

**Titre:** Optimisation et intégration de couches minces de SnO (Pd) sensibles au CO obtenues par dépôt chimique en phase vapeur à partir d'un aérosol  
Title:

**Auteur:** Danick Briand  
Author:

**Date:** 1997

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Briand, D. (1997). Optimisation et intégration de couches minces de SnO (Pd) sensibles au CO obtenues par dépôt chimique en phase vapeur à partir d'un aérosol [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.  
Citation: <https://publications.polymtl.ca/6704/>

## Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/6704/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de recherche:** John F. Currie  
Advisors:

**Programme:** Non spécifié  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

OPTIMISATION ET INTÉGRATION DE COUCHES MINCES  
DE  $\text{SnO}_2$  (Pd) SENSIBLES AU CO OBTENUES PAR DÉPÔT CHIMIQUE  
EN PHASE VAPEUR À PARTIR D'UN AÉROSOL

DANICK BRIAND  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE PHYSIQUE)  
MAI 1997



National Library  
of Canada

Acquisitions and  
Bibliographic Services

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque nationale  
du Canada

Acquisitions et  
services bibliographiques

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-33117-2

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

OPTIMISATION ET INTÉGRATION DE COUCHES MINCES  
DE SnO<sub>2</sub> (Pd) SENSIBLES AU CO OBTENUES PAR DÉPÔT CHIMIQUE  
EN PHASE VAPEUR À PARTIR D'UN AÉROSOL

présenté par: BRIAND Danick

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées  
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. YELON Arthur, Ph.D., président

M. CURRIE John F., Ph.D., membre et directeur de recherche

M. SAVADOGO Oumarou, D. d'État, membre

## REMERCIEMENTS

Le présent travail s'est déroulé dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire pour l'Intégration des Senseurs et Actuateurs (LISA) de l'École Polytechnique de Montréal, et le Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) de l'École Nationale Supérieure de Physique de Grenoble. Cette étude a été rendue possible grâce à un financement du Fonds des Chercheurs et de l'Aide à la Recherche (FCAR) du gouvernement du Québec, dans le cadre d'une action concertée de coopération scientifique internationale.

Tout d'abord, je désire remercier mon directeur de recherche, Professeur J. F. Currie, pour m'avoir encouragé à initier cette coopération avec le LMGP et pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce projet.

Je tiens aussi à remercier Monsieur R. Madar, Directeur du LMGP, et Monsieur M. Labeau, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, qui ont accepté avec enthousiasme notre proposition de collaboration.

De plus, j'exprime ma reconnaissance à Monsieur M. Labeau, sous la direction duquel j'ai mené en partie cette étude, pour le suivi qu'il a accordé à mon travail de même que pour la grande latitude qu'il m'a laissée au point de vue expérimental.

J'en profite aussi pour remercier vivement les Professeurs A. Yelon et O. Savadogo qui ont accepté avec un grand intérêt de faire partie du jury de ce mémoire et qui ont fait preuve de patience et de compréhension lors de l'attente de ce document.

Je voudrais aussi exprimer ma gratitude à Messieurs A. Lecours, R. Antaki, P. A. Boudreau et P. Lessnick pour leur rôle d'intermédiaire au LISA lors de mes séjours en France et pour la fabrication des dispositifs. Je suis également très reconnaissant à Monsieur G. Delabouglise pour sa disponibilité et le temps qu'il a consacré à veiller au bon fonctionnement des bancs de tests de mesures électriques au LMGP.

Je remercie aussi Messieurs A. Essalik, M. Caron, G. Dezanneau, M. Gaïdi, S. Leclerc et A. Tadeev pour leurs apports scientifiques sur le sujet.

Enfin, je remercie très chaleureusement toutes les personnes qui m'ont aidé dans mon travail de caractérisation des couches minces de SnO<sub>2</sub>: B. Bochu, M. Caron, P. Chaudouët, J.L. Deschanvres, V. Fortin, J. Garden, L. Maniguet, S. Poulin, F. Robaut et N. Valignat.

## RÉSUMÉ

Ce travail a permis de concevoir et de réaliser un capteur de CO intégré sur silicium, ayant comme élément sensible une couche mince de dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) dopée au palladium. Cette couche de  $\text{SnO}_2$  est déposée par pulvérisation ultrasonore. Ce procédé utilise la pyrolyse (CVD) d'un aérosol généré par des ultrasons. Il s'avère plus simple et économique que ceux employés traditionnellement. Cet élément sensible comporte l'avantage de posséder une sensibilité ( $[G_{\text{gas}} - G_{\text{air}}]/G_{\text{air}}$ ) au CO (300 ppm/air) très élevée (jusqu'à 5000) à basse température, ce qui limite, avec son intégration sur silicium, la consommation en énergie du capteur à 12 mW.

Les caractérisations analytiques (MEB, AFM, XRD) et électriques (conductance en régime stationnaire et dynamique) ont permis d'obtenir de nouveaux résultats sur la sensibilité, la sélectivité, la stabilité et la réversibilité de cette couche utilisée comme capteur de gaz. À l'aide de ces résultats, nous avons optimisé les paramètres de dépôt et les conditions du traitement thermique afin d'améliorer les caractéristiques de cet élément sensible.

En régime stationnaire, nous avons montré qu'une sensibilité au CO allant jusqu'à 5000 pouvait être atteinte pour des couches de 250 nm déposées à 500°C à partir d'une solution source contenant 3% atomique de palladium. La taille de grains de l'ordre de 5 à 6 nm et la résistivité élevée de ces couches seraient les causes de cette forte sensibilité. En régime dynamique, nous avons trouvé qu'une température d'opération de 100°C permet d'obtenir une bonne sensibilité (jusqu'à 20) et une réponse réversible sous CO. De plus, nous avons observé que l'éthanol et le méthane pouvaient interférer avec la réponse au CO de cet élément sensible. Il a aussi été montré qu'un recuit sous air pur à 500°C stabilise la microstructure et améliorer la sensibilité au CO du  $\text{SnO}_2$  (Pd).

Enfin, nous avons effectué la conception de structures de capteurs intégrés sur silicium comprenant, sur une membrane diélectrique de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, des éléments chauffants, des électrodes en forme de peignes et un régulateur de température. Une procédure pour la fabrication de ces capteurs intégrés, ayant comme élément sensible une couche mince de  $\text{SnO}_2$  (Pd) déposées par pulvérisation ultrasonore, a aussi été proposée.

## ABSTRACT

This work allowed the design and the realization of a CO sensor integrated on silicon. This sensor includes a sensitive element based on a Pd-doped tin dioxide ( $\text{SnO}_2$ ) thin film. This layer is deposited by ultrasonic spray pyrolysis which is more economic and a simpler process than those usually used. This sensitive film has the advantage of showing a high (up to 5000) CO (300 ppm/air) sensitivity ( $(G_{\text{gas}} - G_{\text{air}})/G_{\text{air}}$ ) at low working temperature. Therefore, the power consumption of the sensor drops to 12 mW with the integration of this film on a thin dielectric membrane on silicon.

New results about the sensitivity, the selectivity, the stability and the reversibility of this sensitive element were found from analytical (SEM, XRD, AFM) and electrical (conductance in steady-state and in dynamic regime) characterization. Using these results, we optimized the deposition parameters and the condition of the thermal treatments of this sensitive element to improve its characteristics.

In steady-state regime, we have shown that sensitivities ( $(G_{\text{gas}} - G_{\text{air}})/G_{\text{air}}$ ) to CO up to 5000 could be reached for the thinnest (250 nm) Pd-SnO<sub>2</sub> films deposited at 500°C from a 3 atomic percent of palladium source solution. The high sensitivity of these films has been found to be due to their small grain size (5-6 nm) and their high resistivity. Moreover, the SnO<sub>2</sub> (Pd) thin films show a good sensitivity (up to 20) and a good response reversibility under CO in dynamic regime at low working temperature of 100°C.

We have also shown that ethanol and methane could interfere with the CO response of this sensitive element. We have found that annealing at 500°C under pure air stabilizes the microstructure and increases the CO sensitivity of the Pd-doped SnO<sub>2</sub> thin films.

Finally, integrated sensor structures have been designed on silicon. They include a thin membrane (2  $\mu\text{m}$ ), a heater, a thermal display and electrodes. We have also proposed a fabrication process of these integrated sensors using Pd-doped SnO<sub>2</sub> thin films deposited by aerosol assisted chemical vapor deposition (AACVD) as sensitive elements.

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	.iv
RÉSUMÉ .....	.vi
ABSTRACT .....	.vii
TABLE DES MATIÈRES.....	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	xiii
LISTE DES FIGURES.....	xiv
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS.....	xix
INTRODUCTION .....	. 1

### CHAPITRE I

L'OXIDE D'ÉTAIN ET SON UTILISATION COMME CAPTEUR DE GAZ.....	4
1.1 Marché des capteurs de gaz.....	4
1.1.1 Historique.....	4
1.1.2 Marché actuel .....	5
1.1.3 Normes pour différents gaz et environnements d'utilisation possibles.....	6
1.2 Propriétés physiques du SnO <sub>2</sub> .....	7
1.2.1 Diagramme de phases du système Sn-O.....	7
1.2.2 Structure cristallographique .....	9
1.2.3 Conduction électrique dans le dioxyde d'étain monocristallin .....	9
1.2.4 Conduction électrique dans le dioxyde d'étain polycristallin .....	11
1.3 Interaction gaz-SnO <sub>2</sub> .....	15
1.3.1 Interaction avec l'oxygène, les groupes hydroxyles et l'eau.....	16

1.3.2 Interaction avec des gaz réducteurs .....	20
1.4 Capteurs semi-conducteurs à base de SnO <sub>2</sub> .....	26
1.4.1 Techniques de fabrication .....	26
1.4.2 Fonctionnement .....	27
1.4.3 Caractéristiques à optimiser.....	28
1.4.4 Amélioration de la détection par ajout catalytique .....	29
1.5 Objectifs du projet et contributions apportées .....	33
1.6 Conclusion .....	35

## CHAPITRE II

PROCÉDÉ DE DÉPÔT ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION .....	36
2.1 Procédé de dépôt de l'élément sensible .....	36
2.1.1 Pulvérisation ultrasonore.....	38
2.1.2 Procédé pyrosol .....	39
2.1.3 Montage de dépôt .....	42
2.1.4 Solution source.....	43
2.1.5 Conditions de dépôts .....	45
2.2 Techniques de caractérisation .....	47
2.2.1 Caractérisations analytiques.....	47
2.2.2 Caractérisations électriques .....	49
2.3 Conclusion .....	53

## CHAPITRE III

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET PHYSIQUES DES COUCHES MINCES DE SnO <sub>2</sub> PURÉS ET DOPÉS AU PALLADIUM .....	54
3.1 Aspect des couches minces de SnO <sub>2</sub> pures et dopées au Pd.....	54
3.1.1 Adhérence.....	54
3.1.2 Uniformité de surface.....	54
3.1.3 Reproductibilité des dépôts .....	57
3.2 Croissance des couches minces de SnO <sub>2</sub> pure et dopées (Pd).....	57
3.2.1 Influence de la température.....	57

3.2.2 Influence du palladium .....	58
3.2.3 Influence de la durée du dépôt et de l'épaisseur .....	59
3.2.4 Influence de la fréquence pour les couches dopées .....	59
3.2.5 Influence de la puissance du générateur d'ultrasons .....	60
3.2.6 Influence de l'air saturé en humidité comme gaz vecteur.....	60
3.3 Composition.....	60
3.3.1 Concentration de palladium .....	61
3.3.2 Impuretés.....	62
3.4 Texture et microstructure .....	63
3.4.1 Taille de grains et texture.....	64
3.4.2 Influence du palladium .....	66
3.4.3 Influence de la fréquence.....	67
3.4.4 Influence de l'épaisseur .....	68
3.4.5 Influence des recuits .....	68
3.4.6 Influence de la puissance du générateur d'ultrasons .....	71
3.4.7 Influence de l'air humide comme gaz vecteur.....	71
3.4.8 Influence de la nature du substrat .....	72
3.5 Propriétés électriques.....	72
3.5.1 Influence du palladium et de la température de dépôt .....	73
3.5.2 Influence de l'épaisseur .....	73
3.5.3 Influence des recuits .....	74
3.6 Conclusion .....	75

#### CHAPITRE IV

APPLICATION DES COUCHES MINCES DE SnO <sub>x</sub> DOPÉES AU PALLADIUM COMME CAPTEUR DE GAZ .....	76
4.1 Conductance en fonction de l'atmosphère gazeuse en régime stationnaire.....	76
4.1.1 Sensibilité à différents gaz des couches minces de SnO <sub>x</sub> pures .....	77
4.1.2 Sensibilité à différents gaz des couches minces de SnO <sub>x</sub> dopées (Pd).....	80
4.2 Conductance en fonction de l'atmosphère gazeuse en régime dynamique .....	92
4.2.1 Cinétique air / CO .....	93
4.2.2 Cinétique air / éthanol.....	97

4.2.3 Cinétique air / méthane .....	98
4.3 Effet des recuits sur la sensibilité au CO.....	98
4.3.1 Recuits sous oxygène pur.....	99
4.3.2 Recuit sous air pur .....	99
4.4 Stabilité de la réponse dans le temps .....	99
4.5 Sélectivité.....	100
4.6 Conclusion .....	102

## CHAPITRE V

RÉALISATION D'UN CAPTEUR DE GAZ INTÉGRÉ.....	104
5.1 Généralités.....	104
5.2 Capteur sans membranes .....	106
5.2.1 Choix des matériaux .....	106
5.2.2 Design .....	107
5.2.3 Fabrication .....	108
5.2.4 Consommation en énergie.....	112
5.2.5 Robustesse des dispositifs sans membranes.....	112
5.3 Structure avec membranes.....	113
5.3.1 Substrat.....	113
5.3.2 Fabrication des membranes .....	114
5.3.3 Fabrication de l'élément chauffant, du régulateur de température et des électrodes.....	116
5.3.4 Dépôt et mise en forme du SnO <sub>2</sub> .....	117
5.3.5 Calibration du régulateur de température .....	118
5.3.6 Consommation en énergie.....	119
5.3.7 Robustesse des dispositifs avec membranes.....	119
5.4 Procédure pour la fabrication de capteurs de gaz intégrés à base de SnO <sub>2</sub> avec membrane .....	120
5.5 Conclusion .....	122
CONCLUSION .....	123

PERSPECTIVES .....	125
BIBLIOGRAPHIE.....	127

**LISTE DES TABLEAUX**

	page
Tableau 1-1: Effet du monoxyde de carbone sur le corps humain .....	6
Tableau 1-2: TLV et limites de concentration de divers gaz dans l'air .....	7
Tableau 2-1: Propriétés physiques du dibutyldiacétate d'étain .....	44
Tableau 2-2: Propriétés physiques de l'acétylacétone .....	44
Tableau 3-1: Rugosité de surface de couches minces de SnO <sub>2</sub> pures et dopées au palladium .....	56
Tableau 3-2: Concentrations d'étain, d'oxygène et de palladium dans des couches minces de SnO <sub>2</sub> produites par pulvérisation ultrasonore obtenues par WDS .....	61

## LISTE DES FIGURES

	page
Figure 1-1: Diagramme de phases du système Sn-O .....	8
Figure 1-2: Valeur de $\delta$ pour $\text{SnO}_{2,\delta}$ en fonction de $P(\text{O}_2)$ .....	8
Figure 1-3: Structure cristalline du $\text{SnO}_2$ .....	9
Figure 1-4: Conductivité, mobilité et concentration de porteurs en fonction de la température pour un monocristal de $\text{SnO}_2$ .....	10
Figure 1-5: Conduction du $\text{SnO}_2$ en fonction de la pression partielle d'oxygène ..	11
Figure 1-6: Modélisation des phénomènes mis en jeu entre le dioxyde d'étain polycristallin et un gaz .....	12
Figure 1-7: Schéma d'un grain de $\text{SnO}_2$ .....	12
Figure 1-8: Modèle de conduction dans $\text{SnO}_2$ .....	13
Figure 1-9: Effets de la taille des grains sur la résistance électrique à 300°C sous air et sous $\text{H}_2$ (800ppm) après recuit à 400°C .....	14
Figure 1-10: Représentation de la chimisorption d'oxygène (déplétion) et d'hydrogène (accumulation) à la surface d'un semi-conducteur de type n .....	16
Figure 1-11: Spectre de thermodésorption programmée (10°C/min) de l'oxygène après absorption d'oxygène dans des conditions variées .....	17
Figure 1-12: Diagramme énergétique des différentes espèces oxygène: en phase gazeuse, adsorbées sur la surface et liées au réseau d'un oxyde métallique binaire .....	18
Figure 1-13: Capteur de gaz fabriqué à partir du matériau fritté .....	26
Figure 1-14: Représentation schématique d'un capteur de gaz intégré sur silicium vu de profil .....	27
Figure 1-15: Représentation schématique des étapes élémentaires lors de la détection de molécules par un capteur de type électronique .....	28

	page
<b>Figure 1-16:</b> Mécanismes lors de l'interaction d'un gaz avec un "dopant" superficiel .....	31
<b>Figure 1-17:</b> Conductance sous air et sous CO d'une couche de SnO <sub>2</sub> (Pd) .....	33
<b>Figure 2-1:</b> Représentation schématique de la décomposition d'un aérosol en fonction de la température .....	37
<b>Figure 2-2:</b> Principe de la pulvérisation ultrasonore .....	38
<b>Figure 2-3:</b> Schéma de l'appareillage de dépôt utilisé au LMGP .....	42
<b>Figure 2-4:</b> Formule semi-développée de l'acétylacétate de palladium .....	45
<b>Figure 2-5:</b> Schéma de la structure des échantillons testés électriquement .....	51
<b>Figure 2-6:</b> Enceinte de test pour six capteurs .....	51
<b>Figure 2-7:</b> Cycles thermiques pour les mesures $\sigma(T)$ : I = Cycle sous air, II = Cycle sous air + polluant .....	51
<b>Figure 3-1:</b> Surface d'une couche mince de SnO <sub>2</sub> pure observée en AFM .....	55
<b>Figure 3-2:</b> Surface d'une couche mince de SnO <sub>2</sub> dopée (Pd) observée en AFM ..	56
<b>Figure 3-3:</b> Surface d'une couche mince de SnO <sub>2</sub> dopée (Pd) observée au MEB ..	56
<b>Figure 3-4:</b> Vitesse de dépôt des couches minces de SnO <sub>2</sub> pures et dopées (Pd) (3% at. dans la solution source) en fonction de la température .....	58
<b>Figure 3-5:</b> Vitesse de dépôt des couches minces de SnO <sub>2</sub> dopées (Pd) (3% at. dans la solution source) en fonction de la température pour la fréquence 0,8 .....	59
<b>Figure 3-6:</b> Influence du flux de matière sur la composition des couches de SnO <sub>2</sub> dopées Pd (3% at. dans la solution source, air sec) .....	62
<b>Figure 3-7:</b> Spectre XRD ( $\theta/2\theta$ , $\lambda_{Cu}=1,54056 \text{ \AA}$ ) d'une couche mince de SnO <sub>2</sub> dopée au Pd (solution source: 3% Pd at., fréquence 0,8, air sec, temps de dépôt: 10 mins) .....	63
<b>Figure 3-8:</b> Vue en coupe prise au MEB d'une couche mince de SnO <sub>2</sub> dopée au Pd élaborée avec les mêmes conditions énumérées à la figure 3-8 ....	64
<b>Figure 3-9:</b> Taille de grains des couches de SnO <sub>2</sub> pures (air sec, fréquence 0,6, durée du dépôt: 15 mins) .....	65

	page
Figure 3-10: Rapports des intensités en diffraction X: <101>/<110> et <110/211> pour des couches de SnO <sub>2</sub> pures et dopées (Pd) .....	66
Figure 3-11: Taille de grains des couches de SnO <sub>2</sub> dopées (Pd) (air sec, fréquence 0,6, temps de dépôt: 15 mins, solution source: 3% Pd at.) .....	66
Figure 3-12: Taille de grains des couches de SnO <sub>2</sub> dopées (Pd) (solution source: 3% Pd at.) déposées en utilisant la fréquence 0,8 .....	67
Figure 4-1: Conductance en fonction de la température d'une couche mince de SnO <sub>2</sub> pure sous air pur et sous air contenant 300 ppm de CO .....	77
Figure 4-2: Conductance en fonction de la température d'une couche mince de SnO <sub>2</sub> pure sous air pur et sous air contenant 100 ppm d'éthanol .....	78
Figure 4-3: Conductance en fonction de la température d'une couche mince de SnO <sub>2</sub> pure sous air et sous air pur contenant 1000 ppm de méthane ..	79
Figure 4-4: Conductance en fonction de la température d'une couche mince de SnO <sub>2</sub> dopée (Pd) sous air pur et sous air contenant 300 ppm de CO .	80
Figure 4-5: Sensibilité au CO des couches de SnO <sub>2</sub> dopées (Pd) en fonction de la température de dépôt .....	81
Figure 4-6: Influence de l'humidité du gaz vecteur sur la concentration de palladium dans les couches de SnO <sub>2</sub> dopées (Pd) .....	85
Figure 4-7: Conductance en fonction de la température d'une couche mince de SnO <sub>2</sub> dopée (Pd) sous air pur et sous air contenant 100 ppm d'éthanol.....	87
Figure 4-8: Conductance en fonction de la température d'une couche mince de SnO <sub>2</sub> dopées (Pd) sous air pur et sous air contenant 1000 ppm de méthane.....	88
Figure 4-9: Conductance en fonction de la température d'une couche mince de SnO <sub>2</sub> dopée (Pd) sous air pur et sous air contenant 100 ppm d'hydrure de soufre .....	89
Figure 4-10: Conductance en fonction de la température d'une couche mince de SnO <sub>2</sub> dopées (Pd) sous air pur et sous air contenant 300 ppm de CO.	90
Figure 4-11: Mesures I(V) sur des couches minces de SnO <sub>2</sub> dopées au Pd avec électrodes d'or .....	91

	page
Figure 4-12: Conductance en fonction de la température, sous air pur et sous air contenant 300 ppm de CO, d'une couche mince de SnO <sub>2</sub> dopée (Pd) avec des électrodes en platine .....	92
Figure 4-13: Conductance à 75°C en régime dynamique sous air pur et sous air contenant 300 ppm de CO d'une couche de SnO <sub>2</sub> dopée (Pd) .....	94
Figure 4-14: Conductance à 100°C en régime dynamique sous air pur et sous air contenant 300 ppm de CO d'une couche de SnO <sub>2</sub> dopée (Pd) .....	94
Figure 4-15: Conductance à 125°C en régime dynamique sous air pur et sous air contenant 300 ppm de CO d'une couche de SnO <sub>2</sub> dopée (Pd) .....	94
Figure 4-16: Conductance à 400°C en régime dynamique sous air pur et sous air contenant 300 ppm de CO d'une couche de SnO <sub>2</sub> dopée (Pd) .....	95
Figure 4-17: Conductance à 100°C en régime dynamique sous air pur et sous air contenant 300 ppm de CO d'une couche de SnO <sub>2</sub> dopée (3% at. Pd, air sec, f = 0,8, température de dépôt=500°C, épaisseur 0.40 µm) ...	96
Figure 4-19: Conductance à 100°C en régime dynamique sous air pur et sous air contenant 100 ppm d'éthanol d'une couche de SnO <sub>2</sub> dopée (Pd) ....	97
Figure 4-20: Conductance à 100°C en régime dynamique sous air pur et sous air contenant 1000 ppm de méthane d'une couche de SnO <sub>2</sub> dopée (Pd) .	98
Figure 5-1: Structure d'un capteur de gaz intégré sur silicium en utilisant une géométrie planaire .....	104
Figure 5-2: Structure d'un capteur de gaz intégré sur silicium en utilisant une géométrie verticale .....	105
Figure 5-3: Vue de dessus de l'élément chauffant, du régulateur de température et des électrodes du capteur intégré sans membranes .....	107
Figure 5-4: Procédé lift-off pour la mise en forme de couches minces déposées à partir de procédés de dépôt physiques.....	110
Figure 5-5: Puissance en fonction de la température pour un capteur intégré sans membranes .....	112
Figure 5-6: Substrat servant à la réalisation de capteurs intégrés sur silicium avec membranes .....	114

	page
Figure 5-7: Montage pour la gravure anisotrope du silicium dans une solution de TMAH .....	115
Figure 5-8: Vue de dessus de l'élément chauffant, le régulateur de température et des électrodes du capteur intégré avec membranes .....	117
Figure 5-9: Observation au MEB d'une couche mince de SnO <sub>x</sub> dopée (Pd) déposée sur une membrane diélectrique .....	118
Figure 5-10: Puissance en fonction de la température pour un capteur intégré avec membranes .....	119

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

a, b, c	: paramètre de la maille cristalline élémentaire
AFM	: Atomic Force Microscopy
Ag	: Argent
Al	: Aluminium
Ar	: Argon
ASTM	: American Society for Testing Materials
at.	: atomique
Ca	: Calcium
CEA	: Commission à l'Énergie Atomique (France)
CENG	: Centre d'Études Nucléaires de Grenoble
CH <sub>4</sub>	: Méthane
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	: Éthanol
Cl	: Chlore
CMOS	: Complementary Metal Oxide Semiconductor
CO	: Monoxyde de carbone
CO <sub>2</sub>	: Dioxyde de carbone
Cr	: Chrome
Cu	: Cuivre
CVD	: Chemical Vapor Deposition
D	: Taille des grains
DEA	: Diplôme d'Études Approfondies (France)
e	: Charge de l'électron = 1.602 x 10 <sup>-19</sup> C
EC	: Élément Chauffant
ECR	: Electron Cyclotronic Resonance
ERDA	: Elastic Recoil Detection Analysis
EXAFS	: Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FC	: Facteur de correction pour les mesures de résistivité quatre pointes
FCAR	: Fonds des Chercheurs et de l'Aide à la Recherche (Québec)
Ga	: Gallium
H <sub>2</sub>	: Hydrogène moléculaire

HCl	: Acide chlorydrique
HNO <sub>3</sub>	: Acide nitrique
H <sub>2</sub> O	: Eau
HR	: Humidité Relative
H <sub>2</sub> S	: Hydrure de soufre
I	: Courant électrique (A)
I(hkl)	: Intensité d'une raie diffractée en rayon X par un plan réticulaire d'indice hkl
In	: Indium
k	: Constante de Boltzmann = 1.38 x 10 <sup>-23</sup> J/K
L	: Épaisseur de la zone de déplétion
L <sub>d</sub>	: Longueur de Debye
LISA	: Laboratoire pour l'Intégration des Sensors et Actuateurs
LMGP	: Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique
LPCVD	: Low Pressure Chemical Vapor Deposition
M	: Mole
MEB	: Microscope Électronique à balayage
Mitel S.C.C.	: Mitel Semi-Conducteur Canada
MOCVD	: MetalOrganic Chemical Vapor Deposition
n	: Concentration de porteurs négatifs
NH <sub>3</sub>	: Ammoniac
NO	: Monoxyde d'azote
NO <sub>2</sub>	: Dioxyde d'azote
NRA	: Nuclear Reaction Analysis
O	: Oxygène atomique
O <sub>2</sub>	: Oxygène moléculaire
O <sub>3</sub>	: Ozone
Pd	: Palladium
ppm	: partie par million
PSG	: Phosphorus Silicon Glass
Pt	: Platine
Q <sub>s</sub>	: Charge électrique surfacique
RBS	: Rutherford Back Scattering
RGTO	: Rapid Growth Thermal Oxidation
Rh	: Ruthénium

Rms	: Root Mean Square
RTA	: Rapid Thermal Annealing
RTD	: Resistive Thermal Display
S <sub>x</sub>	: Sensibilité ( $[G_{\text{gaz}} - G_{\text{air}}]/G_{\text{air}}$ ) à un gaz x
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	: Nitrate de silicium
SiO <sub>2</sub>	: Dioxyde de silicium
Sn	: Étain
SnCl <sub>4</sub>	: Chlorure d'étain
SnO <sub>2</sub>	: Dioxyde d'étain
SnO <sub>2</sub> (Pd)	: Dioxyde d'étain dopé au palladium
T	: Température (K)
TMAH	: Tetramethyl Ammonium Hydroxide
Ti	: Titane
TLV	: Threshold Limit Value
X <sub>ads</sub>	: Atome X adsorbé
X <sub>rés</sub>	: Atome X du réseau
XPS	: X-Ray Photoélectron Spectroscopy
XRD	: X-Ray Diffraction
V	: Tension (V)
V <sub>o</sub>	: Lacune neutre
V <sub>o</sub> <sup>2+</sup>	: Lacune ionisée 2 <sup>+</sup>
V <sub>s</sub>	: Hauteur de barrière Schottky
Zn	: Zinc
δ	: Valeur de la sous-stoechiométrie en oxygène
ε	: Constante diélectrique du matériau
ε <sub>0</sub>	: Constante diélectrique du vide
φ(pz)	: Probabilité d'ionisation des atomes en fonction de la profondeur de pénétration (z) des électrons et de la densité du matériau
λ	: Coefficient de conduction thermique (W/m·K)
μ	: Mobilité des électrons
σ	: Conductivité électrique
θ	: Angle d'incidence des rayons X en analyse de la diffraction des rayons X

## INTRODUCTION

La détection et l'analyse des gaz sont des enjeux industriels pour le contrôle et l'automatisation de certains procédés de fabrication, des enjeux domestiques pour assurer la sécurité vis-à-vis des gaz dangereux, et des enjeux écologiques pour mesurer et limiter la pollution atmosphérique. En effet, les normes en matière de sécurité et de pollution atmosphérique sont de plus en plus strictes. Elles nécessitent des systèmes de contrôle, d'analyse et de régulation toujours plus performants.

Différentes propriétés physiques sont exploitées pour détecter les gaz: la vibration des liaisons chimiques dans l'infrarouge, la migration des atomes dans une colonne chromatographique, les réactions électrochimiques d'oxydation ou de réduction, leur adsorption à la surface d'un solide ou leur diffusion dans la masse.

Pour les dispositifs mettant en jeu des interactions gaz-solide, le mécanisme réactionnel implique le plus souvent une perturbation de type électrique. La variation réversible de la conductivité électrique surfacique, lors de l'adsorption de gaz sur la surface de certains oxydes métalliques semi-conducteurs, a été observée pour la première fois dans les années 50. Depuis, des capteurs faisant appel à ce principe ont été fabriqués à partir de matériaux frittés. Le dioxyde d'étain est le plus souvent utilisé car il permet des réponses à plus basses températures que les autres oxydes métalliques couramment employés ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ), et à différents gaz selon son dopage.

Le capteur conditionne la saisie de l'information; il doit être sensible, stable et sélectif. Dans le but d'améliorer les caractéristiques de ces capteurs, un travail important d'exploitation et de compréhension de l'interaction gaz- $\text{SnO}_2$  a été réalisé depuis le début des années 80. Malgré la quantité considérable de recherches effectuées sur le sujet, quelques problèmes subsistent au niveau de la sélectivité et de la stabilité de ces capteurs.

D'un point de vue technologique, il est plus intéressant d'utiliser le  $\text{SnO}_2$  sous forme de couches minces par rapport au matériau fritté. En effet, pour le développement industriel de microcapteurs, la technologie "couche mince" permet la miniaturisation des dispositifs,

la diminution de la consommation d'énergie liée au chauffage du capteur et la production en série de tous les éléments du dispositif de détection.

Actuellement, la commercialisation de microcapteurs de gaz est peu répandue. Au début de l'année 1997, Motorola a commercialisé le premier d'une série de microcapteurs de gaz sur silicium. L'élément sensible utilisé est le SnO<sub>2</sub>, dopé au palladium dans le but de détecter le monoxyde de carbone (CO). Étant donné que les couches de SnO<sub>2</sub> se grave difficilement par voie chimique, elles sont généralement produites par pulvérisation cathodique, ce qui permet leur mise en forme par "lift-off".

Le groupe de recherche de R. E. Cavicchi du National Institute of Standards and Technology de Gaithersburg a contourné le problème de la mise en forme des couches minces de SnO<sub>2</sub> obtenues par des techniques de dépôt en phase gazeuse (CVD). Ils ont développé un procédé de dépôt sélectif du SnO<sub>2</sub> par MOCVD sur des structures de capteurs intégrés fabriqués avec la technologie CMOS. Lors du dépôt, ils utilisent l'élément chauffant de chacun des capteurs pour chauffer le substrat localement. Le SnO<sub>2</sub> est alors déposé sélectivement sur les capteurs qui sont chauffés. Ils évitent ainsi une mise en forme subséquente du SnO<sub>2</sub>, mais des problèmes peuvent survenir au niveau de la connectique, surtout pour une production en série.

Après ce petit survol de l'avancement de la technologie dans le domaine des capteurs de gaz à l'état solide, nous remarquons que les techniques de dépôt énumérées représentent un coût non négligeable à l'achat. De plus, leur adaptation à une production de masse peut être complexe et l'utilisation de systèmes à vide à grande échelle peut impliquer des coûts élevés.

Ainsi, le but de notre étude est d'utiliser la pulvérisation ultrasonore; une technique de dépôt qui est simple de mise en oeuvre, économique et qui peut être développée à grande échelle, pour déposer des couches minces de SnO<sub>2</sub>. Cette technique permet de diminuer les coûts de fabrication en déposant les couches minces de SnO<sub>2</sub> à pression atmosphérique.

Nous avons donc amorcé une collaboration avec le Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) de Grenoble, qui possède une expertise dans le domaine depuis

quelques années. En effet, lors de sa thèse, B. Gautheron a élaboré des couches de  $\text{SnO}_2$  par pulvérisation ultrasonore. Ses travaux se sont surtout concentrés au développement du procédé de dépôt et à caractériser la microstructure et les propriétés électriques de ces couches. Afin d'améliorer la sensibilité au CO du  $\text{SnO}_2$ , il a ajouté du palladium qui est généralement reconnu comme un bon catalyseur de la réaction d'oxydation du CO. Ainsi, B. Gautheron a montré que ces couches présentaient une forte sensibilité au CO à basse température en régime stationnaire.

Il a donc été convenu de poursuivre ce travail afin de réaliser un capteur de CO intégré sur silicium à moindre coût. Ainsi, nous avons procédé à l'optimisation des paramètres de dépôt et ainsi améliorer la sensibilité au CO des couches minces de  $\text{SnO}_2$  (Pd) obtenues par pulvérisation ultrasonore. Des mesures électriques en régime dynamique ont permis de vérifier la performance de cet élément sensible, tant au niveau de la sélectivité que de la réversibilité de la réponse, et de déterminer qu'une température d'opération de 100°C procure la meilleure réponse au CO. Nous avons aussi montré qu'une amélioration de la stabilité de la microstructure et de la sensibilité au CO des couches de  $\text{SnO}_2$  (Pd) pouvaient être obtenues en les traitant thermiquement.

Au Laboratoire LISA, en ayant comme objectif de diminuer la consommation en énergie du capteur, nous avons effectué la conception et la fabrication de structures de capteurs intégrés sur silicium. De plus, nous avons élaboré une procédure de fabrication pour ces capteurs intégrés sur silicium à base de  $\text{SnO}_2$  (Pd) déposé par pulvérisation ultrasonore.

Ainsi, dans ce mémoire, nous parlerons tout d'abord de l'utilisation du dioxyde d'étain comme détecteur de gaz, pour ensuite aborder les objectifs de ce projet. Nous poursuivrons avec une description de la pulvérisation ultrasonore et des techniques de caractérisation. Par la suite, nous discuterons des résultats concernant la sensibilité au CO, à l'éthanol et au méthane des couches minces de  $\text{SnO}_2$  pures et dopées (Pd). Ces résultats seront reliés à leur microstructure et à leurs propriétés électriques. Nous évaluerons les problèmes de stabilité et de sélectivité inhérents au matériau choisi et nous proposerons des solutions pour les minimiser. Suite à ces analyses, nous déterminerons les conditions de dépôt optimales d'un élément sensible au CO obtenu par pulvérisation ultrasonore. Finalement, nous présenterons un procédé de fabrication pour un capteur de gaz sur silicium et nous discuterons des problèmes technologiques rencontrés.

# CHAPITRE I

## L'OXYDE D'ÉTAIN ET SON UTILISATION

### COMME CAPTEUR DE GAZ

Le but de ce travail de recherche est la réalisation de capteurs de gaz intégrés de type résistif. Le principe de fonctionnement est la modulation de la conductivité électrique par la composition de l'atmosphère gazeuse environnante.

Tout d'abord, une présentation du marché des capteurs de gaz permettra de constater les enjeux de notre étude. Afin d'optimiser une couche mince de  $\text{SnO}_2$  sensible au CO, il est nécessaire de comprendre les mécanismes d'interaction gaz-solide qui sont mis en oeuvre pour un tel matériau. Ainsi, nous nous intéresserons aux propriétés physiques du  $\text{SnO}_2$ , puis à sa variation de conductance lors de son interaction avec des gaz réducteurs.

Enfin, nous citerons les caractéristiques qui sont recherchées pour la réalisation d'un capteur de gaz de qualité.

#### 1.1 Marché des capteurs de gaz

##### 1.1.1 Historique

Les propriétés particulières de conductance électrique, modulée par l'adsorption de gaz de certains oxydes métalliques, ont été mises en évidence pour la première fois dans les années 1950 (Brattain et Bardeen 1953, Heiland 1954).

Le premier dispositif de détection de gaz fonctionnant sur ce principe et comportant un élément sensible constitué d'une couche d'oxyde de zinc fut présenté par Seiyama en 1962 [1]. Parallèlement à ces travaux, le japonais Taguchi de la société Figaro déposait un brevet de fabrication de détecteurs de gaz composés de dioxyde d'étain [2].

Parmi tous les oxydes métalliques possédant des propriétés électriques intéressantes vis-à-vis de la détection des gaz, le dioxyde d'étain reste le matériau le plus performant et le plus largement étudié et employé dans le domaine des capteurs de gaz semi-conducteurs. Les travaux de N. Yamazoe et de W. Göpel résument bien l'état actuel des connaissances sur le dioxyde d'étain et ses propriétés pour la détection de gaz [3, 13].

### 1.1.2 Marché actuel

D'une part, étant donnée la législation en vigueur concernant l'utilisation du gaz de ville (méthane), il existe au Japon un marché très important pour les capteurs de gaz à usage domestique. Ainsi, la société Figaro a vendu 50 millions de capteurs entre 1968 et 1990.

D'autre part, l'Europe et l'Amérique sont des marchés avec un très grand potentiel à exploiter. En effet, l'absence de réglementation dans le contrôle de la pollution en milieu urbain ou domestique, ainsi que l'engouement actuel pour tout ce qui touche à l'environnement, laissent à penser que le marché des capteurs de gaz devrait bientôt connaître un nouvel essor sur ces continents.

Les domaines porteurs concernent principalement l'industrie automobile (pollution dans l'habitacle et rejet des gaz en fin de combustion), l'environnement (contrôle de la pollution ambiante), la domotique (les appareils à usage domestique), les industries chimiques et agroalimentaires (contrôle des procédés).

Plusieurs méthodes permettent la détection des gaz: la spectroscopie infrarouge, la spectrométrie de masse, la spectroscopie de rayonnements de combustion, les cellules électrochimiques et les détecteurs à l'état solide [4]. Les coûts de chacune de ces méthodes diffèrent notablement; un analyseur infrarouge vaut environ 15000\$ tandis qu'un détecteur à semi-conducteur coûte environ 100 fois moins. Cependant, les applications visées sont différentes; les analyseurs sont utilisés pour déterminer la concentration d'un gaz donné tandis que les détecteurs à l'état solide servent plutôt pour déclencher une alarme.

En raison de leur utilisation dans le secteur de l'automobile pour le réglage de la

combustion des moteurs, les sondes à oxygène à base de zircone représentent 80% du marché des capteurs de gaz.

Cependant, grâce à leur très faible coût de fabrication, les capteurs semi-conducteurs semblent promis à un bel avenir, notamment en vue d'une production de masse. En 1991, le prix moyen d'un capteur de  $\text{SnO}_2$  était de 25 à 50\$ contre 125 à 400\$ pour une cellule électrochimique et de 100 à 250\$ pour une sonde "lambda". De plus, en faisant appel aux technologies de fabrication de l'industrie de la micro-électronique, les coûts de fabrication diminueraient substantiellement.

### 1.1.3 Normes pour différents gaz et environnements d'utilisation possibles

Il existe pour les gaz toxiques et explosifs des normes de sécurité à respecter. Pour plusieurs gaz, une concentration limite ("Threshold limit value": TLV) dans l'air ambiant a été déterminée, afin qu'une personne travaillant huit heures par jour, cinq jours par semaine ne soit pas incommodée par leur présence.

