K. J. Vandamme, et A. P. J. van Deursen, « Analytical expressions for the conductance noise measured with four circular contacts placed in a square array », *Journal of Applied Physics*, vol. 101, n° 6, p. 063710, mars 2007.
- [12] L. Chenghua, « Caractérisations électriques de polymères conducteurs intrinsèques Polyaniline/Polyuréthane dans une large gamme de fréquence (DC à 20 GHz) », Thèse de doctorat, Université de Littoral Côte d'Opale-ULCO, 2010.
- [13] T. Contaret, J. Seguin, P. Menini, et K. Aguir, « Physical-Based Characterization of Noise Responses in Metal-Oxide Gas Sensors », *IEEE Sensors Journal*, vol. 13, n° 3, p. 980-986, mars 2013.
- [14] P. Kuberský, A. Hamáček, S. Nešpůrek, R. Soukup, et R. Vik, « Effect of the geometry of a working electrode on the behavior of a planar amperometric NO<sub>2</sub> sensor based on solid polymer electrolyte », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 187, p. 546-552, oct. 2013.
- [15] P. Sedlak *et al.*, « Noise in amperometric NO<sub>2</sub> sensor », in *2013 22nd International Conference on Noise and Fluctuations (ICNF)*, 2013, p. 1-4.
- [16] J. Ederth, J. M. Smulko, L. B. Kish, P. Heszler, et C. G. Granqvist, « Comparison of classical and fluctuation-enhanced gas sensing with Pd<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> nanoparticle films », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 113, n° 1, p. 310-315, janv. 2006.
- [17] J. M. Smulko *et al.*, « New approaches for improving selectivity and sensitivity of resistive gas sensors: a review », *Sensor Review*, vol. 35, n° 4, p. 340-347, sept. 2015.

### Chapitre 3 : Détection de l'oxygène par la mesure du bruit BF

- [18] S. Steinhauer, A. Köck, C. Gspan, W. Grogger, L. K. J. Vandamme, et D. Pogany, « Low-frequency noise characterization of single CuO nanowire gas sensor devices », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, n° 12, p. 123112, sept. 2015.
- [19] L. Zhu et W. Zeng, « Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 267, p. 242-261, nov. 2017.
- [20] P. S. Kolhe, A. B. Shinde, S. G. Kulkarni, N. Maiti, P. M. Koinkar, et K. M. Sonawane, « Gas sensing performance of Al doped ZnO thin film for H<sub>2</sub>S detection », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 748, p. 6-11, juin 2018.
- [21] U. Cindemir, M. Trawka, J. Smulko, C.-G. Granqvist, L. Österlund, et G. A. Niklasson, « Fluctuation-enhanced and conductometric gas sensing with nanocrystalline NiO thin films: A comparison », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 242, p. 132-139, avr. 2017.
- [22] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, et R. Gao, « Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors », *Sensors*, vol. 10, n° 3, p. 2088-2106, mars 2010.
- [23] P. Sedláček, P. Kuberský, et F. Mívalt, « Effect of various flow rate on current fluctuations of amperometric gas sensors », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 283, p. 321-328, mars 2019.
- [24] A. Bejaoui, J. Guerin, J. A. Zapien, et K. Aguir, « Theoretical and experimental study of the response of CuO gas sensor under ozone », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 190, p. 8-15, janv. 2014.
- [25] T. Wolkenstein, « The Various Types of Adsorption », in *Electronic Processes on Semiconductor Surfaces during Chemisorption*, T. Wolkenstein, Éd. Boston, MA: Springer US, 1991, p. 35-82.
- [26] L. Yang, G. Leroy, J. Gest, et L. K. J. Vandamme, « 1/f noise in ZnO films », in *2011 21st International Conference on Noise and Fluctuations*, 2011, p. 90-93.

## Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse centré sur les capteurs de gaz à oxydes métalliques fonctionnant à température ambiante est consacré à l'optimisation des paramètres de dépôt des couches minces de ZnO dopées à 2% d'Al (AZO 2%) élaborées par la méthode de la pulvérisation cathodique radiofréquence (RF) à magnétron et à l'utilisation du bruit basse fréquence (BF) comme un moyen de caractérisation des couches et de détection de gaz.