L'objectif de cette étude est de réaliser un capteur intégré de CO. Ce gaz se retrouve dans l'atmosphère suite à une combustion incomplète. Il peut provoquer des effets nocifs sur le corps humain et causer la mort à forte concentration (tableau I-1) [40].

Tableau I-1: Effet du monoxyde de carbone sur le corps humain.

Concentration de CO dans l'air	Temps d'inhalation et symptômes toxiques développés
0,02% (200 ppm)	Léger maux de tête après 2 à 3 heures.
0,04% (400 ppm)	Maux de tête frontal après 1 à 2 heures, devient largement répandu après 2,5 à 3,5 heures.
0,08% (800 ppm)	Nausée, étourdissements et convulsions en 45 minutes. Perte de connaissance en 2 heures.
0,16% (1 600 ppm)	Maux de tête, étourdissements et nausée en 20 minutes. Décès en 2 heures.
0,32% (3 200 ppm)	Maux de tête, étourdissements et nausée en 5-10 minutes. Décès en 30 minutes.
0,64% (6 400 ppm)	Maux de tête, étourdissements et nausée en 1~2 minutes. Décès en 10~15 minutes.
1,28% (12 800 ppm)	Décès en 1~3 minutes.

Les environnements d'utilisation possibles d'un tel capteur sont: les grandes villes, les tunnels, les pots d'échappement des automobiles, les mines, les usines, les garages... Le TLV pour le CO a été fixé à 50 ppm et un capteur doit pouvoir détecter des concentrations comprises entre 15 et 400 ppm pour respecter la norme UL2034. Plusieurs gaz peuvent être présents dans ces environnements et interférer avec la réponse électrique du détecteur en présence de CO. Le tableau 1-2 présente les divers polluants susceptibles d'être rencontrés, en mentionnant leur TLV et la limite de concentration avant leur explosion dans l'air.

Les concentrations permises dans l'atmosphère pour ces différents gaz peuvent avoir une grande influence sur le degré de sélectivité (capacité à détecter un gaz parmi un mélange) d'un capteur. Ainsi, lors de l'étude de la sélectivité de l'élément sensible, il faudra tenir compte des teneurs permises pour les différents gaz interférants possibles.

Tableau 1-2: TLV et limites de concentration de divers gaz dans l'air.

Nom	Formule moléculaire	TLV (ppm)	Concentration limite dans l'air avant explosion (vol %)
Monoxyde de carbone	CO	50	12.5~74.0
Hydrogène	H <sub>2</sub>	-	4.0~75.0
Éthanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	1000	3.3~19.0
Méthane	CH <sub>4</sub>	-	5.0~15.0
Monoxyde d'azote	NO	25	-
Dioxyde d'azote	NO <sub>2</sub>	3	-
Ozone	O <sub>3</sub>	0.1	-
Hydrure de soufre	H <sub>2</sub> S	10	-

## 1.2 Propriétés physiques du SnO<sub>2</sub>

### 1.2.1 Diagramme de phases du système Sn-O

Le diagramme de phases du système Sn-O a été étudié en détail [5, 6]. La figure 1-1 présente le diagramme T-X dans l'intervalle de températures allant de 300 à 2800K. Ce système comprend trois oxydes: SnO, Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et SnO<sub>2</sub>. La température de fusion du SnO<sub>2</sub> est de 2273K.

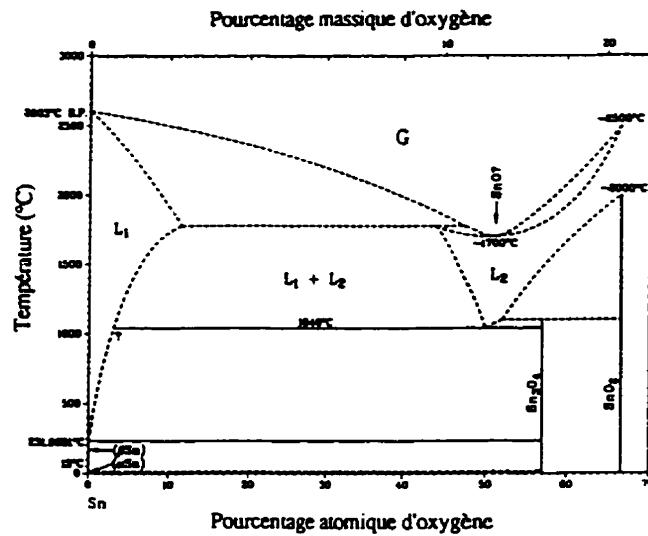


Figure 1-1: Diagramme de phases du système Sn-O [5].

La phase  $\text{SnO}_2$  a été étudiée par J. Mizusaki et al. [6]. Ils ont montré que, dans l'intervalle de température compris entre 473 et 1423K, le  $\text{SnO}_2$  est caractérisé par un déficit en oxygène par rapport à la composition stoechiométrique. Le  $\text{SnO}_{2-\delta}$  présente toujours une sous-stoechiométrie en oxygène. La valeur maximale de  $\delta$  dépend de la température et de la pression partielle d'oxygène.  $\delta$  varie ainsi entre  $10^{-4}$  et  $10^{-3}$ . Les courbes du logarithme de  $\delta$  en fonction de  $P(\text{O}_2)$  sont présentées à la figure 1-2. Elles sont décrites par l'équation  $\log \delta = P(\text{O}_2)^m$  où  $m = -1/6$ . Cette valeur de  $m$  signifie que les défauts majoritaires responsables de la non stoechiométrie sont des lacunes d'oxygène doublement ionisées.

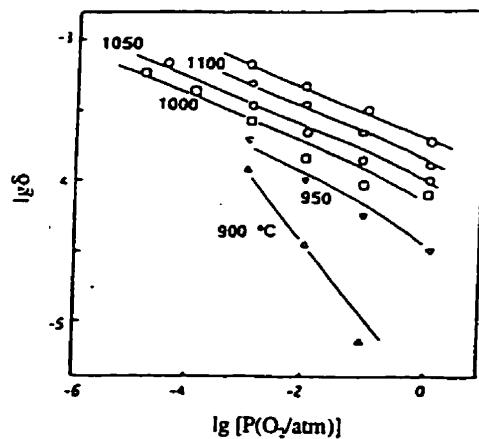


Figure 1-2: Valeur de  $\delta$  pour  $\text{SnO}_{2-\delta}$  en fonction de  $P(\text{O}_2)$  [6].

### 1.2.2 Structure cristallographique

Le dioxyde d'étain cristallise dans le système tétragonal avec une structure de type rutile (figure 1-3) [7].

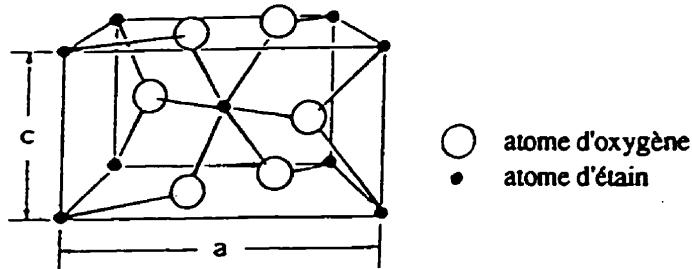


Figure 1-3: Structure cristalline du  $\text{SnO}_2$  [5].

Les paramètres de la maille élémentaire ont pour valeurs :  $a = b = 4,737 \text{ \AA}$  et  $c = 3,185 \text{ \AA}$  et celle-ci contient deux molécules de  $\text{SnO}_2$ . Les plans de forte densité atomique sont les plans (111), (110) et (100), qui constituent les plans de clivage privilégiés.

### 1.2.3 Conduction électrique dans le dioxyde d'étain monocristallin

#### 1.2.3.1 $\text{SnO}_2$ pur

L'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  est un semi-conducteur avec une bande interdite de 3,6 eV [24, 25]. Les cristaux de  $\text{SnO}_2$  présentant les mobilités électroniques les plus importantes ont été synthétisés par Fonstad et Rediler:  $\mu=250 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  à 300K [8]. Le type, la concentration et la mobilité des porteurs ont été déterminés à partir de mesures de conductance et d'effet Hall dans l'intervalle de température compris entre 20 et 300K. La figure 1-4 présente la conductivité, la mobilité et la concentration des porteurs pour un monocristal de  $\text{SnO}_2$ .

La concentration d'électrons dans le  $\text{SnO}_2$  pur est déterminée par la concentration des lacunes d'oxygène doublement ionisées  $\text{V}_{\text{o}}^{2+}$ , qui créent des états électroniques supplémentaires dans la bande interdite. Ces lacunes confèrent au  $\text{SnO}_2$  une semi-conduction de type n, avec une conductance proportionnelle à  $P(\text{O}_2)^{-1/6}$  (figure 1-5) [31].

En conclusion, la conductivité du  $\text{SnO}_2$  pur est due aux lacunes d'oxygène doublement

ionisées et dont le niveau énergétique est situé à 140 meV de la bande de conduction. Sa résistivité est de l'ordre de l'ohm-centimètre et diminue faiblement lorsque la température augmente de 0 à 500°C (comportement semi-conducteur).

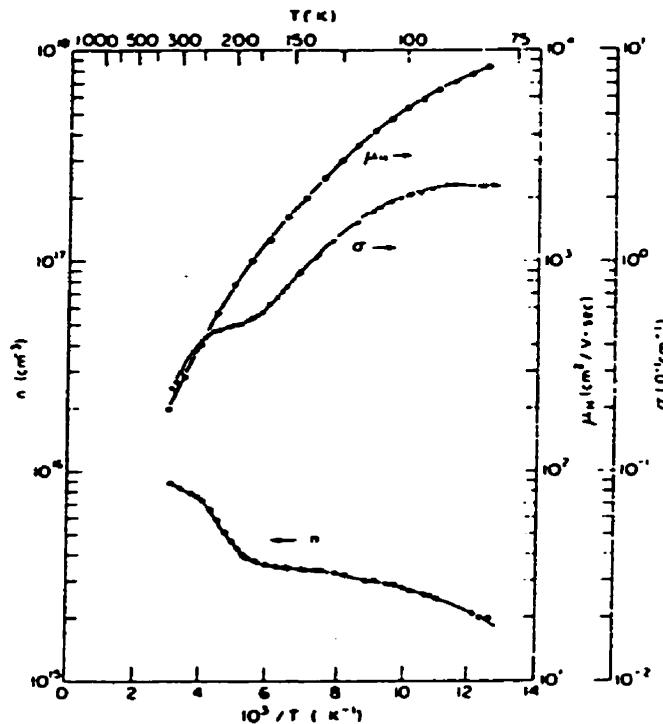


Figure 1-4: Conductivité, mobilité et concentration de porteurs en fonction de la température pour un monocristal de SnO<sub>2</sub> [8].

### 1.2.3.2 SnO<sub>2</sub> dopé

Expérimentalement, les conditions de synthèse permettent rarement l'élaboration d'un matériau très pur. Étant donnée la faible concentration de lacunes, une concentration d'impuretés légèrement supérieure peut alors contrôler la conductivité et augmenter ou diminuer fortement le nombre d'électrons dans la bande de conduction. De plus, le niveau de Fermi du SrO<sub>2</sub> pur est près de la bande de conduction (à environ 70 meV) et une grande quantité d'impuretés peut alors aisément le faire remonter dans celle-ci. Le SnO<sub>2</sub> devient alors dégénéré.

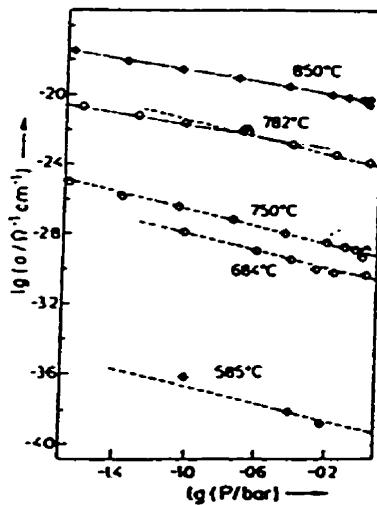


Figure 1-5: Conduction du  $\text{SnO}_2$  en fonction de la pression partielle d'oxygène [31].

#### 1.2.4 Conduction électrique dans le dioxyde d'étain polycristallin

Il est admis que les espèces gazeuses adsorbées à la surface d'un oxyde métallique peuvent affecter ses propriétés électriques par différents processus physico-chimiques. Les divers mécanismes réactionnels susceptibles de se produire au cours des interactions ont déjà été présentés dans différents articles de synthèse tels que ceux de N. Yamazoe [3], de S. R. Morrison [9] et de G. Heiland [10] et résumés dans celui de R. P. Lyle [37]. Ces auteurs prennent généralement en compte le fait que les matériaux utilisés pour les capteurs de gaz à semi-conducteur sont de nature polycristalline.

La mesure de conductance d'un tel matériau polycristallin, sous forme d'une céramique élaborée à partir de poudres frittées ou d'une couche mince déposée sur un substrat, révèle la participation de différents phénomènes physico-chimiques. On relève trois contributions principales: le grain lui-même, le joint de grain et l'interface métal/semi-conducteur localisée aux électrodes.

Le dispositif électrique résultant peut être considéré comme une succession d'éléments résistifs, qui traduisent le comportement intrinsèque des grains, reliés entre eux par des

éléments résistifs et capacitifs représentant les barrières de potentiel aux différentes interfaces (jonction métal/semi-conducteur et joints de grains, voir figure 1-6).

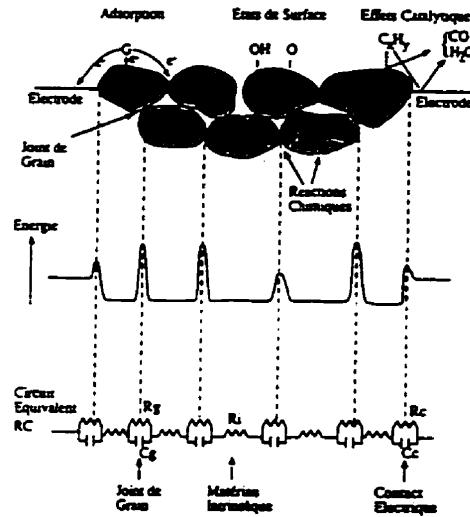


Figure 1-6: Modélisation des phénomènes mis en jeu entre le dioxyde d'étain polycristallin et un gaz [37] (d'après [19]).

Dans le cas du SnO<sub>2</sub> polycristallin, il faut considérer chaque grain comme un volume fini qui présente une couche de déplétion près de sa surface (figure 1-7). La taille des grains dans les systèmes polycristallins influence la conductance du matériau [12, 13, 14]. La diminution de la taille des grains conduit à une augmentation de la surface couverte par la zone de déplétion par rapport au volume et donc à une plus grande influence de cette zone sur la conductance totale du matériau. De plus, la diminution de l'épaisseur de la couche de SnO<sub>2</sub> augmente la contribution de cette zone sur la conductivité électrique.

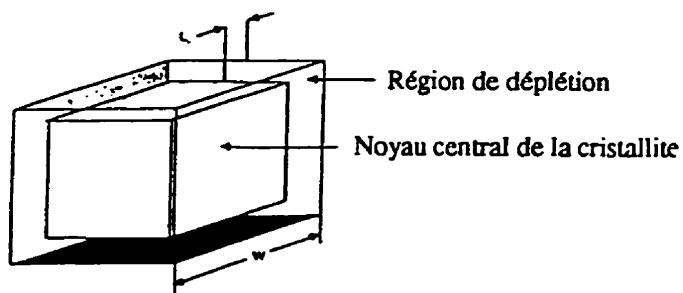


Figure 1-7: Schéma d'un grain de SnO<sub>2</sub> [11].

Dans le modèle de N. Yamazoe [14, 15], la couche mince de  $\text{SnO}_2$  est constituée de grains sphériques de petite taille (50 à 300 Å de diamètre) reliés entre eux par des cols et formant de petits amas. Selon les tailles relatives de grains ( $D$ ) et l'épaisseur de la zone de déplétion ( $L$ ), Yamazoe distingue trois modes de conduction (figure 1-8). Cette zone de déplétion est modulée par la longueur de Debye  $L_D$ , estimée à 30 Å par Ogawa [19].

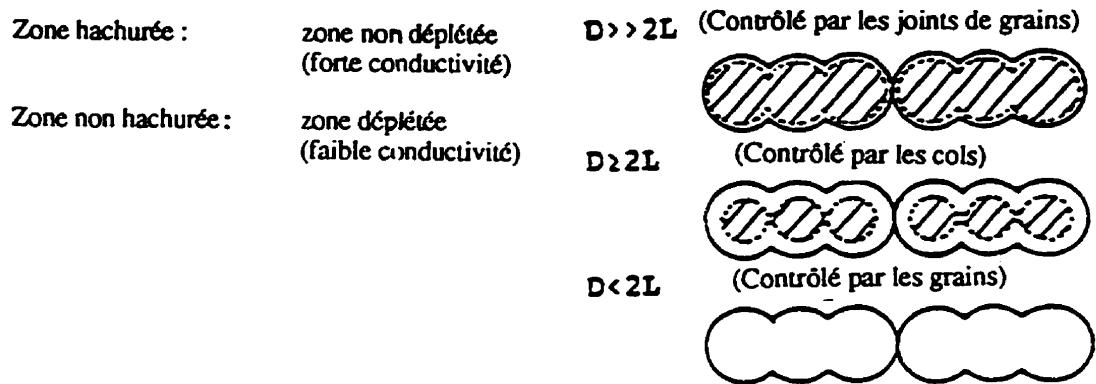


Figure 1-8: Modèle de conduction dans  $\text{SnO}_2$  [15].

Pour les grains de plus grande dimension ( $D >> 2L$ ), la zone de déplétion peu conductrice est localisée à la surface des amas de grains et la conductance de l'ensemble est contrôlée par les joints de grains. Lorsque la taille des grains  $D$  est du même ordre de grandeur que  $2L$ , le contrôle de la conductance s'effectue au niveau du col entre deux grains dans un amas, qui devient brutalement "bloquant" ou "passant" selon la valeur de  $D$ . Enfin, quand les grains sont très petits ( $D < 2L$ ), ceux-ci sont entièrement déplétés et la conductance est contrôlée par le grain.

Yamazoe a d'ailleurs établi une corrélation entre la résistance électrique du dioxyde d'étain et la taille des grains de  $\text{SnO}_2$ . Il a observé une importante chute de la résistance pour une taille de grains égale à environ 6 nanomètres (figure 1-9). Cette valeur correspond à des tailles de grains  $D = 2L$ , à partir desquelles le canal de conduction au niveau du col entre deux grains devient "passant".

En accord avec ces travaux, E. G. Jeon [20] a mis en évidence une diminution de la résistivité lorsque la taille de grains augmente, suite à des recuits sur des couches minces

de  $\text{SnO}_2$  déposées par réaction chimique classique (hydrolyse par HCl de  $\text{SnCl}_4$ ). Il attribue ce résultat à une diminution de la concentration en joints de grains qui sont plus résistifs.

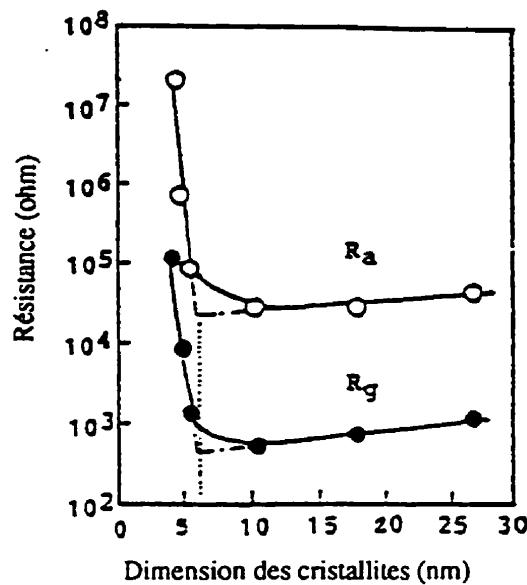


Figure 1-9: Effets de la taille des grains sur la résistance électrique à 300°C sous air et sous  $\text{H}_2$  (800ppm) après recuit à 400°C [15].

Contrairement à ces résultats, une diminution de la conductivité avec la température de recuit, donc avec la taille des grains, a aussi été observée par G. S. V. Coles [17] et par B. Gautheron [18].

En résumé, la taille des grains, l'épaisseur et les traitements thermiques influencent la conductivité d'une couche mince de  $\text{SnO}_2$  et peuvent avoir une grande répercussion sur la sensibilité de l'échantillon [13, 14, 21, 22, 23]. C'est pourquoi tous ces paramètres devront être optimisés afin de développer un élément sensible au CO de bonne qualité.

### 1.3 Interaction gaz-SnO<sub>2</sub>

On distingue sur la surface réelle d'un matériau des défauts qui sont associés à des états donneurs ou accepteurs qui sont classés en deux catégories :

- les états intrinsèques dus à la brusque discontinuité du réseau cristallin et aux défauts topologiques;
- les états extrinsèques dus à la présence d'espèces étrangères à la surface du solide.

Dans le cas d'un semi-conducteur de type n comme le SnO<sub>2</sub>, un état accepteur piège des électrons du solide. La surface se charge donc négativement et la concentration de porteurs libres (électrons) à son voisinage diminue. Une zone de déplétion, comprenant uniquement des défauts ionisés, apparaît donc près de la surface du solide. Son épaisseur ( $L$ ) est modulée par la longueur de Debye ( $L_D$ ) [22], dont la valeur dépend uniquement des propriétés intrinsèques du matériau et de la hauteur de la barrière Schottky ( $V_s$ ) associée à cette zone [26]:

$$L = L_D(eV_s/kT) \quad (1)$$

où  $e$  est la charge d'un électron,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température en Kelvin. La longueur de Debye dans un matériau peut être donnée par l'équation:

$$L_D = (\epsilon kT/e^2 n) \quad (2)$$

où  $\epsilon$  est la constante diélectrique du matériau et  $n$  la concentration de porteurs. La hauteur d'une barrière de potentiel dépend de la charge surfacique  $Q_s^2$  [26]:

$$V_s = (Q_s^2 / 2\epsilon\epsilon_0 n) \quad (3)$$

Dans le cas d'un niveau donneur, la surface se charge positivement et il y a accumulation de porteurs libres (électrons) près de celle-ci. La conductivité augmente donc en surface. Le transfert d'électrons entre le volume et la surface s'arrête lorsque les niveaux de Fermi de la surface et du solide sont égaux. La figure 1-10 montre les courbures des bandes de

conduction et de valence qui sont produites par l'introduction de niveaux donneurs et accepteurs.

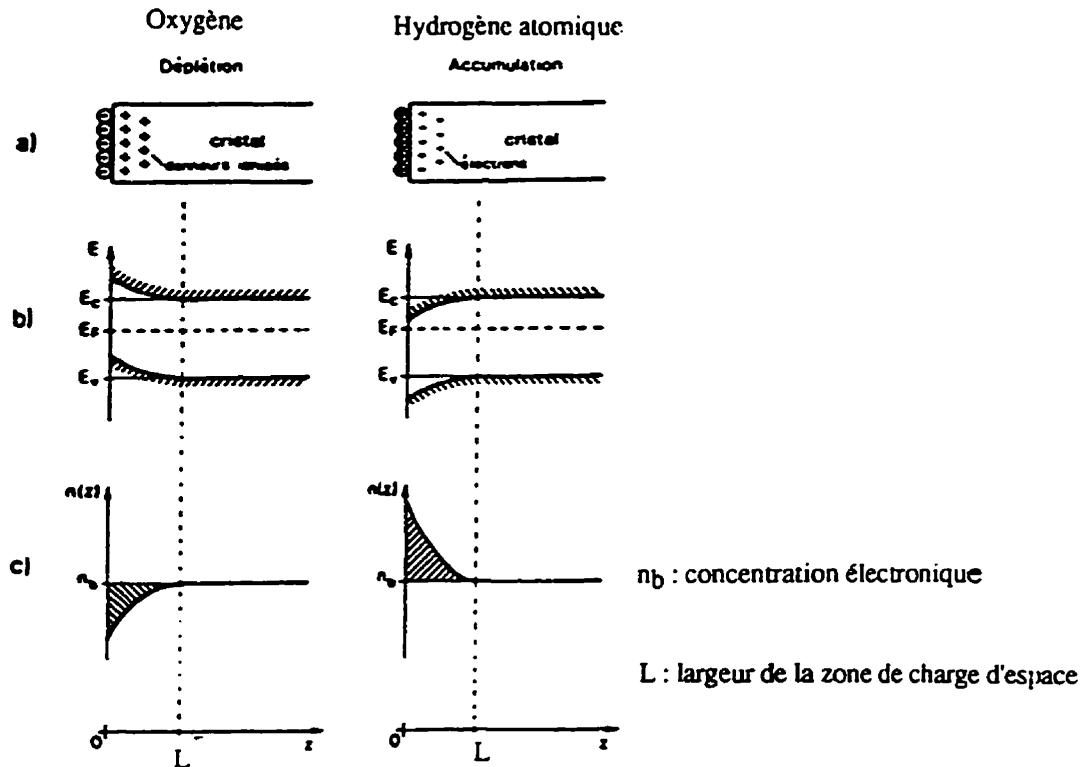


Figure 1-10: Représentation de la chimisorption d'oxygène (déplétion) et d'hydrogène (accumulation) à la surface d'un semi-conducteur de type n: (a) distribution des charges (b) structure des bandes (c) concentration électronique  $n(z)$  dans la bande de conduction [48].

En ce qui concerne l'interaction solide-espèces adsorbées, elle peut être de différente nature et avoir lieu plus ou moins en profondeur dans le solide. C'est pourquoi nous allons maintenant décrire les interactions du  $\text{SnO}_2$  avec différents gaz. Étant donné la nature encore incertaine des réactions gaz- $\text{SnO}_2$ , dopé à l'aide d'ajouts catalytiques, nous décrirons que les mécanismes concernant les interactions gaz- $\text{SnO}_2$  pur.

### 1.3.1 Interaction avec l'oxygène, les groupes hydroxyles et l'eau

L'étude de ces interactions est essentielle pour connaître l'état de surface dans lequel peuvent se trouver des surfaces de  $\text{SnO}_2$  laissées à l'air ambiant. Cette étape permettra ensuite de comprendre comment un gaz polluant va modifier la nature et le nombre des adatomes sur la surface du  $\text{SnO}_2$ .

### 1.3.1.1 Interaction avec l'oxygène gazeux

La concentration d'oxygène absorbé à la surface du  $\text{SnO}_2$  dépend de la température, de la pression partielle d'oxygène et du traitement de la surface [27].

Lorsque l'oxydation d'un gaz réducteur a lieu à la surface du  $\text{SnO}_2$ , elle consomme des atomes d'oxygène en surface [1] et crée ainsi des lacunes d'oxygène. Ainsi, la sous-stoechiométrie en oxygène est plus importante en surface et sera à l'origine d'une conductivité en surface plus importante qu'en volume. Cette modification de conductance est utilisée pour la détection de gaz réducteurs. En l'absence de gaz réducteurs et en présence d'oxygène gazeux, comme dans l'air, les atomes d'oxygène en surface sont renouvelés et les lacunes compensées. La conductivité de surface est alors diminuée.

#### 1.3.1.1.1 Types d'oxygène chimisorbé

Il existe différents états de "sorption" des molécules ( $\text{O}_2$ ) et atomes (O) d'oxygène. En effet, N. Yamazoe a observé par thermodésorption [29] le départ de quatres types d'oxygène sur  $\text{SnO}_2$ : l'oxygène gazeux physisorbé  $\text{O}_2$  ( $\alpha_1$ ), l'oxygène chimisorbé  $\text{O}_2$  ( $\alpha_2$ ), des ions  $\text{O}^-$  et  $\text{O}^{2-}$  ( $\beta$ ) et l'oxygène de réseau ( $\gamma$ ). Les pics de désorption de ces espèces sont situés respectivement à 80, 150, 560 et 600°C (figure 1-11).

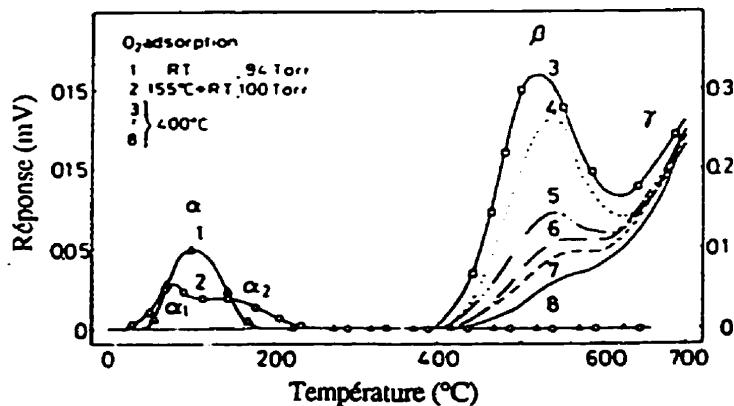


Figure 1-11: Spectre de thermodésorption programmée (10°C/min) de l'oxygène après absorption d'oxygène dans des conditions variées. Les pressions d'absorption des courbes 3 à 8 sont respectivement 99, 48, 16, 3 et 2 torrs [29].

### 1.3.1.1.2 Pénétration de l'oxygène dans le SnO<sub>2</sub>

À la température ambiante, l'oxygène est localisé sur la surface du SnO<sub>2</sub> à l'état moléculaire O<sub>2</sub><sup>·ads</sup> et à l'interface SnO<sub>2</sub>-phase gazeuse [30]. Lors de l'augmentation de la température au-dessus de 450K, ces molécules se dissocient avec la formation des ions O<sup>·</sup> et O<sup>2-</sup>. Ces derniers peuvent pénétrer dans le réseau cristallin du SnO<sub>2</sub>. Leur mobilité y est cependant très faible [25].

La figure 1-12 présente le diagramme d'énergie pour les molécules et les ions d'oxygène sur la surface et dans le réseau cristallin du SnO<sub>2</sub> [27]. Elle indique que plus l'oxygène pénètre dans le SnO<sub>2</sub>, plus il est stable, mais ce diagramme ne tient pas compte des barrières de potentiel à franchir, qui limitent le passage vers les états de moindre énergie.

Les espèces "oxygène" de la figure 1-12 ont des réactivités différentes et ne participent pas aux mêmes types de réactions. En effet, les deux ions O<sub>2</sub><sup>·ads</sup> et O<sup>·ads</sup> sont électrophiles mais l'ion O<sup>2-</sup><sub>ads</sub> est plus réactif que l'ion O<sub>2</sub><sup>·ads</sup>, qui est stabilisé par la double liaison entre les atomes d'oxygène. Ces ions sont peu liés au réseau et ils pourront alors réagir avec des adatomes dont les liaisons sont riches en électrons.

Quant à l'ion O<sup>2-</sup>, il est très instable en surface. Toutefois, si l'énergie pour franchir la barrière est suffisante, il sera stabilisé par le potentiel du cristal en remplaçant une lacune. Cet ion est nucléophile et lié en surface avec le réseau. Il pourra réagir avec l'hydrogène absorbé et les hydrocarbures déshydrogénés.

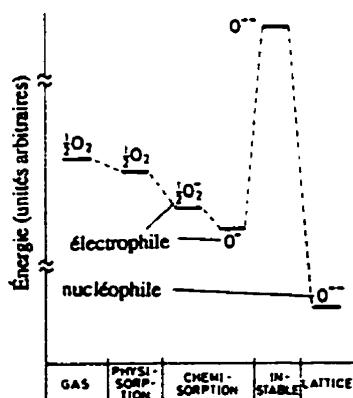


Figure 1-12: Diagramme énergétique des différentes espèces d'oxygène: en phase gazeuse, adsorbées sur la surface et liées au réseau d'un oxyde métallique binaire [27].

### 1.3.1.1.3 Effet des lacunes d'oxygène sur la conduction de surface

En chauffant  $\text{SnO}_2$ , N. Yamazoe a observé, conjointement à la création de lacunes dues au départ des différents types d'oxygène  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , une augmentation progressive de la conductivité [29, 32]. J. W. Erickson, toujours en chauffant  $\text{SnO}_2$  sous vide (1 Torr), entre l'ambiente (300K) et 800K, observe que l'augmentation de la conductivité en surface s'accompagne d'une accentuation de la courbure de bandes vers le bas.

Ceci s'explique par la formation de lacunes ionisées en surface, qui augmentent la densité surfacique de charges positives. Des électrons compensent ces charges et la densité électronique surfacique croît. La concentration de porteurs augmentant, la conductivité de surface est accrue. De plus, les lacunes, qui associées à des états donneurs, libèrent des électrons et s'ionisent. Le niveau de Fermi en surface se rapproche donc de la bande de conduction, courbant cette dernière et la bande de valence vers le bas [25, 32].

### 1.3.1.2 Interaction avec l'eau et les groupes hydroxyles

#### 1.3.1.2.1 Présence des groupes hydroxyles

L'humidité relative contenue dans l'air peut avoir une influence non négligeable sur la réponse d'une couche de  $\text{SnO}_2$  à certains gaz. N. Yamazoe a montré que le  $\text{SnO}_2$  absorbe de plus grandes quantités d'eau que d'oxygène. En thermodésorption, il a observé des départs d'eau à 110°C et 400°C qu'il attribue respectivement aux espèces  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{OH}^-$  [29].

Les travaux de J. W. Egashira ont donné des spectres de thermodésorption de l'eau qui sont plus précis. Il met en évidence six formes possibles pour la vapeur d'eau et les groupes hydroxyles, qui se désorbent respectivement à 60, 150, 260, 490, 510 et 620°C [33]. De plus, il établit un lien entre le départ d'oxygène à haute température (600°C) et le dernier pic de désorption de l'eau. Il interprète ces deux désorptions à l'aide de la réaction suivante:



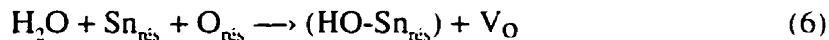
Cependant, C. Pijolat observe, seulement quatre espèces hydroxyles différentes qui

désorbent à 180, 380, 550 et 740°C [34]. Ces résultats indiquent donc que l'eau, en contact avec le SnO<sub>2</sub>, se dissocie pour former des groupes hydroxyles [27, 29, 35].

### 1.3.1.2.2 Mécanismes réactionnels

Quelques auteurs [27, 33, 34] proposent deux types d'interaction entre les groupes hydroxyles et le SnO<sub>2</sub>; ils peuvent être fortement liés à la surface via un oxygène du réseau ou liés aux atomes d'étain du réseau.

Ils se formeraient selon les réactions :



Le premier type de groupes serait responsable de la thermodésorption basse température et n'entraînerait pas de modification de la conductance. Par contre, le second désorberait à haute température et la lacune présente à basse température (< 350°C) agirait comme donneur d'électrons. Ainsi, l'humidité de l'air et la présence de groupes hydroxyles à la surface de SnO<sub>2</sub> augmentent la conductivité électrique du matériau [29, 36]. Ils peuvent donc affecter la réponse du capteur.

## 1.3.2 Interaction avec des gaz réducteurs

### 1.3.2.1 Généralités

Expérimentalement, une augmentation de la conductivité du SnO<sub>2</sub> a été constatée en présence d'un grand nombre de gaz réducteurs: H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, CO, les alcanes, les alcools, les acides carboxyliques, etc... De plus, lors d'un balayage en température entre l'ambiante et 500-700°C et en présence d'un de ces gaz réducteurs, la courbe de conductance présente souvent un maximum. Il a aussi été observé que la présence de vapeur d'eau avec le gaz réducteur modifie cette courbe de conductance.

Cette eau peut avoir plusieurs origines [26]:

- être contenue dans l'air avec le polluant;
- être produite par l'interaction du polluant avec le  $\text{SnO}_2$ ;
- être préalablement présente sur la surface de  $\text{SnO}_2$  sous la forme de groupes hydroxyles et désorber par activation thermique.

Dans le but d'expliquer la courbe de conductance sous polluant en fonction de la température, il nous faut connaître les réactions entre un gaz réducteur et la surface de  $\text{SnO}_2$ . Ainsi, après l'exposition du matériau à un gaz, la thermodésorption est souvent mise à profit pour connaître la variation du nombre et de la nature des absorbats. Les réactions antérieures sont des oxydations ou des combustions catalysées par la surface du  $\text{SnO}_2$ . En effet, les oxydes des métaux de transition ou de certains métaux intermédiaires lourds, comme l'étain, peuvent d'une part présenter plusieurs degrés d'oxydation ( $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ), et d'autre part présenter une non-stoechiométrie par perte ou gain d'oxygène sans changer de structure cristalline.

Donc, lorsque sous l'effet de l'agitation thermique, une molécule s'absorbe à la surface d'un de ces oxydes, elle pourra consommer des atomes d'oxygène du solide pour réagir chimiquement (oxydation) avant de se désorber. Il y a alors catalyse hétérogène. La composition en surface et dans le volume de l'oxyde dépendra du pouvoir oxydo-réducteur du milieu et de la température.

Enfin, malgré beaucoup d'observations et de résultats expérimentaux, aucun mécanisme réactionnel précis et sûr n'a été présenté en raison de la complexité des phénomènes mis en jeu. Cependant, des modèles expliquant l'interaction de certains gaz avec le  $\text{SnO}_2$  ont été développés. Nous allons en présenter trois concernant le CO, l'éthanol et le méthane [27].

### 1.3.2.2 Interaction avec le CO

Après exposition au CO, la face (101) d'un monocristal de  $\text{SnO}_2$ , de même que les échantillons frittés, désorbent du CO et du  $\text{CO}_2$  [27, 38]. D. Kohl explique cette oxydation par la consommation d'oxygène du réseau selon la réaction:



La réponse au CO en présence de vapeur d'eau est très différente de celle obtenue avec du CO sec. Pour comprendre cette différence, la face (101) du  $\text{SnO}_2$  a été exposée à une circulation de  $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ . Du formaldéhyde ( $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$ ) a été observé comme produit de désorption en plus du CO et du  $\text{CO}_2$ . La surface de  $\text{SnO}_2$  a donc catalysé une réaction de formation du formaldéhyde. D. Kohl propose alors le mécanisme suivant:



Un formate  $\text{HCOO}_{\text{ads}}$  a ainsi été formé et il peut se désorber sous forme de formaldéhyde, en se combinant avec un groupe hydroxyle, ou sous forme de  $\text{CO}_2$  et de CO en se regroupant avec des atomes d'hydrogène adsorbés.

La réponse électrique au CO peut s'expliquer par la consommation d'oxygène chimisorbé à la surface et/ou d'oxygène du réseau. Lorsqu'il y a présence d'humidité, la différence de réponse électrique au CO peut s'expliquer par la catalyse de formates à basse température (< 230°C) sur les surfaces de  $\text{SnO}_2$  recouvertes de groupes hydroxyles.

### 1.3.2.3 Interaction avec l'éthanol

#### 1.3.2.3.1 Cas de la face (110) d'un monocristal

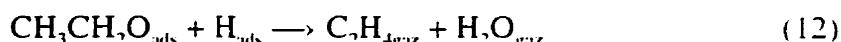
Dans le cas de la face (110) d'un monocristal, D. Kohl propose le schéma suivant. L'éthanol serait d'abord physisorbé sur le  $\text{SnO}_2$ . Cette liaison faible via les doublets électroniques libres de l'oxygène expliquerait sa désorption à basse température selon l'équilibre:



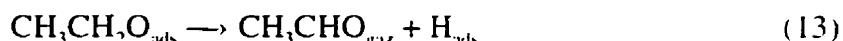
L'éthanol absorbé pourrait se déshydrogénérer pour former des radicaux éthoxy liés plus fortement:



Cette dissociation serait réversible et expliquerait la désorption à haute température (400-600K) de l'éthanol. Ces radicaux éthoxy seraient aussi à l'origine des formations simultanées d'éthylène et d'acétaldéhyde. La formation de l'éthylène correspondrait globalement à une déshydratation de l'éthanol:



et celle de l'acétaldéhyde à une déshydrogénéation d'un groupe éthoxy:



D. Kohl voit une compétition entre ces deux réactions, c'est-à-dire entre les désorptions d'éthylène et de l'acétaldéhyde. Entre 300 et 360K, l'adsorption d'éthanol via les doublets électroniques libres de l'oxygène augmente la conductance car l'espèce adsorbée agit comme un donneur d'électrons. Puis entre 360 et 550 K, la réaction (13) devient active. Les hydrogènes absorbés ( $\text{H}_{\text{ads}}$ ), issus des réactions (11) et (13), agissent comme donneurs. Cependant, cette contribution est plus faible que celle des groupes éthoxy qui agissent comme accepteurs, ce qui conduit donc globalement à une diminution de conductance. Enfin, pour une température plus élevée que 550K, la condensation des groupes hydroxyles forme des lacunes d'oxygène qui augmentent la conductance.