Dans le premier chapitre, après avoir fixé les objectifs de cette thèse, nous avons fait un état de l'art sur ces capteurs et sur l'oxyde de zinc. Nous avons décrit aussi les principales techniques de caractérisations utilisées et situé notre travail dans l'état actuel de la recherche.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté une étude détaillée sur l'optimisation des paramètres de dépôt des couches minces de AZO 2%.

La première partie a porté sur la détermination des conditions de dépôt optimales nécessaires à la réalisation de nos échantillons qui mènent à une faible résistivité. Nous avons étudié l'impact de ces différents paramètres sur la résistivité afin de trouver un compromis entre eux. Une faible résistivité est essentielle d'une part pour diminuer la consommation d'énergie du capteur de gaz et d'autre part pour utiliser des dispositifs de mesures simplifiés permettant d'effectuer une mesure directe et facile.

Afin de trouver l'épaisseur appropriée pour notre capteur de gaz, la deuxième partie est affectée à l'investigation de l'effet de l'épaisseur. Nous avons déposé une série d'échantillons de différentes épaisseurs (50, 150, 250, 350 et 450 nm) sur un substrat de verre à la température ambiante. Les résultats morphologiques et structurales, montrent que les films minces de AZO sont formés de grains sphériques avec une taille et une rugosité qui augmente avec l'épaisseur. De plus, ces couches présentent une structure colonnaire de type hexagonale « würtzite » avec une amélioration nette de la qualité cristalline lorsque l'épaisseur augmente. Ceci est dû à l'augmentation de la taille des cristallites et par conséquent à la diminution du nombre de joints de grains dans la couche. En ce qui concerne les résultats électriques en continu, nous obtenons une homogénéité qui augmente et une résistivité qui diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. Cette diminution de résistivité peut être attribuée à l'amélioration de la qualité cristalline, conduisant à une réduction de la dispersion des joints de grains et à une réduction des défauts superficiels. Les bruits de contacts et du matériau AZO ont été également caractérisés en fonction de la pression des quatre pointes alignées à l'aide de deux configurations différentes. Le bruit en  $1/f$  a été décrit par la relation empirique de Hooge, et nous avons remarqué que le bruit le plus faible et le plus élevé ont été observé dans l'échantillon 450 nm et 50 nm respectivement. Le paramètre de bruit  $C_{us}$  est resté constant quelque soit l'épaisseur. En vue de fabriquer des capteurs stables avec une durée de vie la plus élevée, l'effet du vieillissement naturel sur le bruit a été aussi réalisé sur ces couches. Ces études nous a permis de conclure que l'échantillon 50 nm semble le bon candidat pour notre application.

## Conclusion générale et perspectives

Dans la troisième partie de ce chapitre, nous avons étudié l'impact de la puissance RF de dépôt et du recuit à des épaisseurs fixes de 50 et 400 nm pour améliorer la microstructure et l'état de surface de notre détecteur. Les relevés obtenus, montrent que la taille des grains augmente avec la puissance RF et aussi après le recuit. Par contre la taille des cristallites de la série 50 nm adopte un comportement inverse qui se traduit par la diminution de la taille des cristallites avec la croissance de la puissance RF jusqu'au 200W. Cette dernière présente une qualité cristalline médiocre avec une densité de dislocation élevée. La résistance,  $R_{sh}$  diminue avec l'augmentation de la puissance RF et avec le recuit. Ce phénomène est dû à l'amélioration à la fois du dopage substitutionnel avec l'augmentation de la puissance RF et à la concentration des porteurs de charge après le recuit sous  $N_2H_2$ . Le paramètre de bruit  $[a\mu]_{eff}$  augmente avec la puissance jusqu'à 200 W pour les échantillons 50 nm avec et sans recuit. Cependant, une évolution inverse est observée pour la série 400 nm sans recuit. Le bruit thermique et  $S_{v1/f}$  à  $f = 4Hz$  diminuent considérablement après recuit. Ceci a été attribué à l'amélioration de la conductivité électrique. L'étude du vieillissement non contrôlé des couches minces de AZO a ensuite été réalisée. Nous avons conclu qu'un meilleur état de surface adaptée à notre application, est obtenu pour une puissance inférieure à 100W.