### 1.3.2.3.2 Cas du matériau polycristallin

Le spectre de thermodésorption d'un échantillon fritté, exposé préalablement à l'éthanol, est différent de celui d'un monocristal. En effet, de l'hydrogène, du CO, du  $\text{CO}_2$  et de l'eau apparaissent dans le cas du matériau fritté.

P. Breuil [39] a étudié la désorption de l'éthanol pour des couches minces poreuses. Il observe que la quantité d'éthanol désorbé n'est pas fonction de leur épaisseur. Cet éthanol proviendrait de la surface des couches. Or, dans le cas d'une adsorption dans le coeur de la couche, soit l'éthanol est décomposé avant de s'absorber en profondeur, soit il l'est avant de ressortir.

De plus, une meilleure liaison des radicaux éthoxy est obtenue sur le matériau fritté, ce qui peut s'expliquer par la présence de défauts. Pour minimiser l'énergie du système espèces adsorbées-substrat, les radicaux vont alors se fixer sur les défauts, où les radicaux méthyle des éthoxy pourront établir une liaison hydrogène avec un atome d'oxygène voisin du réseau.

Dans le cas d'un matériau polycristallin, la corrélation entre les réactions de surface et la conductance électrique n'est pas immédiate. D'une part, comme l'indique P. Breuil, les réactions à l'extrême surface de la couche et dans son cœur peuvent être différentes. D'autre part, les joints de grains, par exemple, peuvent être des lieux d'adsorption privilégiés. Ainsi, les barrières de potentiels aux joints de grains pourront devenir le facteur contrôlant la conduction, à cause de cette adsorption préférentielle, mais aussi à cause d'une barrière qui leur est propre.

#### 1.3.2.4. Interaction avec le méthane

##### 1.3.2.4.1. Cas de la face (101) d'un monocristal

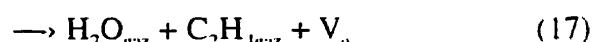
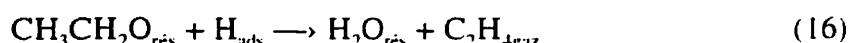
Au contact avec le  $\text{SnO}_2$ , le méthane réagit selon la réaction suivante:



formant un groupe méthyle et de l'hydrogène. Puis deux groupes méthyle peuvent se combiner pour donner un radical de type éthoxy:

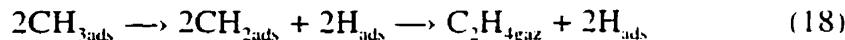


Ce dernier peut se grouper à l'hydrogène et celui-ci se désorbe sous forme d'eau:

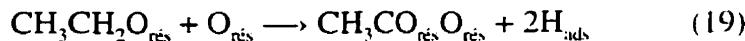


La désorption d'éthylène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) (400K) pourrait aussi provenir d'une recombinaison de

groupes méthyle:

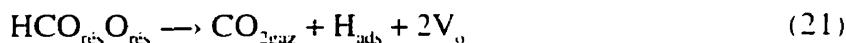
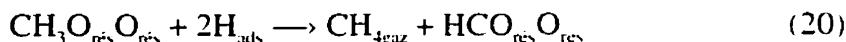


Finalement, l'espèce de type éthoxy peut aussi être convertie en une espèce de type acétate:

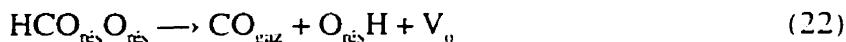


#### 1.3.2.4.2 Cas du $\text{SnO}_2$ polycristallin

Des études d'absorption infrarouge dans des conditions d'ultraviolets ont montré que l'espèce intermédiaire la plus stable, lors de l'interaction du méthane avec le  $\text{SnO}_2$ , est l'acétate [58]. La décomposition de l'acétate en surface commence vers 580K et est complétée à 750K. Dans cet intervalle de température, les produits de désorption sont le  $\text{CH}_4$ , le  $\text{CO}_2$  et le CO selon les réactions:



ou



La réaction (20) produit une espèce de type formate. Quant aux réactions (21) et (22), elles donnent lieu à des lacunes d'oxygène à la surface du  $\text{SnO}_2$ , avec un taux de production maximal entre 700 et 740K. Elles sont donc responsables de l'augmentation de la conductance du  $\text{SnO}_2$ .

En présence de l'atmosphère gazeuse ambiante, d'autres réactions peuvent se produire. L'oxygène gazeux peut engendrer une réaction directe pour former des formates avec, par la suite, désorption de formaldéhydes, de CO et de  $\text{H}_2$ .

Le méthane est une molécule très stable en phase gazeuse. C'est pourquoi la sensibilité d'un capteur à base de  $\text{SnO}_2$  atteint souvent un maximum pour une température plus élevée de 100 à 150K que pour la plupart des autres gaz (éthanol,  $\text{H}_2$ ...).

### 1.3.2.5 Résumé de l'interaction gaz-SnO<sub>2</sub>

Les réactions des adsorbats sur les surfaces de SnO<sub>2</sub> sont d'autant plus complexes que les molécules des adsorbats contiennent un nombre élevé d'atomes. L'interaction avec un matériau polycristallin est compliquée par les nombreux défauts et irrégularités de surface qui augmentent le nombre de réactions possibles. L'interprétation des réponses électriques est alors délicate, d'autant plus qu'il faut tenir compte du transport du courant à travers les joints de grains.

## 1.4 Capteurs semi-conducteurs à base de SnO<sub>2</sub>

### 1.4.1 Techniques de fabrication

Les premiers capteurs à base de SnO<sub>2</sub> produits par la société Figaro [2] ont été fabriqués à partir d'un matériau fritté (figure 1-13). Des couches sérigraphiées peuvent aussi être utilisées comme élément sensible. Ces capteurs sont munis d'électrodes, pour prendre des contacts électriques afin d'enregistrer les variations de conductance, et d'un élément chauffant pour maintenir le capteur au-dessus de la température ambiante.

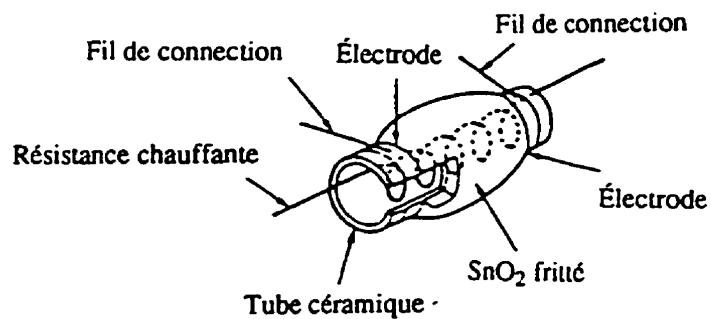


Figure 1-13: Capteur de gaz fabriqué à partir du matériau fritté [2].

En introduction, nous avons vu les avantages de l'intégration sur silicium des capteurs de gaz (figure 1-14). Malgré ces avantages, peu de capteurs de ce type sont commercialisés.

Par contre, les articles sur le sujet [41, 42, 43, 44, 45] deviennent de plus en plus nombreux et quelques brevets sur le domaine ont été déposés [46, 47]. Pour ce type de capteurs, les éléments sensibles à base de  $\text{SnO}_2$  peuvent être déposés par pulvérisation cathodique [48], évaporation [43], RGTO ("Rapid Growth Thermal Oxidation") [31] et par MOCVD ("Metal-Organic Chemival Vapor Deposition") [45].

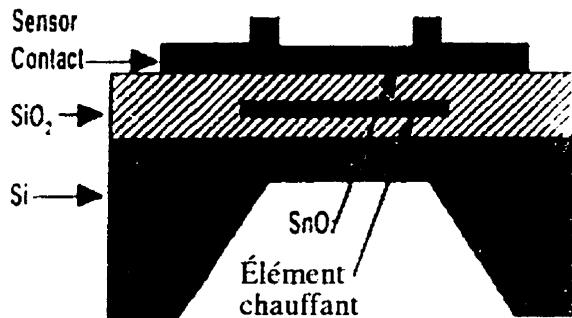


Figure 1-14: Représentation schématique d'un capteur de gaz intégré sur silicium vu de profil [37].

#### 1.4.2 Fonctionnement

Un certain nombre de phénomènes permettent d'interpréter la variation de conductance en fonction de l'évolution de la composition d'une atmosphère gazeuse (figure 1-15) [13]. Les polluants, éventuellement décomposés par le chauffage du capteur, doivent atteindre l'élément sensible par diffusion à travers une couche "limite". Ils se propagent alors à la surface du capteur, puis dans les porosités du matériau. Ils réagissent avec la surface du  $\text{SnO}_2$ , les joints de grains, les ajouts catalytiques éventuels et les électrodes.

Un équilibre est créé entre les espèces absorbées ( $\text{O}_2$ ,  $\text{OH}^-$ ...), qui recouvrent partiellement la surface de  $\text{SnO}_2$ , et les espèces de la phase gazeuse (espèces désorbées ou provenant du polluant). Les espèces absorbées étant donneurs ou accepteurs d'électrons, la conductivité de surface est modifiée par leur recouvrement. Une variation de la conductivité du volume peut aussi avoir lieu lorsque les atomes d'oxygène diffusent dans ou hors de celui-ci, créant ou compensant les lacunes.

Il en résulte que l'interaction d'un polluant dilué dans de l'air sur un élément sensible de

$\text{SnO}_2$  fait intervenir des phénomènes complexes qui ne facilitent pas l'interprétation de la modulation de conductance qui s'en suit.

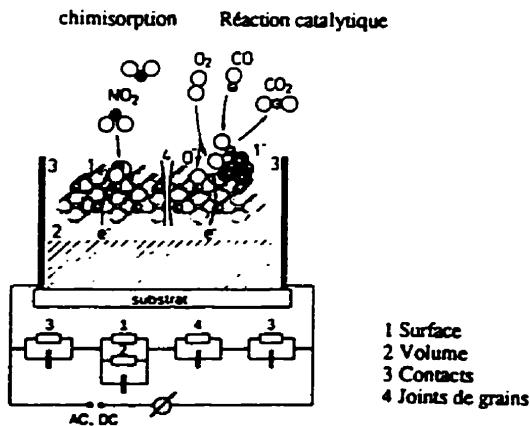


Figure 1-15: Représentation schématique des étapes élémentaires lors de la détection de molécules (particules libres en phase gazeuse) par un capteur de type électronique [13].

#### 1.4.3 Caractéristiques à optimiser

Les caractéristiques exigées pour un capteur sont une bonne sensibilité, sélectivité, stabilité ("sss") et réversibilité.

La sensibilité est définie par la variation relative de conductance:

$$(\sigma_{\text{gaz}} - \sigma_{\text{air}}) / \sigma_{\text{air}} \quad (23)$$

$\sigma_{\text{air}}$  étant la conductance sous air;

$\sigma_{\text{gaz}}$  étant la conductance en présence d'un gaz polluant.

En ce qui concerne les capteurs à base de dioxyde d'étain, on peut noter que globalement il n'y a pas de problèmes de sensibilité. Cette grande sensibilité à de nombreux gaz est certainement la raison historique de la très large utilisation du  $\text{SnO}_2$  par de nombreux chercheurs pour la réalisation de détecteurs de gaz. Cependant, le dioxyde d'étain souffre d'un manque de sélectivité. Cette dernière représente l'aptitude du capteur à déceler la présence d'un gaz particulier parmi un mélange de gaz. Or, la conductance du  $\text{SnO}_2$  en fonction de la température est modulée par la plupart des gaz réducteurs.

Pour améliorer cet aspect, les travaux portent soit sur le dopage par des ajouts métalliques, qui modifie les propriétés catalytiques du matériau, soit sur le mode d'utilisation de ces éléments sensibles (température d'opération et cycles en température, courant alternatif...). Enfin, d'autres auteurs travaillent sur l'analyse par un système informatique des signaux provenant de différents capteurs [68]. Cette solution permet d'obtenir une meilleure sélectivité et de s'affranchir des problèmes d'interférence avec l'eau en particulier. Cependant, une mauvaise stabilité de la réponse d'un des capteurs de la matrice peut fausser tous les résultats.

Si la sensibilité évolue dans le temps, les réponses ne seront plus significatives des concentrations des polluants. C'est pourquoi la conductance doit retourner à sa valeur initiale après avoir été modifiée par la présence d'un gaz polluant (réversibilité). Ces dérives peuvent être dues à des phénomènes irréversibles et lents, comme la formation de lacunes d'oxygène non régénérées ou un frittage parasite durant le fonctionnement du capteur. Une stabilisation de la microstructure du matériau est notamment nécessaire.

Il existe d'autres paramètres moins critiques caractérisant un capteur:

- le temps de réponse (temps nécessaire pour atteindre 90% de la sensibilité maximale);
- le temps de recouvrement;
- la durée de vie;
- la température d'opération et sa consommation en énergie;
- l'influence de l'humidité ambiante;
- la stabilité des contacts.

#### 1.4.4 Amélioration de la détection par ajout catalytique

##### 1.4.4.1 Mode d'action des ajouts catalytiques [42]

Les buts recherchés dans le dopage des couches d'oxyde d'étain sont multiples. Nous pouvons citer les objectifs suivants:

- amélioration de la sensibilité et/ou de la sélectivité;

- diminution de la température de fonctionnement des capteurs;
- diminution du temps de recouvrement lors du retour à l'air ambiant;
- amélioration de la stabilité;
- diminution de la résistance.

Les dopants métalliques superficiels peuvent agir, au niveau de la thermodynamique et de la cinétique, sur l'interaction de la couche sensible avec l'environnement. Ainsi, dans de l'air, la chimisorption d'oxygène pourra s'opérer à plus basse température et avec une cinétique plus rapide. La présence de dopants peut également abaisser la température de désorption de l'eau [49] provenant de l'humidité ambiante, l'eau étant un produit majeur de la réaction de l'oxygène chimisorbé avec des gaz réducteurs. Cet abaissement peut d'une part réduire le temps nécessaire à la stabilisation des capteurs, et d'autre part faciliter l'évacuation des produits de réaction.

Lors de l'interaction d'une couche sensible avec des gaz réducteurs, deux mécanismes fondamentaux pourront être considérés pour expliquer l'effet des dopants superficiels (figure 1-16).

- L'effet "Spillover", dans lequel les réactants sont adsorbés sur le catalyseur, puis migrent vers le  $\text{SnO}_2$ . Ainsi, le catalyseur peut produire de nouvelles espèces chimiques qui modifieront la réponse électrique, ce qui entraîne généralement une augmentation de la sensibilité [26]. Cet effet dépend fortement des niveaux de Fermi respectifs des catalyseurs par rapport à celui du  $\text{SnO}_2$ .
- Un effet purement inhérent aux modifications des propriétés électroniques du dopant, qui déterminent la réponse électrique du capteur. Par exemple, cette situation peut apparaître lors de l'interaction directe du gaz réducteur sur un dopant superficiel oxydé qui se réduit. La conductance est ainsi déterminée par les échanges électroniques superficiels entre le métal et le  $\text{SnO}_2$ , ce qui permet aux niveaux de Fermi du  $\text{SnO}_2$  et du catalyseur de s'ajuster l'un à l'autre. Cet effet électronique a été mis en évidence pour l'argent [50]. Le déplacement du niveau de Fermi modifiera alors la hauteur de barrière aux joints de grains et la valeur de conductivité.

Type	Sensibilité chimique	Sensibilité électronique
Modèle schématique		
Rôle des additifs	Activation et "Spillover" des réactifs	Accepteurs ou donneurs d'électrons du ou au SnO2
Origine du changement de conductivité	Changement de l'état d'oxydation du SnO2	Changement de l'état d'oxydation des additifs

Figure 1-16: Mécanismes lors de l'interaction d'un gaz avec un "dopant" superficiel: (a) effet "Spillover", (b) transfert électronique [50].

Enfin, la répartition du dopant jouera un rôle considérable en fonction du mécanisme de détection. En effet, le transfert électronique direct métal-semi-conducteur ne peut se faire qu'avec une distribution superficielle de particules métalliques ultrafines à la surface du semi-conducteur [15]. Pour l'effet "Spillover", la distribution devra se faire en îlots de petites dimensions, afin d'augmenter les zones de juxtaposition métal-semi-conducteur. L'effet de l'épaisseur du métal a dans ce cas moins d'importance.

On retiendra quelques articles de compilation sur ces différents dopages [51, 63]. Les métaux les plus utilisés sont le Pd (détection du CO), le Pt (détection du  $\text{CH}_4$ ) et l'Ag (détection de  $\text{H}_2$  et de  $\text{H}_2\text{S}$ ), car ils étaient très connus pour leur rôle de catalyseur dans les réactions électrochimiques. Cependant, le rôle et l'effet de plusieurs autres éléments ont aussi été testés pour améliorer les propriétés de détection du  $\text{SnO}_2$ : Rh ( $\text{CH}_4$ ), Cu ( $\text{H}_2\text{S}$ ) [22], Al et In ( $\text{NO}_x$ ) [70], Ca ( $\text{NH}_3$ ) [71], Ga et Zn (éthanol) [72]...

#### 1.4.4.2 Dopage au palladium [18]

L'ajout de palladium dans les couches de  $\text{SnO}_2$  présente les avantages suivants:

- réponse réversible à l'action de l'eau et des gaz mentionnés précédemment de 600°C jusqu'à la température ambiante [37, 49];
- augmentation de la sensibilité au CO, à l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) et aux hydrocarbures (méthane, propane) [37, 51];
- modification de la courbe de conductance en fonction de la température pour le CO, l'hydrogène, le méthane et le propane, conduisant à une sensibilité maximale à basse température [51].

Pour les couches minces, le dopage au palladium peut être obtenu de différentes manières:

- une couche mince de Pd (1-5 nm) est déposée à la surface des couches de  $\text{SnO}_2$  [48];
- une couche plus épaisse (100-200 nm) est déposée puis chauffée pour que le palladium diffuse à la surface des grains de  $\text{SnO}_2$  et aux joints de grains. La couche superficielle résiduelle est ensuite enlevée [52];
- un sel de palladium est mélangé à la solution comprenant le précurseur d'étain dans le cas de la pulvérisation chimique réactive [61].

Le palladium se trouve à la surface du  $\text{SnO}_2$  sous forme de clusters [62] ou de petits grains [15]. L'état chimique des atomes de Pd dépend de leur emplacement sur le grain de palladium, de la température et de l'atmosphère gazeuse environnante. Bien que les auteurs ne soient pas d'accord sur l'état chimique des atomes de Pd à la surface du  $\text{SnO}_2$ , tous s'accordent pour penser qu'une faible interaction chimique existe entre les deux matériaux et que l'amélioration de la détection est due à une forte interaction électronique [50]. Notamment, dans le cas de l'interaction du CO avec le  $\text{SnO}_2$ , les clusters de Pd diminuent l'énergie d'activation de l'oxydation du CO [49], un phénomène qui serait la conséquence d'un transfert électronique entre le palladium et le  $\text{SnO}_2$ .

Le survol de l'état des connaissances sur les capteurs de gaz à base de  $\text{SnO}_2$  ayant été fait, nous allons maintenant présenter les objectifs du présent travail et les contributions qu'il a apporté au domaine.

## 1.5 Objectifs du projet et contributions apportées

Lors de sa thèse au LMGP, B. Gautheron a déposé par pulvérisation ultrasonore, sur des substrats de silicium oxydé, des couches minces ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) de  $\text{SnO}_2$  dopées au Pd. L'ajout de palladium, à une couche de  $\text{SnO}_2$  déposée par pulvérisation ultrasonore, modifie radicalement sa réponse au CO en régime stationnaire. En effet, un pic de conductance très étroit apparaît sous CO entre 50 et 100°C (figure 1-17) [53, 54]. Un tel pic de conductance à basse température a été très rarement rapporté auparavant dans la littérature.

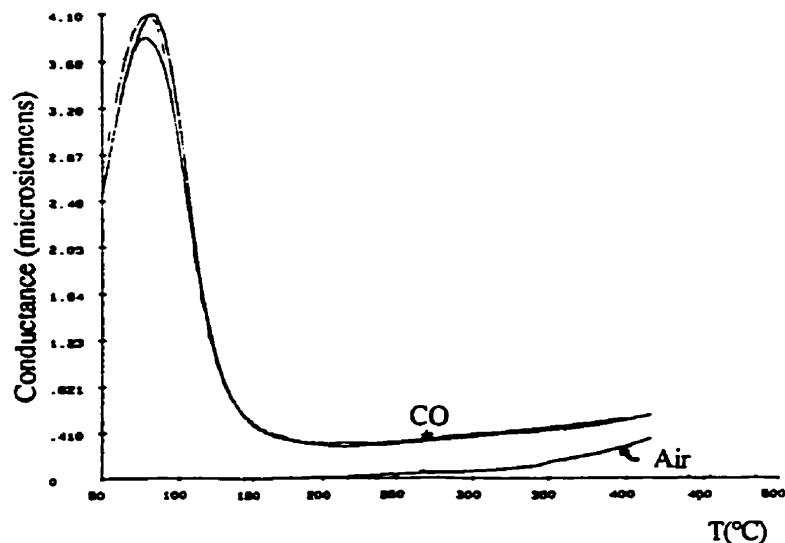


Figure 1-17: Conductance sous air et sous CO d'une couche de  $\text{SnO}_2$  (Pd) [18].

C'est pourquoi nous avons envisagé de réaliser un capteur intégré de CO à partir de cet élément sensible. Premièrement, parce que la pulvérisation ultrasonore est une technique de dépôt peu coûteuse, car elle fonctionne à la pression atmosphérique, très simple d'utilisation et qui peut être développée à l'échelle industrielle. Et deuxièmement, parce que l'intégration du capteur sur silicium entraînera une diminution de son coût de production et de sa consommation en énergie.

Pour ces raisons, des efforts ont été investis afin d'améliorer la sensibilité au CO et la stabilité, de déterminer la sélectivité et d'évaluer la réversibilité des couches minces de

$\text{SnO}_2$  (Pd). Nous avons aussi travaillé à la conception d'un capteur intégré sur silicium et à l'élaboration de son procédurier de fabrication.

Ainsi, en optimisant les paramètres de dépôt des couches minces de  $\text{SnO}_2$  (Pd), nous avons pu développer, grâce à un contrôle de leur microstructure, un élément sensible au CO présentant une sensibilité au CO ( $[G_{\text{gaz}} - G_{\text{air}}]/G_{\text{air}}$ ) élevée, jusqu'à 5000 en régime strationnaire, et une bonne réversibilité à basse température (100°C). Nous avons aussi montré qu'un recuit sous air pur à 500°C permettait de stabiliser la microstructure des couches de  $\text{SnO}_2$  et d'augmenter leur sensibilité au CO d'un facteur 2 à 10. De plus, il a été observé que l'éthanol et le méthane pouvaient interférer avec la réponse au CO du capteur.

Enfin, l'intégration sur silicium de cet élément sensible, qui permet son isolation thermique en le suspendant sur une membrane diélectrique, abaisse la consommation en énergie d'un tel capteur à 12 mW.

## 1.6 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre qu'il existe un marché avec un très grand potentiel pour les capteurs de gaz, notamment pour la détection du CO, qui est un gaz très répandu et dangereux. Présentement, la compagnie Figaro occupe une très grande part de ce marché avec des capteurs à l'état solide fabriqués à partir de SnO<sub>2</sub> fritté.

Ce matériau a été largement étudié au cours des vingt dernières années. Ces études ont déterminé que ses lacunes en oxygène doublement ionisées lui confèrent une semi-conduction de type n. Ainsi, l'interaction des gaz réducteurs avec les atomes d'oxygène chimisorbés à la surface des grains de SnO<sub>2</sub>, et/ou avec les atomes d'oxygène du réseau module sa conductivité électrique. Cette variation de la résistance du capteur permet la détection des gaz et dépend énormément de la microstructure du matériau. Afin d'améliorer certaines caractéristiques du matériau sensible comme sa sensibilité, sa sélectivité et sa réversibilité, des ajouts catalytiques sont employés.

Plusieurs types de réactions peuvent se produire entre le capteur et l'atmosphère gazeuse environnante. Ces réactions peuvent impliquer les électrodes, les joints de grains, les grains et les ajouts catalytiques. De plus, la présence d'humidité peut modifier la nature des réactions entre l'atmosphère gazeuse et le SnO<sub>2</sub>. Tous ces phénomènes rendent extrêmement complexe la modélisation gaz-matériau sensible et ont une grande influence sur la stabilité du capteur. C'est pourquoi les capteurs à l'état solide sont principalement utilisés comme alarme.

Depuis quelques années, l'élaboration des matériaux sensibles se fait sous forme de couches minces afin de pouvoir fabriquer des capteurs sur silicium. Cette technologie entraîne, entre autres, une baisse des coûts de production et une diminution de la consommation en énergie des capteurs. Cependant, en utilisant une technique de dépôt plus flexible et ne nécessitant pas l'utilisation de systèmes à vide, il est encore possible de simplifier le procédé de production et de diminuer le coût des capteurs de gaz sur silicium à base de SnO<sub>2</sub>. Ainsi, afin de réaliser un capteur de CO intégré sur silicium, les objectifs de ce travail sont d'optimiser un élément sensible à base de SnO<sub>2</sub>, dopé au Pd déposé par pulvérisation ultrasonore, d'effectuer la conception complète d'un capteur sur silicium et de développer son procédé de fabrication.

## CHAPITRE II

### PROCÉDÉ DE DÉPÔT ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Nous allons maintenant décrire la technique de dépôt du SnO<sub>2</sub> que nous avons privilégiée, le dépôt chimique en phase vapeur à partir d'un aérosol, ainsi que les techniques utilisées pour les caractérisations analytiques et électriques des couches déposées.

#### 2.1 Procédé de dépôt de l'élément sensible[18]

La pulvérisation chimique réactive offre la possibilité de remédier aux difficultés rencontrées dans le procédé de CVD ("Chemical Vapor Deposition") classique. Elle permet aussi d'augmenter le champ d'application des techniques de dépôt chimique en phase gazeuse. Dans la pulvérisation chimique réactive, le matériau source n'est pas utilisé sous forme de vapeur, mais en solution sous forme d'un brouillard de fines gouttelettes. Cet aérosol peut être transporté à une température voisine de la température ambiante jusqu'à la proximité du substrat. Lorsque les composés sources sont des solides en solution dans un (ou plusieurs) solvant(s), plusieurs phénomènes peuvent se produire selon la température du substrat. En fonction de cette température, J. C. Viguié et J. Spitz [55] ont proposé différents modes de décomposition du composé source, que l'on peut expliciter comme suit (la numérotation des schémas correspond à la figure 2-1):

Schéma A: La gouttelette atteint le substrat, le solvant s'évapore alors en laissant un précipité sec qui se décompose alors en phase homogène (phase solide).

Schéma B: Le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir et le précipité frappe le substrat en se décomposant toujours en phase homogène (phase solide).

Schéma C: Le solvant s'évapore, le précipité fond et se vaporise (ou se sublime). Il y a alors diffusion des vapeurs vers le substrat et production d'une réaction en phase hétérogène au contact du substrat [55, 56]. C'est le processus classique du dépôt

chimique en phase vapeur. On peut remarquer qu'il est alors possible de définir, comme en CVD, une zone d'évaporation et une zone de réaction, la zone d'évaporation présentant, dans notre cas, un profil de température plus complexe puisque le solvant doit être évaporé.

Schéma D: À plus haute température, la réaction chimique n'a plus lieu en phase hétérogène mais en phase gazeuse (donc homogène), avec production de suies qui vont se déposer sur le substrat.

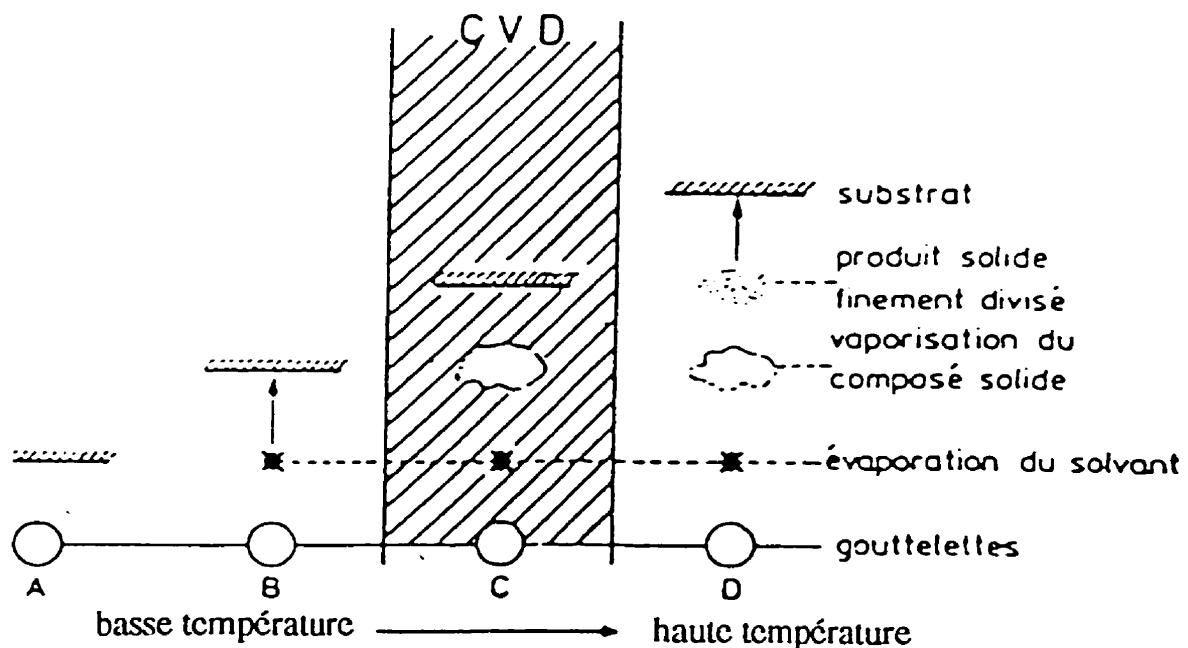


Figure 2-1: Représentation schématique de la décomposition d'un aérosol en fonction de la température.

Les revêtements obtenus suivant ces schémas présentent des états de surface différents. Ainsi, les gouttelettes de taille moyenne engendreront un revêtement de bonne qualité (Schéma C), tandis que les gouttelettes plus grosses et plus petites conduiront respectivement aux processus des schémas (A, B) et (D). Plusieurs moyens existent pour

pulvériser la solution contenant le matériau source:

- la pulvérisation pneumatique; la production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé qui aspire et fait éclater le liquide;
- la pulvérisation ultrasonore; l'aérosol est généré par des vibrations de haute fréquence produites au sein de la solution et focalisées vers la surface libre du liquide.

Cette dernière technique, que sera présentée à la section suivante, est celle utilisée lors de notre travail.

### 2.1.1 Pulvérisation ultrasonore

#### 2.1.1.1 Principe de la production du brouillard

L'obtention d'un aérosol par pulvérisation ultrasonore est connue depuis longtemps et elle est d'ailleurs très utilisée pour l'obtention d'aérosols à usages médicaux. Son utilisation pour réaliser des revêtements de surface a été proposée par J. Spitz et J. C. Viguié [57]. Lorsqu'un faisceau d'ultrasons est dirigé vers une interface gaz-liquide, il se forme un geyser (figure 2-2) dont la hauteur est fonction de l'intensité acoustique.

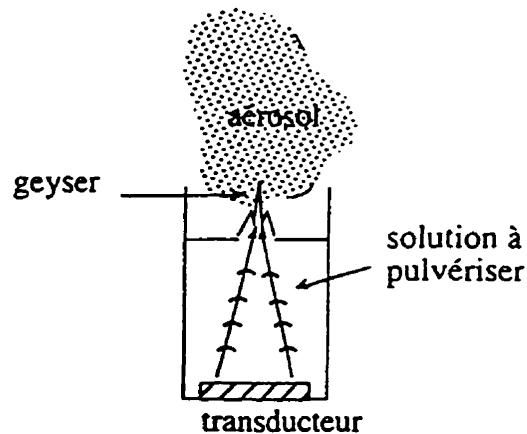


Figure 2-2: Principe de la pulvérisation ultrasonore.

Ce geyser s'accompagne de la production d'un aérosol, résultant des vibrations engendrées à la surface du liquide et de la cavitation à l'interface gaz-liquide.

La longueur d'onde des vibrations à la surface du liquide est essentiellement fonction de la fréquence des ultrasons et des caractéristiques du liquide irradié.

$$\lambda = (2\pi\tau / \rho f^2)^{1/3} \quad (24)$$

$\lambda$  = longueur d'onde de la vibration;

$\tau$  = tension superficielle du liquide;

$\rho$  = densité du liquide;

$f$  = fréquence des ultrasons.

#### 2.1.1.2 Caractéristiques du brouillard produit

Une approche par la théorie des ondes conduit au résultat suivant; lorsque l'amplitude des vibrations atteint  $\lambda/2$ , il y a éjection de gouttelettes de diamètre moyen  $d = \lambda/2$ :

$$d = (\pi\tau / 4\rho f)^{1/3} \quad (25)$$

De plus, la quantité d'aérosol produit dépend fortement de la nature du solvant. Elle est fonction de certaines propriétés physiques du liquide: la pression de vapeur, la viscosité et la tension superficielle [65].

#### 2.1.2 Procédé pyrosol

Le procédé de pulvérisation chimique réactive d'un brouillard, obtenue par voie ultrasonore, a fait l'objet d'un dépôt de brevet par la Commission à l'Énergie Atomique (CEA) et le Centre d'Études Nucléaires de Grenoble (CENG) [57]. Il est connu sous le nom de "procédé Pyrosol" (pyrosol = pyrolyse d'un aérosol).

La mise en oeuvre du procédé Pyrosol implique trois étapes successives:

- la production d'un aérosol par pulvérisation ultrasonore;
- le transport de ce dernier par un gaz vecteur;
- sa pyrolyse au voisinage d'un substrat chauffé.

### 2.1.2.1 Système de pulvérisation

Il se compose d'un générateur haute fréquence qui excite un transducteur piézoélectrique. Le transducteur est constitué d'une céramique piézoélectrique équipée de deux électrodes. Il transforme la tension alternative appliquée aux bornes de la céramique en vibration mécanique, à condition que la fréquence imposée soit accordée à la fréquence de résonance mécanique de la céramique.

Deux réglages sont possibles:

- celui de la fréquence, comprise entre 750 et 850 kHz, dans le but de l'accorder à un multiple de la fréquence de résonance de l'ensemble céramique-environnement;
- celui de la tension appliquée à la céramique qui permet d'agir sur la puissance ultrasonore, donc sur la quantité d'aérosol produit.

### 2.1.2.2 Pot de pulvérisation

Il est composé d'un récipient en verre avec à sa base le transducteur piézoélectrique en contact avec la solution à pulvériser. Pour obtenir le maximum de pulvérisation, le niveau de la solution est réglé expérimentalement à 8-10 cm de la surface de la céramique. Pour maintenir ce niveau stable, une burette à niveau constant est utilisée. Ses graduations permettent de mesurer le débit moyen d'aérosol pulvérisé et transporté.

Nous avons vu au paragraphe 2.2.1.2 que la quantité d'aérosol produit est fonction de certaines propriétés physiques du liquide. Or, ces propriétés varient avec la température de la solution, qui est échauffée par l'agitation ultrasonore et l'absorption acoustique. Dès lors, il faut soit réguler la température de la solution, soit la préchauffer par agitation ultrasonore avant le dépôt.

### 2.1.2.3 Solutions sources

Le choix de la solution source est primordial puisqu'elle contribue grandement à fixer les conditions de la réaction chimique qui déterminent elles-mêmes le processus de dépôt et la microstructure de la couche.

Ce choix passe par un compromis optimal entre le composé source proprement dit et le solvant. Il doit en particulier permettre:

- la solubilité du composé source dans le solvant;
- une bonne compatibilité solvant-soluté;
- une bonne stabilité de la solution à température et pression ambiantes;
- des températures de sublimation du composé et d'évaporation du solvant suffisamment basses devant la température de réaction;
- l'utilisation d'un composé source le plus volatile possible;
- un coût raisonnable de la solution.

En général, les composés organométalliques répondent à ces critères et sont ainsi fréquemment utilisés comme composés sources. Cependant, certains sels minéraux (fluorures, chlorures) peuvent également convenir [73, 74].

En ce qui concerne le solvant, il peut ne pas agir sur un composé qu'il dissout, soit le dissocier, c'est-à-dire le séparer en différents ions et les éloigner les uns des autres, soit le complexer, c'est-à-dire s'unir avec lui ou un de ses ions. Plus les molécules d'un solvant sont polaires, c'est-à-dire plus la constante diélectrique est importante, plus ces molécules ont tendance à dissocier les particules dissoutes et à éloigner les ions positifs et négatifs.

#### 2.1.2.4 Transport de l'aérosol par un gaz vecteur

Le choix du gaz vecteur est primordial pour la réaction chimique envisagée lors du dépôt, car il permet de modifier la nature oxydante ou réductrice de l'atmosphère de dépôt. La présence d'impuretés dans ce gaz, d'humidité ou d'un gaz polluant non contrôlé peut changer d'une part, l'atmosphère de dépôt, et d'autre part, la microstructure ou la cinétique de dépôt. Par ailleurs, le contrôle du débit du gaz vecteur permet de contrôler celui de l'aérosol.

### 2.1.3 Montage de dépôt

Un schéma du montage utilisé pour le dépôt de couches minces de dioxyde d'étain est présenté à la figure 2-3.

Ce montage se compose:

- d'une zone de pulvérisation comprenant le pot, le générateur haute fréquence et la régulation du niveau de la solution dans le pot;
- d'une zone de pyrolyse comprenant une buse conique et un four à bain d'étain.

La régulation des débits des gaz vecteurs est assurée par deux débitmètres et leur commande par deux électrovannes. Le débit du gaz porteur peut varier de 0,7 à 4,2 l/min et celui du gaz refroidi de 1,3 à 10,3 l/min.

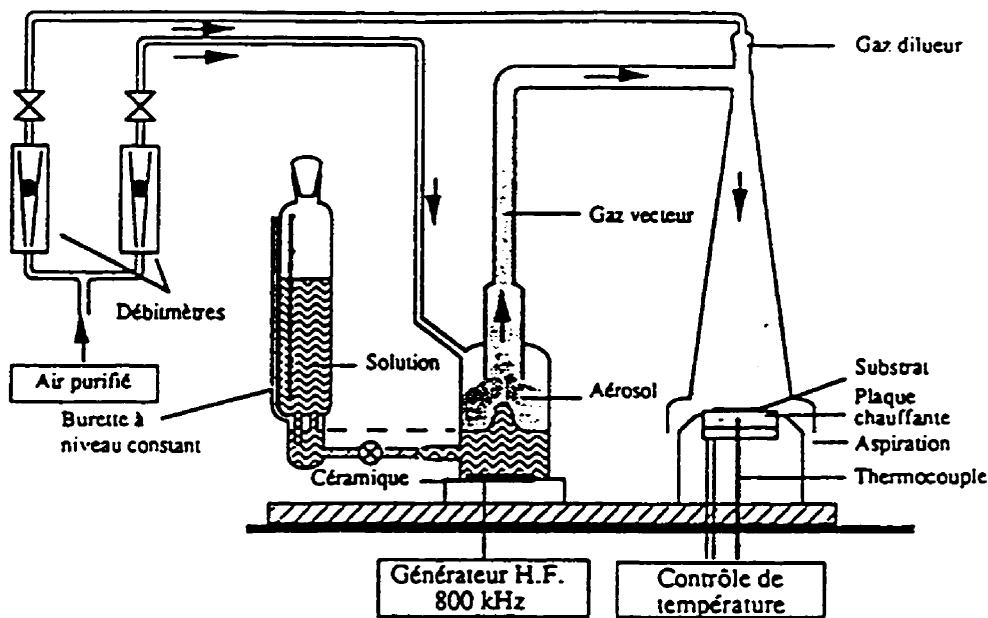


Figure 2-3: Schéma de l'appareillage de dépôt utilisé au LMGP.

C'est un montage à configuration perpendiculaire au flux, c'est-à-dire où le substrat est perpendiculaire au flux d'aérosol. Il permet donc une meilleure homogénéité du dépôt. Quant à la buse conique, elle permet l'obtention de dépôts homogènes en épaisseur même en régime turbulent, si la coaxialité du four et de la buse est bien réglée.

Pour remédier à l'inévitable inhomogénéité de la température du substrat lorsqu'il est fixé à une plaque chauffante métallique, cette dernière a été remplacée par un bain d'étain. Il permet un bon contact thermique, une meilleure homogénéité de la température du substrat et des dépôts à des températures comprises entre 250 et 580°C.

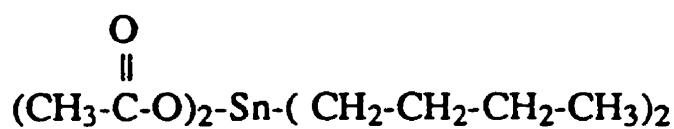
#### 2.1.4 Solution source

L'étude menée par B. Gautheron [18] a permis de sélectionner la solution de dibutyldiacétate d'étain dans l'acétylacétone pour l'élaboration de couches minces de SnO<sub>2</sub> par pulvérisation ultrasonore. En effet, dans la gamme de températures explorée (460-540°C), cette solution permet l'obtention de couches poreuses à grains fins, donc favorables à la détection gazeuse.

Nous allons présenter quelques propriétés physiques et chimiques du précurseur et du solvant utilisés, qui peuvent être utiles pour des raisons de sécurité et aussi pour comprendre comment les espèces évoluent lorsqu'elles sont mélangées, puis lorsqu'elles sont pyrolysées.

##### 2.1.4.1 Précurseur d'étain

Le précurseur d'étain que nous avons employé pour les dépôts de SnO<sub>2</sub> est un composé organométallique: le dibutyldiacétate d'étain (DDSn) de formule brute C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Sn (Aldrich) et de formule semi-développée:



C'est un liquide incolore et visqueux à température ambiante. Sa pureté est comprise entre 85 et 95% selon le lot. L'impureté principale est de l'acide acétique. Ses propriétés physiques sont présentées dans le tableau 2-1.

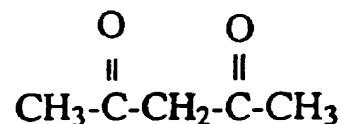
Tableau 2-1: Propriétés physiques du dibutyldiacétate d'étain.

Masse moléculaire	351,01 g/mol
Densité à 20°C	1,32 g/cm <sup>3</sup>
Température de fusion	10°C
Température d'ébullition (10 Torrs)	142-145°C

Le DDSn est un produit corrosif et hautement toxique ; il peut être mortel s'il est inhalé, il cause des brûlures et des effets chroniques sur le système nerveux, sur le sang, la peau, les yeux et le foie.

#### 2.1.4.2 Solvant

Le solvant que nous avons utilisé pour dissoudre le dibutyldiacétate d'étain est l'acétylacétone (AcAc) (Lancaster) de formule brute C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> et semi-développée:



C'est un liquide incolore ou légèrement jaunâtre à température ambiante. Le produit possède une pureté de 99%. Ses propriétés physiques sont présentées dans le tableau 2-2.

Tableau 2-2: Propriétés physiques de l'acétylacétone.

Masse moléculaire	100,12 g/ml
Densité à 20°C	0,975 g/cm <sup>3</sup>
Température de fusion	-23°C
Température d'ébullition (10 Torrs)	140,4°C

La pyrolyse de l'acétylacétone est totale à 460°C et produit essentiellement de l'acétone, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et du méthane.

#### 2.1.4.3 Stabilité de la solution

La dissolution du dibutyldiacétate d'étain dans l'acétylacétone se fait sans problème pour des concentrations de 0 à 4 M. Après le mélange, la solution a une couleur jaune citron claire. Cette couleur dépend de l'origine (fournisseur) et de l'âge du solvant.

#### 2.1.4.4 Dopage au palladium

Le précurseur de palladium utilisé est l'acétylacétonate  $\text{Pd}(\text{AcAc})_2$  (STREM chemicals) qui se dissout à 0,04 M dans l'AcAc (figure 2-4). Un vieillissement des solutions mixtes de palladium et d'étain a été constaté. Ces solutions sont jaunes après élaboration et deviennent, après quelques semaines, marron et un dépôt (Pd) noir se forme, la lumière favorisant fortement ce dépôt. Il est donc préférable d'élaborer les couches de  $\text{SnO}_2$  à partir d'une solution la plus jeune possible.

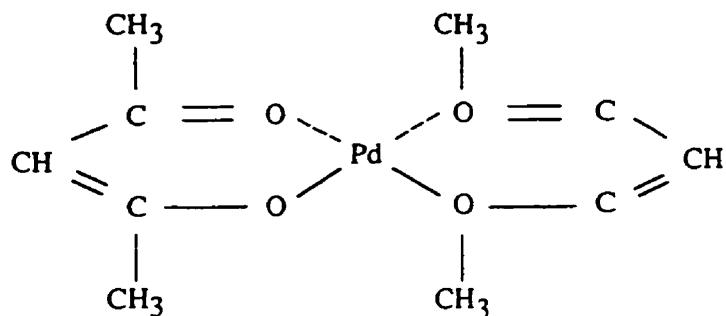


Figure 2-4: Formule semi-développée de l'acétylacétate de palladium.

#### 2.1.5 Conditions de dépôts

##### 2.1.5.1 Préparation de la solution source

La concentration des solutions employées pour le dépôt de couches minces de  $\text{SnO}_2$  pures est 0,2 M de DDSn dans AcAc.

Nous avons réalisé les solutions contenant les deux précurseurs d'étain et de palladium en procédant de la façon suivante:

- Préparation d'une solution à  $\approx 0,02$  M de  $\text{Pd}(\text{AcAc})_2$  dans l'AcAc;
- La quantité de Pd voulue pour le dopage est prélevée dans cette solution;
- La quantité précédente est complétée avec de l'AcAc au 2/3 du volume final désiré;
- Le dibutyldiacétate d'étain est ajouté en quantité telle que la somme des concentrations de Pd et d'étain soit égale à 0,2 M;
- La solution est alors complétée par de l'AcAc pour avoir le volume désiré.

Pour ne pas avoir trop de variations du débit d'aérosol, dues à l'élévation de la température dans la solution, cette dernière est préchauffée par agitation ultrasonore vers 50°C.

#### 2.1.5.2 Paramètres de dépôts

Les fréquences utilisées sont 0,6 et 0,8 (chiffres sur le générateur: RBI modèle 7901) et sont comprises entre 750 et 850 kHz.

La puissance est réglée à 6 (chiffre sur le générateur) sauf si une modification est mentionnée dans le texte.

La température du bain d'étain varie de 460 à 540°C.

Le temps de dépôt varie de 3 à 20 minutes.

Le débit du gaz porteur est fixé à 2,3 l/min et celui du gaz refroidi à 4,8 l/min. L'air est utilisé comme gaz vecteur. Un sécheur d'air (Sabroe) contrôle l'humidité relative (HR = 25% à 21°C) du gaz vecteur lors des dépôts. L'humidité peut en effet avoir une influence sur la vitesse de croissance du  $\text{SnO}_2$  à partir du DDSn comme précurseur. De plus, l'humidité du gaz vecteur peut diminuer la concentration de palladium dans les couches selon la température de dépôt [18].

### 2.1.5.3 Substrat

Des dépôts de couches minces de  $\text{SnO}_2$  pures et dopées (Pd) ont été effectués sur des morceaux d'un substrat de silicium ( $660 \mu\text{m}$ ) recouvert d'une couche d'oxyde thermique ( $\text{SiO}_2/50 \text{ nm}$ ) et d'une couche de nitre de silicium en surface ( $\text{Si}_3\text{N}_4/180 \text{ nm}$ ), déposée par LPCVD ("Low Pressure Chemical Vapor Deposition"). Ce substrat est utilisé car il présente une similitude avec la nature et l'ordre d'empilement des couches minces qui composent la structure permettant l'intégration du capteur (cf. chap. 5, section 5.2.1.1).

De surcroît, des caractérisations antérieures, effectuées par spectrométrie de masse d'atomes neutres secondaires (SNMS) sur des couches minces de  $\text{SnO}_2$  déposées sur un substrat recouvert de nitre de silicium, ont montré une très faible interdiffusion entre ces deux matériaux [64].

## 2.2 Techniques de caractérisation

### 2.2.1 Caractérisations analytiques

#### 2.2.1.1 Microscopie électronique à balayage

La morphologie des couches a été étudiée au Microscope Électronique à Balayage (MEB) (PHILIPS XL20 et 30). En observant la tranche des échantillons, nous avons aussi utilisé cet instrument pour mesurer l'épaisseur des couches.

#### 2.2.1.2 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique a été employée pour déterminer l'état de la surface des couches de  $\text{SnO}_2$  pures et dopées. Les forces d'interaction qui s'exercent au niveau atomique, entre la surface de l'échantillon et une sonde servent d'élément d'analyse. La sonde est en forme de pointe ( $\text{Si}$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) dont le diamètre de l'extrémité est caractérisée par un petit diamètre ( $\approx 5\text{-}30 \text{ nm}$ ). L'appareil qui a servi à l'analyse est un Nanoscope II.

### 2.2.1.3 Diffraction des rayons X

Les spectres  $\theta/2\theta$  (géométrie Bragg-Brentano) obtenus par diffraction des rayons X (XRD) permettent de déterminer la nature, l'orientation et la dimension des grains des phases cristallines. L'appareil utilisé pour l'acquisition de tels spectres est un diffractomètre de type D500 Siemens Kristalloflex (raie  $K\alpha$  du cuivre:  $\lambda_{CuK\alpha}=1,5406\text{\AA}$ ).

Les conditions d'acquisition des spectres varient selon les échantillons:

- intervalle  $2\theta$  exploré:  $20^\circ$  à  $35-55^\circ$ ;
- pas angulaire  $\Delta(2\theta) = 0,04^\circ$ ;
- temps de comptage par pas: 6 à 10 s.

La taille moyenne de grains peut être estimée à l'aide de la formule de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (26)$$

où  $D$  est la taille moyenne des cristallites,  $\lambda$  la longueur d'onde de la radiation incidente,  $\beta$  la largeur à mi-hauteur,  $\theta$  l'angle de diffraction et  $k$  un paramètre dépendant de la géométrie des objets diffractants étudiés ( $k = 0,94$ ).

### 2.2.1.4 Microanalyse X

La composition et la concentration des éléments (O, Sn, Pd) dans les couches ont été étudiées par microanalyse X sur une microsonde de Castaing CAMECA 50 SX. L'intensité de la raie d'émission X a été mesurée (par spectroscopie des longueurs d'onde) pour chaque élément ( $Si(K\alpha)$ ,  $Sn(L\alpha)$ ,  $Pd(L\alpha)$ ,  $O(K\alpha)$ ) successivement sur l'échantillon et sur des témoins de composition connue. Les témoins sont un monocristal de  $SnO_2$  et de Pd et un morceau du substrat utilisé.

Plusieurs tensions d'accélération sont employées afin de faire varier la profondeur de pénétration du faisceau d'électrons. Les résultats ont été traités à l'aide d'un logiciel

(STRATA) d'analyse de multicouches avec un modèle de correction basé sur une description en profondeur  $\phi(pz)$  des ionisations.

### 2.2.2 Caractérisations électriques

#### 2.2.2.1 Mesures de résistivité par la méthode des quatre pointes

Cette technique permet de mesurer la résistivité de couches minces à l'aide de quatre pointes également espacées. Un faible courant, provenant d'une source à courant constant, circule par les pointes extérieures, et le voltage est mesuré entre les deux pointes intérieures.

Pour une couche de faible épaisseur ( $e$ ), la résistivité est donnée par

$$\rho = \frac{V \cdot e \cdot FC}{I} \Omega \cdot cm \quad (27)$$

FC étant un facteur de correction déterminé par la géométrie de l'échantillon [58].

#### 2.2.2.2 Mesures de résistance en courant continu

Le type des contacts, ohmique ou schottky, de même que la résistance des échantillons, ont été déterminés par des mesures de conductance en courant continu  $I(V)$ , en utilisant une tension fixe dans un intervalle  $U = \pm 0,2\text{-}10$  V. Ces mesures peuvent être effectuées à des températures allant de l'ambiante à 500°C.

#### 2.2.2.3 Tests sous atmosphère gazeuse

##### 2.2.2.3.1 Structure des échantillons testés

Avant de procéder à des mesures électriques sur une couche de SnO<sub>2</sub>, des électrodes en or sont déposées sur celle-ci. Tout d'abord, une mince couche (40 nm) d'accrochage est déposée par pulvérisation cathodique (JEOL JFC-1100). Ensuite, on procède au dépôt

d'une seconde couche plus épaisse (500 nm) par évaporation sous vide. La distance séparant les deux électrodes est de 3 mm (figure 2-5).

Afin d'évaluer l'influence de la nature des contacts sur leur ohmicité, de même que sur la sensibilité et sélectivité des couches de  $\text{SnO}_2$ , des électrodes de platine (100 nm) ont aussi été réalisées. Une combinaison Cr (10 nm)/Ti (20 nm) a été utilisée comme couches d'adhérence [48].

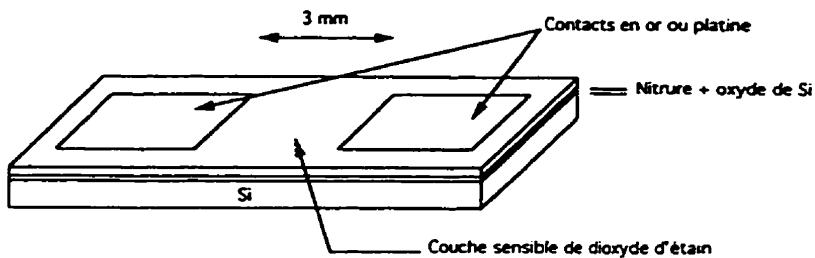


Figure 2-5: Schéma de la structure des échantillons testés électriquement.

#### 2.2.2.3.2 Test sous gaz en régime stationnaire

L'enceinte qui permet des mesures de conductivité de type deux pointes est présentée à la figure 2-6 [18]. Six capteurs peuvent être testés simultanément dans une atmosphère gazeuse contrôlée, en fonction de la température. Les mélanges gazeux utilisés proviennent de quatre bouteilles (Air Liquide):

- air sec pur (teneur en eau  $\leq 5 \text{ ppm}$ );
- 300 ppm de CO dans de l'air sec;
- 1000 ppm de méthane dans de l'air sec;
- 100 ppm de d'hydrure de soufre dans de l'air sec.

La pollution de l'air avec des vapeurs d'éthanol est obtenue grâce à un tube à perméation. Ce dernier est équipé d'une membrane perforée permettant d'obtenir une concentration de 100 ppm dans de l'air circulant à température ambiante.

Les débits de gaz peuvent varier de 0,2 à 4,1 l/h et ont été réglés à 2,5 l/h. Le volume de l'enceinte étant d'un litre environ, l'atmosphère gazeuse est donc renouvelée à toutes les vingt-cinq minutes environ.

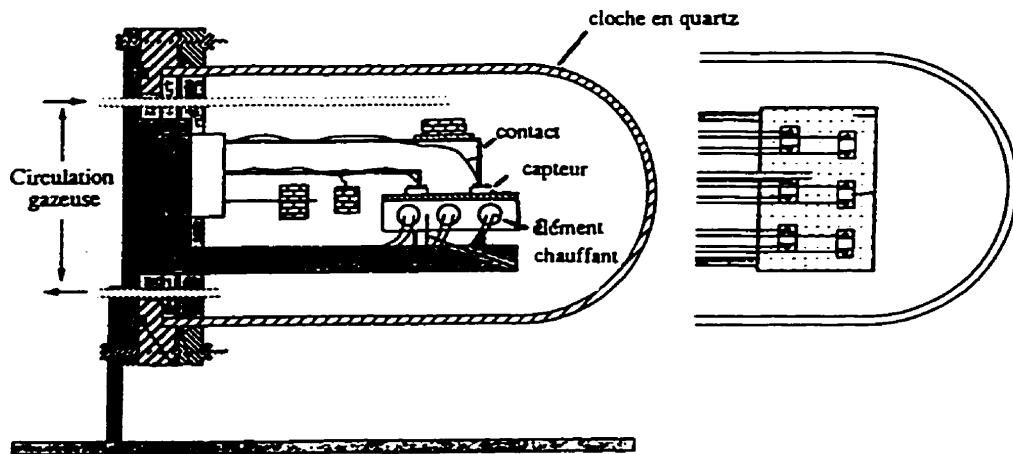


Figure 2-6: Enceinte de test pour six capteurs.

La cellule est tout d'abord balayée par un mélange comprenant un gaz polluant. Les échantillons sont alors portés à 500°C, puis maintenus à cette température pendant 30 minutes. Après ce palier, les mesures de la conductance  $G_{gaz}(T)$  sont effectuées pendant la descente progressive en température jusqu'à une valeur en dessous de 100°C, à raison de 8°C/min (figure 2-7).

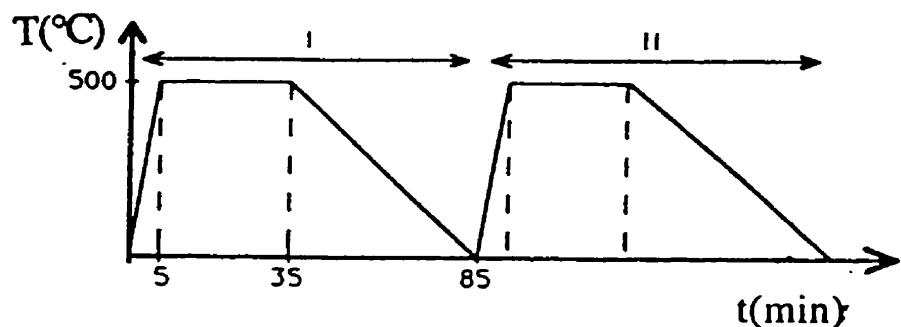


Figure 2-7: Cycles thermiques pour les mesures  $\sigma(T)$ : I = Cycle sous air, II = Cycle sous air + polluant.

La cellule est ensuite balayée à l'air sec. Les échantillons subissent le même cycle thermique et les mesures de conductance  $G_{\text{air}}(T)$  sont réalisées de manière identique. En répétant plusieurs fois ces deux cycles, on obtient des courbes qui permettent de calculer la valeur de sensibilité en fonction de la température de mesure.

#### 2.2.2.3.3 Test sous gaz en régime dynamique

Le banc de tests automatisé est aussi utilisé pour effectuer des mesures électriques en régime dynamique (cinétique). La conductance est mesurée à température fixe. À la température choisie, la cellule est d'abord balayée sous air sec. La durée d'un cycle peut varier de 3 à 240 minutes. La cellule est ensuite purgée avec un mélange comprenant un gaz polluant pendant un cycle d'une même durée. Lors d'un cycle, la conductance  $G$  est mesurée à toutes les deux minutes.

En répétant plusieurs fois ces deux cycles, on obtient des courbes qui permettent de calculer la sensibilité, le temps de réponse, le temps de recouvrement et d'estimer la stabilité de la réponse du capteur.

### 2.3 Conclusion

Le procédé que nous avons privilégié pour le dépôt de couches minces de SnO<sub>2</sub> est la pulvérisation ultrasonore. Cette technique permet la pyrolyse de précurseurs liquides près du substrat dans un régime de dépôt en phase vapeur (CVD). Elle a l'avantage d'être flexible grâce aux multiples choix de précurseurs qu'elle offre, d'être peu coûteuse car elle nécessite aucun vide, et de permettre son utilisation sous forme de fours à défilé pour la production à grande échelle.

La solution source retenue lors de cette étude est le dibutyldiacétate d'étain dissout dans l'acétylacétone. Les principaux paramètres, qui peuvent influencer les propriétés chimiques et physiques des couches de SnO<sub>2</sub> (Pd) élaborées à l'aide de cette technique, sont la température du substrat, la fréquence et la puissance d'opération, l'humidité du gaz vecteur et la concentration de palladium dans la solution source.

Des caractérisations de la microstructure et de la composition des couches minces de SnO<sub>2</sub> pures et dopées (Pd), et des tests électriques sur ces couches sous différentes atmosphères gazeuses permettront d'optimiser ces paramètres afin d'obtenir des couches sensibles au CO à basse température et de déterminer leur degré de sélectivité et de stabilité.

# CHAPITRE III

## PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET PHYSIQUES

### DES COUCHES MINCES DE $\text{SnO}_2$ PURES

### ET DOPÉES AU PALLADIUM

Nous allons présenter dans ce chapitre les résultats des caractérisations de la microstructure et des propriétés électriques des couches de  $\text{SnO}_2$  déposées sur du nitrure de silicium. Ces résultats sont très utiles pour l'étude des mécanismes responsables de la sensibilité d'éléments sensibles aux gaz. Ils permettent de relier ces mécanismes à la composition et à la microstructure des couches.

#### **3.1 Aspect des couches minces de $\text{SnO}_2$ pures et dopées au Pd**

##### 3.1.1 Adhérence

Les couches minces de  $\text{SnO}_2$  pures et dopées (Pd), déposées sur du nitrure de silicium et sur du platine, ont passé avec succès le "peel test". Ce test consiste à coller un morceau de ruban adhésif sur la couche dont on veut tester l'adhérence. Lors du décollement du ruban, l'adhérence est considérée bonne si la couche reste entièrement intacte sur le substrat. Les couches de  $\text{SnO}_2$  présentent donc une bonne tenue mécanique sur les substrats servant à l'intégration du capteur. Ces derniers sont recouverts de nitrure de silicium sur lequel les structures en platine du capteur: électrodes, élément chauffant et régulateur de température (RTD), sont déposées.

##### 3.1.2 Uniformité de surface

L'état de surface des couches de  $\text{SnO}_2$  et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (LPCVD de Mitel) a été observé à l'aide d'un microscope à force atomique. Une évaluation de la rugosité de la surface peut être

effectuée en calculant la déviation standard (équation 28) de la hauteur de chaque point de la surface:  $z(x,y)$ .

$$R_{\text{rms}} = \frac{1}{N} [\sum z^2(x,y)]^{1/2} \quad (28)$$

Ainsi, le nitride de silicium LPCVD de Mitel présente une rugosité de surface très faible ( $R_{\text{rms}} = 0,26 \text{ nm}$ ).

Les observations sur le  $\text{SnO}_2$  pur (figure 3-1) et dopé au Pd (figure 3-2) ont révélé que l'insertion de palladium dans les couches entraîne une augmentation de leur rugosité de surface (tableau 3-1). La présence du palladium, qui s'insère aux joints de grains, pourrait entraîner un empilement plus désordonné des cristallites et être la cause de cette élévation de la rugosité. Cependant, nous n'avons pas été en mesure de noter une différence de rugosité pour des échantillons dopés à partir de solutions contenant un pourcentage de palladium variant de 3 à 10% atomique.

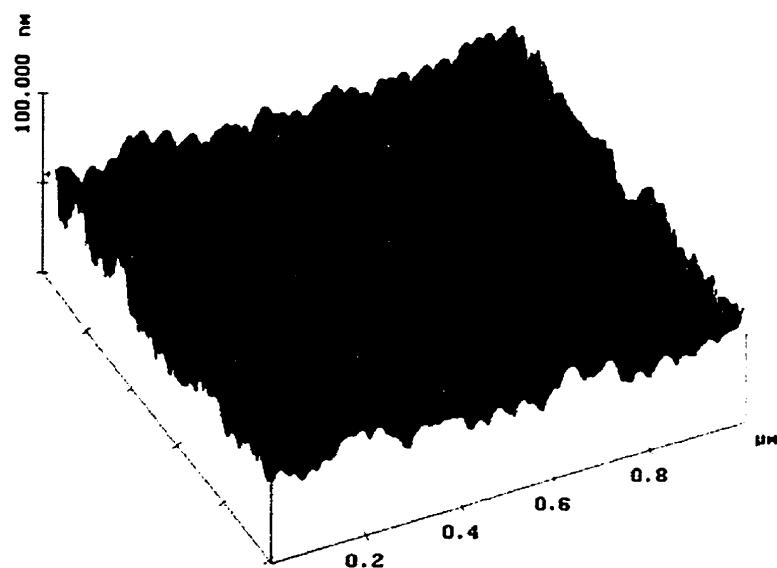


Figure 3-1: Surface d'une couche mince de  $\text{SnO}_2$  pure observée en AFM.

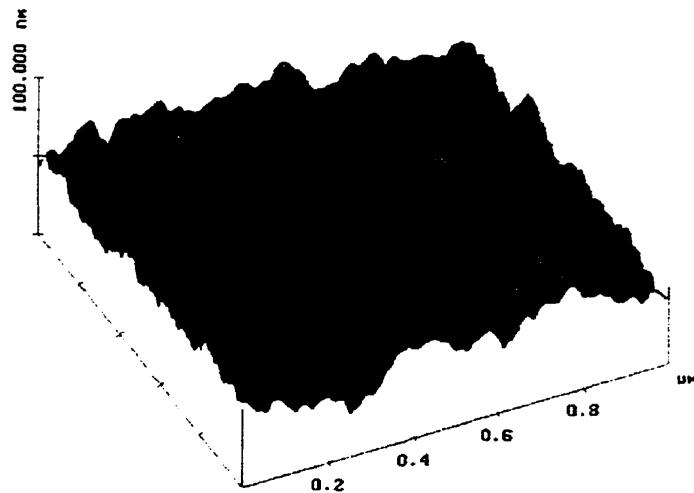


Figure 3-2: Surface d'une couche mince de SnO<sub>2</sub> dopée (Pd) (3% at. dans la solution source) observée en AFM.

Tableau 3-1: Rugosité de surface de couches minces de SnO<sub>2</sub> pures et dopées au Pd.

Échantillons	Rms (nm)
SnO <sub>2</sub> pur	5,3
SnO <sub>2</sub> dopé (3% at. Pd dans la solution source)	6,2
SnO <sub>2</sub> dopé (10% at. Pd dans la solution source)	6,3

Nous avons aussi observé la surface des couches minces dopées (Pd) en microscopie électronique à balayage (figure 3-3). Cette observation permet de confirmer que la surface est composée de nanocrystallites.

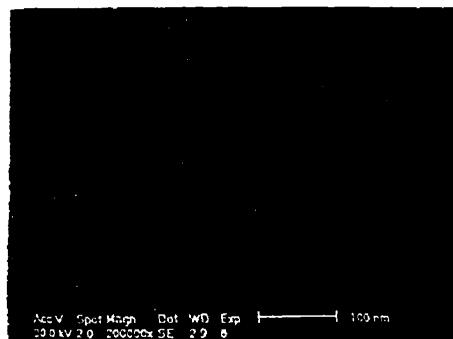


Figure 3-3: Surface d'une couche mince de SnO<sub>2</sub> dopée (Pd) (3% at. dans la solution source) observée au MEB.

### 3.1.3 Reproductibilité des dépôts

Avec le montage décrit précédemment (cf. chap. 2, section 2.2.3), il est possible de déposer, avec une bonne reproductibilité sur la valeur finale de l'épaisseur (10% d'erreur), des couches de 0,25 à 2,0 µm. Ces couches présentent une bonne homogénéité en épaisseur. Par exemple, une couche de 0,75 µm affiche un écart-type sur son épaisseur égal à 0,02 µm. Par contre, sans une diminution de la puissance du générateur, il y a une perte de reproductibilité lorsque l'on tente de déposer des couches d'une épaisseur inférieure à 0,25 µm. En ce qui concerne les propriétés physiques, une microstructure donnée peut-être reproduite sans problèmes. Cependant, des résistivités variables sont obtenues en utilisant les mêmes conditions de dépôt (cf. chap 3, section 3.5).

## **3.2 Croissance des couches minces de SnO<sub>2</sub> pure et dopées (Pd)**

La cinétique de croissance peut avoir une influence sur la microstructure des couches déposées. Or, étant donné l'importance accordée au contrôle de la microstructure lors du développement d'un élément sensible au gaz, une étude sur l'influence des paramètres d'élaboration sur la vitesse de dépôt a été menée. Les résultats de cette étude proviennent de dépôts effectués dans les conditions suivantes:

- gaz vecteur: air sec;
- temps de dépôt: 15 minutes;
- fréquence: 0,6;
- puissance du générateur de fréquence: position 6.

Les sous-sections présentent les effets de certains paramètres variables sur la vitesse de dépôt des couches de SnO<sub>2</sub>.

### 3.2.1 Influence de la température

Pour les couches de SnO<sub>2</sub> pures, la vitesse de dépôt pour des températures comprises entre 500-540°C varie peu, ce qui signifie qu'elle est contrôlée par un régime de diffusion. À

plus basse température ( $< 500^{\circ}\text{C}$ ), une diminution de la vitesse de dépôt montre qu'elle devient alors contrôlée par les cinétiques des réactions chimiques (figure 3-4).

Quant au débit de consommation de la solution source, il est en moyenne égal à 0,7 cc/min et constant en fonction de la température.

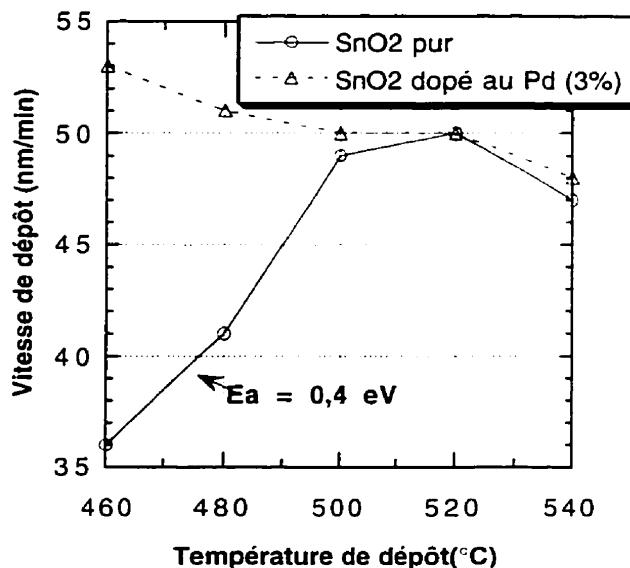


Figure 3-4: Vitesse de dépôt des couches minces de  $\text{SnO}_2$  pures et dopées (Pd) (3% at. dans la solution source) en fonction de la température.

### 3.2.2 Influence du palladium

L'insertion de palladium (3% Pd/Sn at. dans la solution source) dans les couches entraîne une augmentation de la vitesse de croissance pour les températures de dépôt inférieures à  $500^{\circ}\text{C}$  (figure 3-4). Ainsi, le régime de diffusion s'étend vers les plus basses températures.

Quant au débit, il se comporte de la même façon que pour le dépôt de couches minces de  $\text{SnO}_2$  pures.

### 3.2.3 Influence de la durée du dépôt et de l'épaisseur

Ce paramètre n'a pas fait l'objet d'une étude systématique. Cependant, nous avons tout de même observé une augmentation de la vitesse moyenne de dépôt lorsque la durée du dépôt est diminuée.

Pour des couches plus épaisses que 500 nm, la vitesse moyenne de dépôt est constante. Elle passe de 50 nm/min à environ 80 nm/min pour une épaisseur de 400 nm et à 100 nm/min pour une épaisseur d'environ 250 nm.

### 3.2.4 Influence de la fréquence pour les couches dopées

La fréquence 0,8 permet d'obtenir des débits de consommation de la solution plus élevés, d'une valeur de 1,1 cc/min. Cette fréquence augmente donc la vitesse de dépôt (figure 3-5), ce qui peut être expliqué par une diminution de la taille des gouttelettes de l'aérosol (cf. chap. 2, équation 25). Ce changement de la taille des gouttelettes faciliterait la pyrolyse du solvant et des précurseurs. Il provoquerait une concentration des précurseurs dans la couche limite propice au dépôt.

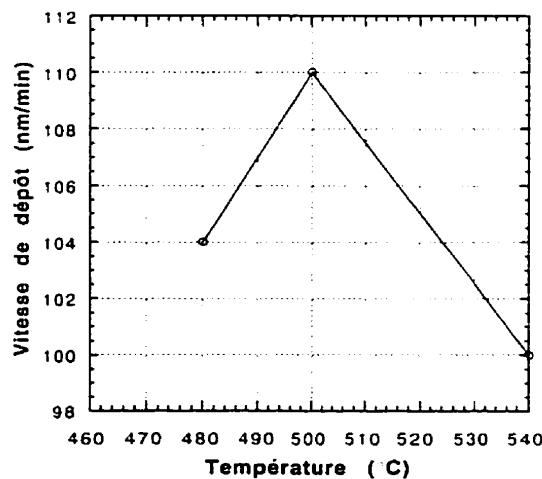


Figure 3-5: Vitesse de dépôt des couches minces de  $\text{SnO}_2$  dopées (Pd) (3% at. dans la solution source) en fonction de la température pour la fréquence 0,8.

Cette fréquence fait aussi passer la valeur du rapport de la vitesse de dépôt sur le débit de 75 (fréquence 0,6) à 100 nm/cc.

### 3.2.5 Influence de la puissance du générateur d'ultrasons

Le débit de consommation de la solution source dépend grandement de la puissance du générateur d'ultrasons. En effet, pour des dépôts d'une durée de 10 minutes effectués à 500°C à la fréquence 0,8, une diminution de la puissance de 6 à 4 sur le générateur permet de passer d'une vitesse de dépôt de 110 nm/min à 35 nm/min. Cependant, la vitesse moyenne de dépôt augmentera lorsque l'on diminuera le temps de dépôt.

L'utilisation d'une puissance moins élevée est d'une grande importance pour la réalisation de couches plus minces. En effet, une épaisseur moindre des couches de SnO<sub>2</sub> (Pd) pourrait améliorer leur sensibilité au CO et faciliter leur mise en forme.

### 3.2.6 Influence de l'air saturé en humidité comme gaz vecteur

Pour les couches dopées (3% Pd), déposées en utilisant comme gaz vecteur de l'air saturé en humidité à 20°C, la vitesse de dépôt ( $\approx$  60 nm/min) est sensiblement plus élevée que celle obtenue pour des couches dopées (Pd) produites en employant de l'air sec.

## **3.3 Composition**

Afin de comprendre le rôle de catalyseur du palladium dans les couches de SnO<sub>2</sub> utilisées comme capteur de gaz, il est important de contrôler sa concentration. De plus, il peut être intéressant de connaître quelles impuretés sont présentes dans le SnO<sub>2</sub> déposé par pulvérisation ultrasonore. En effet, ces impuretés, provenant entre autres des solutions sources organiques, pourraient moduler la conductance des couches, qui est la propriété physique utilisée pour la détection des gaz.

### 3.3.1 Concentration de palladium

Des études ont montré que l'interaction électronique entre le  $\text{SnO}_2$  et le palladium est maximale pour des couches contenant un pourcentage massique de Pd égal à 3% [15, 50]. Un taux de dopage de 3% atomique en Pd de la solution source est utilisé car il permet d'obtenir un pourcentage massique de Pd ( $2.4 \pm 0.4\%$ ) près du maximum voulu (tableau 3-2).

Tableau 3-2: Concentrations d'étain, d'oxygène et de palladium dans des couches minces de  $\text{SnO}_2$  produites par pulvérisation ultrasonore (3% Pd at. dans la solution source, fréquence 0,6, air sec) obtenues par WDS (précision sur les mesures de 15%).

<b>Composition</b>	<b>Température de dépôt (°C)</b>				
	500	520	540	540	540
Concentration atomique Sn	0,333	0,331	0,329	0,329	0,329
Concentration atomique O	0,657	0,657	0,658	0,664	0,660
Concentration atomique Pd	0,010	0,012	0,013	0,012	0,011
% massique Pd	2,2	2,4	2,6	2,5	2,3
Rapport % Pd/Sn atomique	3,0	3,6	3,8	3,7	3,4

Selon les travaux de B. Gautheron [18], pour un débit de consommation de la solution source variant de 0 à 1,0 cc/min, il y a une augmentation linéaire du pourcentage atomique de Pd/Sn contenu dans les couches pour ensuite atteindre une valeur constante (4%) pour des débits plus élevés que 1 cc/min (figure 3-6). La figure 3-6 montre que le dépôt des éléments s'effectue préférentiellement en jouant sur le débit de la solution source. Mentionnons que ces travaux ont aussi permis de conclure que l'humidité du gaz vecteur entraînait le même phénomène.

Pour la fréquence 0,6 (air sec, t=15 mins), on obtient des débits (0,65 à 0,8 cc/min) compris dans l'intervalle linéaire de la variation du rapport Pd/Sn dans les couches. Des analyses à la microsonde de Castaing montrent que le  $\text{SnO}_2$  déposé présente une bonne stoechiométrie (tableau 3-2). De plus, ces résultats montrent que le pourcentage Pd/Sn atomique dans les couches de  $\text{SnO}_2$  dopées (3% Pd/Sn at. dans la solution source) est compris entre 3,0 et 3,8%. Il est donc supérieur à celui de la solution source et légèrement

inférieur à celui trouvé dans la thèse de B. Gautheron (4%), ce qui s'explique par l'utilisation de débits de solution plus faibles.

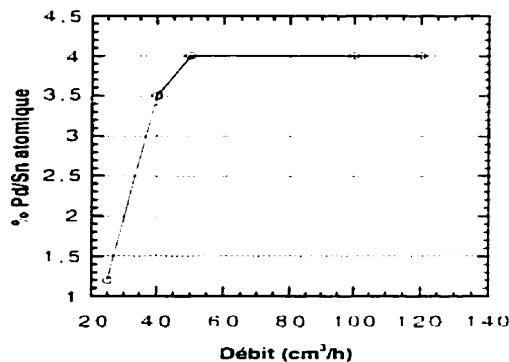


Figure 3-6: Influence du flux de matière sur la composition des couches de  $\text{SnO}_2$  dopées (Pd) (3% at. dans la solution source, air sec). [18]

Dans le but de stabiliser le pourcentage Pd/Sn dans les couches, nous avons fait des dépôts avec la fréquence 0,8 qui augmente le débit de consommation de la solution ( $>1\text{cc/min}$ ). Avec un tel débit, le pourcentage de Pd/Sn dans la couche se trouve sur le plateau du graphique pourcentage Pd/Sn en fonction du débit (figure 3-6). Ainsi, de légères fluctuations du débit ne devraient pas affecter la quantité de Pd déposée.

Nous avons tenté de confirmer ces affirmations, et de déterminer l'influence de l'humidité du gaz vecteur, de la température de dépôt et de l'épaisseur sur la quantité de palladium dans les couches, en effectuant des mesures de concentration avec la microsonde de Castaing. Cependant, l'interprétation des résultats de cette analyse ne permet pas de se prononcer de façon fiable sur l'influence de ces paramètres.

### 3.3.2 Impuretés

La somme des quantités relatives des éléments (Sn, O, Pd) composant les couches dopées ne donne pas exactement 1, mais varie entre 0,96 et 0,98. D'autres espèces sont donc présentes dans la couche, notamment du carbone décelé de manière qualitative. Les couches étudiées et les témoins utilisés en WDS avec la microsonde de Castaing sont recouverts d'une mince couche de carbone. L'intensité de la raie du carbone provenant

des couches  $\text{SnO}_2$  est plus élevée que l'intensité de la raie obtenue pour un témoin, ce qui confirme la présence de carbone dans ces couches. Des recuits pourraient permettre d'éliminer ces résidus organiques [69].

D'autres études (Auger, ERDA, NRA, RBS, XPS), effectuées sur le même type de couches [18], ont aussi permis de déceler une présence d'hydrogène. Cette matière organique provient en majeure partie du solvant et des précurseurs organiques utilisés.

### 3.4 Texture et microstructure

Les couches minces de  $\text{SnO}_2$  déposées sur  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sont polycristallines et cristallisées dans le réseau tétragonal (cassitérite) (figure 3-7). Une photo prise au MEB (figure 3-8) montre que l'empilement des cristallites se fait sous forme de colonnes. Cependant, la compacité de la structure nous empêche de qualifier cette structure de colonnaire. Un tel arrangement est généralement souhaité car il provoque une pénétration plus en profondeur des espèces gazeuses, ce qui se traduit par une zone de déplétion plus étendue [39].