Dans le dernier chapitre, nous avons d'abord présenté le banc de mesure sous gaz et l'enceinte de mesure développée. Les propriétés de détection de la série AZO à épaisseurs variables à la température ambiante en présence d'argon ou d'oxygène à différentes pressions par la méthode du bruit BF sont exposées. Les tests préliminaires ont montré que les couches minces de AZO ne détectent que l'oxygène. En présence d'oxygène, tous les spectres présentent du bruit en  $1/f$  pur. Nous avons donc étudié en détail la réponse de la série de AZO en fonction de l'épaisseur (50, 150 et 350 nm) sous différentes pressions d'oxygène injecté, et évalué les performances des différents capteurs. Les résultats obtenus ont montré que la détection de l'oxygène par la mesure de bruit BF est plus sensible que par la méthode continue. Nous avons conclu de cette étude que : *i)* le niveau du bruit en  $1/f$  mesuré pour un courant continu donné en présence de l'oxygène diminué par rapport à son niveau atteint à l'air ambiant, *ii)* la sensibilité  $G_{noise}$  augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche active de AZO du capteur, *iii)* la sensibilité  $G_{noise}$  augmente lorsque la pression d'oxygène augmente puis ensuite sature, *iv)* le temps de réponse (temps d'attente pour atteindre l'état stationnaire pour le bruit) augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche active. D'où l'intérêt d'orienter la suite de ce travail sur une solution ou un compromis entre une bonne rapidité et une meilleure sensibilité d'un capteur.

Pour la suite de ce travail, nous envisageons donc de mettre à profit les résultats de cette étude pour optimiser une architecture (type nœud papillon) qui permette d'amplifier les variations du bruit en  $1/f$  du capteur suite à la détection d'une modification de l'état physico-chimique de sa surface (détection de type biopuces). Ce nouveau dispositif sera validé avec l' $O_2$  à différentes pressions atmosphériques. Mais avant d'arriver à cette étape de conception, nous proposons d'améliorer encore les propriétés de détection des couches, afin d'augmenter la surface de détection et d'obtenir des meilleures performances du capteur. Une première approche serait de déposer des couches de AZO sous forme de différentes nanostructures pour augmenter la sensibilité. La deuxième solution serait d'utiliser des nanoparticules de métaux nobles par décoration de la surface de couche sensible. Ces particules permettraient de

### Conclusion générale et perspectives

stimuler l'adsorption de molécules d'oxygène pour former des ions oxygène par des processus de réduction. Par conséquent, elles amélioreraient efficacement la sensibilité, le temps de réponse/récupération et la sélectivité. Une autre approche serait le co-dopage du ZnO pour augmenter le nombre de sites actifs et les défauts à leur surface, ce qui renforcerait les espèces oxygénées pour la détection des réactions et améliorera l'adsorption des molécules de gaz. Il serait également intéressant d'essayer de détecter d'autres gaz dangereux comme CO, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>...

## Annexe

Etude	N°	Temps de dépôt (min)	Epaisseur (nm)	Puissance RF (W)	Débit de l'argon (sccm)	Pression de l'argon (mbar)	Reduit à 400 °C	Durée du recuit (min)	Résistivité (Ω.cm)	AFM	MEB	MET	DRX	Courant de Foucault	Bruit	Test sous O <sub>2</sub>
Optimisation de la résistivité	1	2,66	45	100	40	0,007	✓	10	✓							
	2	5	93	100	40	0,007	✓	10	✓							
	3	24	390	100	40	0,007	✓	10	✓							
	4	27,7	516	100	40	0,007	✓	10	✓							
	5	2,66	135	200	40	0,007	✓	10	✓							
	6	10	165	100	10	0,007	✓	10	✓							
	7	1	55	200	10	0,007	✓	10	✓							
	8	1	50	200	10	0,004	✓	10	✓							
Effet de l' épaisseur	1	1,5	50	80	10	0,004	✓	1	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓
	2	4,6	150	80	10	0,004	✓	1	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓
	3	7,6	250	80	10	0,004	✓	1	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓
	4	10,6	350	80	10	0,004	✓	1	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓
	5	13,6	450	80	10	0,004	✓	1	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓
	6	16,7	550	80	10	0,004	✓	1				✓				