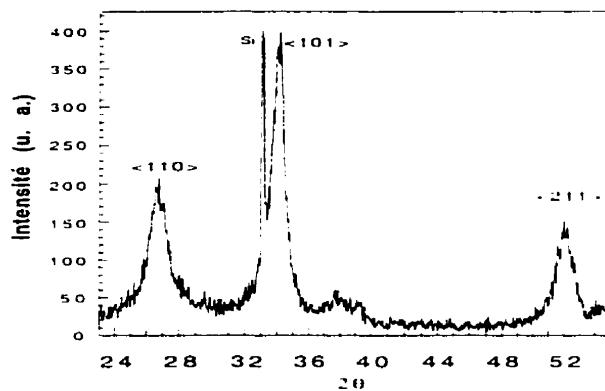


Figure 3-7: Spectre XRD ( $\theta/2\theta$ ,  $\lambda_{\text{Cu}}=1,54056 \text{ \AA}$ ) d'une couche mince de  $\text{SnO}_2$  dopée au Pd (solution source: 3% Pd at., fréquence 0,8, air sec, temps de dépôt: 10 min).

Outre la densité de la couche, la taille des grains constitue aussi un facteur très important à contrôler pour la réalisation d'un élément sensible aux gaz [14]. C'est pourquoi nous avons étudié les facteurs pouvant entraîner une variation de la dimension des grains.

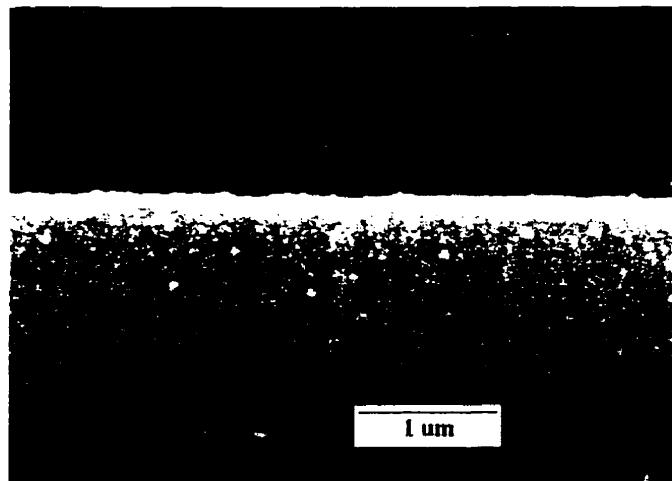


Figure 3-8: Vue en coupe prise au MEB d'une couche mince de  $\text{SnO}_2$  dopée au Pd élaborée en utilisant les conditions mentionnées à la figure 3-7.

### 3.4.1 Taille de grains et texture

Nous avons utilisé la diffraction des rayons X (XRD) afin d'évaluer la taille des grains et la texture des couches de  $\text{SnO}_2$  pures et dopées (Pd). Ces dernières ont été déposées en utilisant de l'air sec comme gaz vecteur, un temps de dépôt de 15 minutes et une fréquence de 0,6. En XRD ( $\theta/2\theta$ ), les principales directions de diffraction des couches de  $\text{SnO}_2$  sont  $<101>$ ,  $<110>$  et  $<211>$  (figure 3-7).

#### 3.4.1.1 Taille de grains

Pour les couches de  $\text{SnO}_2$  pures (figure 3-9) et dopées (Pd) (figure 3-11), pour une même fréquence et pour un même gaz vecteur, la taille des grains augmente avec la température de dépôt. La taille des grains est légèrement plus élevée pour les directions  $<101>$  et  $<211>$  en comparaison avec la direction  $<110>$ .

À partir des images recueillies en AFM (cf. section 3.1.2), nous avons tenté de déterminer la taille de grains du  $\text{SnO}_2$ , mais l'AFM ne permet pas d'effectuer une telle mesure avec précision. En effet, il est très difficile d'identifier les monticules comme étant de simples cristallites ou des agglomérats de cristallites. Ainsi, en mesurant la largeur des monticules, nous trouvons une taille de grains plus élevée que celle calculée en XRD .

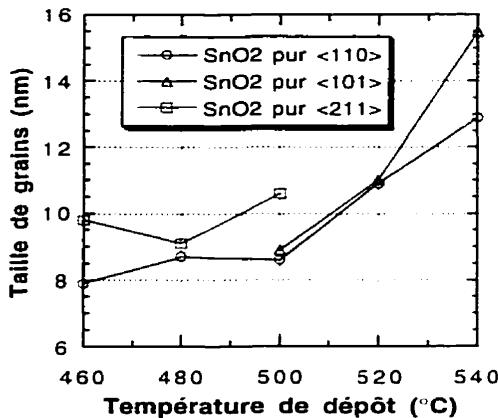


Figure 3-9: Taille de grains des couches de SnO<sub>2</sub> pures (air sec, fréquence 0.6 , durée du dépôt: 15 mins)

### 3.4.1.2 Texture

L'importance de la texture suivant une direction <hkl> dans une couche mince peut être caractérisée par le rapport entre l'intensité normalisée de la raie hkl, qui est la plus intense, avec l'intensité normalisée d'une raie secondaire. L'intensité normalisée I(hkl) d'une raie hkl est définie par:

$$I(hkl) = I_{hkl}/I_{ASTM} \quad (29)$$

I<sub>hkl</sub> étant l'intensité de la raie hkl du spectre de diffraction X et I<sub>ASTM</sub> l'intensité de la même raie donnée par la fiche ASTM 41-1445.

Avec cette définition, plus la texture suivant la direction <hkl> est marquée, plus le rapport correspondant est élevé, pour tendre vers l'infini lorsqu'il y a absence de raies secondaires. Les rapports des intensités des raies <101> et <110> diffractées par les couches de SnO<sub>2</sub> sont compris entre 1,2 et 3,7 (figure 3-10). Le rapport ASTM des raies <110> et <101> du SnO<sub>2</sub> étant de 0,75, les couches déposées sont donc légèrement texturées. Ainsi, elles croissent préférentiellement selon l'axe c.

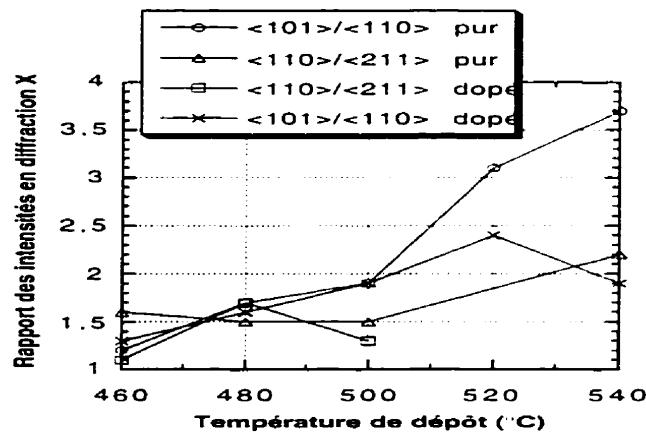


Figure 3-10: Rapports des intensités en diffraction X:  $<101>/<110>$  et  $<110/211>$  pour des couches de  $\text{SnO}_2$  pures et dopées (Pd).

### 3.4.2 Influence du palladium

Les couches contenant du palladium ont une taille de grains moins élevée, ce qui indique que le palladium limite la croissance des grains (figure 3-11). Cependant, au-delà de 3% de Pd dans la solution source, et ce jusqu'à 10%, la taille de grains reste la même. Ce résultat est important pour déterminer l'influence de la microstructure et du palladium sur la sensibilité au CO des couches de  $\text{SnO}_2$  dopées.

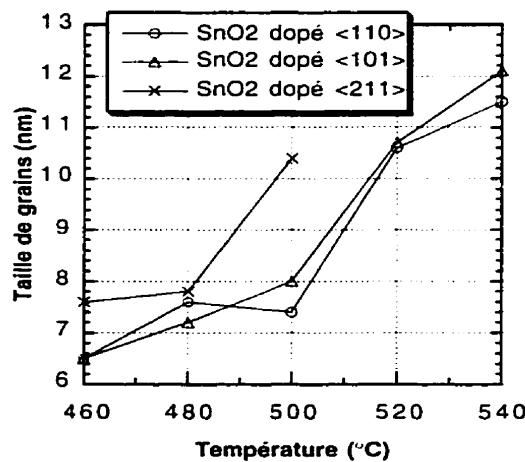


Figure 3-11: Taille de grains des couches de  $\text{SnO}_2$  dopées (Pd) (air sec, fréquence 0,6 , temps de dépôt: 15 mins, solution source: 3% Pd at.).

Le palladium entraîne aussi une diminution du rapport de l'intensité des raies  $<101>$  et  $<110>$  obtenues en XRD (figure 3-10). Les couches dopées sont donc moins texturées.

Cette technique ne permet cependant pas de déterminer l'état du palladium (métallique, oxydé, dispersé ou en agglomérats) dans les couches. En effet, aucun pic représentant une phase du palladium n'apparaît sur les spectres de diffraction X. Sans la connaissance de l'état chimique du palladium, il est alors plus difficile de comprendre les mécanismes de réactions entre les gaz réducteurs et le  $\text{SnO}_2$  (Pd). Étant donné la température de dépôt élevée, nous pouvons tout de même appréhender que le palladium est partiellement oxydé, surtout au niveau de la surface [48, 75, 78].

Par contre, la combinaison de mesures EXAFS et électriques, effectuées simultanément, pourraient nous renseigner sur l'évolution de la phase du Pd lors de la catalyse de la réaction d'oxydation du CO. Ces expériences font parti d'un projet actuellement en cours au LMGP, et qui se déroule en collaboration avec l'équipe du Synchrotron de Grenoble.

### 3.4.3 Influence de la fréquence

Nous avons aussi effectué des dépôts de couches dopées avec la fréquence 0.8 pour stabiliser la quantité de palladium dans les couches (cf. section 3.3.1). Cette fréquence diminue légèrement la taille des grains (figure 3-12) et le rapport des intensités des raies  $<101>$  et  $<110>$  en comparaison avec la fréquence 0.6. Une augmentation du pourcentage Pd/Sn atomique dans les couches pourrait expliquer cette diminution.

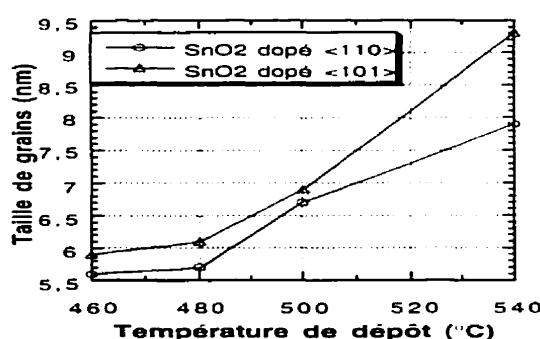


Figure 3-12: Taille de grains des couches de  $\text{SnO}_2$  dopées (Pd) (solution source: 3% Pd at.) déposées en utilisant la fréquence 0.8.

#### 3.4.4 Influence de l'épaisseur

Les tailles de grains, calculées à partir des spectres XRD pour les différentes épaisseurs des couches (0,25 à 2,0 µm), montrent des écarts compris dans les limites de résolution de l'appareil. Ainsi, nous ne pouvons pas nous prononcer sur la dimension des grains en fonction de l'épaisseur de la couche. Cependant, nous avons comparé, pour des couches épaisses (2 µm) et de façon reproductible, les largeurs à mi-hauteur des raies obtenues en XRD classique avec celles déterminées en incidence rasante (5°). Ces dernières étant les plus élevées, nous en concluons que la taille des grains en surface est plus petite qu'en volume.

#### 3.4.5 Influence des recuits

La littérature rapporte que le problème majeur des couches de SnO<sub>2</sub>, utilisées comme capteur de gaz, est leur manque de stabilité [13]. En effet, la température d'utilisation élevée de ces capteurs peut entraîner une évolution de la microstructure et de la résistivité de l'élément sensible, donc une modification de sa réponse électrique en présence d'un gaz donné.

Une façon de stabiliser la microstructure des couches de SnO<sub>2</sub> est de les recuire. Cependant, l'évolution de la microstructure, de la stoechiométrie, de l'état chimique du palladium (métallique, partiellement oxydé) et des impuretés lors du recuit peut occasionner une perte de sensibilité. Par exemple, le palladium peut s'oxyder à partir des atomes d'oxygène du réseau et avoir un effet néfaste sur la sensibilité du SnO<sub>2</sub> en abaissant sa résistivité. C'est pourquoi, lors de l'optimisation des conditions du recuit, ses effets sur la sensibilité et sur la sélectivité ne doivent pas être négligés. L'idéal serait donc de pouvoir améliorer la stabilité et la sensibilité au CO des couches grâce aux recuits.

Dans la section qui va suivre, nous aborderons l'effet des recuits sur la microstructure des couches minces de SnO<sub>2</sub> (Pd).

### 3.4.5.1 Conditions des recuits

Pour obtenir une amélioration de la stabilité des couches de  $\text{SnO}_2$ , les recuits doivent être effectués à une température plus élevée que la température maximale d'opération du capteur ( $400^\circ\text{C}$ ). Même pour des éléments sensibles opérant à basse température ( $100^\circ\text{C}$  dans notre cas), le capteur sera amené à fonctionner à plus haute température dans le but de le régénérer ou d'éliminer l'interférence de l'humidité [37, 76, 77]. Ainsi, nous avons étudié les effets de recuits effectués à des températures comprises entre  $500$  et  $800^\circ\text{C}$ . Quant à la durée, elle variait de  $4$  à  $24$  heures. Les recuits ont été faits sous oxygène pur ou sous air pur et sec.

L'oxygène est utilisé comme atmosphère de recuit pour empêcher une diminution de la stoechiométrie du  $\text{SnO}_2$  et donc, de sa résistivité. En se basant sur le modèle de Zemel [11], ce gaz permettrait de conserver une bonne sensibilité au CO. En effet, ce modèle suggère que le CO interagirait avec les atomes d'oxygène du réseau du  $\text{SnO}_2$  et provoquerait la création de lacunes. Une résistivité élevée et une bonne stoechiométrie sont alors nécessaires pour obtenir une bonne sensibilité.

Selon V. Demarne [48], la sensibilité au CO du  $\text{SnO}_2$  (basé sur le modèle conventionnel de Morrison [79]) résulte de son interaction avec l'oxygène chimisorbé et d'une réaction directe avec le palladium sans passer par le  $\text{SnO}_2$  (transfert d'électrons entre le Pd et le  $\text{SnO}_2$ ):



Elle dépendrait donc d'une densité suffisante de lacunes d'oxygène dans le  $\text{SnO}_2$ , qui favoriserait la chimisorption d'oxygène gazeux. C'est pourquoi la pression partielle d'oxygène lors des recuits a été diminuée, en utilisant de l'air pur et sec comme atmosphère, afin de conserver une quantité de lacunes d'oxygène suffisante pour maintenir une bonne sensibilité au CO.

La structure composant le capteur intégré (cf. chap. 5) comporte des couches permettant le micro-usinage de membranes minces ( $2 \mu\text{m}$ ). Des expériences antérieures ont montré que des recuits de ces structures à des températures plus élevées que  $500^\circ\text{C}$  pouvaient

engendrer des contraintes que les membranes ne pourraient pas supporter lors de leur libération. Ainsi, notre étude s'est surtout concentrée sur l'influence des recuits effectués à 500°C sur la microstructure et la sensibilité des couches de SnO<sub>2</sub>(Pd).

#### 3.4.5.2 Évolution de la composition des couches minces de SnO<sub>2</sub>(Pd) lors des recuits

Suite à tous les recuits effectués sur les couches minces de SnO<sub>2</sub>(Pd), les spectres de diffraction X obtenus demeurent ceux de la cassitérite. Étant donné que la transition Pd-PdO se fait approximativement dans un intervalle de températures comprises entre 380 et 870°C, nous pouvons soupçonner qu'un changement d'état chimique du palladium se produit. Cependant, comme il a été mentionné précédemment, la diffraction des rayons X (XRD) ne permet pas de déterminer l'état cristallin du palladium.

Il faudrait aussi évaluer si les recuits donnent lieu à une désorption des produits organiques présents dans les couches (cf. section 3.3.2).

#### 3.4.5.3 Évolution de la texture des couches minces de SnO<sub>2</sub>(Pd) lors des recuits

Les recuits sous oxygène et sous air pur provoquent une augmentation, de l'ordre de 5 à 20%, du rapport <101>/<110> des intensités diffractées en XRD. La plus grande variation de ce rapport est observée pour les durées et les températures de recuits les plus élevées. Les recuits entraînent donc une augmentation de la texture des couches minces de SnO<sub>2</sub>(Pd) (cf. section 3.4.1.2).

#### 3.4.5.4 Évolution de la taille de grains des couches minces de SnO<sub>2</sub>(Pd) lors des recuits

Un recuit de plus de 4 heures à une température minimale de 500°C provoque une augmentation de la taille de grains plus marquée pour la direction <110> que pour la direction <101>. La croissance des grains semblent plus vite stabilisée selon l'axe c que dans le plan (a,b). Les grains tendent donc vers une forme sphérique. La variation de la taille de grains est plus grande pour une température de recuit plus élevée.

Pour les recuits effectués à 500°C, une durée de 8 heures est suffisante pour stabiliser la taille de grains. Une étude, menée par le stagiaire au DEA au LMGP M. Gaïdi, a montré

qu'un recuit graduel, en utilisant des palliers de température, permet de stabiliser la taille des grains tout en limitant leur grossissement. Cependant, leurs effets sur la sensibilité n'ont pas été encore examinés.

À ce stade de cette étude, nous n'avons pas toute l'information requise pour déterminer le type de recuit qui serait préférable pour un élément sensible au CO. En effet, nous ne possédons pas l'information sur l'influence de ces recuits sur la résistivité et sur la sensibilité au CO des couches de  $\text{SnO}_2$  (Pd). Ces points seront traités ultérieurement dans ce chapitre (section 3.5) et dans le chapitre 4 (cf. section 4.3).

#### 3.4.6 Influence de la puissance du générateur d'ultrasons

Afin d'élaborer des couches plus minces, quelques dépôts ont été effectués avec une puissance moindre et égale à 4. Pour une température de dépôt de 500°C, nous avons trouvé une taille de grains moyenne et un rapport de l'intensité des raies <101> et <110> en diffraction X plus élevés. Les valeurs trouvées s'apparentent à celles obtenues pour des couches de  $\text{SnO}_2$  pures déposées à cette température et à celles déterminées pour des couches dopées élaborées à plus haute température. Ainsi, la diminution de la vitesse de dépôt entraîne une augmentation de la taille de grains.

#### 3.4.7 Influence de l'air humide comme gaz vecteur

Selon les résultats de B. Gautheron [18], l'humidité du gaz vecteur entraîne une diminution de la densité des couches, ce qui pourrait améliorer leur sensibilité au CO et influencer leur degré de sélectivité. Elle peut aussi provoquer le dépôt préférentiel du Sn par rapport au Pd et ainsi modifier la concentration de palladium dans la couche.

Pour les couches dopées (3% Pd), la taille des grains (figure 3-13), de même que la texture, sont similaires à celles obtenues lorsque l'air sec est employé. Nous verrons dans le chapitre suivant si une modification au niveau de la densité peut apporter des améliorations de la sensibilité et de la sélectivité (cf. chap. 4, section 4.1.2.1.5).

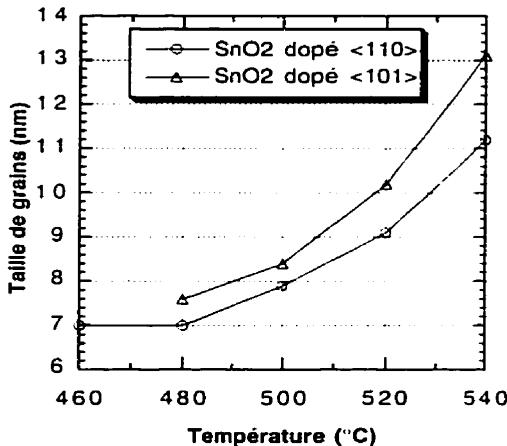


Figure 3-13: Taille de grains des couches de  $\text{SnO}_2$  dopées (air humide, fréquence 0.6, temps de dépôt: 15 mins, solution source: 3% Pd at.).

### 3.4.8 Influence de la nature du substrat

Des couches de  $\text{SnO}_2$  dopées (3% atomique de Pd dans la solution source) ont aussi été déposées sur des substrats de silicium oxydés thermiquement (100 nm). Ces couches présentent la même microstructure et texture que celles élaborées sur du nitre de silicium dans les mêmes conditions.

## 3.5 Propriétés électriques

La conduction électrique du  $\text{SnO}_2$  dépend notamment de la stoechiométrie, des impuretés présentes, de la taille des cristallites (densité de joints de grains) et de l'épaisseur de la couche.

La résistivité des couches de  $\text{SnO}_2$  pures et dopées varie approximativement de 1  $\Omega \cdot \text{cm}$  à 1500  $\Omega \cdot \text{cm}$ . La résistivité des couches dopées (Pd) est généralement plus élevée que 100  $\Omega \cdot \text{cm}$ . Les couches dopées au palladium, les plus minces et déposées à plus basse température ( $460^\circ\text{C}$ ) sont celles qui présentent les résistivités les plus élevées.

Toutefois, des couches présentant une même résistivité ne peuvent être obtenues de façon reproductible pour une même température de dépôt. La pureté non contrôlée de la solution source (cf. chap. 2, section 2.2.3.2) l'utilisation de la pression atmosphérique lors des dépôts, le contrôle du niveau de la solution dans le pot par une burette à niveau constant sont, entre autres, des éléments susceptibles d'entraîner des changements de résistivité d'une série de dépôts à une autre. C'est pourquoi la résistivité n'est pas donnée d'une façon exhaustive en fonction de la température de dépôt.

### 3.5.1 Influence du palladium et de la température de dépôt

Lorsque les couches comprennent du palladium ou qu'on abaisse la température de dépôt, la taille des grains diminue, ce qui entraîne une augmentation de la densité de joints de grains et ainsi, de la résistivité [18]. Ce phénomène se produit aussi lorsque la fréquence du générateur d'ultrasons passe de 0,6 à 0,8. Le fait que les couches dopées soient plus résistives que celles non dopées peut aussi s'expliquer par le travail de sortie élevé du palladium, qui provoque un transfert électronique du semi-conducteur au métal. Le palladium pourrait aussi être une source de création de défauts ou avoir un effet sur la chimisorption d'oxygène [80]. Une connaissance de l'état du palladium dans ces couches serait très utile pour confirmer ces hypothèses.

### 3.5.2 Influence de l'épaisseur

La baisse de résistivité due à une augmentation de l'épaisseur de la couche peut être expliquée en utilisant le modèle de "zone de déplétion". Nous entendons par une zone de déplétion, la région où il y a une présence d'oxygène chimisorbé au niveau des grains du matériau. Étant donné que le rapport "largeur de la zone de déplétion / épaisseur de la couche" diminue pour une couche épaisse, la région de faible résistivité devient alors plus prédominante. Ainsi, la résistivité de la couche sera moins élevée (cf. chap. 1, section 1.2.4).

### 3.5.3 Influence des recuits

En ce qui concerne l'influence des recuits sur la résistivité sous air des couches minces de  $\text{SnO}_2$  (Pd), il a été remarqué que les recuits sous air pur entraîne une augmentation de la résistivité et ce, malgré le grossissement des grains. Plusieurs phénomènes semblent pouvoir être à l'origine de l'augmentation de la résistivité des couches après ces recuits:

- la modification de la stoechiométrie;
- la ségrégation des défauts aux joints de grains;
- l'influence de la désorption des groupes hydroxyles et carbonés;
- la modification de la chimisorption de l'oxygène;
- le changement de l'état chimique du palladium.

Quant aux recuits sous oxygène pur, ils augmentent aussi la résistivité des couches de  $\text{SnO}_2$  (Pd), mais d'une façon moins prononcée et pas systématique. C'est-à-dire qu'il peut arriver que les recuits sous oxygène n'aient presque aucun effet sur la résistivité.

### 3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu qu'il était possible d'élaborer, par pulvérisation ultrasonore, des couches minces de  $\text{SnO}_2$  adhérentes au nitride de silicium, uniformes et nanocrystallisées. Cependant, les techniques de caractérisations analytiques utilisées: MEB, XRD et WDS, n'ont fourni aucune information sur l'état chimique et sur la structure du palladium.

Nous avons aussi déterminé que la fréquence et la puissance des ultrasons étaient les deux facteurs ayant la plus grande influence sur la vitesse de dépôt des couches.

Les couches de  $\text{SnO}_2$  dopées au palladium, à partir d'une solution source contenant 3% atomique de palladium, contiennent 2,5 % massique de palladium. Des impuretés sont aussi présentes telles que le carbone et l'hydrogène.

De plus, les couches de  $\text{SnO}_2$  croissent préférentiellement selon l'axe c. La croissance des cristallites est freinée par une insertion de palladium et leur taille est fonction de la température de dépôt. Il a aussi été montré que des recuits à 500°C d'une durée minimale de 8 heures permettait de stabiliser la microstructure des couches de  $\text{SnO}_2$  (Pd).

Enfin, les couches les plus minces (0,25  $\mu\text{m}$ ), dopées (3% Pd dans la solution source) et déposées à plus basse température (460°C) sont les plus résistives. Le recuit sous air, utilisé pour stabiliser la microstructure, augmente leur résistivité.

## **CHAPITRE IV**

### **APPLICATION DES COUCHES MINCES DE $\text{SnO}_2$ DOPÉES AU PALLADIUM COMME CAPTEUR DE GAZ**

Nous allons maintenant discuter de la variation de conductance des couches minces de  $\text{SnO}_2$  en fonction de l'atmosphère gazeuse environnante, dans le but de les utiliser comme capteur de gaz. Nous aborderons la sensibilité de ces couches au CO (300 ppm/air), à l'éthanol (100 ppm/air) et au méthane (1000 ppm/air) en régime stationnaire, en fonction de la température, et en régime dynamique, à température constante. Tout au long de ce chapitre, nous discuterons d'une sensibilité moyenne, les tests ayant été effectués sur plus d'un échantillon.

Les mesures en régime stationnaire nous permettront aussi de discuter de l'instabilité des couches de  $\text{SnO}_2$  et des contacts en or, tandis que les mesures en régime dynamique nous amèneront à discuter de la réversibilité de leurs réponses aux différents gaz.

Par la suite, nous étudierons l'effet des recuits, utilisés pour stabiliser la microstructure (cf. chap. 3, section 3.4.5), sur la variation de la conductance des couches minces de  $\text{SnO}_2$ , dopées au palladium selon la nature de l'atmosphère gazeuse environnante. Puis, nous discuterons des méthodes possibles pour améliorer la sélectivité de ces couches. Enfin, les conditions de dépôt et la nature du traitement thermique, qui procurent à ces couches une sensibilité au CO optimale, seront présentées.

#### **4.1 Conductance en fonction de l'atmosphère gazeuse en régime stationnaire**

Des mesures de conductance en régime stationnaire, en fonction de la nature de l'atmosphère gazeuse et de la température, nous révèlent si les couches sont sensibles aux différents gaz testés. De plus, à partir de ces courbes, nous pouvons déterminer

l'intervalle de température pour lequel les couches sont sensibles, ce qui permet de fixer la température d'opération pour les mesures en régime dynamique.

Tout d'abord, nous étudierons la conductance des couches de  $\text{SnO}_2$  pures sous différentes atmosphères gazeuses. Ensuite, nous discuterons des résultats obtenus pour les couches dopées (Pd) et de l'influence de certains paramètres de dépôt sur leur sensibilité au CO. En comparant les réponses des couches pures et dopées, nous identifierons l'effet du palladium sur celles-ci.

#### 4.1.1 Sensibilité à différents gaz des couches minces de $\text{SnO}_2$ pures

##### 4.1.1.1 Sensibilité au monoxyde de carbone

Nous avons évalué la conductance des couches de  $\text{SnO}_2$  pures successivement sous air et sous air contenant 300 ppm de CO (figure 4-1). Aucun pic de conductance bien défini n'apparaît en fonction de la température et ce, pour toutes les conditions d'élaboration employées lors de cette étude. La sensibilité ( $(G_{\text{gaz}} - G_{\text{air}})/G_{\text{air}}$ ), évaluée en fonction de la température, atteint au meilleur des cas une valeur égale à 4. Un tel résultat ne permet pas l'utilisation de ces couches comme capteurs de CO.

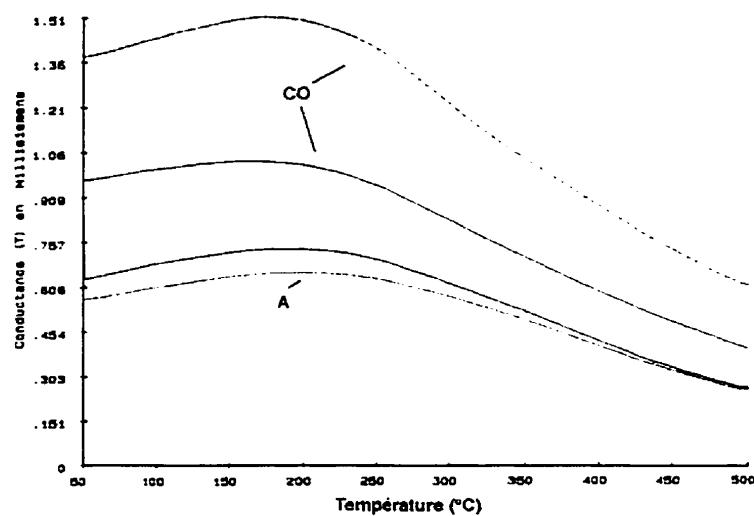


Figure 4-1: Conductance en fonction de la température d'une couche mince de  $\text{SnO}_2$  pure sous air pur (A) et sous air contenant 300 ppm de CO (CO).

Lorsque l'on regarde successivement les différentes séries de conductance sous une même atmosphère gazeuse, nous remarquons une dérive de la conductance pour une température donnée. Cette dérive est particulièrement prononcée pour les deux premiers cycles sous CO et se manifeste comme une instabilité lors des cycles suivants. En effet, lors du premier cycle sous CO, les sites d'adsorption du  $\text{SnO}_2$  sont largement inoccupés et une adsorption de CO plus massive se produit, entraînant une plus grande augmentation de la conductance. Par la suite, les conductances sous CO et sous air pur fluctuent légèrement notamment à cause de l'instabilité des contacts en or à haute température (cf. chap. 4, section 4.1.2.5) et du frittage des grains du  $\text{SnO}_2$ .

#### 4.1.1.2 Sensibilité à l' éthanol

Les couches minces de  $\text{SnO}_2$  pures présentent une sensibilité à l'éthanol peu élevée (< 10). Sous de l'air contenant 100 ppm d'éthanol, aucun maximum de conductance bien défini n'est observé en fonction de la température (figure 4-2).

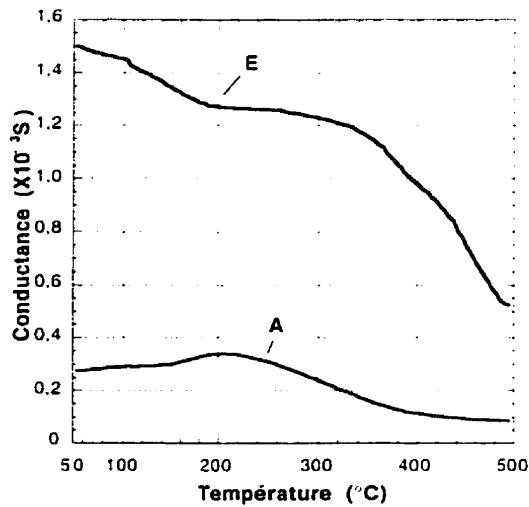


Figure 4-2: Conductance en fonction de la température d'une couche mince de  $\text{SnO}_2$  pure sous air pur (A) et sous air contenant 100 ppm d'éthanol (E).

#### 4.1.1.3 Sensibilité au méthane

La sensibilité au méthane des couches minces de  $\text{SnO}_2$  pures ne dépasse pas 5. L'augmentation de la conductance sous méthane (1000 ppm/air) se produit pour un large intervalle de température [50-400°C] (figure 4-3).

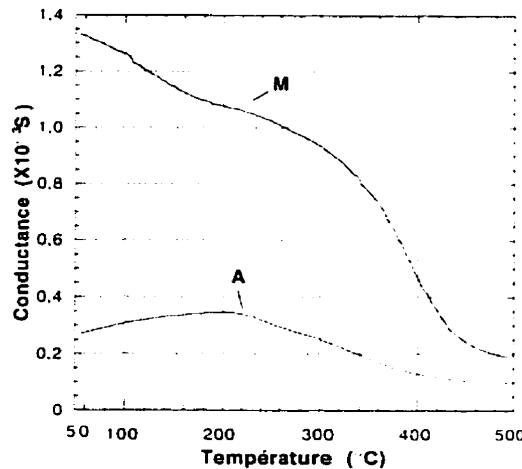


Figure 4-3: Conductance en fonction de la température d'une couche mince de  $\text{SnO}_2$  pure sous air pur (A) et sous air contenant 1000 ppm de méthane (M).

En résumé, les sensibilités trouvées pour les couches de  $\text{SnO}_2$  pures sont très faibles et ne présentent aucun maximum en fonction de la température. Des résultats similaires ont aussi été obtenus par des groupes travaillant avec des techniques de dépôt de type physique, parfois avec des sensibilités plus élevées à haute température ( $> 350^\circ\text{C}$ ). Ces couches de  $\text{SnO}_2$  pures ne sont cependant pas commercialisées étant donné qu'elles n'offrent pas une bonne sélectivité et que l'ajout de catalyseurs, comme nous le verrons, augmente grandement leur sensibilité et ce, à plus basse température.

Ainsi, comme il a été mentionné au chapitre 1 (cf. section 1.4.4), afin d'améliorer les caractéristiques de la réponse de ces couches et la consommation en énergie du capteur, des ajouts catalytiques sont utilisés. Dans le cadre de ce projet, destiné à optimiser un élément sensible au CO, l'ajout catalytique employé est le palladium car il abaisse l'énergie de la réaction d'oxydation du CO [49].

#### 4.1.2 Sensibilité à différents gaz des couches minces de $\text{SnO}_2$ dopées (Pd)

Nous avons effectué des mesures de conductance sous CO (300 ppm dans de l'air) sur des couches de  $\text{SnO}_2$  dopées au palladium afin de déterminer les conditions de dépôt donnant la meilleure sensibilité. Puis, la sélectivité de cet élément sensible optimisé pour la détection du CO a été testée par rapport à l'éthanol et au méthane.

##### 4.1.2.1 Sensibilité au monoxyde de carbone

Nous avons commencé par tester la sensibilité des couches de  $\text{SnO}_2$  dopées (Pd) ayant environ 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (durée du dépôt = 15 min,  $f = 0,6$ , air sec comme gaz vecteur). Nous avons mesuré la sensibilité au CO des couches en fonction de leur température d'élaboration. Sous CO et à basse température (100°C), un pic de conductance est apparu pour les couches déposées entre 460 et 540°C (figure 4-4). Ce pic étroit est particulier à la méthode de dépôt utilisé. En effet, aucun résultat semblable n'a été jusqu'à ce jour rapporté dans la littérature pour d'autres méthodes de dépôt.

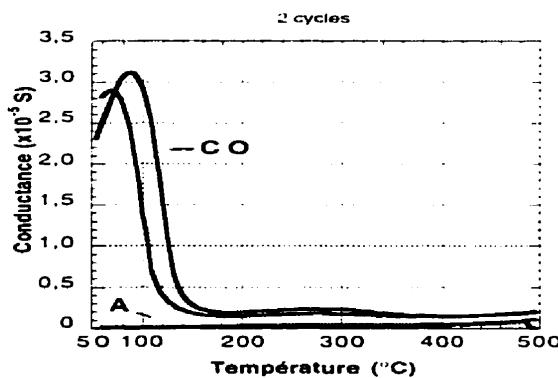


Figure 4-4: Conductance en fonction de la température d'une couche mince de  $\text{SnO}_2$  dopée (Pd) sous air pur (A) et sous air contenant 300 ppm de CO (CO).

La figure 4-5 nous donne la sensibilité à 100°C de ces couches en fonction de la température de dépôt. La faible sensibilité des couches élaborées entre 520 et 540°C peut s'expliquer par la taille plus élevée des cristallites, ce qui entraîne une diminution de la densité des joints de grains et de la profondeur de la zone de déplétion engendrée par la chimisorption d'oxygène. L'obtention d'une conductivité plus élevée pour ces couches

confirme cette hypothèse. De plus, cette augmentation de la taille des cristallites occasionne une diminution de la surface accessible à l'adsorption des gaz.

Une température de dépôt comprise entre 460 et 500°C permet d'obtenir une bonne sensibilité au CO à basse température (< 100°C). Une taille de grains près du double de la longueur de Debye, c'est-à-dire que les grains sont en déplétion presque complète, et une résistivité sous air plus élevée peuvent être les causes de cette forte sensibilité.

Pour des couches provenant d'une même série de dépôts faits entre 460 et 500°C, la couche la plus sensible n'est pas, d'une fois à l'autre, obtenue pour la même température de dépôt. Les fluctuations de la résistivité en fonction de la température de dépôt sont certainement responsables de cette non réproductibilité. La figure 4-5 montre que la sensibilité la plus élevée est atteinte pour une température d'élaboration égale à 500°C, ce qui serait vraisemblablement dû à un effet statistique, car nous avons effectué une plus grande quantité de dépôts à cette température.

Ainsi, le dépôt chimique en phase vapeur assisté à partir d'un aérosol permet d'élaborer des couches minces de  $\text{SnO}_2$  dopées au palladium qui possèdent une sensibilité au CO à très basse température (< 100°C), ce qui est très peu fréquemment rapporté dans la littérature. Cette technique économique et simple de mise en oeuvre peut donc concurrencer les techniques traditionnellement utilisées: pulvérisation cathodique, évaporation et MOCVD.

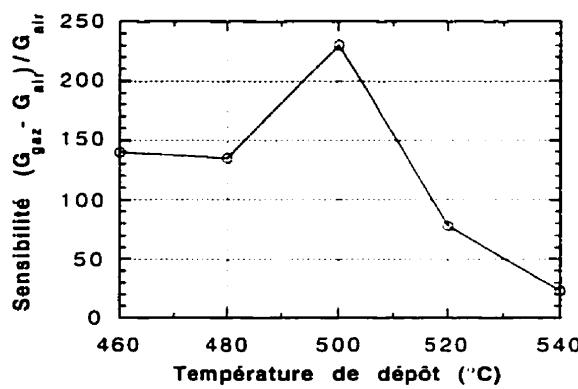


Figure 4-5: Sensibilité au CO des couches de  $\text{SnO}_2$  dopées (Pd) en fonction de la température de dépôt.

La forte sensibilité à basse température montre qu'il y a une bonne interaction entre le CO et le Pd/SnO<sub>2</sub>, pour des températures comprises entre 50 et 100°C. L'oxyde de palladium serait réduit en surface par le CO (partiellement peut-être) et deviendrait ainsi donneur d'électrons [51]. Cependant, ces réactions n'ont pas encore été démontrées de façon irréfutable.

Pour préciser le caractère de ces réactions, différentes techniques in-situ peuvent être utilisées comme la diffraction de rayonnements X synchrotron (EXAFS), des mesures d'impédance complexe [13, 53], de concentrations de porteurs et de mobilité [81], et la spectroscopie Raman.

#### 4.1.2.1.1 Influence de la fréquence

Comme il a été mentionné au chapitre précédent (cf. chap. 3, section 3.3.1), dans le but de diminuer la variation de la quantité de palladium dans les couches engendrée par les fluctuations du débit du gaz vecteur, nous avons augmenté la fréquence (de 0,6 à 0,8) des ultrasons. Pour des couches de 1 µm d'épaisseur produites en utilisant la fréquence 0,8, nous obtenons des sensibilités au CO variant de 300 à 4500. Ainsi, cette fréquence permet l'élaboration de couches possédant généralement une très bonne sensibilité.

Les raisons de cette sensibilité élevée sont sûrement reliées à la microstructure: une taille de grains plus petite et donc, une résistivité plus élevée. Nous n'avons pas évalué la densité de ces couches et leur surface spécifique, mais ces propriétés pourraient aussi avoir une influence notable sur la sensibilité.

Quant à la stabilisation à un niveau de concentration plus élevé de la quantité de palladium dans les couches, elle ne peut pas être retenue pour expliquer cette obtention régulière de couches très sensibles. En effet, comme nous le verrons à la section suivante, des couches déposées à partir d'une solution source contenant 1% atomique de palladium possèdent aussi une certaine sensibilité au CO.

#### 4.1.2.1.2 Influence de la quantité de palladium dans la solution source

Quelques couches ont été déposées à partir de solutions contenant un pourcentage de Pd

variant de 2,5 à 3,5% atomique. Cette variation de 0,5% atomique de Pd autour de 3% n'a aucunement influencé la sensibilité car, les résultats à la microsonde le confirme, elle est comprise dans la marge d'erreur inhérente au montage utilisé pour le dépôt par procédé pyrosol. Ainsi, pour étudier l'influence de la concentration de palladium sur la sensibilité des couches, il faut déposer à partir de solutions source contenant des écarts de concentration de palladium beaucoup plus importants.

Lors de son stage de DEA, Monsieur M. Gaïdi a déposé des couches à partir de solutions source contenant 1 à 10% at. de Pd. Nous avons noté une progression de la sensibilité pour une variation de la concentration de 1 à 3%, une stagnation pour les concentrations comprises entre 3 à 6% et une diminution de celle-ci pour une concentration de 10%. La sensibilité suit donc une évolution similaire à celle de la taille de grains, sauf pour une concentration de 10% at. de Pd, où la baisse de sensibilité doit être causée par un dopage trop élevé influençant les propriétés catalytiques du Pd (le transfert d'électrons entre le Pd et la matrice  $\text{SnO}_2$ ) et/ou son état chimique dans la matrice.

Nous avons fixé la quantité de palladium dans la solution source à une valeur de 3% atomique pour des raisons de coût, de facilité de comparaison avec les travaux antérieurs et pour la bonne sensibilité au CO qu'il procure.

#### 4.1.2.1.3 Influence de l'épaisseur des couches

Quelques auteurs ont montré que la sensibilité au CO des couches minces de  $\text{SnO}_2$  pouvait diminuer lorsque l'épaisseur de la couche dépassait une certaine valeur critique, qui est fonction de la technique et du système de dépôt utilisés [82]. La variation de l'épaisseur, pouvant modifier la taille des grains et la contribution de la surface sur la résistivité totale, peut entraîner une variation de la résistivité qui se répercute sur la sensibilité. C'est pourquoi nous avons diminué la durée de dépôt des couches pour les deux fréquences employées.

Cependant, la vitesse de croissance très élevée rend l'élaboration de couches de faibles épaisseurs difficile. Nous avons donc essayé de diminuer l'épaisseur, dans un premier temps, en déposant moins longtemps, et dans un deuxième temps, en modifiant aussi la puissance des ultrasons (3 ou 4). En utilisant une puissance égale à 4 et une durée de

dépôt de 2 minutes, nous avons atteint une épaisseur de 200 nm.

Les couches, obtenues en diminuant le temps de dépôt, présentent en moyenne une sensibilité plus élevée que celle des couches plus épaisses (1 µm) décrites précédemment. La sensibilité au CO la plus élevée (5000) a été atteinte pour une couche de 300 nm d'épaisseur. Dans le cas où la puissance a aussi été diminuée, la sensibilité est variable et peut même être semblable à celle des couches non dopées. La perte de sensibilité pourrait être due à la microstructure qui tend alors vers celle du SnO<sub>2</sub> pur (cf. chap. 3, section 3.4.6) et/ou à une baisse de la quantité de palladium (débit moins élevé).

Ainsi, il est beaucoup plus avantageux de diminuer la durée du dépôt. Cette diminution permet d'améliorer la sensibilité au CO des couches de SnO<sub>2</sub> (Pd) et, en vue d'une future commercialisation, d'augmenter la production, en diminuant le temps nécessaire pour l'élaboration et la gravure de l'élément sensible d'un facteur 4.

#### 4.1.2.1.4 Influence du substrat

Quelques dépôts de couches minces de SnO<sub>2</sub> dopées (Pd) ont été effectués simultanément sur des substrats de nitre de silicium et d'oxyde de silicium. De plus, un doctorant au LMGP, Monsieur A. Tadeev, a poursuivi une étude beaucoup plus systématique de ces couches déposées sur oxyde thermique de silicium.

Au niveau de la sensibilité, il en est ressorti que les couches déposées sur de l'oxyde thermique se comportent de la même façon que celles élaborées sur du nitre de silicium. Toutefois, la montée en conductance sous CO se trouve entièrement comprise entre 50 et 100°C. Enfin, ces résultats nous procurent plus de flexibilité au niveau du choix du substrat à utiliser lors de l'intégration complète du capteur sur silicium.

#### 4.1.2.1.5 Influence de l'humidité du gaz vecteur

L'utilisation de l'air saturé en humidité comme gaz vecteur n'a pas amélioré la sensibilité au CO des couches. Pour des températures de dépôt comprises entre 500 et 520°C, nous retrouvons toujours un pic de sensibilité à basse température [50-125°C] (figure 4-4), mais moins intense (< 100).

Cette baisse d'intensité pourrait être due à une diminution de la résistivité sous air des couches. De plus, selon les résultats de B. Gautheron [18], un gaz vecteur humidifié réduit la concentration de Pd dans les couches pour des températures de dépôt comprises entre 460 et 520°C (figure 4-6). Ces baisses de la résistivité et de la concentration de Pd pourraient être les causes de cette perte de sensibilité.

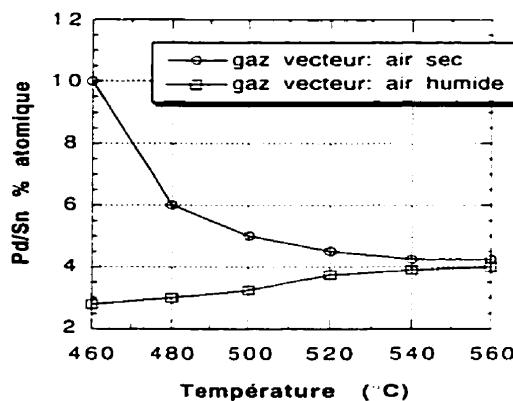


Figure 4-6: Influence de l'humidité du gaz vecteur sur la concentration de palladium dans les couches de  $\text{SnO}_2$  dopées au Pd [18].

Ainsi, une diminution de la densité, qui entraîne une augmentation de la surface spécifique, n'améliore pas la sensibilité. Cette dernière, dans le cas de couches dopées, serait plutôt contrôlée par la taille des grains de  $\text{SnO}_2$  et la dispersion du palladium à leur surface.

Au point de vue de la sélectivité, l'utilisation d'un gaz vecteur humide ne semble pas, aux premiers abords, modifier le rapport  $S_{\text{CO}}/S_{\text{éthanol}}$ . En ce qui concerne la sensibilité au méthane, un premier examen montre qu'elle diminue à basse température ( $\approx 100^\circ\text{C}$ ), mais d'autres expériences sont nécessaires pour confirmer ces résultats.

#### 4.1.2.1.6 Commentaires sur le pic de conductance et de sensibilité

Quelques commentaires peuvent être formulés à propos de la conductance en fonction de la température des couches de  $\text{SnO}_2$  dopées (Pd).

Les propriétés de conductance sous air et sous CO sont très rapprochées pour l'intervalle

de température [200-300°C]. La montée de la conductance sous air, pour cette gamme de température, pourrait être liée à l'oxydation du palladium entre 250-300°C et/ou à la transition primaire de l'oxygène chimisorbé, de même qu'à une condensation de l'humidité résiduelle provenant des parois de la chambre [48]. En effet, ces phénomènes créent des lacunes qui engendrent une augmentation de conductance.

En général, le pic de conductance sous CO s'élargit avec l'augmentation de la température de dépôt de 500 à 540°C. Notons aussi que la fréquence 0,8 entraîne une réduction de la largeur de ce pic. Or, ces deux paramètres modifient la microstructure des couches. La taille des grains serait donc un facteur influençant la largeur du pic de conductance sous CO.

Comme il a été observé pour les couches de SnO<sub>2</sub> pures, lors de la première série de deux cycles (air pur + air pollué), le pic de conductance sous CO est régulièrement plus élevé, plus large et situé à plus haute température que lors des séries de cycles suivants. Ce phénomène est dû aux réactions d'adsorption et de désorption, à la saturation des sites d'adsorption et à un changement d'état des contacts. Ce dernier point sera explicité dans une prochaine section (4.1.2.5).

Cependant, si nous voulons parler plus précisément de la réversibilité de la réponse, il est important d'étudier la compétition entre les réactions d'adsorption et de désorption. C'est pourquoi nous discuterons de ce sujet suite à la présentation des mesures de conductance en régime dynamique.

Enfin, la répartition relativement homogène du palladium dans les couches pourrait avoir un rôle à jouer dans l'obtention d'un pic de conductance étroit dans un environnement contenant du CO. Selon C. A. Papadoulos, l'effet "spill over" et le contrôle de l'énergie du niveau de Fermi ("pinning") ne représentent pas correctement le rôle des catalyseurs dans les couches de SnO<sub>2</sub> et ne prédisent donc pas efficacement leurs comportements sous des atmosphères gazeuses de natures différentes. Ainsi, pour expliquer l'obtention de pics de conductance étroits sous CO à basse température, il introduit un modèle semi-empirique où les catalyseurs se trouveraient sous forme d'îlots. Il introduit alors deux composantes à la conductance: celle en volume, due au transport électronique entre les grains, et celle en surface, due au courant électronique par effet tunnel au travers de la barrière de potentiel

qui sépare les particules métalliques. L'adsorption de CO à basse température modifierait la densité de charges surfaciques, donc la barrière de potentiel en surface, ce qui entraînerait une augmentation de la conductance sous la forme d'un pic étroit.

#### 4.1.2.2 Sensibilité à l'éthanol

Les mesures de conductance sous éthanol en régime stationnaire ont été effectuées sur des couches sensibles au CO, en ayant comme but ultime de déterminer leur sélectivité.

La figure 4-7 nous donne la conductance en fonction de la température de couches de  $\text{SnO}_2$ , dopées sous air pur et sous air contenant 100 ppm d'éthanol. La conductance sous éthanol présente un pic à une température de 125°C, quelque peu supérieure à la température du pic de conductance sous CO. On constate aussi la présence d'un pic de conductance secondaire, à plus haute température [325-375°C]. La sensibilité à cette température est moins élevée, mais s'avère très intéressante car les cinétiques d'adsorption et de désorption sont mieux activées.

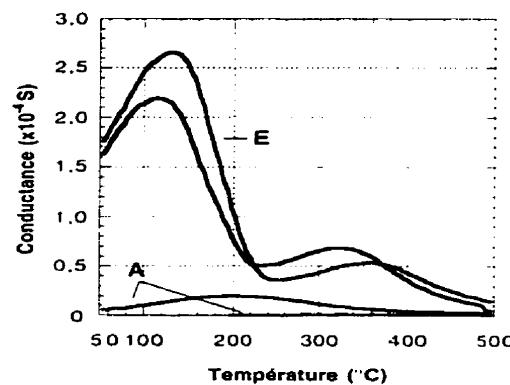


Figure 4-7: Conductance en fonction de la température d'une couche mince de  $\text{SnO}_2$  dopée (Pd) sous air pur (A) et sous air contenant 100 ppm d'éthanol (E).

La conductance sous air pur est beaucoup moins élevée pour le premier cycle, ce qui confère à ces couches une très grande sensibilité pour ce cycle (1000 à 10000). Cependant, lors des cycles suivants, il y a une augmentation de la conductance sous air pur, qui pourrait être due à une mauvaise désorption à 500°C des produits de réactions de l'éthanol avec la surface du  $\text{SnO}_2$  (cf. chap 1, section 1.3.2.3) et/ou à une reconstruction

de la surstructure à la surface du  $\text{SnO}_2$ . Ainsi, la sensibilité diminue pour atteindre des valeurs généralement inférieures à 100. De plus, la température de dépôt [460-500°C] n'a aucune influence notable sur la sensibilité à l'éthanol des couches minces de  $\text{SnO}_2$  dopées (Pd). La sensibilité, comme nous l'avons vu précédemment, est gouvernée par la résistivité de l'échantillon et par le rôle de catalyseur du palladium.

Après quelques cycles sous de l'air contenant un gaz différent (CO, méthane), la conductance de l'échantillon sous air s'abaisse. Certains sites d'adsorption occupés par les produits de réaction de l'éthanol seraient libérés par ces gaz réducteurs. Donc, si un échantillon, qui a subi des cycles sous éthanol, est ensuite testé sous des atmosphères gazeuses de nature différente, il est important de ne pas oublier que sa conductance sous air a augmenté. Ce phénomène empêche de déterminer précisément la sensibilité de cet échantillon.

#### 4.1.2.3 Sensibilité au méthane

Comme l'indique la figure 4-8, la conductance sous une atmosphère de méthane (1000 ppm dans de l'air), des couches sensibles au CO, est plus élevée pour des températures comprises entre 200 et 300°C. Il avait été mentionné lors du chapitre 1 (cf. section 1.3.2.4) que le méthane est très stable en phase gazeuse et que sa réaction maximale se produisait souvent à une température supérieure de 100 à 150K à celle de la plupart des autres gaz.

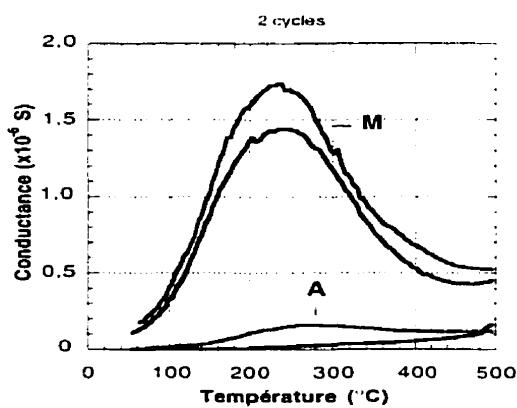


Figure 4-8: Conductance en fonction de la température d'une couche mince de  $\text{SnO}_2$  dopées (Pd) sous air pur (A) et sous air contenant 1000 ppm de méthane (M).

Les courbes de conductance sous air pur et sous méthane présentent une forme similaire. Ainsi, les couches de  $\text{SnO}_2$  dopées (Pd) possèdent une sensibilité au méthane qui varie peu en fonction de la température. Elle est moins importante que celle obtenue pour le CO et généralement inférieure à 100.

#### 4.1.2.4 Sensibilité à l'hydrure de soufre

Nous avons mesuré, pour quelques échantillons, la conductance sous hydrure de soufre (100 ppm dans de l'air) (figure 4-9). Les premiers résultats montrent que, pour une large gamme de température [50-200°C], la conductance est beaucoup plus élevée sous  $\text{H}_2\text{S}$  que sous air pur. De bonnes sensibilités (30 à 400) sont ainsi obtenues pour des températures de mesures variant de 50 jusqu'à 125-200°C selon les échantillons.

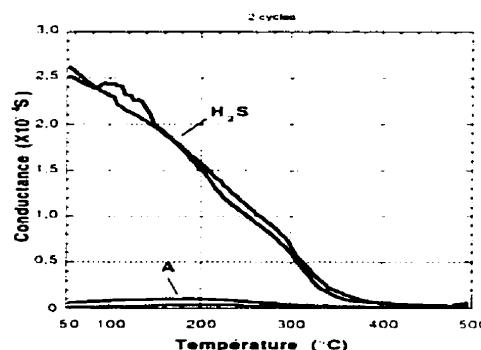


Figure 4-9: Conductance en fonction de la température d'une couche mince de  $\text{SnO}_2$  dopée (Pd) sous air pur (A) et sous air contenant 100 ppm d'hydrure de soufre ( $\text{H}_2\text{S}$ ).

Ces mesures de conductance en régime stationnaire sont les seules à avoir été prises sous hydrure de soufre. Elles nous montrent que ce gaz peut interférer avec la réponse au monoxyde de carbone.

#### 4.1.2.5 Influence de la nature des contacts

Lors de l'analyse du comportement de la conductance des couches de  $\text{SnO}_2$  (Pd) face à un changement de la composition de l'atmosphère gazeux environnant, il est important d'étudier tous les éléments du système pouvant influencer sa conductance. Or, les

électrodes, à cause de leur caractère soit ohmique, soit schottky ou de leur catalyse possible de réactions d'absorption d'espèces gazeuses, sont susceptibles de modifier cette conductance.

#### 4.1.2.5.1 Électrodes d'or

Nous avons mesuré, pour trois échantillons possédant des électrodes d'or, la caractéristique I(V) avant et après huit cycles en température [50-500°C] sous 300 ppm CO/air et sous air pur. Leur température de dépôt est de 500°C et la structure test utilisée est celle présentée au chapitre 2, section 2.3.2.3.1.

Pour les quatre premiers cycles, la conductance sous gaz polluant en fonction de la température se comporte de façon habituelle, c'est-à-dire que la conductance au premier cycle se trouve un peu à l'écart des suivants, qui sont très regroupés. Cependant, pour les cycles 5 à 8, les conductances sous air et sous CO changent (figure 4-10).

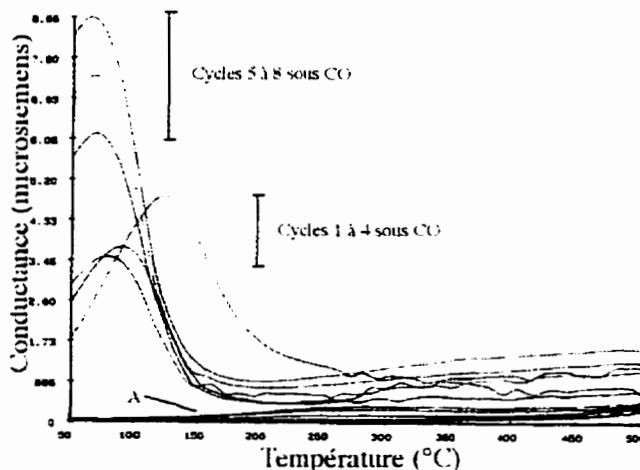


Figure 4-10: Conductance en fonction de la température d'une couche mince de  $\text{SnO}_2$  dopées (Pd) sous air pur et sous air contenant 300 ppm de CO.

Après les huit cycles, nous avons noté une baisse de sensibilité pour un échantillon. Cette diminution est due à la conductance sous air qui augmente plus vite que celle sous CO. Les mesures I(V) sur cet échantillon montrent que les contacts passent de type schottky à ohmique lors des cycles sous gaz (figure 4-11), ce qui explique la baisse de résistance.

Dans le cas d'un autre échantillon, la sensibilité a faiblement augmenté après les huit cycles en température. Des mesures I(V) sur cet échantillon ont montré que les contacts étaient ohmiques avant et après les cycles en température. Donc, la variation de sensibilité est provoquée non par le changement du caractère des contacts, mais par une augmentation de la résistivité de l'échantillon. En effet, la pente du tracé I(V) avant les cycles en température est plus élevée que celle du tracé effectuée après ces cycles.

Ces mesures démontrent bien la nécessité des contacts ohmiques pour l'évaluation de la sensibilité d'éléments sensibles au gaz et le manque de stabilité de la structure test employé. Des recuits permettent d'augmenter le caractère ohmique des contacts en or et leur stabilité. Cependant, de meilleurs résultats seraient obtenus en utilisant un matériau, comme le platine, possédant une plus grande stabilité en température et un travail de sortie plus élevé (5,65 eV).

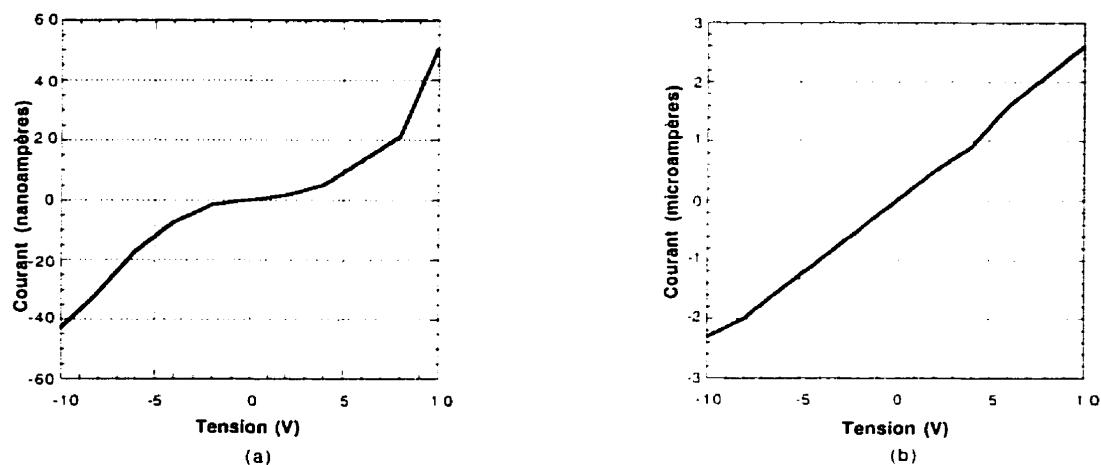


Figure 4-11: Mesures I(V) sur des couches minces de  $\text{SnO}_2$  dopées au Pd avec électrodes d'or: (a) avant les cycles en température sous gaz, (b) après les cycles en température sous gaz qui provoquent une augmentation de la conductance sous air.

#### 4.1.2.5.2 Électrodes de platine

Afin de fabriquer des contacts en platine qui soient ohmiques et qui adhèrent bien au  $\text{SnO}_2$ , il est nécessaire de déposer préalablement de minces couches de chromes (10 nm) et de titane (20 nm) [48].

Toutes les caractéristiques I(V) d'échantillons possédant ce type de contacts sont linéaires. Ils présentent donc une parfaite ohmicité. Cependant, ce résultat ne garantit pas que ces couches auront une bonne sensibilité au CO à basse température, car le platine peut engendrer la catalyse de certaines réactions d'adsorption d'espèces gazeuses sur le SnO<sub>2</sub>.

La figure 4-12 montre que les électrodes en platine, déposées sur le dessus de l'élément sensible (cf. chap. 3, section 2.3.2.3.1), ne modifient pas la réponse au CO des couches de SnO<sub>2</sub> dopées (Pd). Il en est de même pour l'éthanol et le méthane. Toutefois, elles provoquent un élargissement notable en température du pic de conductance sous méthane. Ceci n'est guère surprenant, étant donné que le platine joue un rôle de catalyseur pour la réaction de combustion du méthane [51]. La mesure de l'impédance complexe de ces couches, sous des atmosphères gazeuses de différentes natures et en température, pourrait nous révéler la contribution des électrodes en platine sur la variation de conductance de ces couches [13].

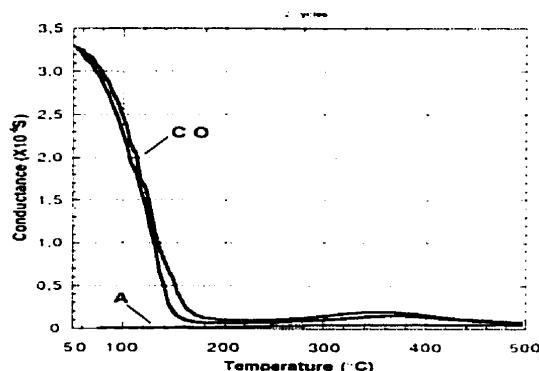


Figure 4-12: Conductance en fonction de la température, sous air pur et sous air contenant 300 ppm de CO, d'une couche mince de SnO<sub>2</sub> dopée (Pd) avec des électrodes en platine.

## 4.2 Conductance en fonction de l'atmosphère gazeuse en régime dynamique

Afin d'évaluer la sensibilité et le temps de réponse de ces couches en régime dynamique, la conductance des couches de SnO<sub>2</sub> dopées (Pd) a été mesurée en alternant la composition de l'atmosphère gazeuse environnante.

En tenant compte du volume de la cellule de test et du débit d'entrée du gaz, nous estimons le temps de renouvellement de l'atmosphère gazeuse à 30 minutes. Il devient ainsi très difficile de déterminer un temps de réponse pour un gaz polluant donné. Toutefois, les problèmes soulevés dans la littérature en rapport avec l'utilisation du SnO<sub>2</sub> comme capteur de gaz concernent rarement son temps de réponse, mais plutôt sa sélectivité. Ces mesures permettent donc de comparer qualitativement les réponses des échantillons: sensibilité et temps de réponse, selon leurs conditions d'élaboration et les traitements subis ultérieurement.

Avant de mesurer la conductance des couches de SnO<sub>2</sub> en cinétique, nous procédons à une phase de recuit sous air à 450°C. Ce recuit produit une désorption des espèces adsorbées à la surface, ce qui libère des sites d'adsorption. Cette phase n'est pas toujours comprise sur les graphiques qui vont suivre, mais tous les échantillons l'ont subie systématiquement. Après le recuit, on procède à une descente en température pour atteindre la température d'opération souhaitée.

#### 4.2.1 Cinétique air / CO

Afin de déterminer les températures d'opération possibles pour le capteur, nous avons testé la réponse au CO de l'élément sensible en fonction de sa température d'opération [75 à 400°C] (figure 4-13 à 4-16). Les conditions de dépôt de cette couche mince de SnO<sub>2</sub> sensible sont les suivantes:

- gaz vecteur: air sec;
- fréquence: 0,8;
- température de dépôt: 500°C;
- pourcentage atomique de Pd dans la solution source: 3%;
- durée du dépôt: 15 min pour une épaisseur de 1,75 µm.

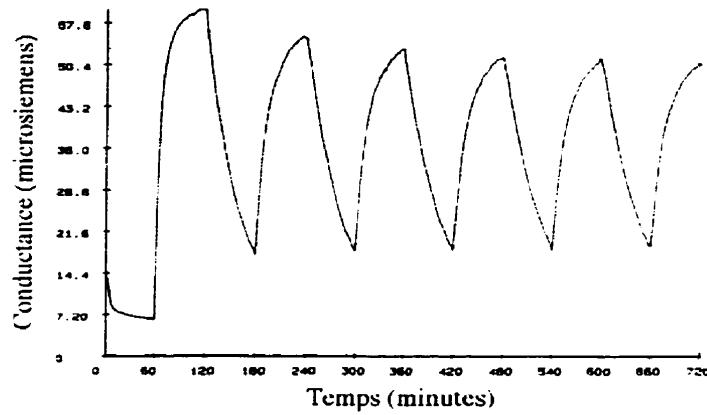


Figure 4-13: Conductance à 75°C en régime dynamique sous air pur et sous air contenant 300 ppm de CO d'une couche de SnO<sub>2</sub> dopée (Pd).

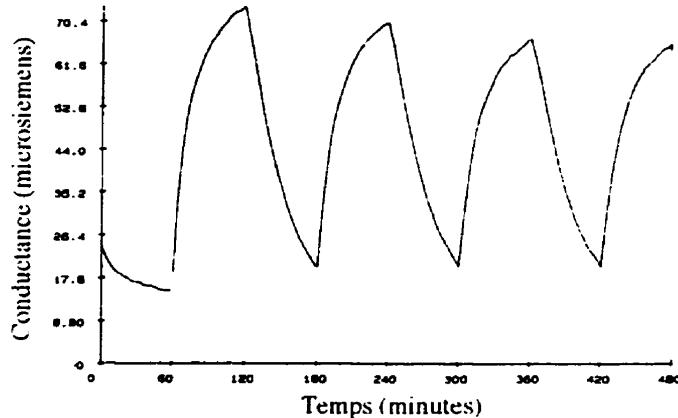


Figure 4-14: Conductance à 100°C en régime dynamique sous air pur et sous air contenant 300 ppm de CO d'une couche de SnO<sub>2</sub> dopée (Pd).

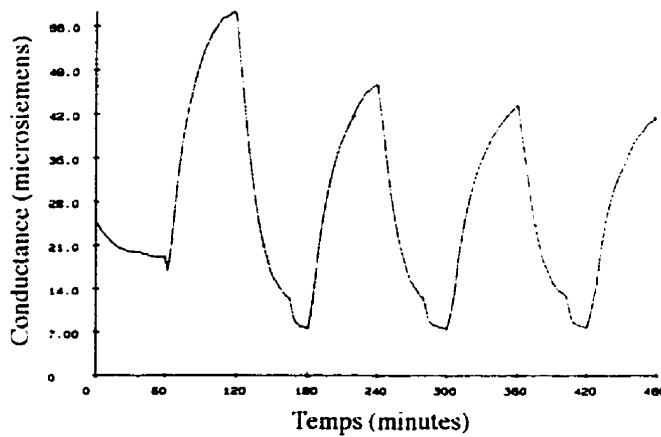


Figure 4-15: Conductance à 125°C en régime dynamique sous air pur et sous air contenant 300 ppm de CO d'une couche de SnO<sub>2</sub> dopée (Pd).

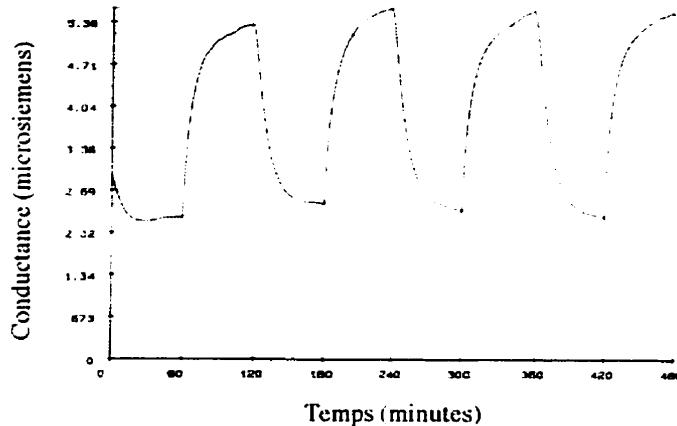


Figure 4-16: Conductance à 400°C en régime dynamique sous air pur et sous air contenant 300 ppm de CO d'une couche de SnO<sub>2</sub> dopée (Pd).

#### 4.2.1.1 Sensibilité

Des températures d'opération situées entre 50-150°C et entre 400-450°C donnent des réponses au CO intéressantes pour sa détection. La bonne réponse de l'élément sensible à basse température (figure 4-14) est essentiellement due à la catalyse de la réaction d'oxydation du CO par le palladium (cf. chap. 4, section 4.1.2.1), tandis qu'à haute température, la réponse serait l'oeuvre de l'activation thermique des réactions d'adsorption et de désorption (figure 4-16). Pour des températures comprises entre 200 et 300 °C, aucune réponse susceptible d'être exploitée n'a été obtenue. L'absence de sensibilité au CO en régime stationnaire (cf. chap. 4, section 4.1.2.1) permettait de prévoir un tel résultat.

La sensibilité au CO des couches minces de SnO<sub>2</sub> dopées (Pd) en régime dynamique s'avère meilleure (10 à 20) pour des températures d'opération peu élevées [50-125°C]. En effet, elle ne dépasse pas une valeur de 2 pour des températures d'opération plus élevées que 400°C.

Ainsi, afin d'éviter la physisorption de l'humidité, de diminuer la consommation en énergie et d'obtenir une bonne sensibilité au CO, la température d'opération de l'élément sensible a été fixée à 100°C.

#### 4.2.1.2 Dérive et réversibilité

À basse température, les réponses sous air pur et sous CO dérivent dans le temps lors des premiers cycles. Ce phénomène est largement rapporté dans la littérature et une stabilisation de la réponse est normalement observée après quelques jours d'opération. Par contre, l'utilisation des couches de  $\text{SnO}_2$  (Pd) en régime de cinétique rapide ( $400^\circ\text{C}$ ) permet une meilleure désorption des espèces, ce qui permet l'obtention d'une réponse réversible et d'un temps de réponse moins élevé. Cependant, une température d'opération élevée pourrait entraîner une dérive de la réponse à long terme, qui pourrait être causée par une modification de la microstructure, par l'instabilité des contacts à haute température et par une redistribution des impuretés. De plus, le capteur dissiperaient énormément de chaleur et consommerait beaucoup d'énergie. Toutefois, un mode d'opération, qui utiliserait un cycle en température entre  $100$  et  $400^\circ\text{C}$ , pourrait permettre d'allier sensibilité et réversibilité de la réponse au CO.

En comparant la figure 4-17 avec les figures 4-13, on note que l'utilisation d'une épaisseur moindre ( $0,4 \mu\text{m}$ ) permet d'obtenir une meilleure réversibilité de la conductance sous air pur et un temps de réponse moins élevé. Cependant, la réponse sous CO présente toujours une dérive. Elle semble tendre, de façon exponentielle, vers une valeur constante, mais qui n'a pas été atteinte étant donné que le nombre de cycles est limité à dix.

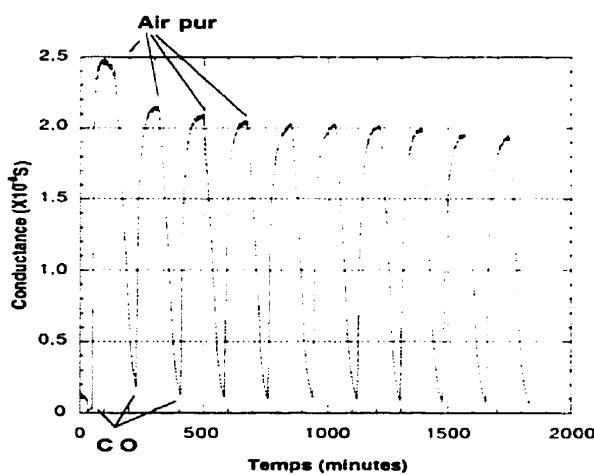


Figure 4-17: Conductance à  $100^\circ\text{C}$  en régime dynamique sous air pur et sous air contenant 300 ppm de CO d'une couche de  $\text{SnO}_2$  dopée (3% at. Pd, air sec,  $f=0,8$ , température de dépôt= $500^\circ\text{C}$ , épaisseur:  $0,40 \mu\text{m}$ ).

Enfin, ces premières études du comportement en régime dynamique des couches minces de  $\text{SnO}_2$  (Pd), déposées par pulvérisation ultrasonore, ont montré qu'il était possible d'obtenir un élément sensible au CO de qualité. En effet, l'utilisation à 100°C de couches de 250 nm d'épaisseur déposées à 500°C permet une bonne sensibilité et réversibilité de la réponse au CO, qui pourrait être exploitée dans un système de détection moins dispendieux et présentant une performance comparable à ceux déjà existants sur le marché.

Cependant, le monoxyde de carbone se trouve rarement seul comme gaz polluant dans l'atmosphère et c'est pourquoi nous allons maintenant étudier la réponse du  $\text{SnO}_2$  (Pd) à d'autres gaz réducteurs fréquemment rencontrés.

#### 4.2.2 Cinétique air / éthanol

Comme le montre la figure 4-19, la réversibilité de la conductance sous air, après la présence d'éthanol, est très médiocre. Ainsi, la sensibilité est élevée et comparable à celle au CO pour le premier cycle, mais diminue drastiquement par la suite.

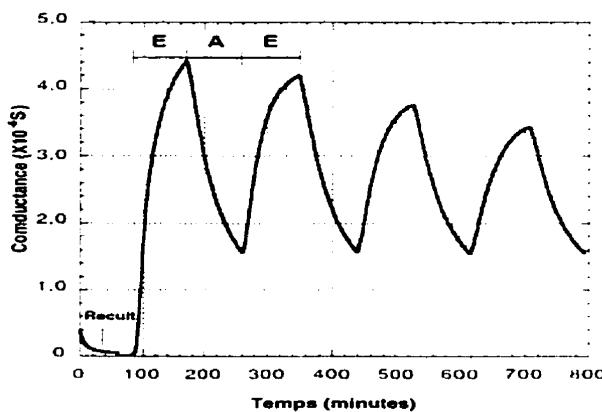


Figure 4-19: Conductance à 100°C en régime dynamique sous air pur (A) et sous air contenant 100 ppm d'éthanol (E) d'une couche de  $\text{SnO}_2$  dopée (Pd).

De bonnes réponses à l'éthanol sont obtenues pour des températures d'opération variant de 50 à 200°C. L'utilisation d'une température d'opération plus élevée permet d'obtenir un meilleure retour de la conductance sous air pur, mais entraîne une perte de sensibilité.

### 4.2.3 Cinétique air / méthane

Comme pour le cas de l'éthanol, les couches de  $\text{SnO}_2$  (Pd) possèdent une bonne réponse au méthane à 100°C, mais le retour de la conductance sous air pur n'est pas réversible (figure 4-20). Une façon de pallier ce problème est d'augmenter la température d'opération. Une température comprise dans l'intervalle 200-250°C a donné de meilleurs résultats.

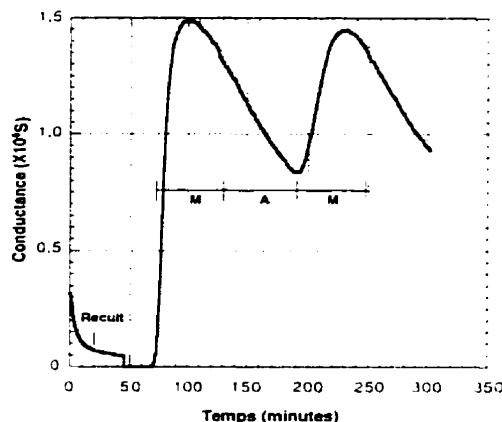


Figure 4-20: Conductance à 100°C en régime dynamique sous air pur (A) et sous air contenant 1000 ppm de méthane (M) d'une couche de  $\text{SnO}_2$  dopée (Pd).

### **4.3 Effet des recuits sur la sensibilité au CO**

Suite à tous les types de recuits effectués, il a été remarqué qualitativement que la conductance sous CO lors du premier cycle en régime stationnaire était largement détachée des conductances sous CO obtenues lors des cycles suivants. Ce résultat nous indique que les recuits régénèrent les couches en entraînant une bonne désorption des espèces gazeuses adsorbées sur la surface du  $\text{SnO}_2$ .

Quant à l'effet des recuits sur la conductance sous air pur et sous de l'air contenant du CO (300 ppm), nous devons distinguer l'influence de chacun des deux types de recuits utilisés: sous air et sous oxygène purs.

#### 4.3.1 Recuits sous oxygène pur

Les recuits sous oxygène, d'une durée de 4 heures à 500 ou 600°C, provoquent un élargissement du pic de conductance sous CO et une diminution au moins de moitié de la sensibilité au CO. Le maximum de conductance se déplace aussi légèrement vers les plus hautes températures. Quant à une durée de recuit égale à 8 heures, elle entraîne une disparition presque complète de ce maximum et de la sensibilité. En ce qui concerne les recuits effectués à 800°C, une disparition complète du pic de conductance sous CO a été observée.

La forte modification de la conductance sous CO à basse température (< 150°C) nous amène à penser que le recuit sous oxygène a grandement modifié la réaction du CO avec le palladium et le SnO<sub>2</sub>. Une modification de l'état du palladium lors des recuits ou de la chimisorption de l'oxygène sur le SnO<sub>2</sub>, après recuit pourraient expliquer un tel changement. De plus, une pression partielle d'oxygène trop faible lors des recuits aurait pu provoquer une augmentation de la sous-stoechiométrie du SnO<sub>2</sub>.

#### 4.3.2 Recuit sous air pur

Les recuits sous air, pendant 4 à 8 heures à 500°C, des couches minces de SnO<sub>2</sub> (Pd) ne modifient sensiblement pas la conductance des échantillons sous CO (300 ppm/air), mais causent une augmentation de leur résistance sous air pur (cf. chap. 3, section 3.5). Ce résultat avait aussi été observé par L. Bruno au cours de sa thèse, mais aucune des hypothèses avancées n'a été validée [84]. Étant donné leur conductance sous air pur moins élevée, ces couches minces de SnO<sub>2</sub> recuites sous air présentent une sensibilité au CO généralement de 2 à 10 fois plus grande que celles obtenues sans recuits.

### **4.4 Stabilité de la réponse dans le temps**

Pour évaluer la stabilité de la réponse du capteur dans le temps, il faut le tester sur une période de quelques mois en alternant la nature de l'atmosphère gazeuse (pure et polluée). Les infrastructures pour les tests électriques des capteurs ne pouvaient pas être mobilisés pour un aussi long laps de temps. Les tests effectués lors de cette étude ne duraient pas

plus d'un jour ou deux et chacun des cycles avait une durée élevée (60 à 90 minutes). Il a donc été impossible de déterminer la stabilité à long terme des capteurs.

Toutefois, lors de premiers cycles à basse température ( $\approx 100^{\circ}\text{C}$ ), une dérive de la réponse sous de l'air contenant du CO de même qu'une lors du retour de la conductance sous air pur (figures 4-13) a été observée. Cette dérive est très souvent signalée dans la littérature. Habituellement, le capteur se stabilise et atteint un état d'équilibre après quelques jours d'utilisation. Cependant, la stabilité de l'élément sensible à long terme n'est pas garantie. En effet, les dopants peuvent introduire des phénomènes de ségrégation et l'association de défauts extrinsèques qui peuvent causer une diffusion de l'oxygène, donc une dérive à long terme [85].