Annexe

	N°	Temps de dépôt (min)	Epaisseur (nm)	Puissance RF (W)	Débit de l'argon (sccm)	Pression de l'argon (mbar)	Recuit à 400 °C	Durée du recuit (min)	Résistivité (Ω.cm)	AFM	MEB	MET	DRX	Courant de Foucault	Bruit	Test sous O <sub>2</sub>
Effet de la puissance RF	1	5,9	50	50	10	0,004			✓	✓			✓		✓	
	2	2,5	50	100	10	0,004			✓	✓			✓		✓	
	3	0,98	50	200	10	0,004			✓	✓			✓		✓	
	4	0,57	50	350	10	0,004			✓	✓			✓		✓	
	5	5,95	50	50	10	0,004	✓	5	✓	✓			✓		✓	
	6	2,5	50	100	10	0,004	✓	5	✓	✓			✓		✓	
	7	0,98	50	200	10	0,004	✓	5	✓	✓			✓		✓	
	8	0,57	50	350	10	0,004	✓	5	✓	✓			✓		✓	
	9	74,6	400	50	10	0,004			✓	✓					✓	
	10	21,9	400	100	10	0,004			✓	✓					✓	
	11	9,7	400	200	10	0,004			✓	✓					✓	
	12	5,8	400	350	10	0,004			✓	✓					✓	
	13	74,6	400	50	10	0,004	✓	5	✓	✓					✓	
	14	21,9	400	100	10	0,004	✓	5	✓	✓					✓	
	15	9,7	400	200	10	0,004	✓	5	✓	✓					✓	
	16	5,8	400	350	10	0,004	✓	5	✓	✓					✓	

## Communications et publications

### Publications:

- ❖ A. Achahour, G. Leroy, L.K.J. Vandamme, B. Ayachi, B. Duponchel, N. Waldhoff, K. Blary, J.-P. Vilcot , *Suppression of contact noise in a study on 1/f noise as a function of film thickness in Al-doped ZnO*, Thin Solid Films 645 (2018) 70–76.

### Communications :

- ❖ S. Ben Ameur, A. Achahour, , C. Liang, P. Ropa G. Leroy, *Fluctuations-enhanced sensing of Al-doped ZnO Nano-films*, **The fourth International Conference on “Research to Applications & Markets”, 21-23 octobre 2019, Hammamet, Tunisie (Oral).**
- ❖ A. Achahour, G. Leroy, N. Waldhoff, B. Ayachi, K. Blary, J.P. Vilcot, & L.K.J. Vandamme, *1/f noise as function of thickness in Al-doped ZnO thin films*, **International Conference on Noise and Fluctuation 20-23 June 2017, Vilnius, Lituanie (Oral).**
- ❖ H. Slimi, A. Achahour, G. Leroy, N. Waldhoff, B. Duponchel, A. Barhoumi, S. Guermazi, M. Dewitte, K. Blary, L. K. J. Vandamme; *Effects of thickness on 1/f noise of Co and In co-doped ZnO*, **International Conference on Noise and Fluctuation 20-23 June 2017, Vilnius, Lituanie (Oral).**
- ❖ A. Achahour, A. Souissi, R. Mimouni, G. Leroy, N. Waldhoff, M. Amlouk et S. Guermazi, *Caractérisation par la mesure du bruit BF de couches minces de ZnO codopé Mo et In*, **Journées Nationales du Réseau Doctoral en Micro-nanoélectronique (JNRDM) du 11 au 13 Mai 2016 à Toulouse (Poster).**
- ❖ A. Achahour, A. Souissi, R. Mimouni, G. Leroy, N. Waldhoff, M. Amlouk et S. Guermazi, *Caractérisation par la mesure du bruit BF de couches minces de ZnO codopé Mo et In*, **Journées de caractérisation Microondes et Matériaux (JCMM) du 23 au 25 Mars 2016 à Calais (Poster).**
- ❖ A. Souissi, A. Achahour, G. Leroy, M. Amlouk et S. Guermazi, *Dépendance de la conductivité optique avec le bruit BF des couches minces ZnO codopé Molybdène et Indium*, **Quatrième Rencontre Francophone sur les matériaux isolants (4<sup>eme</sup> RFMI) du 28 au 30 Octobre 2016 à Mahdia, Tunisie (Oral).**

## Résumé

Dans ce travail, nous avons réalisé et caractérisé des couches minces de AZO pour des applications capteurs ultrasensibles fonctionnant à la température ambiante. La méthode de détection des gaz choisie est la méthode de mesure du bruit basse fréquence (BF). L'élaboration du matériau est réalisée au moyen d'un bâti de pulvérisation cathodique RF à magnétron. Nous avons investigué l'effet de différents paramètres de dépôt sur la résistivité électrique afin de trouver un compromis entre eux et nous conduire à une faible résistivité. Pour cela, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur des couches minces de AZO (50 nm à 450 nm) sur les propriétés structurales, morphologiques, électriques (en continu et bruit BF). Puis une étude de l'effet de la puissance RF de dépôt et du recuit post-dépôt sur les différentes propriétés est présentée. Les propriétés de détection de la série AZO à épaisseurs variables à la température ambiante en présence d'argon ou d'oxygène à différentes pressions par la méthode du bruit BF sont exposées. Une plateforme d'analyse des gaz contenant l'ensemble de l'instrumentation associée à notre capteur a été développée et présentée. Nous avons étudié en détail la réponse de la série de AZO en fonction de l'épaisseur sous différentes pressions l'oxygène injectées, et évalué les performances des différents capteurs. Les résultats obtenus ont montré que la détection de l'oxygène par la mesure de bruit BF est plus sensible que par la méthode en continue. Nous avons conclu de cette étude que : *i)* le niveau du bruit en  $1/f$  mesuré pour un courant continu donné en présence de l'oxygène diminué par rapport à son niveau atteint à l'air ambiant, *ii)* la sensibilité  $G_{noise}$  augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche active de AZO du capteur, *iii)* la sensibilité  $G_{noise}$  augmente avec la pression d'oxygène puis sature, *iv)* le temps de réponse (temps d'attente pour atteindre l'état stationnaire pour le bruit) augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche active.

**Mots clés :** Couche mince, AZO, pulvérisation cathodique, bruit  $1/f$ , capteurs, surfaces

## Abstract

In this work, we realized and characterized thin films of AZO for ultra-sensitive sensor applications operating at ambient temperature. The gas detection method chosen is the method of measuring low frequency noise (LF). The development of the material is carried out by means of a magnetron RF sputtering frame. We investigated the effect of different deposition parameters on electrical resistivity in order to find a compromise between them and lead us to a low resistivity. For this, we studied the influence of the thickness of thin films of AZO (50 nm to 450 nm) on the structural, morphological, electrical properties (in continuous and noise LF). Then a study of the effect of RF deposition power and post-deposit annealing on the different properties is presented. The detection properties of the AZO series with varying thicknesses at room temperature in the presence of argon or oxygen at different pressures by the LF noise method are exposed. A gas analysis platform containing all the instrumentation associated with our sensor has been developed and presented. We have studied in detail the response of the AZO series as a function of the thickness under different injected oxygen pressures, and evaluated the performance of different sensors. The results obtained showed that the detection of oxygen by the measurement of LF noise is more sensitive than by the continuous method. We concluded from this study that: *i*) the noise level in  $1/f$  measured for a given direct current in the presence of oxygen decreased compared to its level reached in the ambient air, *ii*) the sensitivity  $G_{noise}$  increases with the increase in the thickness of the active layer of AZO of the sensor, *iii*) the sensitivity  $G_{noise}$  increases with the pressure of oxygen then saturates, *iv*) the response time increases with increasing thickness of the active layer.

**Keywords:** Thin films, AZO, sputtering,  $1/f$  noise, sensors, surfaces