L'élément sensible développé ici a l'avantage de fonctionner à très basse température, ce qui limite les risques d'évolution de la microstructure des matériaux présents. Cependant, afin de le régénérer ou d'éviter l'effet parasite de l'humidité, le capteur fonctionne généralement en le cyclant thermiquement [86, 87], de là l'importance de procéder préalablement au recuit du  $\text{SnO}_2$  (Pd) à  $500^{\circ}\text{C}$  (cf. chap. 3, section 3.4.5). Par exemple, avant de commercialiser ses capteurs à base de dioxyde d'étain, la compagnie Figaro les recuit à leur température d'opération pendant 6 mois.

#### 4.5 Sélectivité

Les couches de  $\text{SnO}_2$  (Pd), déposées par pulvérisation ultrasonore, ne présentent pas une bonne sélectivité au CO (300 ppm/air). Les traitements thermiques, que les couches de  $\text{SnO}_2$  (Pd) ont subis, n'ont pas modifié le degré de sélectivité des couches au CO. En effet, les tests ont démontré qu'elles répondent bien à l'éthanol (100 ppm/air) et dans une moindre mesure au méthane (1000 ppm/air).

Ainsi, l'addition du palladium a permis d'obtenir une bonne sensibilité au CO, mais n'a pas amélioré la sélectivité au CO du  $\text{SnO}_2$  en présence d'éthanol. Cependant, la présence d'éthanol pourrait être détectée en mesurant la conductance entre 300 et  $325^{\circ}\text{C}$ , où se trouve le maximum de conductance secondaire. Toutefois, afin d'utiliser cet élément sensible pour la détection du CO, il est nécessaire d'éliminer l'interférence du méthane.

Il faut aussi ne pas oublier que nous n'avons pas évalué l'influence sur la conductance du  $\text{SnO}_2$  (Pd) des autres polluants majeurs:  $\text{H}_2$ ,  $\text{SO}_x$  et  $\text{NO}_x$ . Parmi ces polluants, l'hydrogène et le  $\text{NO}_x$  sont les plus susceptibles de causer de l'interférence [63]. De même, il est reconnu que la présence d'humidité perturbe la réponse électrique des capteurs à base de  $\text{SnO}_2$ , (pour le CO, cf. chap. 1, section 1.3.2.2) [88, 89]. Par contre, la sensibilité au CO à 100°C et à 400°C peut permettre des mesures différentielles qui éliminent les perturbations occasionnées par la présence d'humidité [33]. Afin de mieux déterminer la sélectivité de cet élément sensible, nous devrions examiner les perturbations causées par l'introduction de gaz interférants lors des mesures de la conductance des couches de  $\text{SnO}_2$  (Pd) sous une atmosphère contenant du CO.

Cet élément sensible doit donc être utilisé dans un environnement très spécifique. Quelques méthodes peuvent permettre d'améliorer sa sélectivité: mesures différentielles [33], cycles en température [86], mesures en fréquence [66] et ajout de filtres [33]. Ces derniers peuvent éliminer en autres l'influence des hydrocarbures dont le méthane, des alcools, de l'ozone et des oxydes nitriques [33, 75].

Afin de détecter la présence de plusieurs gaz simultanément, ce dispositif pourrait aussi être inclu dans une matrice comprenant plusieurs éléments sensibles à différents gaz. Des réseaux de neurones et le traitement informatique des données sont alors utilisés afin d'évaluer la concentration des gaz en présence [90]. Cependant, l'utilisation de plusieurs capteurs dans une matrice demande que chacun d'entre eux soient très stables ou que leurs dérives dans le temps soient modélisées.

Enfin, une étude plus globale devrait être effectuée en utilisant une matrice de paramètres à optimiser: épaisseur, température de dépôt, nature du gaz vecteur, recuit, concentration de palladium. Tous ces paramètres sont reliés entre eux et une étude individuelle de ceux-ci ne permettent pas d'améliorer efficacement le degré de sélectivité d'un élément sensible. La concentration à détecter peut aussi avoir une grande influence sur la façon d'optimiser l'élément sensible. Pour de fortes concentrations, il faut éviter une saturation de l'élément sensible, tandis que pour des concentrations très faibles, il faut optimiser le seuil de détection et la résolution de cet élément.

#### 4.6 Conclusion

Des éléments sensibles au CO à base de  $\text{SnO}_2$ , dopé au palladium ont été élaborées sur  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par pulvérisation ultrasonore. Les couches présentent une bonne sensibilité au CO et à l'éthanol à basse température [75-125°C]. Les meilleures sensibilités au CO et une bonne réversibilité de la réponse ont été obtenues pour des couches de 250 nm d'épaisseur déposées à 500°C, en utilisant la fréquence 0,8 et de l'air sec comme gaz vecteur. Quelques caractérisations restent cependant à effectuer afin d'évaluer le temps de réponse de ces couches de  $\text{SnO}_2$  (Pd) et leur limite de détection.

Ces conditions de dépôt permettent d'obtenir des tailles de grains de l'ordre de 5 à 6 nm et une résistivité élevée, qui sont deux caractéristiques essentielles à optimiser pour des capteurs de gaz à l'état solide à base de  $\text{SnO}_2$ . Toutefois, une connaissance de l'état chimique du palladium et une compréhension des mécanismes de réaction gaz réducteurs/ $\text{SnO}_2$  (Pd) seraient un atout majeur lors de l'optimisation de la sensibilité, de la sélectivité et de la stabilité (recuits). Cependant, les expériences menées au cours de ce projet ne nous ont pas apporté des informations qui pourraient préciser ces mécanismes.

Des recuits à 500°C d'une durée de 8 heures dans de l'air pur et sec, utilisés pour stabiliser la microstructure, améliore la sensibilité au CO des couches de  $\text{SnO}_2$  d'un facteur compris entre 2 et 10. L'utilisation d'électrodes de platine améliore aussi la stabilité de la réponse du capteur. La stabilité est considérée par plusieurs comme étant le facteur le plus important à maîtriser pour un capteur. Ainsi, il serait très important d'approfondir l'étude de l'effet des recuits sur la stabilité de la réponse à long terme.

Pour améliorer la sélectivité de cet élément sensible, plusieurs solutions existent: filtres, autres ajouts catalytiques, cycles en température, matrices de capteurs, mesures différentielles, mesures en fréquence. En éliminant l'interférence du méthane avec un filtre catalytique et en optimisant le temps de réponse tout en minimisant l'interférence de l'humidité à l'aide de cycles en température, cet élément sensible pourrait être utilisé comme détecteur de monoxyde de carbone dans les mines, où ces deux gaz peuvent se trouver en grande concentration.

Afin de minimiser les coûts de production d'un tel capteur, il est très important de rendre le procédé de fabrication compatible avec les techniques utilisées en micro-électronique. C'est pourquoi nous aborderons ce sujet dans le prochain chapitre.

## CHAPITRE V

### RÉALISATION D'UN CAPTEUR DE GAZ INTÉGRÉ

#### 5.1 Généralités

Les avantages de l'intégration des capteurs de gaz sur silicium sont la diminution de leur consommation d'énergie, car ils fonctionnent fréquemment à haute température ( $>200^{\circ}\text{C}$ ), et la réduction de leur coût de production, en utilisant les techniques de microfabrication de la micro-électronique. Ainsi, l'objectif ultime dans le domaine est de réaliser des capteurs intégrés sur silicium en employant un procédé de fabrication entièrement compatible avec la filière CMOS, ce qui permettrait d'intégrer les circuits électroniques sur la même puce.

Les capteurs de gaz intégrés de type résistif sont essentiellement composés d'un élément chauffant, d'un régulateur de température et d'électrodes. Ces dernières servent à mesurer la résistance de l'élément sensible. Deux types de géométrie sont grandement utilisés pour disposer tous ces éléments: planaire et verticale. La géométrie planaire est caractérisée par le regroupement des composants dans un plan horizontal (figure 5-1). En ce qui concerne la géométrie verticale, elle est caractérisée par les composants qui sont disposés sur plusieurs niveaux superposés (figure 5-2).

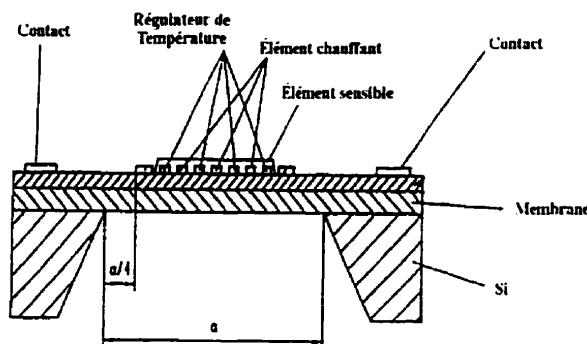


Figure 5-1: Structure d'un capteur de gaz intégré sur silicium en utilisant une géométrie planaire [47].

La première géométrie a l'avantage de restreindre le nombre de niveaux de masques pour la photolithographie, mais offre une moins bonne densité d'intégration, tandis que la seconde permet une meilleure densité d'intégration, mais nécessite des étapes de planarisatoin et un plus grand nombre de niveaux de masques.

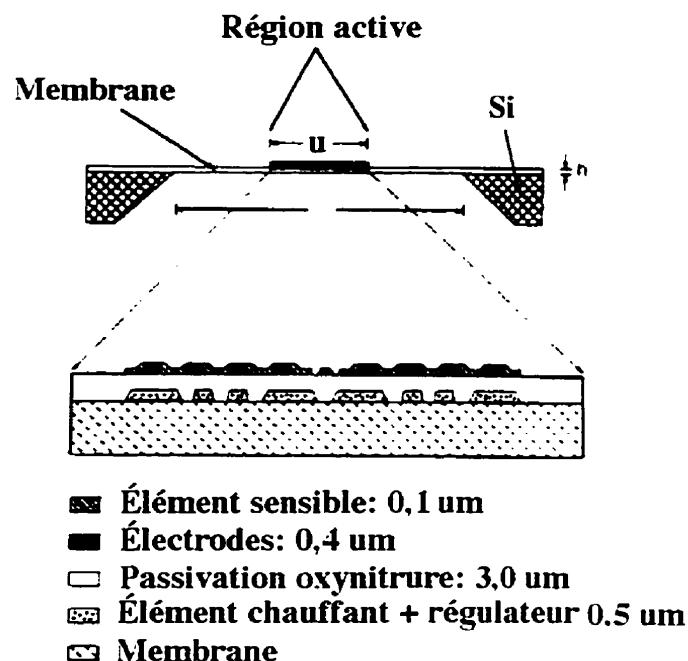


Figure 5-2: Structure d'un capteur de gaz intégré sur silicium en utilisant une géométrie verticale [91].

Pour la simplicité de son procédé de fabrication, nous avons opté pour la géométrie plane lors de la conception du capteur intégré à base de  $\text{SnO}_2$ . Deux types de designs ont été élaborés: avec et sans membranes.

Les membranes permettent de diminuer la consommation en énergie des capteurs. Elles sont constituées de couches minces ( $2 \mu\text{m}$ ) diélectriques ( $\text{SiO}_2$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) sous lesquelles le silicium a été retiré. Ainsi, l'élément dissipatif majeur, le silicium avec un coefficient de conduction thermique égal à environ  $150 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ , est éliminé et les capteurs reposent sur les couches minces diélectriques avec des coefficients de conduction thermique faibles ( $\lambda_{\text{SiO}_2} \approx 1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ,  $\lambda_{\text{Si}_3\text{N}_4} \approx 1-10 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ).

## 5.2 Capteur sans membranes

### 5.2.1 Choix des matériaux

#### 5.2.1.1 Substrat

Des substrats de silicium <100>, recouverts d'une couche mince de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\approx 200 \text{ nm}$ ) déposée par LPCVD (Mitel S.C.C.), ont été utilisés. Une couche mince de dioxyde de silicium pourrait tout aussi bien servir de diélectrique.

#### 5.2.1.2 Élément chauffant et régulateur de température

En technologie CMOS, le polysilicium est utilisé comme élément chauffant (EC). Un inconvénient est l'instabilité de sa microstructure en température, qui peut engendrer des problèmes pour des capteurs fonctionnant à plus haute température ( $> 350^\circ\text{C}$ ) [92]. De plus, ce matériau est déposé sous forme de couches minces dans un réacteur LPCVD, un appareil que le LISA n'a pas à sa disposition. Toutefois, d'autres matériaux peuvent servir pour fabriquer des éléments chauffants en couches minces.

Les matériaux non compatibles avec la technologie CMOS et utilisés comme éléments chauffants sont le Ni-Fe, le SiC, le silicium dopé par diffusion et le Pt [93]. Or, le bâti de pulvérisation cathodique du LISA permet le dépôt du platine en couches minces. Ces dernières sont stables en température et peuvent être mises en forme par gravure chimique et par "lift-off". Ces raisons justifient le choix de ce matériau comme élément chauffant. De plus, ce matériau peut être employé comme régulateur de température (RTD) en mesurant sa résistance en fonction de la température.

#### 5.2.1.3 Électrodes

Comme il a été souligné précédemment (cf. chap. 4, section 4.1.2.5.2), des électrodes en platine procurent une bonne stabilité à la réponse au CO des couches minces de  $\text{SnO}_2$  (Pd). Elles ont aussi l'avantage d'alléger les étapes de fabrication en permettant leur fabrication sur le même niveau de masque que l'EC et le RTD.

## 5.2.2 Design

### 5.2.2.1 Éléments chauffants et régulateur de température

La figure 5-3 présente une vue de dessus des éléments en platine: élément chauffant, régulateur de température et électrodes, du capteur intégré élaboré au LISA. Ce design sert de structures test pour le développement de nouveaux éléments sensibles aux gaz. Il n'a pas été conçu dans le but d'atteindre une densité d'intégration maximale. La superficie occupée par un capteur seul est de  $4 \times 4 \text{ mm}^2$ .

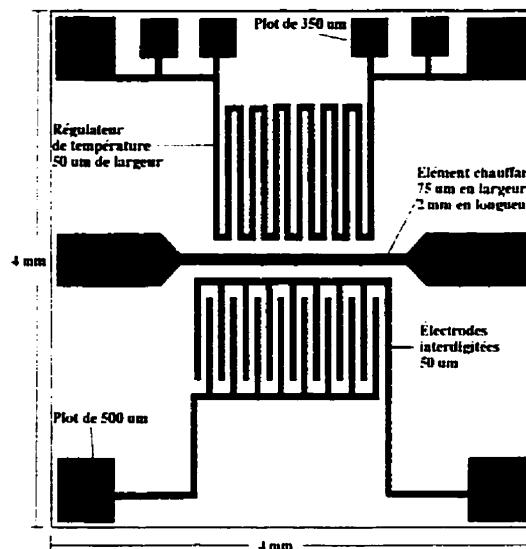


Figure 5-3: Vue de dessus de l'élément chauffant, du régulateur de température et des électrodes du capteur intégré sans membranes.

Les dimensions des éléments ont été déterminées en considérant la résistivité du platine comme étant égale à  $10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ . De plus, la conception de chacun des éléments implique le respect de certaines règles. L'élément chauffant (EC) doit posséder une résistance et une section transverse qui permettent de ne pas dépasser la densité de courant maximal du platine, soit  $10^6 \text{ MA/cm}^2$  [92]. La résistance du RTD en platine doit idéalement valoir 100 ohms à une température de  $0^\circ\text{C}$  et posséder un coefficient de variation de résistivité avec la température ( $\alpha$ ) égal à  $0,0039^\circ\text{C}^{-1}$ . Le RTD est alors compatible avec l'appareil de régulation Eurotherm 818 contrôleur/programmeur. Dans le but d'obtenir la température

souhaitée par son utilisateur, cet instrument règle la puissance de l'élément chauffant en fonction de la résistance du RTD qu'il mesure en utilisant la formule suivante:

$$R_{RTD} = R(0^\circ\text{C}) * (1 + \alpha T) \quad (31)$$

Toutefois, si la résistance du RTD n'est pas de 100 ohms où si  $\alpha$  est différent de  $0.0039^\circ\text{C}^{-1}$ , on peut procéder à une calibration de sa résistance en température et déterminer son coefficient de variation de résistivité avec la température ( $\alpha$ ). Par la suite, on peut soit déterminer la température du capteur avec un ohmètre, soit modifier la valeur de la température entrée dans l'Eurotherm en se basant sur le  $R(0^\circ\text{C})$  et le  $\alpha$  trouvés lors de la calibration.

### 5.2.2.2 Électrodes

Des électrodes sous forme de peignes ont été choisies pour obtenir une résistance de la couche mince de  $\text{SnO}_2$  (Pd) moins élevée ( $1*10^{15-6}\Omega$ ) et mesurable par des appareils de mesures courants.

### 5.2.2.3 Éléments sensibles au gaz

Quant à l'élément sensible au gaz, les masques de photolithographie pour sa mise en forme ont été dessinés afin qu'il occupe la même surface que les électrodes et qu'il leur soit parfaitement superposé. Ainsi, les interférences causées par les autres composants du capteur sont limitées.

## 5.2.3 Fabrication

Nous allons maintenant décrire les étapes de fabrication de ce capteur de gaz intégré sans membranes. Le procédé comprend des étapes de dépôt de couches minces, de photolithographie et de gravure chimique.

### 5.2.3.1 Éléments chauffants, régulateur de température et électrodes

Tout d'abord, une couche de titane d'environ 10 nm d'épaisseur est déposée sur le substrat de silicium recouvert de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par pulvérisation cathodique. Cette couche améliore l'adhérence du platine sur le nitrate de silicium. Ce dépôt est suivi par celui d'une couche de platine de 400 nm, qui correspond à l'épaisseur désirée pour l'EC, le RTD et les électrodes. Par la suite, une étape de photolithographie permet de définir avec de la résine la forme voulue pour les éléments en platine. Cette résine sert de protection aux éléments en platine lors de leur mise en forme par gravure chimique dans une solution d'aquaregia ( $\text{HCl}:7 + \text{HNO}_3:1 + \text{H}_2\text{O}:8$ ) chauffée à 72°C (taux de gravure = 100 nm/min).

Lors de la montée en température du capteur, une progression de la résistance de l'EC et du RTD se produit pendant quelques heures. Par contre, un recuit rapide (RTA) d'une durée de 1 minute et à 500°C des couches minces de platine sur titane entraîne une légère diminution de leur résistivité. L'activation thermique et dans le temps de ce phénomène amène à penser que la diffusion du titane dans le platine en est le responsable [94]. Cependant, un recuit à 500°C pendant 16 heures sous  $\text{H}_2\text{N}_2$  stabilise la résistance de ces composants. Le recuit est effectué sous une atmosphère de  $\text{H}_2\text{N}_2$  pour empêcher l'oxydation du platine. Cette oxydation pourrait nuire à la soudure de fils d'or par ultrasons pour la prise de contacts sur les éléments chauffants, les RTD et les électrodes.

À cause de problèmes de recouvrement, l'épaisseur des électrodes impose une borne inférieure à l'épaisseur de la couche qui sert d'élément sensible. Pour remédier à ce problème, les éléments en platine sont fabriqués en deux étapes. Premièrement, on procède à une mise en forme par gravure chimique de l'élément chauffant et du RTD d'une épaisseur de 400 nm. Deuxièmement, un second dépôt de platine est effectué pour fabriquer les électrodes à l'aide d'un procédé "lift-off". Ce procédé comprend trois étapes. Tout d'abord, les régions où la présence de platine n'est pas désirée sont recouvertes de résine (photolithographie). Deuxièmement, une couche de platine est déposée sur toute la surface. Enfin, la résine recouverte de platine est enlevée (figure 5-4). Finalement, le platine est présent seulement aux endroits où il n'y avait pas de résine au départ. Cette méthode de mise en forme s'applique particulièrement à des couches minces déposées à partir de procédés de dépôts physiques (évaporation et pulvérisation), qui se veulent non conformes.

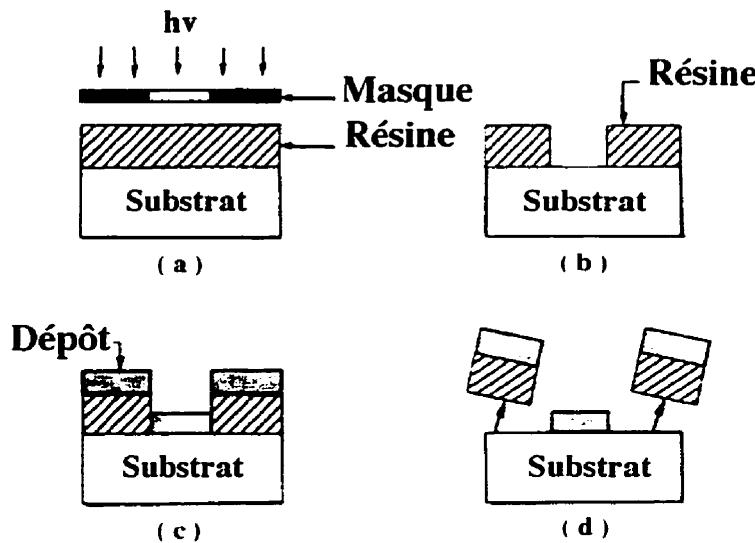


Figure 5-4: Procédé "lift-off" pour la mise en forme de couches minces déposées à partir de procédés de dépôt physiques [67].

### 5.2.3.2 Élément sensible au gaz

Une fois que les éléments en platine ont été fabriqués, il ne reste plus qu'à ajouter la couche active de  $\text{SnO}_2$  (Pd). Il s'agit de déposer par pulvérisation ultrasonore (CVD) une couche mince de  $\text{SnO}_2$  (Pd) ayant l'épaisseur désirée, puis de la mettre en forme.

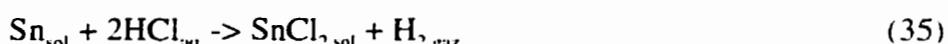
Le  $\text{SnO}_2$  résiste à plusieurs acides et bases. C'est pourquoi des techniques de dépôt de types physiques sont souvent privilégiées. La mise en forme de la couche est alors faite par "lift-off."

Cependant, quelques techniques permettent de graver le  $\text{SnO}_2$ : l'aquarégia, la gravure chimique avec poudre de zinc [95], la gravure électrochimique [96] et la gravure par faisceau d'ions réactifs [97, 98]. Cette dernière technique s'avère intéressante car c'est un procédé faisant appel à un plasma ( $\text{Ar}+\text{Cl}$  ou  $\text{SiCl}_4 + \text{CF}_4$ ), donc sec, et qui offre un bon taux de gravure (30-60 nm/min). Cependant, l'utilisation du chlore nécessitait des changements qui ne pouvaient être effectués au système du LISA. C'est pourquoi nous avons gravé le  $\text{SnO}_2$  à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique (5 %) comprenant de la poudre de zinc en suspension. Les réactions produites sont les suivantes [95, 99]:

Premièrement, on procède à la réduction du dioxyde d'étain:



Puis à la gravure de l'étain:



Cette technique de mise en oeuvre est simple et fonctionne assez bien pour des motifs grossiers. La mauvaise dispersion du zinc dans la solution fait que le taux de gravure n'est pas homogène sur toute la surface, ce qui complique son utilisation pour la gravure de lignes fines. Dans ce cas, lorsque les dimensions critiques sont très petites, une résine contenant de la poudre de zinc peut-être utilisée et assure un taux de gravure plus homogène du  $\text{SnO}_2$  [100].

#### 5.2.3.3 Isolation

Une couche de nitride de silicium doit être utilisée pour passiver l'élément chauffant et le régulateur et pour les isoler électriquement de l'élément sensible.

Les dimensions de l'élément sensible deviennent alors moins critiques et il peut ainsi s'étendre sur tout le capteur. Une mise en forme du  $\text{SnO}_2$  à partir d'un cache ("Shadow Mask") pourrait alors être envisagée. Si on veut restreindre l'étendue de la couche de  $\text{SnO}_2$  à la surface des électrodes, une solution d'aquarégia peut être utilisée, car l'élément chauffant et le RTD en platine sont protégés par le nitrate.

De plus, avec la présence d'un isolant, la nature de l'atmosphère gazeuse lors des recuits du RTD devient alors moins prépondérante.

#### 5.2.4 Consommation en énergie

Nous avons effectué des mesures de la puissance requise pour porter le capteur à différentes températures d'opération (figure 5-5). Le RTD, préalablement calibré, a servi de référence pour déterminer la température atteinte pour une puissance donnée.

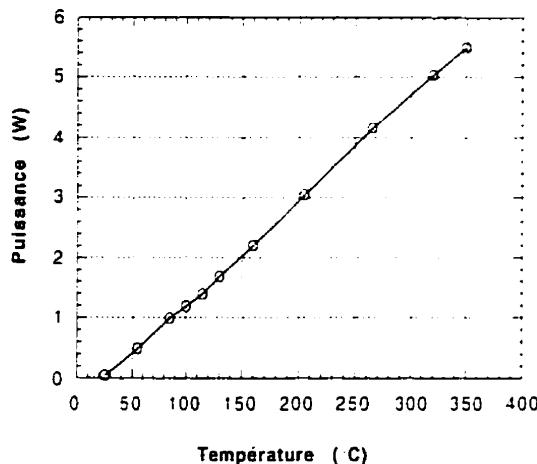


Figure 5-5: Puissance en fonction de la température pour un capteur intégré sans membranes.

L'élément sensible de  $\text{SnO}_2$  (Pd) développé lors de cette étude présente des réponses optimales pour une température d'opération comprise entre 100 et 125°C. Ainsi, une puissance de 1,2 W s'avère nécessaire pour son bon fonctionnement.

#### 5.2.5 Robustesse des dispositifs sans membranes

Les dispositifs ont été testés en fonctionnement continu sur une période maximale d'un mois. Ils opèrent sans problèmes à des températures d'opération comprises entre l'ambiente et 400°C. À plus long terme, Un problème envisagé est la diffusion du titane au niveau des électrodes, ce qui engendrerait un court-circuit [94]. Le remplacement du titane par une couche d'adhérence en tantale pourrait être une solution [101].

## 5.3 Structure avec membranes

### 5.3.1 Substrat

Les substrats utilisés sont composés de silicium orienté <100> et leur épaisseur est comprise entre 500 et 550 µm. Les pastilles sont polies des deux faces pour permettre la réalisation de leur micro-usinage avec un alignement (photolithographie) double face. Elles sont recouvertes d'un oxyde thermique qui sert de barrière à la solution chimique qui grave le silicium (section 5.2.2).

Les substrats sont aussi revêtus de minces couches diélectriques. Elles constitueront la membrane lors du retrait du silicium (figure 5-6). Ces couches doivent être choisies de façon à minimiser les pertes thermiques. De plus, la membrane doit présenter une contrainte légèrement tensile et une bonne résistance aux chocs mécaniques à la température ambiante.

Ces membranes, isolées thermiquement, seront portées à des températures plus élevées que celle du cadre en silicium. Ce dernier ne devrait s'éloigner que très légèrement de la température ambiante. Ainsi, ce cadre fixe empêchera la membrane de se dilater et elle tendra vers un état de contraintes compressives. Donc, si la membrane se trouve en compression dans son état initial, une montée en température pourrait la déformer et même entraîner sa rupture.

N'étant pas équipé pour le dépôt de couches minces diélectriques de bonne qualité, nous avons traité avec la fonderie Mitel S.C.C. pour la fabrication des multicouches diélectriques. Les couches obtenues sont de très bonne qualité, mais nous devons nous limiter aux procédés déjà en place. Les couches minces en tension offertes par le procédé Mitel sont le nitrate de silicium LPCVD, mais d'une épaisseur maximale de 183 nm, et le "Phosphorus Silicon Glass" (PSG), dont ces propriétés évoluent en température.

Toutefois, à partir de couches d'oxyde thermique et de nitrate de silicium PECVD en compression, il a été possible de réaliser des membranes fiables pour des températures d'opération comprises entre l'ambiente et 250°C. Selon les résultats d'expériences

effectuées antérieurement et la nature des couches diélectriques employées et afin que le procédé de fabrication et les capteurs lors de leur utilisation soient assez robustes, les membranes doivent avoir au moins 1,5 à 2,0 µm d'épaisseur.

En résumé, la face arrière du substrat est recouverte d'une couche de 280 nm d'oxyde thermique. Quant à la face avant, elle est composée de la couche d'oxyde thermique sur laquelle repose une couche de 1,75 µm de nitre de silicium PECVD (figure 5-6).

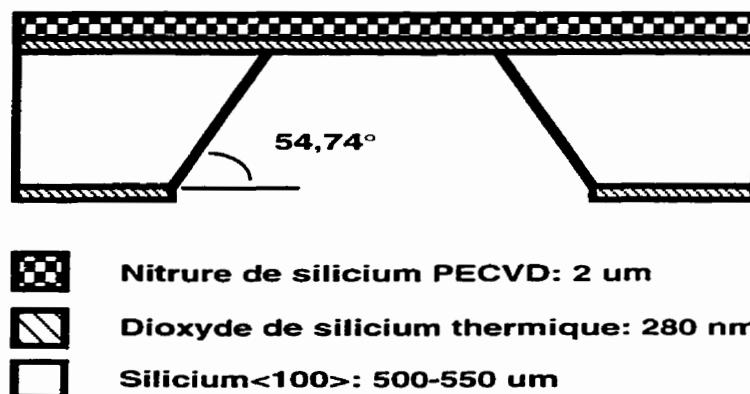


Figure 5-6: Substrat servant à la réalisation de capteurs intégrés sur silicium avec membranes.

### 5.3.2 Fabrication des membranes

Toujours pour des raisons de robustesse et de densité d'intégration, la superficie des membranes doit être inférieure à 2,5 mm<sup>2</sup>. Dans le cadre de ce projet, des membranes de dimensions carrées de 1,0 à 1,5 mm de côté ont été fabriquées. Pour réaliser la structure présentée à la figure 5.5, il faut libérer les membranes en gravant anisotropiquement le silicium avec une solution chimique. La solution employée est l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH 25% en masse dans l'eau) dont la formule chimique est  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ . Elle a l'avantage d'être compatible avec la technologie CMOS et de respecter les normes environnementales du Canada.

Cette solution présente un taux de gravure du silicium beaucoup plus important selon la direction <100> (40 µm/h) que selon la direction <111> (3 µm/h) [102]. La pastille de silicium est alors gravée avec un angle de 54,74° par rapport à sa face arrière (figure 5-6). Ainsi, pour obtenir une membrane avec des côtés de dimension "a", il faut effectuer une

ouverture dans l'oxyde thermique d'une longueur " $a + 2^*(\text{épaisseur du substrat} / \tan(54,7^\circ))$ ". Avec un taux de gravure du silicium approximativement égal à  $40 \mu\text{m/h}$ , le temps nécessaire à la libération des membranes dans le TMAH est de 13 heures environ.

Le volume total de solution est d'environ un litre et elle contenue dans un bêcher en quartz. La solution est agitée à un taux de 300 tours/min et chauffée à une température de  $90^\circ\text{C}$  en utilisant une plaque chauffante VWR Scientific Series 400HPS. La régulation de la température se fait à l'aide d'un thermocouple en contact direct avec la solution. Les vapeurs de la solution sont condensées par une circulation d'eau froide dans le couvercle du montage, ce qui garde la concentration de la solution constante (figure 5-7). Pour plus de renseignements sur la mise en œuvre d'un tel procédé, il est conseillé de consulter le mémoire de maîtrise de R. Antaki [102].

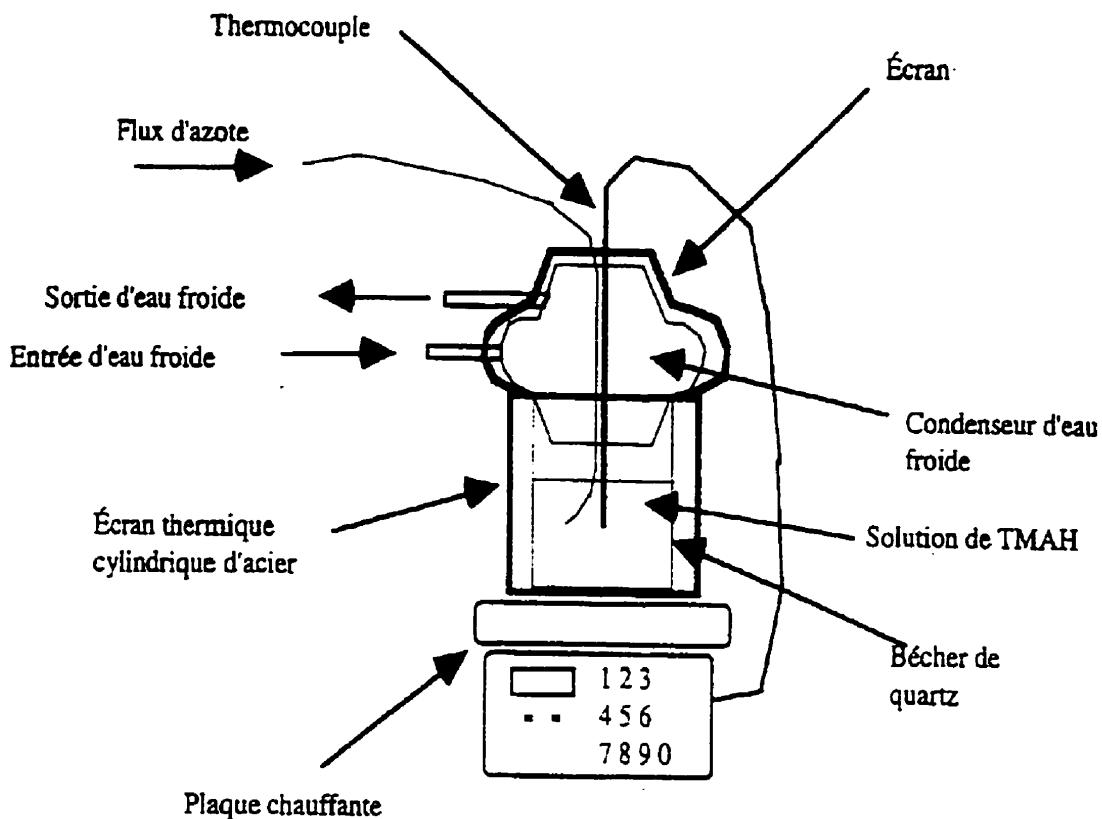


Figure 5-7: Montage pour la gravure anisotrope du silicium dans une solution de TMAH [103].

Le TMAH n'attaque pas beaucoup l'oxyde thermique de silicium (8 nm/h) et le nitre de silicium PECVD et LPCVD produits par Mitel S.C.C [103]. C'est pourquoi l'oxyde thermique est utilisé à l'arrière des pastilles pour protéger le silicium qui ne doit pas être gravé, et à l'avant en compagnie du nitre de silicium pour protéger la membrane.

Finalement, l'élément sensible à base de  $\text{SnO}_2$  (Pd) ne résiste pas à une exposition au TMAH, mais la couche de platine sur titane supporte bien le TMAH pendant 13 heures. Ces résultats ont une grande influence sur le déroulement de la fabrication intégrale des capteurs. En effet, l'utilisation du TMAH nous oblige à protéger le  $\text{SnO}_2$  lors de la fabrication des membranes, ce qui n'est pas une tâche facile étant donné que peu de matériaux lui sont résistants. Une autre option est le dépôt du  $\text{SnO}_2$  après la fabrication des membranes, mais les structures deviennent alors très fragiles à manipuler et la photolithographie pour la mise en forme du  $\text{SnO}_2$  très périlleuse.

### 5.3.3 Fabrication de l'élément chauffant, du régulateur de température et des électrodes

Les éléments en platine sont fabriqués en utilisant les mêmes techniques décrites précédemment à la section 5.2.3.1. Toutefois, la membrane entraîne une diminution de la surface effective du capteur ( $1 \times 1 \text{ mm}^2$ ). De plus, pour minimiser les contraintes et favoriser l'homogénéité en température de l'élément sensible aux gaz, certaines règles sont à respecter quant à l'emplacement de l'élément chauffant, du régulateur de température et des électrodes. Une distance équivalente au quart de la longueur "a" d'un côté de la membrane doit être maintenue entre les éléments sur la membrane et le cadre en silicium [47]. Par exemple, pour une membrane carrée de 1 mm de côté, les éléments doivent occuper une superficie maximale de  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ . Ainsi, une légère modification de la géométrie de l'élément chauffant et une réduction de l'épaisseur de la couche de platine sont nécessaires afin que tous les éléments occupent un espace n'excédant pas la superficie maximale mentionnée (figure 5-8).

De plus, nous retrouvons sur cette figure un élément chauffant plus volumineux de chaque côté de la membrane. Ces éléments fournissent la puissance nécessaire au chauffage du capteur lorsque les membranes ne sont pas utilisées.

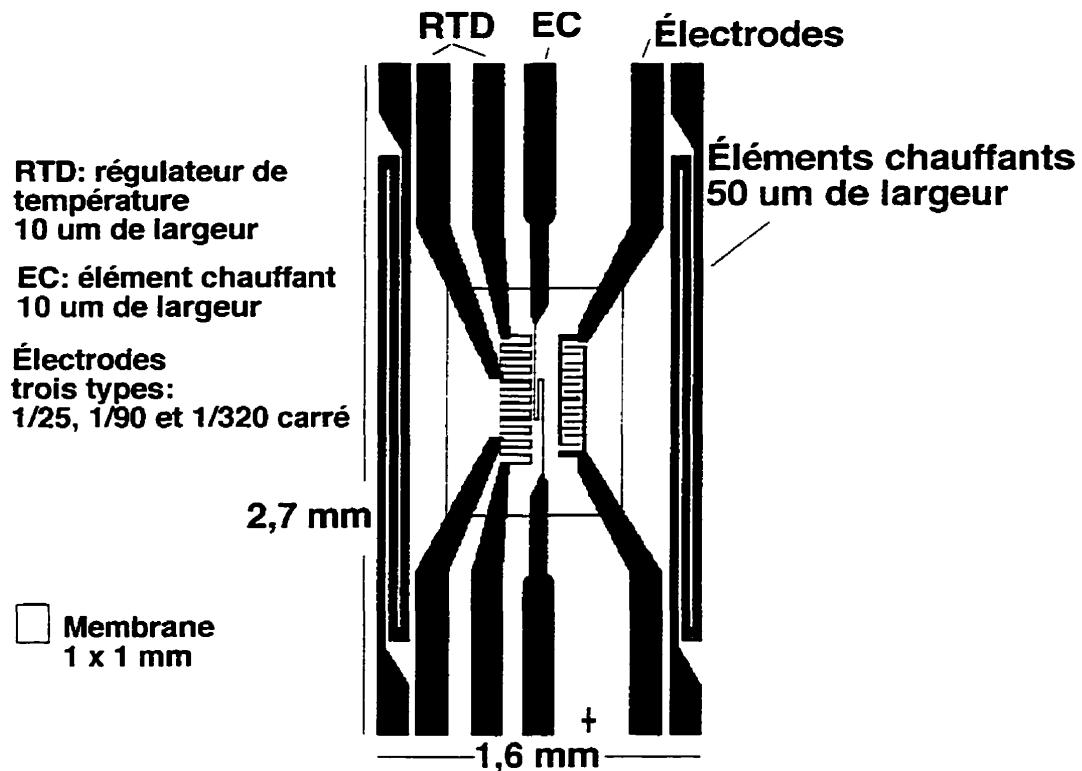


Figure 5-8: Vue de dessus de l'élément chauffant, le régulateur de température et des électrodes du capteur intégré avec membranes.

#### 5.3.4 Dépôt et mise en forme du SnO<sub>2</sub>

Le dépôt de la couche mince de SnO<sub>2</sub> peut se faire sur des structures avec les membranes complètement ou non libérées. Les membranes résistent bien aux différentes étapes du procédé de dépôt: nettoyage, chauffage à 500°C et projection d'un aérosol. La figure 5-9 présente une observation au MEB d'une couche mince de SnO<sub>2</sub> (Pd) déposée sur une membrane.

Étant donné les dimensions réduites des capteurs intégrés avec membrane, il est préférable d'abandonner l'utilisation d'une solution de HCl (Zn) pour la gravure du SnO<sub>2</sub>.

Une technique proposée pour remédier à ce problème est la mise en forme par "lift-off" du SnO<sub>2</sub> en remplaçant la résine par un nitrate de silicium (600 nm) de mauvaise qualité déposé par Electron Cyclotronic Resonance (ECR). Le nitrate est gravé à partir d'une

solution tampon d'acide fluorhydrique ( $\text{HF:1} + \text{NH}_4\text{F: 6}$ ). Le contour du  $\text{SnO}_2$  qui demeure est très surélevé ("wings") et empêche de déposer des couches sur celui-ci, notamment pour le protéger du TMAH. De plus, l'effet de la solution de gravure sur l'élément sensible de  $\text{SnO}_2$  n'a pas été examiné.

### **$\text{SnO}_2$ (Pd)**



Figure 5-9: Observation au MEB d'une couche mince de  $\text{SnO}_2$  dopée (Pd) déposée sur une membrane diélectrique de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

#### 5.3.5 Calibration du régulateur de température

Le design du RTD a été conçu de façon à ce que sa résistance soit de 100  $\Omega$  lorsque son épaisseur est de 200 nm. Cependant, la résistance obtenue pour le RTD est toujours plus élevée que la valeur prévue, car la résistivité du platine déposé par pulvérisation cathodique n'est pas de  $10 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  comme prévu, mais comprise entre 15 et 20  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ . De plus, le coefficient de variation de résistivité avec la température a été déterminé et vaut  $0,0027^\circ\text{C}^{-1}$ , ce qui ne permet pas d'utiliser directement l'Eurotherm. Enfin, les recuits pour stabiliser la résistance des éléments en platine occasionne une augmentation de celle-ci équivalente à environ 10 % de sa valeur initiale.

### 5.3.6 Consommation en énergie

L'utilisation d'une membrane provoque une diminution de la puissance requise pour chauffer le capteur. Par exemple, pour la température d'opération visée, soit 100°C, la puissance nécessaire est diminuée d'un facteur 100 et s'élève à 12 mW (figure 5-10).

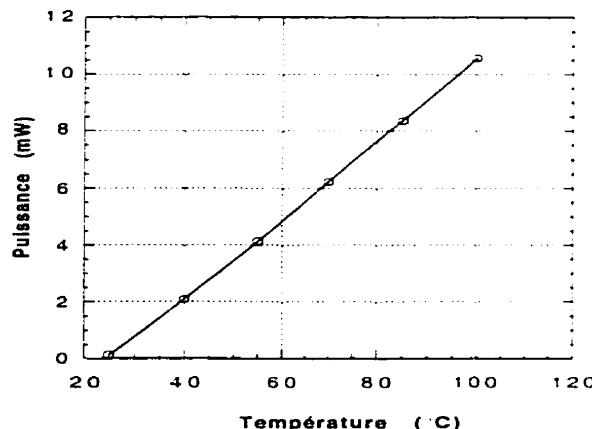


Figure 5-10: Puissance en fonction de la température pour un capteur intégré sans membranes.

### 5.3.7 Robustesse des dispositifs avec membranes

Les dispositifs munis de membranes résistent bien aux chocs mécaniques liés à leur manipulation. Les dispositifs subissent des nettoyages sans problèmes et peuvent même supporter une chute de quelques centimètres.

Cependant, ces dispositifs sont beaucoup moins robustes lorsqu'on les porte à haute température. Les contraintes trop intenses au niveau de la membrane engendrent sa rupture après quelques minutes à une température de 400°C. L'utilisation de matériaux en compression comme membrane est sûrement une cause de ce mauvais fonctionnement. Une étude systématique de l'empilement d'oxyde thermique, de nitrate de silicium PECVD et de platine est nécessaire afin d'identifier les phénomènes responsables de ces bris.

L'ajout aux membranes d'une couche de nitre de silicium LPCVD en tension et la diminution de l'épaisseur de celle en compression (PECVD) pourraient améliorer leur tenue mécanique. Le dépôt d'une couche d'isolation en tension pourrait aussi aider. Toutefois, il faudrait surtout procéder à une étude de la contrainte du dépôt de platine et optimiser la géométrie des éléments en platine afin de minimiser la contrainte engendrée avec l'augmentation de la température d'opération.

#### **5.4 Procédure pour la fabrication de capteurs de gaz intégrés à base de SnO<sub>2</sub> avec membrane**

Afin d'éviter les risques de bris des structures et de permettre la réalisation de photolithographies pour la mise en forme du SnO<sub>2</sub> et du nitre, la libération des membranes doit constituer la dernière étape du procédé. Cependant, cette exigence entraîne l'obligation de protéger le SnO<sub>2</sub> lors de la gravure anisotropique du silicium. Ainsi, nous mentionnerons cette étape de protection dans la procédure, mais nous ne détaillerons pas le procédé, son développement n'étant pas terminé. Les étapes de fabrication, en n'y incluant pas les nettoyages, se résument comme suit:

- 1- Dépôt par pulvérisation cathodique d'une couche de 10 nm de Ti puis d'une couche de 200 nm de Pt;
- 2- Photolithographie pour la mise forme des éléments chauffants, des régulateurs de température et des électrodes;
- 3- Gravure du platine dans l'aquarégia et retrait de la résine;
- 4- Dépôt par ECR de l'isolant en nitre de silicium;
- 5- Dépôt d'une couche mince (250 nm) de SnO<sub>2</sub> en utilisant les conditions de dépôt présentées dans la conclusion du chapitre 4;
- 6- Mise en forme du SnO<sub>2</sub> par gravure chimique ou par plasma (RIE);

- 7- Recuit des dispositifs à 500°C pendant 8 heures dans de l'air pur afin de stabiliser le RTD et la couche de SnO<sub>2</sub>;
- 8- Ouverture des vias dans le nitre pour rejoindre les plots de contacts des éléments en platine;
- 9- Protection de la face avant du substrat pour la gravure au TMAH;
- 10- Photolithographie au dos du substrat afin d'ouvrir des trous dans l'oxyde thermique pour la libération des membranes;
- 11- Gravure de l'oxyde thermique dans une solution tampon de HF ("Buffer" HF: HF:1 + NH<sub>4</sub>F: 6);
- 12- Gravure anisotropique du silicium dans le TMAH pendant 13 heures;
- 13- Découpe des dés à l'aide d'une pointe diamant et mise en boîtier.

## 5.5 Conclusion

L'intégration des capteurs de gaz sur silicium permet de diminuer leur coût de production, leur consommation en énergie et de les regrouper avec les circuits électroniques sur la même puce.

Pour des raisons de simplicité de fabrication, nous avons opté pour une géométrie de capteurs où tous les éléments: éléments chauffants, RTD et électrodes, sont regroupés dans le même plan à la surface du substrat, c'est-à-dire pour une géométrie de type planaire.

Ces structures avec membranes abaissent la consommation d'énergie à 12 mW pour une température d'opération de 100°C. L'augmentation des contraintes empêchent l'utilisation des membranes (2 µm Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> PECVD / 280 nm oxyde thermique) à haute température (> 300°C).

Lors de la fabrication, l'élément sensible est déposé sur les membranes libérées et mis en forme par gravure chimique. L'utilisation d'une couche de passivation sur les éléments en platine permet de les isoler du SnO<sub>2</sub> et rend plus flexible sa mise en forme.

Une étude plus approfondie du comportement des contraintes des couches en température est nécessaire pour l'élaboration d'un nouveau design de membranes plus robustes, ce qui permettrait de cycler thermiquement le capteur. De plus, l'ouverture pour les membranes pourrait se faire sur la face avant du substrat afin d'améliorer la robustesse du procédé (beaucoup moins de Si de graver) et la densité d'intégration.

Quant à la mise en forme du SnO<sub>2</sub>, une gravure par faisceaux d'ions pourrait grandement simplifier le procédé de fabrication.

## CONCLUSION

Un marché avec un très grand potentiel existe actuellement pour les capteurs de gaz, notamment pour détecter le CO. Depuis quelques années, des capteurs à l'état solide à base de  $\text{SnO}_2$  sont commercialisés à partir du matériau fritté. Dernièrement, des micro-capteurs à base de  $\text{SnO}_2$ , produits à l'aide des techniques de fabrication de la micro-électronique, sont apparus sur le marché. Une technique de dépôt nécessitant l'utilisation de systèmes à vide, donc relativement coûteuse, est employée pour déposer les couches minces de  $\text{SnO}_2$ .

Afin de fabriquer un capteur de CO à moindre coût, nous avons optimisé les conditions de dépôt de couches minces de  $\text{SnO}_2$  (Pd) élaborées par une technique de dépôt flexible et économique, la pulvérisation ultrasonore. Ainsi, un élément sensible au CO à basse température a été développé. De plus, l'intégration sur silicium de cet élément sensible a permis de diminuer notablement (facteur 100) la consommation en énergie du capteur.

En régime stationnaire, des sensibilités maximales (5000) au CO (300 ppm/air) ont été obtenues à 100°C pour des couches de 250 nm d'épaisseur, déposées à 500°C à partir d'une solution source contenant 3% atomique de palladium. La faible taille des grains (5 à 6 nm), d'une valeur environ égale à deux fois la longueur de Debye, et la résistivité élevée de ces couches peuvent expliquer ces fortes sensibilités. Par contre, il a été observé que les couches développées présentent un manque de sélectivité au CO, notamment en présence d'éthanol et de méthane. Toutefois, ce problème peut être contourné en optimisant le mode de fonctionnement du capteur et en adaptant la mise en boîtier.

Un des problèmes majeurs des capteurs de gaz à l'état solide est leur manque de stabilité. Dans le cas des couches minces de  $\text{SnO}_2$  (Pd) déposées par pulvérisation ultrasonore, nous avons montré que des électrodes en platine stabilise les contacts et qu'un recuit sous air à 500°C pendant une durée minimale de 8 heures améliore la stabilité de la microstructure. De plus, ce traitement améliore la sensibilité de ces couches au CO d'un facteur 2 à 10.

Dans le but de diminuer la consommation d'énergie, des structures de capteurs intégrés sur silicium avec membranes diélectriques ont été désignées et fabriquées. Elles permettent d'atteindre une consommation de 12 mW pour une température d'opération de 100°C. Nous avons aussi développé un procédé pour la fabrication de capteurs intégrés sur silicium ayant comme élément sensible une couche déposée par pulvérisation ultrasonore.

Dans le but de compléter cette étude, il faudrait procéder à l'évaluation du temps de réponse de la couche, de son seuil de détection et de sa stabilité à long terme. Des tests sous NO<sub>x</sub> et sous SO<sub>2</sub> nous apporteraient plus de précisions sur les environnements d'utilisation possibles. De plus, la protection des couches de SnO<sub>2</sub> dans le TMAH par une couche mince de dioxyde de silicium devra être optimisée afin de libérer les membranes sans endommager l'élément sensible.

Enfin, en vue d'une commercialisation de ce dispositif, des efforts devront être investis pour déterminer un mode de fonctionnement en température de ce capteur, qui permettra d'optimiser son temps de réponse et d'améliorer sa sélectivité.

## PERSPECTIVES

Afin d'améliorer cet élément sensible à base de  $\text{SnO}_2$  (Pd), les travaux futurs s'orientent vers une diminution de l'épaisseur de ces couches en abaissant la puissance des ultrasons ou en déposant à basse pression avec un réacteur CVD à injection. La première solution entraînerait une recalibration des paramètres de dépôt afin d'obtenir une microstructure et une concentration de palladium favorables à la détection du CO. Quant à la seconde, étant donné l'évaporation du solvant et son évacuation par le système de pompage dès son entrée dans la chambre, elle permettrait d'améliorer la reproductibilité des dépôts en diminuant la quantité d'impuretés. Le contrôle très précis de la quantité de solution injectée dans la chambre améliorerait la précision sur l'épaisseur des couches. Par contre, le coût de production des couches augmenterait sensiblement.

Quant à la sélectivité, les travaux tendent vers l'intégration de cet élément dans une matrice de capteurs "Smart Sensors: température, humidité, gaz..." et la gestion des informations recueillies à l'aide de réseaux de neurones. Une grande stabilité du système est alors exigée. La pulvérisation ultrasonore pourrait permettre de déposer des couches de  $\text{SnO}_2$  dopées avec différents éléments (Pd, Pt, CuO, Ag). Le principe utilisé pourrait être celui du dépôt sélectif à l'aide des micro-plaques chauffantes, c'est-à-dire en chauffant les surfaces des capteurs avec leurs propres éléments chauffants lors du dépôt. Cette technique éviterait alors de protéger les éléments sensibles lors de la libération des membranes dans le TMAH et de mettre en forme par la suite le  $\text{SnO}_2$ . Cependant, ces dépôts sélectifs successifs font appel à différents dopages qui pourraient entraîner une contamination des différents éléments sensibles.

Toutefois, pour atteindre ce degré d'intégration, le développement de capteurs intégrés sur silicium plus robustes à haute température est nécessaire. Ainsi, l'élaboration de membranes en tension est obligatoire et l'étude des contraintes du platine est essentielle. L'ouverture des membranes par la face avant du substrat permettrait d'améliorer cette robustesse en gardant le corps du substrat intact et augmenterait la densité d'intégration des dispositifs.

Si nous laissons de côté l'aspect dispositif pour se concentrer sur un aspect plus théorique du sujet, nous pouvons constater que la compréhension des mécanismes de réaction entre les gaz réducteurs et le SnO<sub>2</sub> dopé au palladium est incomplète. Quelques études ont permis de développer certains modèles de réaction entre le CO et le SnO<sub>2</sub> (Pd), mais peu de chercheurs ont tenté d'expliquer les réactions entre des molécules plus complexes, comme l'éthanol, et le SnO<sub>2</sub> dopé au palladium. Des techniques de caractérisations plus poussées (EXAFS, spectroscopie Raman), appliquées de façon in-situ afin de déterminer l'état du palladium lors des réactions entre les gaz réducteurs et le SnO<sub>2</sub> (Pd), combinés à des caractérisations électriques (impédance complexe), pourraient permettre de confirmer qu'il y a un échange électronique entre le palladium et le SnO<sub>2</sub>.

Finalement, si nous considérons d'une façon plus particulière les couches de SnO<sub>2</sub> dopées au palladium qui sont déposées par pulvérisation ultrasonore, des éléments doivent être ajoutés aux modèles développés pour expliquer l'obtention d'un pic de conductance sous CO très étroit à basse température, un phénomène qui est très spécifique à ce type de couches.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] SEIYAMA, T., KATO, H., FUJIISHI, K. ET NAGATAMI, M. (1962). Analytical Chemistry, 34, 1502.
- [2] TAGUCHI, N. (1962). Brevet Japonais: n° 45-38200.
- [3] YAMAZOE, N. ET MIURA, N. (1992). Some basic aspects of semiconductor for gas sensors. Chemical Sensor Technology, vol. 4, Kodansha Ltd, Elsevier, 19-42.
- [4] KOROLKOFF, N. O. (1989). Survey of toxic gas sensors and monitoring systems. Solid State Technology, 49-64.
- [5] MASSALSKI, T. B. (1990). Binary Alloy Phase Diagrams.
- [6] MIZUSAKI, J., KOINUMA, H., SHIMOYAMA, J. I., KAWASAKI, M. ET FUEKI, K. (1990). High temperature gravimetric study on non stoichiometry and oxygen adsorption of SnO<sub>2</sub>. Journal of Solid State Chemistry, 88, 443-450.
- [7] JARZEBSKI, Z. M. ET MARTON, J. P. (1976). Physical properties of SnO<sub>2</sub> materials: I. Preparation and defect structure. Journal of the Electrochemical Society, 123, 199C-205C.
- [8] FONSTAD, O. G. ET REDIKER, R. H. (1971). Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals. Journal of Applied Physics, 42 (7), 2911-2918.
- [9] MORRISON, S. R. (1982). Semiconductors gas sensors. Sensors and Actuators, 2, 343-361.
- [10] HEILAND, G. (1982). Homogeneous semiconductor gas sensor. Sensors and Actuators, 2, 343-361.

- [11] ZEMEL, J. N. (1988). Theoretical description of gas-film interaction on  $\text{SnO}_2$ . Thin Solid Films, 163, 189-202.
- [12] BARSAN, N. (1994). Conduction model in gas-sensing  $\text{SnO}_2$  layers: grain size effects and ambient atmosphere influence. Sensors and Actuators B, 17, 241-246.
- [13] GOPEL, W. ET SCHIERBAUM, K.-D. (1995).  $\text{SnO}_2$  sensors: current status and future prospects. Sensors and Actuators B, 26-27, 1-12.
- [14] XU, C., TAMAKI, J., MIURA, N. ET YAMAZOE, N. (1991). Grain size effects on gas sensitivity of porous  $\text{SnO}_2$ -based elements. Sensors and Actuators B, 3, 147-155.
- [15] YAMAZOE, N. (1990, 24-26 septembre). New approaches for improving semiconductor gas sensors. Proceedings of the Third International Meeting on Chemical Sensors, Cleveland, Ohio, USA.
- [16] VINCENT, S. (1992). Influence du prétraitement thermique sur les propriétés électriques du dioxyde d'étain polycristallin: application à la détection du méthane. Thèse, Grenoble, France.
- [17] COLES, G. S. V. ET WILLIAMS, G. (1992). Effects of high-temperature sintering on  $\text{SnO}_2$  sensor response to reducing gases. Journal of Materials Chemistry, 2 (1), 23-29.
- [18] GAUTHERON, B. (1992). Élaboration de couches minces de  $\text{SnO}_2$  pures et dopées (Pd, Ni) par la pyrolyse d'un aérosol généré par ultrasons; Caractérisations microstructurales et électriques; Application à la détection des gaz. Thèse, Grenoble, France.

- [19] OGAWA, H., NISHIKAWA, M. ET ABE, A. (1982). Hall measurements studies and electrical conduction model of tin oxide ultrafine particle films. Journal of Applied Physics, 53 (6), 4448-4455.
- [20] JEON, E. G., CHOY, J. H., CHOI, Q. W. ET KIM, H. (1985). An electron microscopic investigation of the structure of thin film tin oxide material. Bulletin of Korean Chemical Society, 6 (5), 304-308.
- [21] KLOBER, J., LUDWIG, M. ET SCHEIDER, H. (1991). Effects of thickness and additives on thin-film SnO<sub>2</sub> gas sensors. Sensors and Actuators B, 3, 69-74.
- [22] MIZSEI, J. (1995). How can sensitive and selective semiconductor gas sensors be made? Sensors and Actuators B, 23, 173-176.
- [23] SUZUKI, T. ET YAMAZAKI, T. (1990). Effect of annealing on gas sensitivity of tin oxide ultrathin films. Journal of Materials Science Letters, 9, 750-751.
- [24] JARZEBSKI, Z. M. ET MARTON, J. P. (Juillet 1976). Physical properties of SnO<sub>2</sub> materials: III.1 Optical properties. Journal of the Electrochemical Society, 123, 333C-346C.
- [25] COX, D. C., FRYBERGER, T. B. ET SEMANCYK, S. (1988). Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO<sub>2</sub> (110) - 1x1 surface. Physical Review B, 38 (3), 2072-2083.
- [26] WILLIAMS, D. E. (1987). Conductance and gas response of semiconductor gas sensors. Solid State Gas Sensors. Moseley P.T. et Tofield B. C. (éd.), Bristol and Philadelphia: Adam Higer, 71-123.
- [27] KOHL, D. (1989). Surface processus in the detection of reducing gases with SnO<sub>2</sub>-based devices. Sensors and Actuators, 18 (1), 71-113.

- [28] MORRISON, S. R. (1971). Measurement of surface state energy levels of one equivalent adsorbates on ZnO. Surface Science, 27, 585-604.
- [29] YAMAZOE, N., FUCHIGAMI, J., KISHIKAWA, M. ET SEIYAMA, T. (1979). Interactions of tin oxide surface with O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>. Surface Science, 335-344.
- [30] CHANG, S. C. (1980). Oxygen chemisorption on tin oxide correlation between electrical conductivity and EPR measurements. Journal of Vacuum Science and Technology, 17 (1), 366-369.
- [31] SERVEGLIERI, G., FAGLIA, G., GROPPELLI, S., NELLI, P. ET TARONI, A. (1992). A novel PVD technique for the preparation of SnO<sub>2</sub> thin films as C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH sensors. Sensors and Actuators B, 7, 721-726.
- [32] ERICKSON, J. W. ET SEMANCYK, S. (1987). Surface conductivity changes in SnO<sub>2</sub> (110): effect of oxygen. Surface Science, 187 (1987), L 658-668.
- [33] EGASHIRA, M., NAKASHIRA, M. ET KAWASUMI, S. (1981). Temperature programmed desorption study of water adsorbed on metal oxides - Part 2: Tin oxide surfaces, Journal of Physical Chemistry, 85, 4125-4130.
- [34] PIJOLAT, C. (1986). Étude des propriétés physico-chimiques et des propriétés électriques du dioxyde d'étain en fonction de l'atmosphère gazeuse environnante; Application à la détection des gaz. Thèse, Grenoble, France.
- [35] SEMANCYK, S. ET COX, D. F. (1987). Fundamental characterisation of clean and gas-dosed tin oxide. Sensors and Actuators, 12, 102-106.
- [36] McALEER, J. F., MOSELEY, P. T., NORRIS, J. O. W. ET WILLIAMS, D. E. (1987). Tin Dioxide Gas Sensors, Part 1. - Aspect of the surface chemistry revealed by electrical conductance variations. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1, 83, 1323-1340.

- [37] LELY, R. P., HUGHES, H. G. ET WALTERS, D. (1997). Micromachined silicon CO gas sensors. Microstructured and microfabricated systems III. Hesketh, P. J., Barna, G. et Hughes, H. G. (éd.), Electrochemical Society Proceedings Volume 97-5, 188-198.
- [38] THOREN, W., KOHL, D. ET HEILAND, G. (1985). Kinetics studies of the decomposition of CH<sub>3</sub>COOH and CH<sub>3</sub>COOD on SnO<sub>2</sub> single crystals. Surface Science, 162, 402-410.
- [39] BREUIL, P. (1989). Élaboration de couches minces de dioxyde d'étain sensibles à l'action des gaz: performances électriques et mécanismes réactionnels. Thèse, Grenoble, France.
- [40] Figaro Gas Sensor TGS. (Novembre 1985). General Catalogue.
- [41] CHANG, S. C. ET HICKS, D. H. (1986, 2-5 juin). Tin oxide microsensors on thin Silicon membrane. IEEE Solid-State Sensors - Workshop Head Island, South Carolina, USA.
- [42] DEMARNE, V. ET GRISEL, A. (1988). An integrated low-power thin film CO gas sensor on silicon. Sensors and Actuators, 13, 301-313.
- [43] STOEV, I. ET KOHL, D. (1990). An integrated gas sensor on silicon substrate with sensitive SnO<sub>x</sub> layer. Sensors and Actuators B, 2, 233-236.
- [44] CORCORAN, P., SHURMER, H. V. ET GARDNER, J. W. (1993). Integrated tin oxide sensors of low power consumption for use in gas and odour sensing. Sensors and Actuators B, 15-16, 32-37.
- [45] CAVICCHI, R. E., SUEHLE, J. S., KREIDER, K. G., SHOMAKER, B. L., SMALL, J. A. ET GAITON, M., CHAPARALA, P. (1995). Growth of SnO<sub>2</sub> films on micromachined hot plates. Applied Physics Letters, 66 (7).

- [46] DEMARNE, V. ET GRISEL, A. (1987). Brevet déposé en France: n° 2-615-287. Numéro d'enregistrement national en France: 87-06635. Micro-capteur à technologie intégrée pour la détection de la présence de certains gaz.
- [47] KLEINEBERG, J. ET SCHUBERT, G. (1995). Brevet international: n° WO 95/19563. Gas Sensor.
- [48] DEMARNE, V. (1991). Réalisation d'un capteur de gaz intégré sur silicium, étude des mécanismes physico-chimiques liées au fonctionnement de ces capteurs, dans le cas de couches minces de dioxyde d'étain pur et dopé. Thèse. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse.
- [49] McALEER, J. F., MOSELEY P. T., NORRIS, J. O. W., WILLIAMS, D. E. ET TOFIELD, B. C. (1988). Tin Oxide Gas Sensors, Part 2. - The Role of Surface Additives. Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction I, 84 (2), 441-457.
- [50] MATSUSHIMA, S., TERAOKA, Y., MIURA, N. ET YAMAZOE, N. (1988). Electronic interaction between metal additives and tin dioxide in tin dioxide-based gas sensors. Japanese Journal of Applied Physics, 27 (10), 1798-1802.
- [51] YAMAZOE, N., KUROKAWA, Y. ET SIEYAMA, T. (1983). Effects of additives on semiconductor gas sensors. Sensors and Actuators, 4, 283-289.
- [52] ADVANI, G., KOMEN, Y., HASENKOPF, J. ET JORDAN, A. G. (1981/1982). Improved performance of  $\text{SnO}_2$  thin film gas sensors due to gold diffusion. Sensors and Actuators, 2, 139-147.
- [53] GAUTHERON, B., LABEAU, M., DELABOUGLISE, G. ET SCHMATZ, U. (1993). Undoped and Pd-doped  $\text{SnO}_2$  thin films for gas sensors. Sensors and Actuators, 15-16, 357-362.

- [54] LABEAU, M., GASKOV, A., GAUTHERON, B. ET SENATEUR, J. P. (1994). Synthesis of Pd-doped SnO<sub>2</sub> films on silicon and interaction with ethanol and CO. Thin Solid Films, 248, 6-11.
- [55] VIGUIE J. C., SPITZ, J. (1975). Journal of the Electrochemical Society, 122, 585.
- [56] VIGUIE, J. C. (1972). International Congres: Science and Technology of Surface Science. Chapman, B. N. et Anderson, J. C. (éd.). Pergaman Press, London - New-York, 169.
- [57] SPITZ, J. ET VIGUIE, J. C. (1970). Brevet français n° 70. 38371.
- [58] HARRISON, P. G. ET MAUNDERS, B. (1985). Tin oxide surfaces: Part 14. - Infrared study of the adsorption of ethane and ethene on tin(IV) oxide, tin(IV) oxide-silica and tin(IV) oxide-palladium. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I, 81, 1311-1327.
- [59] CHARLOT, G. (1961). Les méthodes de la chimie analytique, Paris, Masson.
- [60] CELLIER, F. (1990). Élaboration et caractérisation de couches minces de zircone stabilisée ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenues par pyrolyse d'un aérosol généré par ultrasons: étude de la faisabilité d'un microcapteur d'oxygène. Thèse, Grenoble, France.
- [61] NOMURA, K., UJIHIRA, Y., SHARMA, S. S., FUEDA, A. ET MURAKAMA, T. (1989). Gas sensitivity of metal oxide mixed tin oxide films prepared by spray pyrolysis. Journal of Materials Science, 24, 937-941.
- [62] FRYBERGER, T. B., ERICKSON, J. W. ET SEMANCYK, S. (1989). Chemical and electronic properties of Pd/SnO<sub>2</sub> (110) model gas sensors. Surface and Interface Analysis, 14, 83-89.

- [63] GÖPEL, W., ET REINHARDT, G. (1996). Metal oxide sensors: new devices through tailoring interfaces on the atomic scale. Sensors update vol. 1. Baltes H., Göpel, W. et Hesse, J. (éd.), Weinheim, New York. Based Cambridge, Tokyo, 47-120.
- [64] GASKOV, A., GAUTHERON, B., VALIGNAT.. N. ET LABEAU, M. (1995). Influence of the substrate on the composition of Pd-Doped tin oxide thin films studied by EPMA and SNMS. Microscopy, Microanalysis, Microstructure, 6, 179-185.
- [65] GERSHENZON, E. L. ET EKNADIOSYANTS. O. K. (1964). On the Mechanism of atomization of liquid in an ultrasonic fountain. Soviet Physical Acoustics, 10, 156-162.
- [66] WEIMAR, U. ET GOPEL, W. (1995). A. C. measurements on tin oxide sensors to improve selectivities and sensitivities. Sensors and Actuators B, 26-27, 13-18.
- [67] SZE, S. M. (1985). Semiconductor Devices: physics and technology, John Wiley & Sons.
- [68] WEIMAR, U., VAILHINGER, S., SCHIERBAUM, K.-D. ET GOPEL, W. (1991). Multicomponent analysis in chemical sensing. Chemical Sensor Technology, vol. III, YAMAZOE, N. (éd.), Kodansha Ltd., Tokyo.
- [69] VACA, J. M. (1996). Élaboration et caractérisation de couches minces dans le système  $P_2O_5-ZrO_2$  obtenues par dépôt chimique en phase vapeur à partir d'un aérosol. Thèse, Grenoble, France.
- [70] SAYAGO, I., GUTIERREZ, J., ARÉS, L., ROBLA, J. I., HORRILLO, M. C., GETINO, J., RINO, J. ET AGAPITO, J. A. (1995). The effect of additives in tin oxide on the sensitivity and selectivity to  $NO_x$  and CO. Sensors and Actuators B, 26-27, 19-23.

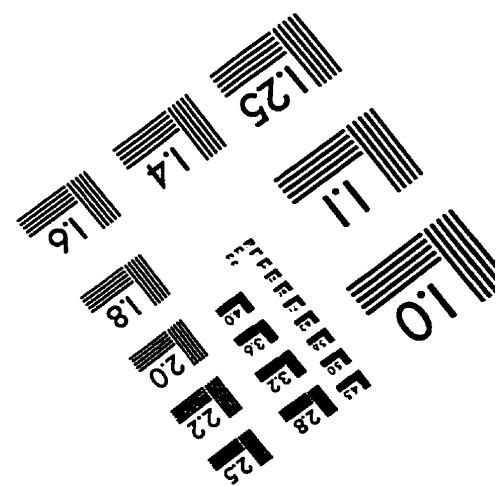
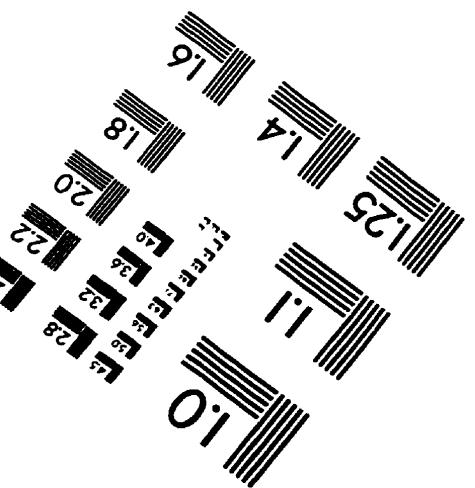
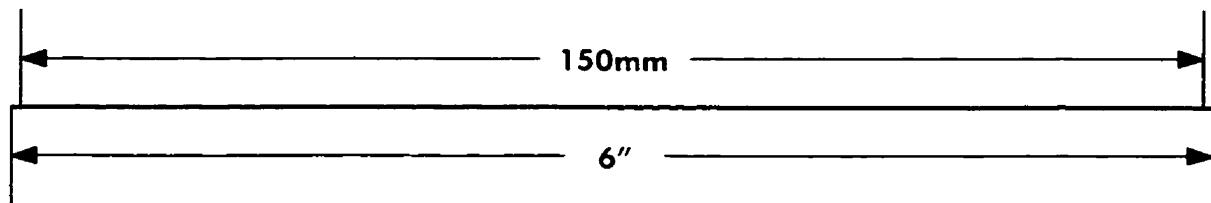
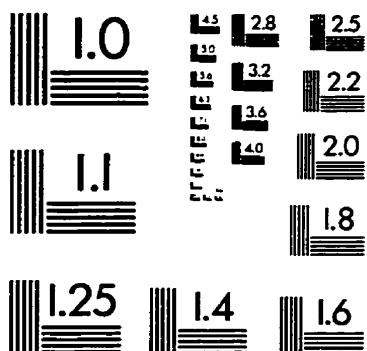
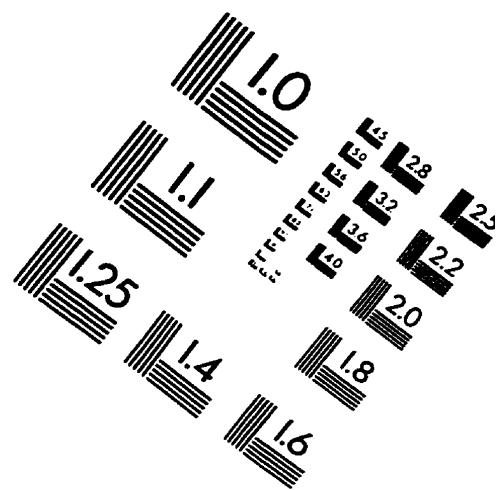
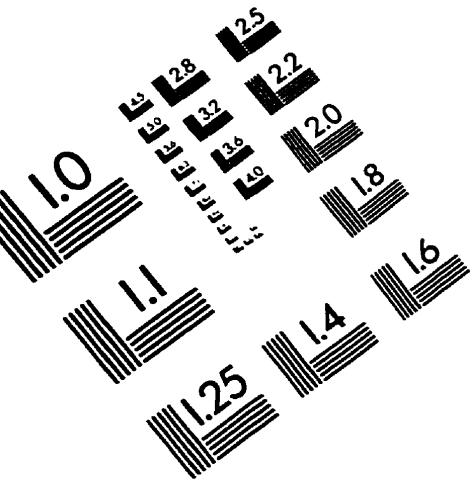
- [71] STEINER, K., HOEFER, U., KÜHNER, G., SULZ, G. ET WAGNER, E. (1995). Ca- and Pt-catalysed thin-film  $\text{SnO}_2$  gas sensors for CO and  $\text{CO}_2$  detection. Sensors and Actuators B, 24-25, 529-531.
- [72] ROSENFELD, D., SANJINES, R., SCHREINER, W. H. ET LÉVY, F. (1993). Gas sensitive and selective  $\text{SnO}_2$  thin polycrystalline films doped by ion implantation. Sensors and Actuators B, 15-16, 406-409.
- [73] ACOSTA, D. R., ZIRONI, E.P., MONTOYA, E. ET ESTRADA, W. (1996). About structural, optical and electrical properties of  $\text{SnO}_2$  films produced by spray pyrolysis from solutions with low and high contents of fluorine. Thin Solid Films, 288, 1-7.
- [74] BROUSSE, T. ET SCHLEICH, D. M. (1996). Sprayed and thermally evaporated  $\text{SnO}_2$  thin films for ethanol sensors. Sensors and Actuators B, 31, 77-79.
- [75] TOURNIER, G., PIJOLAT, C., LALAUZE, R. ET PATISSIER, B. (1995). Selective detection of CO et  $\text{CH}_4$  with gas sensors using  $\text{SnO}_2$  doped with palladium. Sensors and Actuators B, 26-27, 24-28.
- [76] HEILIG, A., BARSAN, N., WEIMAR, U., SCHWEIZER-BERBERICH, M. ET GÖPEL, W. (1996). Gas identification by means of pulsed temperature operated single  $\text{SnO}_2$  based thick film sensors. Proceedings of Eurosensors X, Leuven, Belgium.
- [77] SEARS, W. M., COLBOW, K. ET CONSADORI, F. (1989). General characteristics of thermally cycled tin oxide gas sensors. Semiconductor Science and Technology, 4, 351-359.
- [78] HUCK, R., BÖTTGER, U., KOHL, D. ET HEILAND, G. (1989). Spillover effect in the detection of  $\text{H}_2$  et  $\text{CH}_4$  by sputtered  $\text{SnO}_2$  films with Pd and PdO deposits. Sensors and Actuators, 17, 355-359.

- [79] MORRISON, S. R. (1971). Measurement of surface state energy levels of one-equivalent adsorbates on ZnO. Surface Science, 27, 585-604.
- [80] AMBRAZEVICIENE, V., GALDIKAS, A., GREBINSKIJ, S., MIRONAS, A. ET TVARDAUSKAS, H. (1993). Gas-sensing properties of chemically deposited SnO<sub>2</sub> films doped with Pt and Sb. Sensors and Actuators B, 17, 27-33.
- [81] GUTIERREZ, F. J., ARES, L., ROBLA, J. I., GETINO, J. M., HORRILLO, M.C. ET SAYAGO, I. (1993). Hall coefficient measurements for SnO<sub>2</sub> doped sensors as a function of temperature and atmosphere. Sensors and Actuators B, 15-16, 98-104.
- [82] KLÖBER, J., LUDWIG, M. ET SCHNEIDER, H. A. (1991). Effects of thickness and additives on thin-film SnO<sub>2</sub> gas sensors. Sensors and Actuators B, 3, 69-74.
- [83] PAPADOPOULOS, C. A. ET AVARITSIOTIS, J. N. (1995). A model for the gas sensing properties of tin oxide thin films with surface catalysts. Sensors and Actuators B, 28, 201-210.
- [84] BRUNO, L. (1994). Élaboration et caractérisation de couches minces de dioxyde d'étain obtenues par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Relations entre les propriétés structurales et électriques. Application à la détection des gaz. Thèse, Saint-Étienne, France.
- [85] GÖPEL, W., SCHIERBAUM, K. D., SCHMEISSER, D. ET WIEMHÖFER, H. D. (1993) Prototype chemical sensors for selective detection of O<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> in gases. Sensors and Actuators, 17, 377-384.
- [86] KOHL, D. ET KELLETER, J. (1996). Multisensor system for partial pressure ratios of gas species. Sensors and Actuators B, 33, 134-136.

- [87] CAVICCHI, R. E., SUEHLE, J. S., KREIDER, K. G., GAITAN, M. ET CHAPARALA, P. (1996). Optimized temperature-pulse sequences for the enhancement of chemically specific response patterns from micro-hotplates gas sensors. Sensors and Actuators B, 33, 142-146.
- [88] BARSAN, N. ET IONESCU, R. (1993). The mechanism of the interaction between CO and SnO<sub>2</sub> surface: the role of water vapour. Sensors and Actuators B, 12, 71-75.
- [89] ROMPPAINEN, P., LANTTO, V. ET LEPPAVUORI, S. (1990). Effect of water vapour on the CO response behaviour of tin dioxide sensors in constant temperature and temperature-pulsed modes of operation. Sensors and Actuators B, 1, 73-78.
- [90] GARDNER, J. W. (1994). Microsensor Array Devices. Microsensors: principles and applications, John Wiley & Sons, 279-301.
- [91] DIBBERN, U. (1990). A substrate for thin-film gas sensors in microelectronic technology. Sensors and Actuators B, 2, 63-70.
- [92] SWART, N. R. ET NATHAN, A. (1994). Reliability of study of polysilicon microhotplates. Proceedings Solid-State Sensor and Actuator Workshop, Hilton Head, South Carolina, USA, 119-122.
- [93] LEE D. D., CHUNG, W. Y., CHOI, M. S. ET BAEK, J. M. (1996). Low power micro gas sensor. Sensors and Actuators B, 33, 147-150.
- [94] SULZ G., KÜHNER, G., REITER, H., UPTMOOR, G., SCHWEIZER, W., LÖW, H., LACHER, M. ET STEINER, K. (1993). Ni, In, Sb implanted Pt and V catalysed thin-film SnO<sub>2</sub> gas sensors. Sensors and Actuators B, 15-16, 390-395.
- [95] BULLINGER, H. B. (1969). Photoetching of metal-oxide layers. Brevet américain: n° 3,615,465.

- [96] BALIGA, B. J. ET GHANDHI, S. K. (1977). Electrochemical patterning of tin oxide films. Journal of the Electrochemical Society, 124, 1059-1060.
- [97] MOLLOY, J., MAGUIRE, P., LAVERTY, S. J. ET McLAUGLIN, J. A. (1995). The reactive ion etching of transparent electrodes for flat panel displays using Ar/Cl<sub>2</sub> plasmas. Journal of the Electrochemical Society, 142, 4285-4289.
- [98] KUO, J. (1997, 4-9 mai). Temperature effect on reactive ion etching of indium tin oxide. 191st Meeting of the Electrochemical Society, Montréal, Canada.
- [99] FENG, H., LAVERTY, S. J., MAGUIRE, P., MOLLOY, J. ET MEENAN, B. J. (1996). Electrochemically reduced polycrystalline tin oxide thin films. Journal of the Electrochemical Society, 143 (6), 2048-2052.
- [100] (1975). Brevet japonais n° 50-85895.
- [101] HOEFER, U., KÜHNER, G., SCHWEIZER, W., SULZ, G. ET STEINER, K. (1994). CO and CO<sub>2</sub> thin-film SnO<sub>2</sub> gas sensors on Si substrates. Sensors and Actuators B, 22, 115-119.
- [102] ANTAKI, R. (1996). Intégration de la gravure anisotropique du silicium dans la fabrication d'un micro-administrateur pharmaceutique. Maîtrise ès Sciences Appliquées, École Polytechnique de Montréal, Canada.
- [103] FORTIN, V. (1994). Gravure au TMAH et contraintes mécaniques de couches minces. Rapport de stage, École Polytechnique de Montréal.

# IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)



APPLIED IMAGE, Inc  
1653 East Main Street  
Rochester, NY 14609 USA  
Phone: 716/482-0300  
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved