



HAL
open science

Elaboration et caractérisation de nouvelles couches sensibles pour la réalisation de capteurs de CO₂

Imane El Younsi

► **To cite this version:**

Imane El Younsi. Elaboration et caractérisation de nouvelles couches sensibles pour la réalisation de capteurs de CO₂. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2015. Français. NNT : 2015TOU30344 . tel-01479075

HAL Id: tel-01479075

<https://theses.hal.science/tel-01479075>

Submitted on 28 Feb 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par **Imane EL YOUNSI**

Le **24 novembre 2015**

Titre :

**Elaboration et caractérisation de nouvelles couches sensibles pour
la réalisation de capteurs de CO₂**

ED SDM : Sciences et Génie des Matériaux – CO034

Unité de recherche :

UMR 5085 Institut Carnot CIRIMAT

Directeurs de thèse :

Antoine BARNABE

Professeur – CIRIMAT, Université de Toulouse

Lionel PRESMANES

Chargé de recherche – CIRIMAT, Université de Toulouse

Rapporteurs :

Jean Paul VIRICELLE

Directeur de recherche – SPIN, Ecole des Mine de Saint Etienne

David HORWAT

Maître de conférences – IJL, Université de Lorraine

Autres membres du jury :

Éric TOMASELLA

Maître de conférences – ICCF, Université Blaise Pascal Examineur

Philippe MENINI

Professeur – LAAS, Université de Toulouse Examineur

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'institut Carnot CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux) de l'université Paul Sabatier à Toulouse. Mes premiers remerciements vont à Philippe Tailhades, directeur de recherche CNRS, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je remercie les deux rapporteurs de mon jury de thèse ; JP. Viricelle, directeur de recherches à l'école des mines de Saint-Etienne et D. Horwat, maître de conférences à l'université de Lorraine, pour leurs commentaires et leurs remarques pertinentes tant sur le manuscrit que sur l'oral.

Merci à Ph. Menini directeur de recherche au LAAS à Toulouse, d'avoir présidé mon jury de thèse et d'avoir examiné mon travail et apporté du soutien lors de mon oral.

Je remercie également E. Tomasella, maître de conférences à l'université Blaise Pascal, d'avoir examiné mon travail et apporté des commentaires intéressants sur le sujet.

De très grands "merci" à mes deux encadrant de thèse, Antoine Barnabé, professeur de l'université Paul Sabatier et Lionel Presmanes, chargé de recherche CNRS,. Merci pour leur patience, leurs très bons conseils, leur disponibilité et leurs connaissances.

Merci à tout le personnel du CIRIMAT mais plus particulièrement à Yohann Thimont, maître de conférences à l'université de Toulouse III, pour son implication dans mon travail de thèse, son aide précieuse concernant les images AFM et la simulation et surtout pour sa relecture. Merci Isa pour les images MEB réussies sur les couches minces. Merci Sophie pour le soutien moral que tu m'as apporté tout au long de la thèse et Merci MCB pour toutes les mesures BET effectuées.

Merci à Abdé, Benji, Vincent pour leur aide précieuse dans les manip et leur disponibilité. Mais également merci à Christophe T, Claude, Pascal D et bien d'autres pour leur discussion et leur soutien tout au long de cette thèse.

Un grand merci va tout particulièrement à Clairett' (alias sweety) pour ses papotages dans mon bureau, les pauses repas partagées et ses précieux conseils pour la vie de tous les jours, Jess pour ses discussions aussi bien scientifiques que personnelles, Dada pour les pauses T méritées et nos discussions infinies, Hoa merci pour les nems et les rouleaux de printemps. Merci d'avoir partagé le bureau depuis le début. Un grand merci à Zouzou pour son aide et sa disponibilité surtout dans les moments difficiles.

Guigui, Cobby, Fafa, Léo, Christophe C, Seb, Bobby, merci pour votre soutien sans faille surtout au moment de la rédaction. The last and not the least, Roro, ensemble depuis «3 ans » il n'y a pas de mot pour décrire ta présence et ta bonne humeur dans le bureau 130, merci d'avoir été là tout simplement, de m'avoir comprise et soutenue jusqu'au bout.

Mes remerciements vont aussi à tous mes amis en dehors du CIRIMAT, auprès desquels j'ai passé d'agréables moments. J'ai beaucoup appris de la vie auprès des plus proches : Audrey, Khouloud, Mehdi, Amal, Kawtar, Ayoub, Meryem.

Les derniers remerciements vont à mes parents et à mes sœurs : Amal, Mouna et Nahide pour l'aide, la confiance et le soutien dont ils ont fait preuve tout au long de ces dernières années, mais surtout à une personne chère à mes yeux qu'il me serait impossible d'oublier dans cette aventure, Alecii, Merci pour ta patience, ton soutien, tes encouragements et tes conseils.

Enfin, que toutes les personnes qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre au cours de ces trois années et qui ne sont pas citées dans ces lignes trouvent ici l'expression de ma plus sincère reconnaissance.

Introduction générale	1
<p>Chapitre I</p> <p><i>Introduction bibliographique</i></p>	
A- Les capteurs de gaz.....	5
1- Principe d'un capteur de gaz.....	5
2- Classification des capteurs de gaz.....	6
B- Les capteurs à semiconducteurs	9
1- Généralités	9
2- Principe d'un capteur à semiconducteur.....	9
3- Caractéristiques d'un capteur de gaz.....	11
4- Matériaux semiconducteurs pour la détection des gaz	14
5- Caractéristiques des matériaux sensibles	20
C- Matériaux pour la détection de CO₂.....	23
1- Pourquoi détecter le CO ₂ ?.....	23
2- Industrie des capteurs	24
3- Matériaux semiconducteurs pour la détection de CO ₂	25
D- Matériaux étudiés	30
1- La délafossite CuFeO ₂	31
2- Les ferrites spinelles Cu _x Fe _{1-x} O ₄ (0<x<1).....	33
3- Le cuivre	35
4- Les oxydes de cuivre Cu ₂ O, Cu ₄ O ₃ et CuO	36
4-1- La cuprite Cu ₂ O.....	36
4-2- La paramélaconite Cu ₄ O ₃	37
4-3- La tenorite CuO	38
Références	40

Chapitre II
Techniques expérimentales

A- Techniques d'élaboration des couches minces	47
1- Généralités sur l'élaboration de couches minces par pulvérisation cathodique	47
1-1- Principe.....	47
1-2- Pulvérisation cathodique radiofréquence.....	48
1-3- Pulvérisation en mode magnétron.....	49
2- Caractéristiques des couches minces élaborées par pulvérisation cathodique	50
2-1- Croissance des couches.....	50
2-2- Composition chimique des couches.....	51
2-3- Microstructure des couches.....	53
3- Conditions d'élaboration des couches.....	56
B- Techniques de caractérisation.....	58
1- Analyses radiocristallographiques par diffraction des rayons X sur couches minces	58
1-1- Diffraction des rayons X à température ambiante	58
1-2- Diffraction des rayons X en température.....	58
1-3- Réflectométrie des rayons X.....	59
2- Analyses microscopiques	59
2-1- Microscopie électronique à balayage à effet de champ.....	59
2-2- Microscopie à force atomique.....	60
2-3- Analyse d'image AFM et détermination de la taille des grains.....	61
3- Mesures de surface B.E.T.....	66
4- Autres techniques.....	67
4-1- Mesures électriques 4 pointes	67
4-2- Mesures optiques.....	68
4-3- Spectroscopie Raman	69

4-4- Spectrométrie à décharge lumineuse	71
Références.....	73
Chapitre III	
<i>Protocole de mesure sous CO₂</i>	
A- Optimisation du protocole de mesures électriques sous CO₂.....	75
1- Descriptif du dispositif expérimental	75
1-1- Description générale du dispositif de mesure.....	75
1-2- Description de la cellule de mesure LINKAM.	76
2- Description du protocole de mesure.....	76
2-1- Mesures en isotherme.....	76
2-2- Caractéristiques capteurs.....	77
2-3- Correction de la ligne de base et calcul de la réponse.....	77
3- Optimisation des conditions de mesure.....	79
3-1- Température de dégazage	79
3-2- Durée des alternances gazeuses	82
3-3- Influence des électrodes	84
3-4- Récapitulatif.....	87
B- Matériaux et détection de CO₂.....	88
1- Etude du composite CuO/CuFe ₂ O ₄	88
2- Etude des couches de cobaltites de fer	92
3- Etude des couches CuCrO ₂ : Mg (3%).....	93
4- Etude des couches de CuO.....	95
5- Etude d'autres matériaux.....	97
C- Conclusion	99
Références.....	100

Chapitre IV

Elaboration et caractérisation des échantillons de CuO

Introduction.....	103
A- Présentation des conditions de dépôt.....	103
1- Paramètres de dépôt des couches minces	103
2- Influence des paramètres de dépôt sur la vitesse de dépôt	104
B- Echantillons bruts de dépôt élaborés à partir de la cible CuO	106
1- Caractérisations structurales et microstructurales des couches minces.....	106
1-1- Analyse structurale des échantillons bruts de dépôt.....	106
a- Diffraction des rayons X.....	106
b- Spectroscopie Raman.....	107
1-2- Analyse microstructurale des échantillons bruts de dépôt.....	109
a- Observation au microscope électronique à balayage.....	109
b- Observation au microscope à force atomique.....	112
c- Mesure de surface B.E.T.....	113
d- Modélisation de la microstructure des films minces.....	115
2- Caractérisation optique	118
3- Mesures électriques et thermoélectriques.....	121
C- Caractérisation des couches minces de CuO traitées thermiquement.....	122
1- Caractérisations structurales et microstructurales des couches minces.....	123
1-1- Analyse structurale des échantillons recuits sous air.....	123
a- Diffraction des rayons X.....	123
b- Spectroscopie Raman.....	123
1-2- Analyse microstructurale des échantillons recuits sous air.....	125
a- Observation au microscope électronique à balayage.....	125
b- Observation au microscope à force atomique.....	126

c- Mesure de surface B.E.T.....	128
2- Caractérisation optique.....	129
3- Caractérisation électrique.....	132
4- Comparaison de la réponse sous CO ₂ des couches de CuO.....	133
D- Conclusion	135
Références.....	137

Chapitre V

Optimisation de la réponse au CO₂ des couches de CuO

Introduction	141
A- Préparation des échantillons	142
B- Etude de l'influence de l'épaisseur sur la sensibilité des couches	145
1- Relation entre l'épaisseur et la réponse au CO ₂	145
2- Relation entre l'épaisseur des couches et la taille des grains	146
3- Relation entre la taille des grains et la réponse au CO ₂	151
C- Etude de l'influence du traitement thermique sur la sensibilité des couches.....	152
1- Traitement thermique à haute température.....	153
2- Analyse des tailles de grains	155
3- Relation entre la taille des grains et la réponse au CO ₂	157
D- Préparation d'autre échantillons et mesure de leurs sensibilités.....	158
1- Elaboration des pastilles.....	158
2- Détermination de la taille des grains.....	160
3- Mesures de la réponse au CO ₂	161
E- Récapitulatif et discussion.....	163
1- Récapitulatif des résultats.....	163
2- Température optimale de mesure.....	164
3- Discussion et modélisation de la réponse.....	166
F- Conclusion.....	170

Table des matières

Références.....	171
Conclusion générale	173
Annexes.....	179

Introduction générale

Introduction générale

Ces dernières années, la demande en méthodes de détection de gaz et de mesure de leur concentration a considérablement augmenté. La miniaturisation des capteurs de gaz, leur simplicité d'utilisation, leur faible coût, les temps de réponses relativement courts et leur bonne adéquation avec les technologies de la microélectronique, sont autant de points qui justifient l'intérêt suscité depuis plusieurs années par ces dispositifs. Les domaines d'applications des capteurs sont multiples et concernent les domaines de l'environnement et du climat, l'énergie, la santé, l'alimentaire, l'industrie, la sécurité globale, ... Cet intérêt est également renforcé par le contexte actuel en termes de contrôles réglementaires dans les industries chimiques et agroalimentaires, mais aussi dans la surveillance de l'environnement ou de la qualité de l'air.

Pour toutes ces raisons, les capteurs font aujourd'hui l'objet de nombreuses recherches multidisciplinaires. Ces projets sont parfaitement bien identifiés et considérés comme prioritaires dans le cadre de la stratégie nationale de recherche. Les capteurs constituent d'ailleurs l'un des axes transverses bien identifié de l'appel à projet de l'Agence Nationale de la Recherche 2016 qui concerne 7 des 9 grands défis sociétaux (défis 1, 2, 3, 4, 5, 7 et 9) de manières différentes et pour certains sur des aspects spécifiques.

La détection d'un gaz par un capteur s'effectue via une interaction entre un gaz cible et un matériau qui constitue l'élément sensible du capteur, ce qui provoque la modification d'une ou de plusieurs propriétés physico-chimiques (masse, conductivité électrique, propriété optique, température, ...). Cette variation est ensuite transformée en un signal, souvent électrique, mesurable par un système de transduction approprié. Les performances du dispositif en termes de sensibilité, de sélectivité, de réversibilité et de stabilité dans le temps dépendent essentiellement du matériau sensible.

Une grande variété de matériaux sensibles a déjà été exploitée pour la détection de nombreux types de gaz. Citons par exemple les polymères, les composites, les oxydes semiconducteurs de type n, tels que SnO_2 , WO_3 , TiO_2 , ZnO ..., et de type p, tels que Cr_2O_3 , Cu_2O , CuO ... En ce qui concerne la détection du CO_2 , et bien que cette dernière soit de première importance dans l'efficacité énergétique des bâtiments et transports, la métrologie environnementale ou le bien-être des individus, ..., peu ou prou de matériaux sont réellement exploités. Rechercher et designer de nouveaux matériaux qui seront ultérieurement mis en

œuvre dans des dispositifs capteurs de CO₂ constitue donc un objectif majeur dans le domaine des capteurs à base d'oxydes semiconducteurs.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés aux oxydes métalliques pour l'application capteur de gaz et plus précisément pour la détection de CO₂. Le principal problème à surmonter est que les oxydes métalliques manquent souvent de réponses électriques à basses températures pour un gaz neutre tel que le dioxyde de carbone. Ils présentent néanmoins d'autres propriétés très intéressantes comme la sensibilité et la stabilité dans le temps, qui en font de bons candidats pour une nouvelle génération de capteurs à base de semiconducteurs. Il paraît donc utile de porter un intérêt à l'étude des différents matériaux susceptibles de servir de couche sensible.

Ces dernières années, plusieurs études ont été menées au sein de l'équipe « Oxydes à Valence Mixte » sur les composites nanostructurés p-CuO/n-CuFe₂O₄. L'un des objectifs de ces études était de mieux comprendre l'élaboration par pulvérisation cathodique radiofréquence de nouvelles couches sensibles au CO₂. L'optimisation des propriétés et des performances capteurs étant indissociable des voies d'élaboration utilisées pour les obtenir.

Lors de ce travail, nous nous sommes plus spécifiquement intéressé à l'oxyde cuivrique (CuO) qui est actuellement l'un des semiconducteurs de type p les plus prometteurs pour les applications capteur de gaz. Les objectifs de notre étude consistent à trouver les conditions optimales pour obtenir des couches minces de CuO qui présentent la sensibilité la plus grande possible, avec des températures de fonctionnement basses et des temps de réponses relativement courts. Une forte porosité intergranulaire sera recherchée pour répondre de la manière la plus efficace possible à l'application visée. La réalisation d'une couche poreuse présentant de très faibles tailles de grains fait partie de nos objectifs.

Ce manuscrit est organisé en cinq parties.

Dans la première partie nous donnerons une vue générale des capteurs de gaz et plus précisément ceux à base d'oxydes semiconducteurs. Nous présenterons ensuite les phénomènes d'adsorption semiconducteur-gaz dans le cas des semiconducteurs de type n et de type p. Par la suite, nous focaliserons notre attention sur les matériaux et plus spécifiquement sur l'oxyde de cuivre, reportés dans la littérature en tant que couche sensible pour la détection du CO₂.

La seconde partie sera consacrée à la présentation et à la description des techniques expérimentales utilisées dans ce travail.

La description ainsi que l'optimisation de la cellule de mesures électriques sous CO₂ sera ensuite présentée dans la troisième partie.

La quatrième partie sera consacrée à l'étude de l'élaboration des dépôts de CuO sous forme de couches minces et à l'optimisation des conditions de dépôt qui présentent les meilleures morphologies pour l'application capteur visée. Pour cela une technique de dépôt en phase vapeur est utilisée : la pulvérisation cathodique radiofréquence. Une étude comparative entre les couches minces bruts de dépôts et celles recuites sous air nécessaire aux besoins de l'application, sera également présentée.

Enfin, dans la cinquième et dernière partie, l'ensemble des résultats de mesures électriques sous CO₂ sera exploité pour expliciter les paramètres qui influent les interactions intervenant au cours du contact entre le dioxyde de carbone et le semiconducteur de type p (CuO).

Chapitre I

Introduction

bibliographique

Introduction

Au cours des dernières années, en raison de l'accroissement des problèmes liés à la pollution atmosphérique, les recherches dans le domaine de la détection gazeuse et plus particulièrement la détection de gaz polluants, ont pris une grande ampleur. Les réglementations de plus en plus strictes en matière de sécurité dans les locaux à usage domestique et industriel, prises par la plupart des pays industrialisés, ont nécessité la conception de systèmes de détection gazeuse de plus en plus performants. Un pas important dans le domaine des capteurs de gaz, a été franchi dans les années 1950 par Brattain et Bardeen [1] en montrant que l'adsorption d'un gaz à la surface de germanium pouvait entraîner des variations réversibles et appréciables de sa résistance électrique. Suite à ces travaux, le premier capteur de gaz industriel à base de SnO_2 a été développé par Taguchi en 1971 [2] pour la détection de gaz explosifs. Le Japon est d'ailleurs le premier pays à avoir établi un marché de masse pour les détecteurs de gaz à base de semiconducteurs [3, 4].

Depuis le début des années 90, de nombreux travaux de recherches ont été menés pour accroître les performances de ces capteurs. L'amélioration de la sensibilité, de la sélectivité, de la stabilité, de la reproductibilité, et des temps de réponse et de recouvrement constitue toujours aujourd'hui un challenge important pour la communauté industrielle et scientifique.

Nous nous proposons, dans ce premier chapitre, de définir les différents types de capteurs de gaz utilisés ainsi que de présenter leurs principes généraux de fonctionnement. Nous nous intéresserons plus en détail aux capteurs à base de semiconducteurs et notamment ceux utilisés pour détecter le dioxyde de carbone. Par la suite, nous présenterons les propriétés structurales et électriques des matériaux utilisés dans notre étude : les oxydes ternaires (structure delafossite, spinelle) et binaires (cuprite, ténorite) à base de cuivre.

A- Les capteurs de gaz

1- Principe d'un capteur de gaz

Un capteur de gaz est un dispositif qui traduit un changement de concentration d'un gaz à détecter en une variation de signal électrique (résistance, fréquence, impédance, ...). On appelle « transduction », le principe utilisé pour effectuer cette transformation. Les principes de transduction d'un capteur sont très nombreux : optique, électrochimique, électrique,

mécanique, thermoélectrique,

Les capteurs de gaz sont généralement constitués d'un matériau sensible qui voit ses propriétés physico-chimiques varier en présence d'un gaz. La Figure I-1 illustre d'une manière très simplifiée le principe de fonctionnement d'un capteur de gaz.

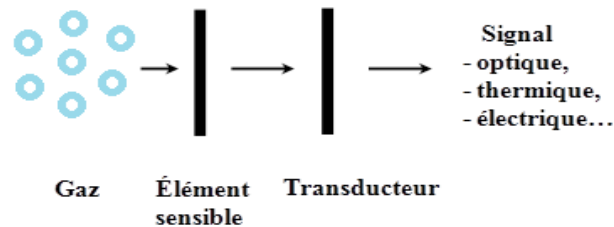


Figure I-1 : Schéma de fonctionnement d'un capteur de gaz.

2- Classification des capteurs de gaz

Selon les matériaux utilisés et le mode de transduction incluant le mode de fonctionnement et les mécanismes de détection, on peut distinguer plusieurs grandes familles de capteurs de gaz. Le Tableau I-1 présente l'ensemble des capteurs classés en fonction du mécanisme de transduction.

Type de transduction	Propriétés détectées
Thermique	Température, chaleur de combustion...
Optique	Couleur, intensité de lumière, longueur d'onde...
Mécanique	Force, pression, longueur, écoulement...
Electrique	Courant, tension, charge, résistance, inductance...

Tableau I-1 : Les grandes familles des capteurs de gaz.

2.1 Capteurs thermiques

Le principe de fonctionnement de ces capteurs se base sur la mesure de la chaleur dégagée par la combustion du gaz à détecter. Leur fabrication repose sur l'utilisation des technologies de la microélectronique (Figure I-2). Ils comportent un double élément chauffant composé d'une couche de platine déposée sur une membrane de nitrure de silicium qui offre un bon compromis adhérence/isolation thermique et électrique avec le substrat de silicium. Sur l'une des résistances de platine est déposé un catalyseur (métal précieux tel que le palladium le plus souvent), l'autre sert de référence. Lors de la combustion du gaz sur la couche active il en résulte une variation de température de cette couche et donc de la résistivité du platine. Ce type de capteur possède un excellent temps de réponse (< 10 s) et

une bonne linéarité, mais il ne peut détecter que des gaz combustibles (H_2 , CH_4 , C_4H_{10} , C_2H_5OH , solvants hydrocarbonés).



Figure I-2 : Capteurs catalytique et thermique MGCS et MTCS (MICROSENS SA).

2.2 Capteurs optiques

La technologie des capteurs optiques est reconnue comme étant la plus précise et la plus fiable pour la détection des gaz. Leur principe de fonctionnement repose sur la mesure de l'atténuation de l'intensité d'un rayonnement par le gaz cible selon la loi de Beer-Lambert. Les variations de transmittance sont mesurées par une photorésistance et permettent de sonder les raies d'absorption des principaux gaz polluants de manière qualitative et quantitative. Ce type de capteurs, qui peut également s'appliquer à des liquides, est toutefois difficile à miniaturiser.

2.3 Capteurs mécaniques

Les dispositifs à ondes de surface (SAW : Surface Acoustic Waves) ont aussi été envisagés pour la réalisation de capteurs d'espèces chimiques gazeuses ou en solution, en particulier biochimiques. Le principe repose sur la perturbation apportée dans la transmission d'une onde de surface entre deux peignes interdigités émetteurs et récepteurs, par une couche adsorbante (oxyde métallique ou polymère) située entre les deux (Figure I-3).

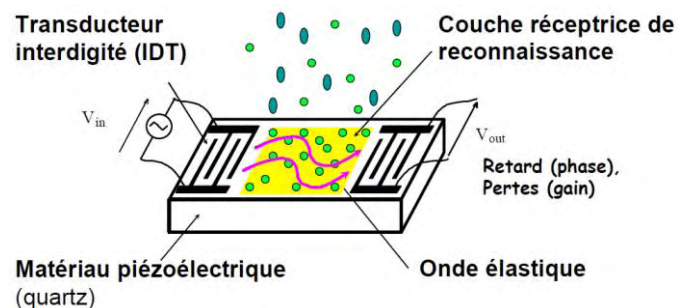


Figure I-3 : Schéma de principe des capteurs SAW [5].

2.4 Capteurs électriques

On peut distinguer deux grandes familles de capteurs électriques, les capteurs électrochimiques et ceux à base de semiconducteurs.

Dans le premier cas, la Figure I-4 illustre le fonctionnement d'un capteur électrochimique qui repose sur les variations de potentiel aux électrodes (en contact avec un électrolyte) dues aux réactions d'oxydo-réduction du gaz à la surface de l'électrode de mesure. Le gaz est soit oxydé (ex. : CO, H₂S, SO₂, NO, H₂, HCN, HCl), soit réduit (ex. : NO₂, Cl₂). Les réactifs sont habituellement transportés à travers la cellule vers l'électrode auxiliaire (ou contre-électrode).

Dans le second cas, les capteurs à semiconducteur fonctionnent par adsorption de gaz en surface d'un oxyde semiconducteur chauffé. Comme l'indique la Figure I-5, il s'agit d'un film mince d'oxyde métallique déposé sur un substrat isolant (généralement SiO₂). L'adsorption du gaz à la surface de l'oxyde provoque un changement des caractéristiques électriques (résistance, impédance, capacitance) du matériau et peut être associée à la concentration de gaz à tester.

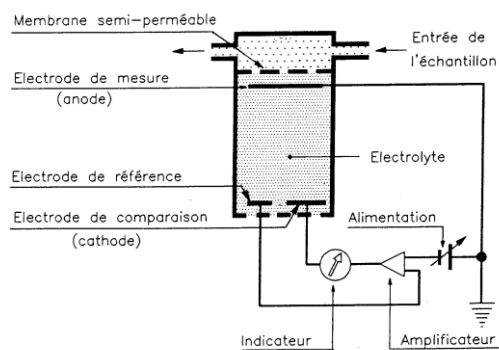


Figure I-4 : Schéma d'un capteur électrochimique.

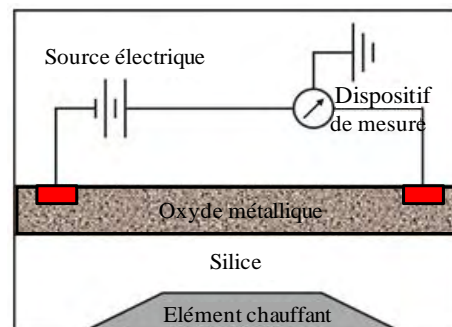


Figure I-5 : Schéma d'un capteur à semiconducteur.

B- Les capteurs à semiconducteurs

1- Généralités

La technologie des capteurs à semiconducteurs, développée par Taguchi [2], est actuellement la plus répandue puisque commercialisée dès les années 1970 par la compagnie japonaise Figaro Inc. Les travaux de Taguchi [6] ont montré qu'un oxyde semiconducteur poreux pouvait voir ses propriétés conductrices affectées sensiblement en présence d'une faible concentration de gaz oxydant ou réducteur (les gaz oxydants générant des états de surface accepteurs dans le semiconducteur et les gaz réducteurs provoquant au contraire des états donneurs). Les phénomènes de surface normalement considérés comme indésirables dans les composants électroniques ont alors été exacerbés et mis à profit. Aujourd'hui le principe expérimenté par Taguchi a été adopté par de nombreux autres constructeurs, tels que Microsens et MICS (SGK-Sensortech) par exemple, qui l'ont mis en œuvre dans un concept de miniaturisation (Figure I-6).

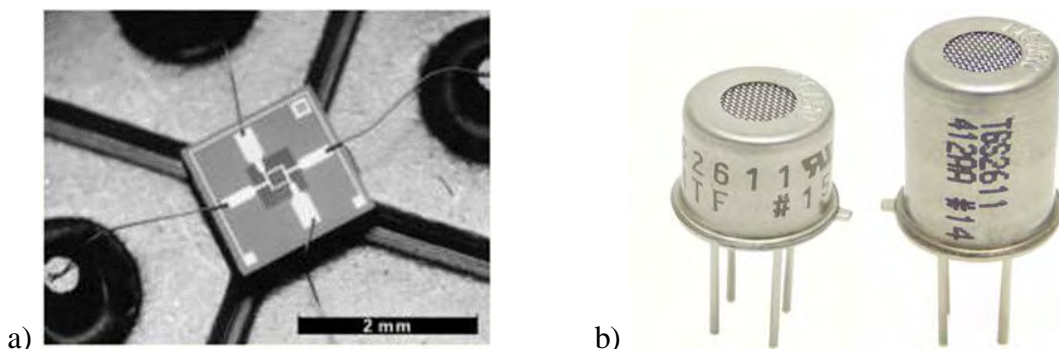


Figure I-6 : a) Monocapteur MSGS (Microsens SA) et b) capteur à gaz combustible TGS2610-C00 (Figaro).

Ce sont les capteurs de gaz à semiconducteurs qui présentent aujourd'hui le meilleur compromis entre une bonne performance en détection, une forte miniaturisation et un coût de production modéré, grâce à leur fabrication par des techniques largement éprouvées en microélectronique.

2- Principe d'un capteur à semiconducteur

Dans les capteurs de gaz à semiconducteurs, la détection du gaz est traduite à travers la structure électronique du matériau et de ses surfaces en signaux électriques mesurables, comme par exemple un changement de conductivité. En effet, pour qu'elles soient

mesurables, les interactions, essentiellement de type chimisorption, sont principalement des réactions d'oxydo-réduction qui font intervenir des échanges d'électrons entre le gaz et le matériau sensible. La chimisorption a généralement lieu sur des endroits précis de la surface appelés « sites d'adsorption » [7]. Ce sont des points de la surface où une molécule peut se « fixer » dans les conditions thermodynamiques favorables.

Le principe de détection des gaz est basé sur des mécanismes physico-chimiques qui ont lieu lorsqu'un oxyde métallique est en présence d'un gaz. Ces mécanismes sont essentiellement surfaciques à des températures inférieures à 600°C. Au-delà de cette température, les phénomènes de surface s'accompagnent d'une diffusion de gaz dans le matériau et le mécanisme devient volumique.

Les capteurs de gaz fonctionnent en dessous de 500°C et sont donc basés essentiellement sur des mécanismes d'adsorption qui ont lieu à la surface des matériaux (Figure I-7). Nous pouvons distinguer deux phénomènes intervenant dans l'adsorption de gaz par les oxydes métalliques : la physisorption, phénomène spontané et réversible apparaissant à température ambiante qui ne nécessite pas d'énergie d'activation et la chimisorption qui implique une combinaison chimique entre le gaz et l'élément sensible à température modérée et qui se traduit par des transferts de charges entre l'adsorbat et l'adsorbant.

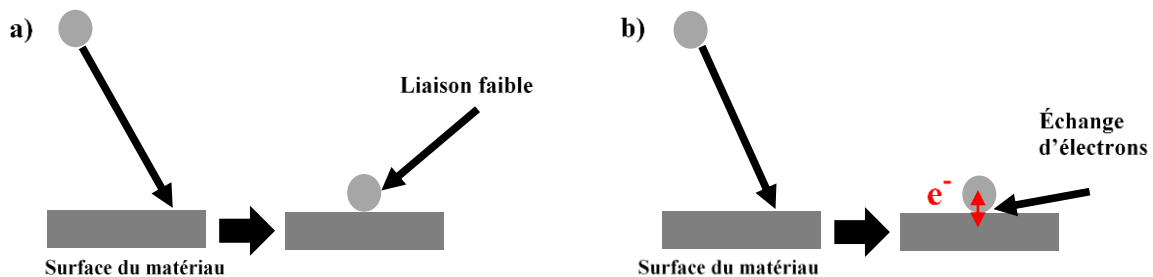


Figure I-7 : Principe de a) la physisorption et b) la chimisorption d'une molécule sur une surface.

Un autre phénomène important dans le principe de détection de la couche sensible est la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules adsorbées se détachent du substrat : la désorption. Ce phénomène se déroule à plus haute température. La physisorption est réversible à basse température. En revanche, la chimisorption ne disparaît que lorsque la température est suffisamment élevée pour activer la désorption des molécules adsorbées. Il paraît donc évident que la régénération d'un matériau sensible (désorption totale) sera d'autant plus facile que l'on pourra chauffer le matériau à haute température (au-delà de 400°C).

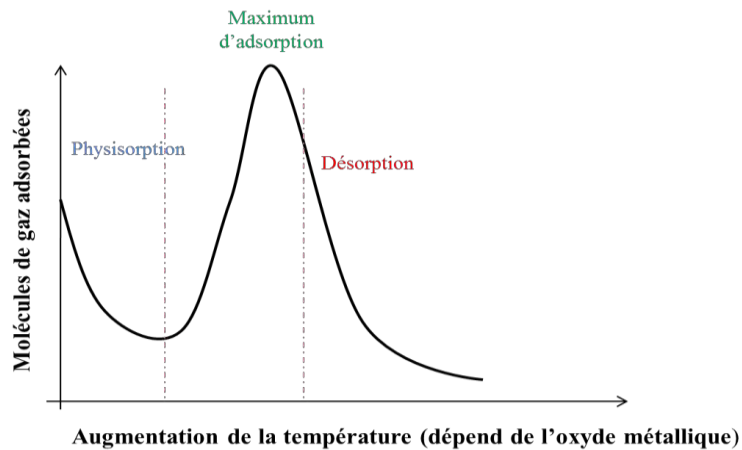


Figure I-8 : Evolution de la capacité d'adsorption avec la température.

La Figure I-8 représente de façon schématique l'évolution des mécanismes d'adsorption en fonction de la température. La température correspondant au maximum d'adsorption constitue la température de fonctionnement optimum de l'oxyde métallique. Il est donc clair que la température de fonctionnement du capteur devra être choisie en conséquence.

3- Caractéristiques d'un capteur de gaz

Les performances d'un capteur de gaz s'évaluent grâce à ses sept principales caractéristiques : la sensibilité, la sélectivité et la stabilité (les 3 « S »), mais aussi la réversibilité, le temps de réponse et de recouvrement, la reproductibilité et la température de fonctionnement.

3.1 Sensibilité

Un capteur de gaz est dit sensible si une petite variation de concentration entraîne une importante variation du signal électrique.

La réponse est le lien entre les variations de signal du transducteur (résistance, impédance, capacitance) et la variation de l'atmosphère de travail. Il est possible de représenter la réponse par deux expressions (Équation I-1, Équation I-2) où G_{gaz} et G_0 sont respectivement les valeurs de la grandeur mesurée en présence du gaz à détecter et en absence du gaz :

Grandeur relative : $\frac{G_{gaz}}{G_0}$

Équation I-1

Variation relative de la grandeur : $\frac{G_{gaz} - G_0}{G_0}$

Équation I-2

La réponse des capteurs de gaz est généralement non linéaire, la sensibilité n'est donc pas constante en fonction de la concentration du gaz à détecter.

3.2 Sélectivité

La sélectivité est définie pour un matériau donné par la sensibilité relative entre un gaz cible et un ou plusieurs gaz interférents. Un capteur est sélectif si sa sensibilité à un gaz est très peu affectée par la présence d'autres gaz.

3.3 Stabilité

Un capteur est dit stable quand, pour des conditions fixes, il fournit une valeur de ligne de base constante. Autrement dit, la notion de manque de stabilité est associée aux dérives du capteur au cours du temps. Il y a la dérive de « l'offset » (dérive de réponse sous air ou gaz référent constant) et la dérive de la sensibilité à un gaz donné. Cette dérive peut provenir aussi bien du capteur lui-même (modification de la microstructure, problèmes de diffusion...) que des conditions expérimentales à laquelle est réalisée l'expérience.

3.4 Temps de réponse et de recouvrement

Les temps de réponse et de recouvrement quantifient le temps que met le capteur à réagir à un évènement (temps de réponse $t_{90\%}$) et le temps mis pour revenir dans la configuration initiale une fois l'évènement disparu (temps de recouvrement $tr_{90\%}$) (Figure I-9). En pratique, ces temps sont mesurés lorsque 90% du signal est atteint.

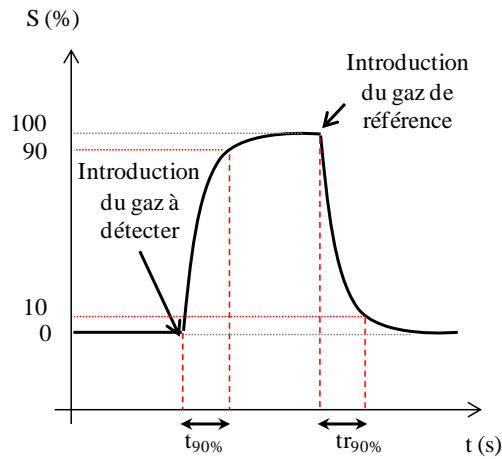


Figure I-9 : Présentation schématique des temps de réponse et de recouvrement.

3.5 Température de fonctionnement

La température de fonctionnement est spécifique à chaque capteur, elle dépend à la fois de la couche sensible et du type de gaz à détecter. Elle correspond à la température où la réponse est maximale (Figure I-10) et à laquelle se déroulera la mesure, généralement après un temps de stabilisation.

Comme la température joue un rôle très important dans le processus d'adsorption, il est clair que le temps de réponse sera sensiblement modifié si la température de fonctionnement du capteur est, elle-même, modifiée.

La température de fonctionnement d'un capteur est indépendante de la température ambiante du gaz à détecter. Une température de fonctionnement basse est un critère important pour la performance énergétique d'un capteur. La conception de cellules de mesure nécessite l'emploi de matériaux compatibles avec les températures de fonctionnement.

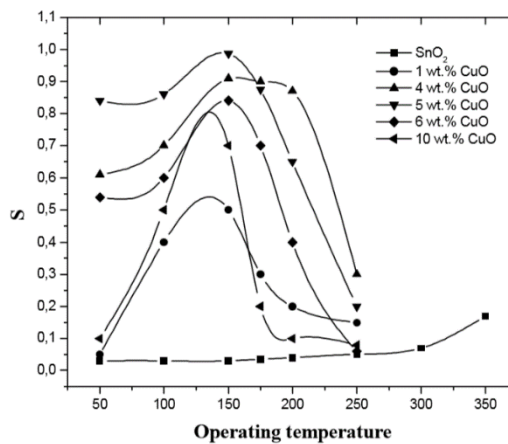


Figure I-10 : Variation de la réponse S en fonction de la température T , permettant de déduire la température de fonctionnement d'un capteur à base de CuO-SnO_2 . $[\text{H}_2\text{S}] = 100 \text{ ppm}$ [8].

3.6 Réversibilité

La réversibilité définit la capacité du capteur à revenir à son état initial lorsqu'on supprime le gaz à détecter. La perte de réversibilité souvent appelée « empoisonnement » est un point faible pour les capteurs à semiconducteurs.

4- Matériaux semiconducteurs pour la détection des gaz

Il existe un grand nombre d'oxydes métalliques présentant des variations de conductivité électrique en présence de gaz.

Oxydes métalliques	Gaz détectés	Températures optimales (°C)
SnO ₂	O ₂ , CH ₄ , CO, H ₂ , NH ₃ , C ₃ H ₈ , SO ₂ , Cl ₂	300-500
ZnO	CH ₄ , H ₂ , CO, NO _x	200-400
WO ₃	O ₂ , O ₃ , CH ₄ , CO, H ₂ , NH ₃ , C ₃ H ₈ , NO ₂ , H ₂ S	250-450
SrTiO ₃	CO ₂	619
CeO ₂	O ₂	700-1100
CuO-BaTiO ₃	CO ₂	400
CuO	H ₂ , CO, NH ₃ , H ₂ S...	-

Tableau I-2 : Quelques oxydes semiconducteurs testés pour la détection de différents gaz [9].

Le Tableau I-2 regroupe quelques exemples de matériaux sensibles connus et leur gamme de température de fonctionnement optimale, mais seuls quelques-uns d'entre eux sont commercialisés (SnO₂, WO₃, ZnO) du fait de leur bonne sensibilité.

La plupart de ces oxydes sont sensibles aux gaz toxiques tels que le CO ou encore le NO₂. Le SnO₂ est le plus utilisé du fait de ses propriétés de détection très performantes (bonne sensibilité, stabilité...). Il détecte aussi bien les gaz réducteurs tels que le CO ou les gaz oxydants comme les NO_x. Son inconvénient majeur comme la plupart des oxydes métalliques est sa faible sélectivité quand il est en présence de plusieurs gaz à la fois.

Les variations de conductivité électrique des oxydes métalliques en présence de gaz sont complexes. Elles dépendent à la fois de la nature des porteurs de charge des semiconducteurs (type n ou type p, jonction p-n) et du type de gaz à détecter (gaz réducteur ou oxydant).

4.1 Propriétés électriques des oxydes métalliques

La conductivité des oxydes métalliques est décrite par l'Équation I-3 où n et p représentent le nombre de porteurs de charge d'un semiconducteur, μ_n et μ_p les mobilités respectives des électrons et des trous et q la charge électrique d'un électron ($q = 1.6 \cdot 10^{19}$ C).

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad \text{Équation I-3}$$

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques : les semiconducteurs de type n (où les porteurs de charge majoritaires sont des électrons) et les semiconducteurs de type p (où les porteurs de charge majoritaires sont les trous).

a- Semiconducteur de type n

Un semiconducteur est dit de type n si les porteurs de charge dominants sont les électrons. Cet excès d'électrons (création de niveaux donneurs E_d) peut être obtenu dans un oxyde de type AO, soit par création de lacunes anioniques ($AO_{1-x}\square_x$), soit par excès de cations ($A_{1+x}O$), soit par substitution de cation par un dopant à un degré d'oxydation supérieur ($A_{1-x}A'_xO$ avec A^{n+} et A'^{m+} et $m > n$).

Des oxydes semiconducteurs de type n tels que SnO_2 , ZnO , WO_3 , TiO_2 , In_2O_3 ou $CuFe_2O_4$ sont largement utilisés pour des applications capteurs [9, 10]. Lorsqu'ils sont exposés à un gaz oxydant (accepteur d'électrons), ce type d'oxyde perd des électrons de sa bande de conduction au fur et à mesure que les atomes ou les molécules sont adsorbés à la surface du semiconducteur. Au final, cela engendre une augmentation de la résistivité du matériau. À l'inverse, une diminution de résistivité est observée pour ce type de semiconducteur en présence d'un gaz réducteur.

b- Semiconducteur de type p

Un semiconducteur est dit de type p quand la conduction se fait essentiellement par les trous. Du fait de la grande stabilité des trous dans la bande de valence des oxydes dominés par les orbitales 2p de l'oxygène, il est généralement plus difficile de générer des niveaux accepteurs (E_a) dans un oxyde de type AO par déficit en cations ($A_{1-x}\square_xO$) et/ou insertion d'oxygène (AO_{1+x}) et/ou substitution de cation par un dopant à un degré d'oxydation inférieur ($A_{1-x}A'_xO$ avec A^{n+} et A'^{m+} et $m < n$).

Des oxydes semiconducteurs de type p tels que CuO , NiO , PdO , La_2O_3 , TeO_2 , Ag_2O , ... sont également étudiés pour des applications capteurs [9, 11]. En présence d'une atmosphère

oxydante, la quantité de trous dans la bande de valence augmente pour ce type de matériau et sa résistivité diminue. A l'inverse, une augmentation de résistivité est observée pour ce type de semiconducteur en présence d'un gaz réducteur

c- Jonction p-n

La plupart des dispositifs électroniques sont basés sur les phénomènes liés aux inhomogénéités dans la concentration en impuretés (donneur et accepteur) dans les matériaux semiconducteurs qui influencent en particulier les phénomènes de conduction. A l'équilibre, il y a égalité des niveaux de Fermi dans les deux oxydes. Il en résulte un transfert de charge électronique entre les deux matériaux et l'apparition d'une zone de charge d'espace dans laquelle il n'y a plus de charge libre (Figure I-11).

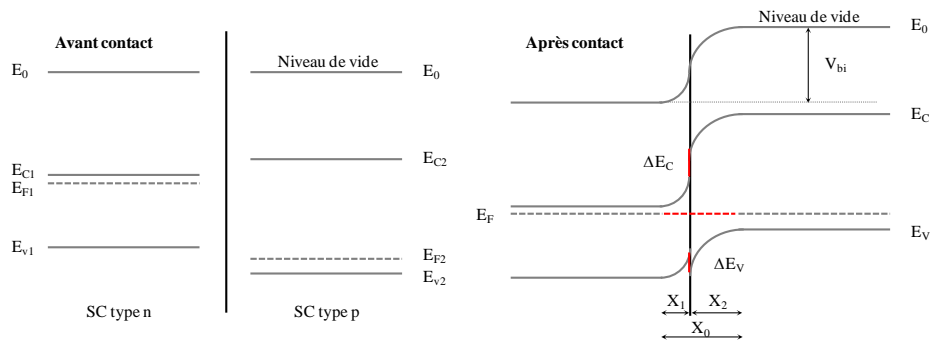


Figure I-11 : Représentation schématique d'une jonction p-n.

Lorsqu'une tension est appliquée sur ce type de jonction p-n, une zone de déplétion (X_0) est formée dans laquelle des effets capacitifs ou résistifs peuvent être observés. Ces effets dépendent de la tension appliquée et de la fréquence utilisée. Ils dépendent également des caractéristiques intrinsèques des semiconducteurs composant la jonction p-n, car la capacité (C) et la résistance (R) sont liées à la barrière de potentiel V_{bi} de la jonction selon les Équation I-4 et Équation I-5 suivantes :

$$C \approx V_{bi}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{Équation I-4}$$

$$R \approx \exp(V_{bi}) \quad \text{Équation I-5}$$

Dans la littérature, il est ainsi reporté l'utilisation de plusieurs jonctions p-n à base d'hétérostructures d'oxydes métalliques semiconducteurs de type p et n, telles que p-CuO/n-ZnO [12], p-SrCu₂O₂/n-ZnO [13], p-Cr₂O₃/n-WO₃ [14], p-NiO/n-ZnO [15, 16], pour la détection du CO, NO, l'H₂S ou l'acétone par exemple. Dans le cas des matériaux sensibles destinés à la détection du dioxyde de carbone, des composites p-CuO/n-BaTiO₃ ont également été reportés [9].

4.2 Propriétés électriques des oxydes métalliques en présence de gaz à détecter

Une représentation schématique des mécanismes de conduction lors de l'exposition à un gaz oxydant pour les semiconducteurs de type n et p est donnée sur la Figure I-12.

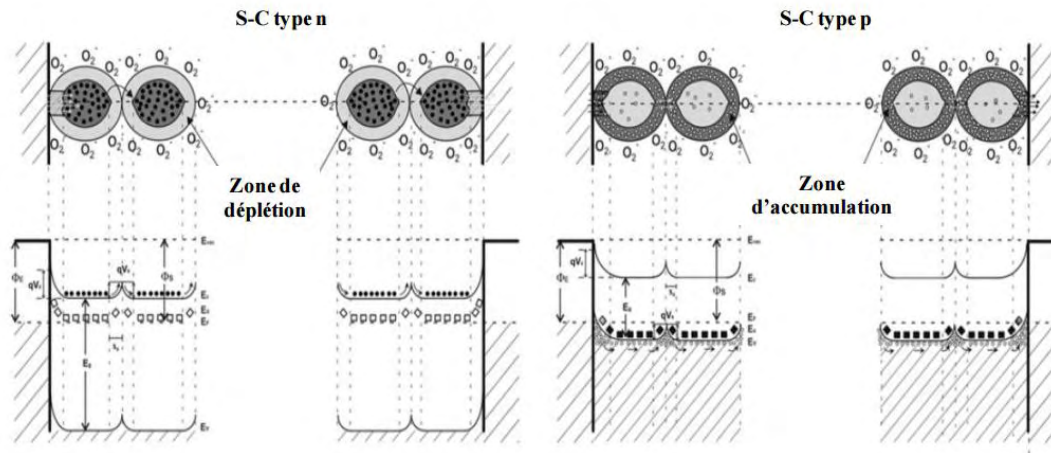
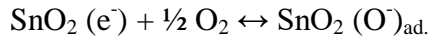


Figure I-12 : Représentation schématique des processus de conduction dans la couche de détection et des bandes d'énergie correspondant à des semiconducteurs de type n et p [17].

a- Semiconducteur de type n

Dans le cas d'un semiconducteur de type n (Figure I-12 partie gauche), il est possible de distinguer une zone en surface modifiée par l'interaction du gaz à détecter. Cette zone appelée zone de déplétion présente une plus grande résistance électrique que le volume de la particule. Pour que les électrons se déplacent d'une électrode à l'autre, ils doivent transiter de grain à grain en franchissant la barrière de potentiel qV_s . En termes d'énergie, cela signifie que seuls les électrons ayant une énergie suffisante pour surmonter cette barrière de potentiel seront capables de participer au processus de conduction. D'autre part, à chaque zone de déplétion, qu'elle soit située au niveau des électrodes ou entre grains, est associée à une capacité « de transition » qui peut être mise en évidence en régime dynamique (spectroscopie d'impédance) [17].

Malgré un principe de base qui semble simple au premier abord, le mécanisme de détection est dans la réalité plus complexe. Pour expliquer ce changement de conductivité, on utilise en général un modèle basé sur l'adsorption des ions oxygène à la surface du semiconducteur de type n [18,19]. L'oxygène adsorbé (O^{2-} , O^- , O^{2-}) piège des électrons de conduction de l'oxyde et une zone de charge d'espace est formée (barrière de Schottky) (Équation I-6). Dans le cas de SnO_2 par exemple, ce phénomène engendre une diminution de la conductivité (Figure I-13).



Équation I-6

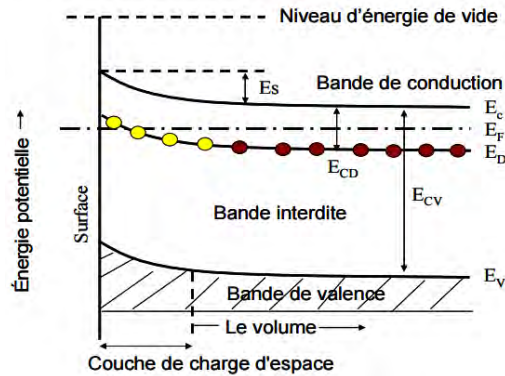
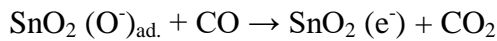


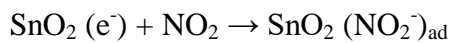
Figure I-13 : Diagramme d'énergie pour SnO₂ avec de l'oxygène adsorbé [19].

Quand la couche mince est exposée à un gaz réducteur tel que CO (Équation I-7), les molécules de ce gaz réagissent avec l'oxygène adsorbé aux joints de grains menant à une diminution de barrière de Schottky (Figure I-14a) et une augmentation de conductivité électrique.



Équation I-7

Quand la couche mince est exposée à un gaz oxydant tel que NO₂ (Équation I-8), la barrière de Schottky augmente (Figure I-14b) et une diminution de la conductivité électrique se produit en raison de l'adsorption chimique des molécules de gaz et de la capture des électrons de bande de conduction [18].



Équation I-8

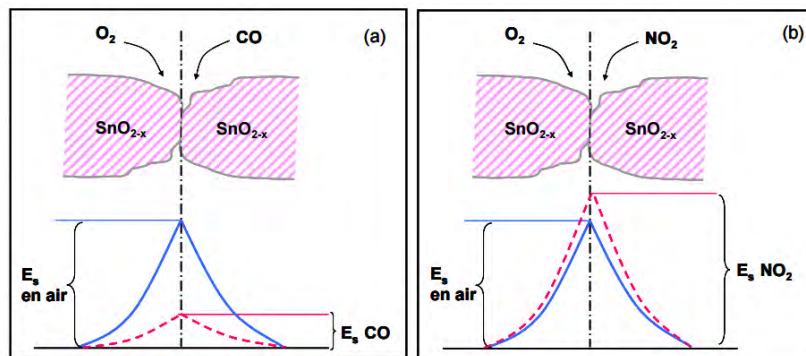


Figure I-14 : Modèle de barrière de potentiel aux joints de grains pour (a) gaz réducteurs et (b) gaz oxydants [18].

b- Semiconducteur de type p

Dans le cas d'un semiconducteur de type p, la situation est inverse: la hauteur de la barrière de potentiel est déterminée par la formation d'une zone d'accumulation de trous

(Figure I-12 partie droite). En conséquence, la conductivité de la couche de charge d'espace augmente par rapport à celle du volume.

A. Bejaoui et al. [20] ont modélisé un capteur à base de Cr_2O_3 qui est un semiconducteur de type p. Son circuit électrique équivalent peut être interprété à l'aide d'un schéma de conduction simplifié représenté sur la Figure I-15. Ce circuit illustre les faits suivants: 1) le courant électrique est assujéti à traverser l'interface entre les électrodes et l'oxyde métallique, il est donc soumis à l'impédance des condensateurs associés à la capacité de transition des interfaces grain/électrode. 2) dans l'espace inter-électrodes, il contourne principalement la zone de résistivité élevée en traversant la zone d'accumulation dont l'impédance est purement résistive, la capacité inter-grains n'existe donc pas.

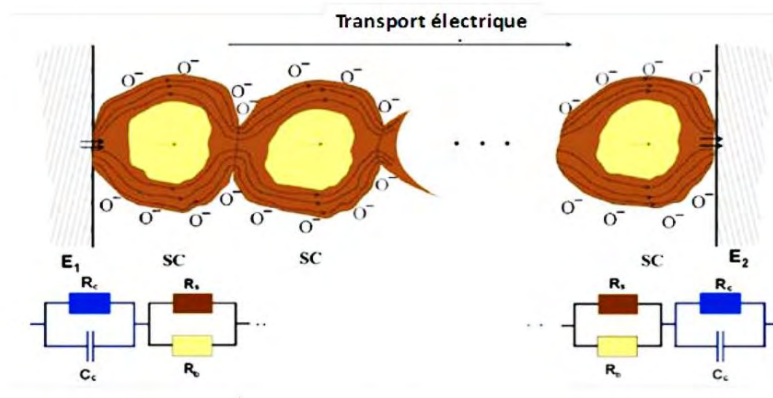


Figure I-15 : Représentation schématique de la couche sensible et les contacts entre les grains de Cr_2O_3 et l'électrode [20].

Dans la Figure I-15, la partie inférieure correspond aux composants du circuit équivalent en courant alternatif. Les éléments R_C parallèles, résultent des contributions complexes de tous les effets d'interface au niveau de contact oxyde/électrodes métalliques. Les résistances R_S et R_B représentent respectivement la résistance de surface et celle de volume.

Nous notons que pour un capteur à semiconducteur de type n comme pour un capteur à semiconducteur de type p, ce sont les modulations des résistances de surface en plus des effets des joints de grains qui gouvernent la détection. La présence de la résistance de volume est toutefois nécessaire pour expliquer le comportement des matériaux lors de la détection de gaz. Le contrôle de la microstructure est donc important pour des meilleures performances de détection gazeuse.

5- Caractéristiques des matériaux sensibles

5.1 Influence de la microstructure du matériau

La partie sensible d'un matériau utilisé dans un capteur de gaz doit être parfaitement caractérisée au niveau de sa microstructure, que ce soit au niveau de la taille et de la nature des grains, mais également de leur accessibilité.

a- Influence de la taille des grains

En 1991, Xu et al. [21] ont montré que la diminution de la taille des grains permet d'accroître les performances de la couche sensible constituée d'un semiconducteur de type n. Ils ont considéré le matériau comme une chaîne de cristallites, connectés par des « cols » mais aussi par des contacts aux joints de grains. Ils ont établi que la résistance du film dépend d'une relation entre le diamètre des cristallites (D) et l'épaisseur de la charge d'espace (L). Trois cas sont distingués (Figure I-16) :

- Pour les gros grains ($D \gg 2L$), pas d'influence de la phase gazeuse sur le volume des cristallites, 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 grain.
- Dans le cas où $D \sim 2L$, une partie non négligeable de la surface des grains est occupée par la zone de déplétion et la conductance de la couche est déterminée par le transport des électrons à travers chaque interface (contrôle par les « cols »).
- Quand $D < 2L$, la zone de déplétion occupe alors tout le volume des grains et la conductance est contrôlée par le grain.

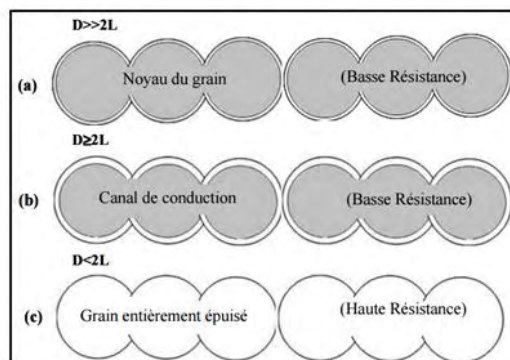


Figure I-16 : Représentation schématique de l'effet de la taille des cristallites sur la sensibilité d'un capteur à base d'oxyde métallique : (a) $D \gg 2L$ (contrôle par joints de grains); (b) $D \geq 2L$ (contrôle par les « cols »); (c) $D < 2L$ (contrôle par les grains) (D : diamètre des cristallites et L : épaisseur de la charge d'espace) [18].

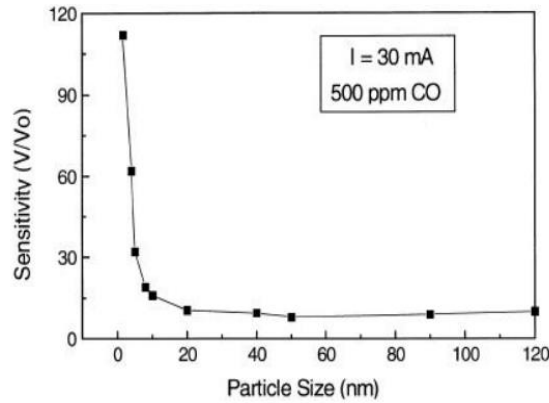


Figure I-17 : Evolution de la sensibilité au monoxyde de carbone en fonction de la taille des grains [22].

Ainsi, la sensibilité du film est plus importante quand la résistance de la couche est contrôlée par les grains. La bibliographie montre en général que l'utilisation de matériaux possédant des grains de taille nanométrique est très favorable à l'obtention de fortes sensibilités pour tous types de capteurs. C'est en particulier montré par les travaux de Lu et al. [22] sur des couches de SnO_2 qui indiquent que la réponse de ces couches vis-à-vis de 500 ppm de CO augmente significativement quand le diamètre des particules devient inférieur à ≈ 10 nm (Figure I-17).

b- Influence de l'accessibilité du gaz

La partie utile du matériau sensible correspond à la zone accessible par les molécules du gaz cible. Par exemple, quand la vitesse de réaction est trop grande comparée à la vitesse de diffusion, les molécules de gaz cible ne peuvent pas accéder aux grains internes, il en résulte une diminution de la réponse du capteur. La sensibilité est donc améliorée par le contrôle de la microstructure des matériaux nanométriques, en favorisant la pénétration du gaz à détecter dans les zones les plus internes [21, 22].

La Figure I-18 modélise les phénomènes lors de l'interaction entre un solide polycristallin (semiconducteur de type n) et un gaz réducteur (le CO). Le dispositif électrique équivalent peut être considéré comme une succession d'éléments 1) résistifs traduisant le comportement intrinsèque des grains reliés entre eux et 2) capacitifs représentant les barrières de potentiel aux différentes interfaces (jonction métal semiconducteur et joints de grains).

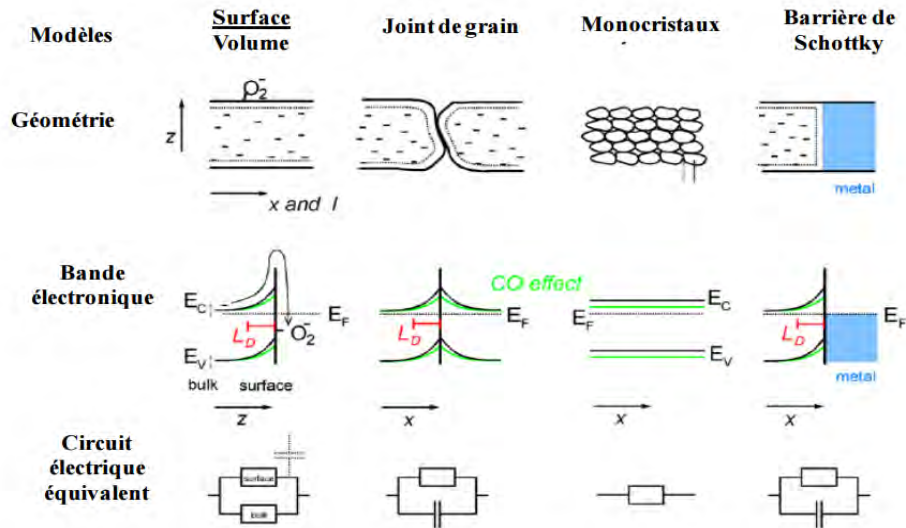


Figure I-18 : Modélisation électrique des phénomènes mis en jeu entre un solide polycristallin semiconducteur de type n sous oxygène et sous CO [23].

On peut définir deux types de matériaux extrêmes selon leurs caractéristiques microstructurales : 1) Matériau dense et épais : le contact avec le gaz ne se fait qu'en surface, il ne peut pas pénétrer dans le volume. La zone active est déterminée par les limites géométriques du matériau. La sensibilité est faible. 2) Matériau fin et poreux : le gaz peut pénétrer facilement dans le matériau grâce à la présence des pores, d'autant plus rapidement que son épaisseur est faible. La surface de contact entre le gaz et la couche sensible est augmentée. La sensibilité du matériau est donc améliorée grâce à l'élimination des phénomènes diffusionnels limitants. Le temps de réponse est également plus court.

5.2 Influence du dopage

Il a déjà été reporté que l'ajout de métaux tels que Pd, Pt, Au, Ru, Rh, et Ti à des oxydes semiconducteurs permet d'améliorer leurs sensibilités, leurs sélectivités et leurs temps de réponse à certains gaz [24, 25, 26]. Ceci s'explique par le fait que le dopage de ces oxydes semiconducteurs par des métaux nobles forme des clusters métalliques à la surface des grains d'oxyde. Ces derniers génèrent des sites d'absorption additionnels et entraînent des réactions redox catalytiques à la surface [26, 27].

La réponse ou la sélectivité du capteur peuvent aussi être augmentées en dopant le matériau en volume avec d'autres oxydes métalliques. Par exemple, Zhao et al. [28] ont augmenté la sensibilité au NO_2 en utilisant des couches minces de WO_3 dopés avec Al_2O_3 et TiO_2 . Les résultats obtenus sont dus à la modification de la phase triclinique de WO_3 en phase

quadratique de $WO_{2,9}$, entraînant une diminution de la taille des grains du matériau sensible. Ruiz et al. [29] ont montré que TiO_2 dopé avec Nb_2O_5 a une sensibilité augmentée pour CO, tandis que la sensibilité à l'éthanol est complètement inhibée. Dans le premier cas l'augmentation dans la sensibilité à CO est basée sur la formation de nouveaux états électroniques dus au comportement type donneur de Nb tandis que l'inhibition de la sensibilité à l'éthanol est due aux propriétés acidifiantes du niobium, favorisant la déshydratation de l'éthanol. Lalauze et al. [30] ont montré quant à eux que les performances de détection de SnO_2 ont été grandement augmentées après un traitement au dioxyde de soufre (1000 ppm de SO_2 à 500°C pendant 10 min).

5.3 Influence de la mise en forme

En raison de leur important rapport surface/volume, les films minces présentent de fortes potentialités technologiques pour les applications capteurs de gaz tant du point de vue des performances de la couche active nanostructurée que de leurs capacités à être intégrés dans des dispositifs. Parmi les différentes techniques d'élaboration des couches minces qui existent, la pulvérisation cathodique radiofréquence offre la possibilité de déposer des oxydes semiconducteurs nanostructurés aux compositions variées, ainsi que d'obtenir, dans certaines conditions, des phases hors équilibre pouvant présenter des propriétés exaltées. Les films minces déposés par cette technique peuvent présenter, en outre, des microstructures poreuses selon les paramètres de dépôt utilisés.

3- Matériaux pour la détection de CO_2

1- Pourquoi détecter le CO_2 ?

Le dioxyde de carbone est naturellement présent dans l'atmosphère à hauteur de 0.04 %. Sa concentration est passée d'environ 280 ppm dans les années 1850 (période pré-industrielle) à plus de 391 ppm en 2011 : le taux de CO_2 atmosphérique est plus élevé aujourd'hui qu'il ne l'a jamais été au cours des 2 derniers millions d'années. Le CO_2 est également le principal gaz à effet de serre. Ce sont les activités humaines, principalement par l'exploitation massive de combustibles fossiles et la modification de la couverture des terres, qui entraînent une augmentation des concentrations atmosphériques en Gaz à Effet de Serre (GES), qui

modifient les bilans radiatifs et tendent à réchauffer l'atmosphère.

L'effet du CO₂ sur la santé des individus est moins connu bien qu'une concentration de 3 % soit déjà dangereuse pour l'homme. Au-delà de cette concentration, les effets sur la santé sont d'autant plus graves que la teneur en CO₂ augmente. Les effets du dioxyde de carbone sur la santé en fonction de la concentration sont présentés dans le Tableau I-3.

[CO ₂] (%)	Effets
0.04 (400 ppm)	Air frais
0.1-0.3	Perte de concentration, niveau de confort dépassé
0.5	Taux maximal toléré en environnement de travail
1.0	Possible difficulté de respiration
3.0	Accélération du rythme respiratoire et du pouls
4.0	Danger immédiat pour la vie et la santé
7.0	Léthargie (sommeil profond), vomissements, céphalalgies (violents maux de tête), réduction de l'irrigation du cerveau
10.0	Perte de connaissance, décès à terme
20.0	Décès en quelques secondes

Tableau I-3 : Effets du CO₂ sur la santé en fonction de sa concentration [31, 32].

Le CO₂ est un gaz naturellement produit par l'organisme humain au cours de la respiration. La concentration dans l'air intérieur des bâtiments est donc liée à la fois à l'occupation humaine et au renouvellement d'air extérieur. C'est pourquoi la mesure de la concentration en CO₂ dans l'air intérieur est l'un des critères qui fondent les normes en matière d'aération des locaux. Les valeurs limites actuelles en matière de bien-être varient usuellement entre 1000 et 1500 ppm [33]. Elles s'appliquent aux bâtiments scolaires, bâtiments résidentiels et aux bureaux. Un niveau de CO₂ élevé traduit une ventilation médiocre. Au-delà de sa dangerosité à forte concentration, c'est donc avant tout un critère économique qui motive l'étude sur les capteurs de CO₂. La façon la plus économique de déterminer le besoin exact de ventilation peut donc se faire en mesurant la teneur en dioxyde de carbone, qui augmente au prorata des personnes présentes.

2- Industrie des capteurs de CO₂

Il a fallu attendre quasiment la fin du vingtième siècle pour que l'ensemble de la communauté scientifique prenne conscience de l'importance des capteurs de CO₂ dans notre environnement de tous les jours, de leur rôle essentiel en métrologie et dans toute chaîne d'information et de la nécessité subséquente d'y consacrer des enseignements spécifiques.

En effet, la production de capteurs avait jusqu'alors été le plus souvent le fait de PME exploitant un marché de niche. La croissance annuelle du marché mondial non-militaire pour les capteurs est estimée à 7.9 % entre 2006 (81.6 milliards d'euros) et 2011 (119.4 milliards d'euros) et à 9.1 % entre 2011 et 2016 (184.1 milliards d'euros).

La percée des technologies de détection de gaz démontre que l'utilisation du CO₂, un gaz inodore mais dangereux pour la santé dans les environnements confinés, ne pose plus de problème en tant que réfrigérant dans le cadre d'applications industrielles et commerciales. Jusqu'à présent, aucun détecteur disponible sur le marché n'était suffisamment robuste pour contrôler les fuites de CO₂ sous des températures extrêmes.

Aujourd'hui, deux solutions sont actuellement commercialisées pour le contrôle du CO₂, les capteurs optiques fonctionnant dans l'infrarouge, très précis mais coûteux, et les capteurs électrochimiques, moins onéreux mais moins précis.

Les capteurs à base de semiconducteur sont actuellement envisagés pour remédier aux objectifs de miniaturisation, de faible coût et de faible consommation électrique. L'étude des matériaux semiconducteurs pour la détection de CO₂ est donc un domaine de recherche très prometteur en termes de retombées socio-économiques.

3- Matériaux semiconducteurs pour la détection de CO₂

Il existe aujourd'hui peu de matériaux sensibles référencés dans la littérature pour la détection de CO₂. De nombreuses recherches ont donc été développées ces dernières années sur l'utilisation de nouveaux matériaux à base d'oxydes semiconducteurs afin de les intégrer dans les applications de détection du dioxyde de carbone.

3.1 Composites oxyde-oxyde

Ishihara et al. [34], ont proposé pour la première fois en 1991 un matériau composite à base de semiconducteurs de type p et n, en assemblant l'oxyde de cuivre CuO et le titanate de baryum BaTiO₃. Ils ont également étudié d'autres oxydes couplés avec le BaTiO₃ tel que MgO, PbO et CaO par exemple, mais ces mélanges présentaient des températures de fonctionnement relativement hautes (800 °C) et n'étaient sensibles qu'à des concentrations très élevées en CO₂ (6 %). Seuls le CuO et le NiO présentaient des réponses mesurables pour quelques centaines de ppm tout en ayant une température de fonctionnement relativement

basse. Ce composite p-CuO/n-BaTiO₃ a été repris par d'autres auteurs par la suite en essayant de revisiter la méthode d'élaboration ou en ajoutant des additifs afin d'améliorer la réponse au CO₂ [35, 36, 37].

D'autres équipes ont quant à elles choisi de garder l'oxyde de cuivre p-CuO et de le coupler avec un autre semiconducteur de type n, le n-SnO₂, afin d'étudier les propriétés électriques de ce composite sous différentes atmosphères et d'en optimiser ses performances (température optimale de fonctionnement, concentration en CO₂) [38, 39]. Gu et al. [40] ont remplacé le semiconducteur type n associé à l'oxyde de cuivre p-CuO par une autre structure pérovskite telle que le n-SrTiO₃.

Des travaux antérieurs menés au CIRIMAT par F. Oudrhiri-Hassani [41] et par A. Chapelle [42], ont démontré que le composé n-CuFe₂O₄ de structure spinelle associé au semiconducteur p-CuO pouvait être également une bonne alternative pour l'élaboration de matériaux sensibles au CO₂.

Le Tableau I-4 reporte différentes caractéristiques de quelques composites étudiés par plusieurs groupes de recherche.

Semiconducteurs composite	FOM	Température de fonctionnement (°C)	Réponse (%)	[CO ₂] (%)	[Ref]
CuO-BaTiO₃	18	470	36	2	[43]
CuO-BaTiO₃	5	410	10	2	[44]
CuO-BaTiO₃	1	25	0.5	0.5	[45]
CuO-SrTiO₃	5.3	250	32	6	[40]
CuO-SnO₂	2	400	200	100	[39]
La₂O₃-CaCO₃	11.7	600	88	7.5	[46]
LaOCl-SnO₂	136	350	3.4	0.025	[47]
CaO-In₂O₃	400	225	80	0.2	[48]
Fe₂O₃-ZnO	530	350	53	0.1	[49]
CuO-CuFe₂O₄	96	250	48	0.5	[41, 42]

Tableau I-4 : Quelques exemples de composites étudiés pour la détection de CO₂

Comme indiqué précédemment, la réponse pour chacun des matériaux peut être exprimée par deux formules. Afin de pouvoir comparer les réponses qui sont exprimées différemment selon les auteurs (voir Équation I-1, Équation I-2), les valeurs ont été uniformisées suivant l'Équation I-2 c'est-à-dire la variation relative de la résistance.

$$\text{Variation relative de la grandeur : } S = \frac{R_{CO_2} - R_{air}}{R_{air}} \quad \text{Équation I-2}$$

A partir du Tableau I-4 ou sont présentées les réponses pour plusieurs températures de fonctionnement et teneurs en CO₂, il est difficile de conclure sur le composite présentant les

meilleures caractéristiques en tant que couche sensible. Nous avons donc défini un Facteur de Mérite (FOM) qui permet de pondérer la valeur de sensibilité avec la teneur en CO₂ à tester pour chacun des matériaux (Équation I-9). Ce facteur ne tient pas compte de la température de fonctionnement car très dépendante également du dispositif de mesure.

$$FOM = \frac{S(\%)}{[CO_2](\%)} \quad \text{Équation I-9}$$

Des composés tels que La₂O₃-CaCO₃ présentent certes des réponses supérieures à 80 % mais à des températures de fonctionnement très hautes (jusqu'à 600 °C) et pour des concentrations en CO₂ testées importantes (7.5 %). Les temps de réponse ne sont en outre pas mentionnés. Ces valeurs restent donc à relativiser.

D'après le Tableau I-4, nous pouvons distinguer deux catégories de composites : la première concerne les matériaux ayant un FOM compris entre 1 et 20 et concerne les composites développés à l'issue des travaux d'Ishihara et al. en 1995. La deuxième catégorie regroupe d'autres matériaux avec des FOM supérieurs à 90 présentant ainsi des performances de détection remarquables.

A ce jour aucune autre étude, à part celle menée au CIRIMAT, n'a été reportée sur le mélange p-CuO/n-CuFe₂O₄ pour ce type d'application. Compte tenu des résultats prometteurs obtenus pour cette composition (FOM = 96), l'optimisation de ce composite nanostructuré en bicouche a été étudiée au début de ce travail de thèse.

3.2 Oxydes semiconducteurs seuls

Différentes études mentionnées dans la bibliographie démontrent la possibilité d'utiliser également un oxyde semiconducteur seul pour la réalisation de couches sensibles pour le CO₂. Patel et al. [50] ont développé un oxyde d'étain-indium (solution solide In₂O₃-SnO₂ ou ITO) sous forme de films minces (150 nm d'épaisseur) déposé par évaporation thermique de précurseurs contenant l'étain et l'indium. Une réponse au dioxyde de carbone de 2.5 % a été enregistrée en variant la température. Les concentrations de dioxyde de carbone testées étaient de 200 ppm, 500 ppm et 1000 ppm, avec un optimum de température à 300 °C.

Semiconducteurs seuls	FOM	T de fonctionnement (°C)	Réponse uniformisée (%)	[CO ₂] (%)	[Ref]
ITO	25	150	2.5	0.1	[50]
ZrO ₂	0.5	600	4	7.5	[41]
La ₂ O ₃	4	600	30	7.5	[46]
SmCoO ₃	-	420	350	-	[51]
GdCoO ₃	-	400	9	-	[52]
ZnO	30	350	3	0.1	[49]
SnO ₂	160	350	16	0.1	[53]
In ₂ O ₃	100	180	20	0.2	[48]
La-SnO ₂	520	400	52	0.1	[53]
Ag-ZnO	850	250	85	0.1	[54]

Tableau I-5 : Quelques exemples d'oxydes seuls étudiés pour la détection de CO₂

Le Tableau I-5 liste d'autres oxydes semiconducteurs étudiés pour la détection du CO₂. D'après ce tableau, deux matériaux SmCoO₃ et Ag-ZnO présentent une forte réponse vis-à-vis du CO₂. Cependant, pour le SmCoO₃ la concentration en CO₂ est inconnue, cette valeur reste donc à relativiser. L'oxyde de zinc dopé à l'argent présente une réponse importante à une concentration faible en CO₂ (1000 ppm) et possède une température de mesure relativement basse (250 °C). Il reste pour l'instant le seul semiconducteur qui présente des performances de gaz très intéressantes en termes de capteur. Un FOM de 850 est calculé pour Ag-ZnO.

Matériau	FOM	T de fonctionnement (°C)	Réponse uniformisée (%)	[CO ₂] (%)	[Ref]
La ₂ O ₃	4.4	600	33	7.5	[46]
La ₂ O ₃ -CaCO ₃	11.7	600	88	7.5	
CuO	-	450	Aucune réponse	2	[35]
BaTiO ₃	-	450	Aucune réponse	2	
CuO-BaTiO ₃	5	410	10	2	
CuO	24	250	12	0.5	[41, 42]
CuFe ₂ O ₄	-	250	Non mesurable	0.5	
CuO-CuFe ₂ O ₄	96	250	48	0.5	
In ₂ O ₃	100	180	20	0.2	[48]
CaO-In ₂ O ₃	400	225	80	0.2	
ZnO	30	350	3	0.1	[49]
Fe ₂ O ₃ -ZnO	530	350	53	0.1	

Tableau I-6 : Comparaison des performances des oxydes semiconducteurs pris seuls puis composés.

Le Tableau I-6 nous montre que la réponse pour les matériaux associés formant un composite reste plus importante que pour les mêmes matériaux pris séparément. En effet, Haeusler et al. [46] ont testé l'oxyde de lanthane La₂O₃ seul puis le composite La₂O₃/CaCO₃ :

l'association des deux matériaux a montré que la sensibilité au CO_2 était trois fois plus élevée avec le composite oxyde/oxyde. Liao et al. [35] ont aussi comparé, en 2001, la température de fonctionnement de capteurs à base de CuO et de BaTiO_3 pris séparément avec celle d'un composite $\text{CuO}/\text{BaTiO}_3$. Leur expérience a indiqué que le CuO seul et le BaTiO_3 seul, n'étaient pas sensibles au CO_2 alors que le composite présente près de 10 % de réponse. Prim et al. [48] en 2007, ont également étudié l'oxyde d'indium In_2O_3 seul, puis l'ont associé avec un oxyde de calcium pour former le composite $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ afin d'observer leurs performances de capteur de CO_2 . Il s'est avéré encore une fois qu'en mélangeant les deux oxydes la réponse est quatre fois plus importante qu'avec l'oxyde seul. En 2009, Patil [49] a étudié la réponse du ZnO et du composite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ à plusieurs gaz dont le CO_2 . Le ZnO seul présente une très bonne réponse au CO_2 à 350 °C, mais couplé au Fe_2O_3 , la réponse du composite est multipliée par vingt. Enfin, les travaux de thèse de A. Chapelle [42] sur le composé $\text{CuO}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ont montré que la réponse de ce dernier est 4 fois meilleure quand les deux oxydes CuO et CuFe_2O_4 sont associés.

En général donc, la réponse au CO_2 est améliorée pour les semiconducteurs lorsqu'ils sont associés en composites, ce qui semble indiquer le rôle prépondérant des jonctions p-n entre semiconducteurs pour la modification des propriétés électriques lors de l'adsorption du dioxyde de carbone.

3.3 L'oxyde de cuivre CuO

L'oxyde de cuivre (II) ou ténorite a fait l'objet d'une multitude de recherches en tant que capteur de gaz grâce à sa bonne stabilité et sa non-toxicité. Il a notamment été étudié en tant que capteur pour la détection de CO [55, 56], NO_2 [57], H_2S [58, 59, 60, 61, 62] et d'autres gaz organiques [63, 64] par exemple. Cependant, il n'y a presque aucun article qui rapporte l'utilisation de l'oxyde de CuO seul en tant que capteur pour la détection du dioxyde de carbone. Samarasekara et al. [65] ont certes étudié la sensibilité de films épais de CuO (12.7 μm) déposés par pulvérisation cathodique DC. Toutefois, la concentration de CO_2 qui a été utilisé est mal définie dans la publication (elle semble être 100 %) et le dispositif de mesure n'est pas clairement détaillé. Par ailleurs, Liao et al. [35] et El Sayed et al. [66] ont montré de leur côté que l'oxyde de cuivre CuO n'était pas sensible au CO_2 lorsqu'il est utilisé seul.

A l'inverse, l'association de l'oxyde de cuivre avec d'autres semiconducteurs a montré de bonnes performances pour la détection de CO_2 . Il est donc difficile de réellement statuer sur

l'intérêt ou non du CuO pour la détection du CO₂. Ceci est dû à la complexité des mécanismes qui régissent l'adsorption du gaz à la surface des semiconducteurs qui ne peuvent pas être expliqués par un modèle simple. Une meilleure approche du mécanisme de conduction doit prendre en compte 1) d'une part la possibilité d'interactions chimiques, comme par exemple une réaction redox, entre la phase gaz et la surface de l'oxyde, qui peut amener à une modification des états de valence des ions de surface, 2) les défauts structuraux tels que les vacances d'anions qui affectent directement les niveaux d'énergie, énergies de liaison et de coordination des ions de surface et enfin 3) le contrôle de la microstructure.

4- Matériaux étudiés

Les matériaux étudiés lors de ce travail de thèse appartiennent au système Cu – Fe – O. Ce sont notamment les oxydes CuO et Cu_xFe_{3-x}O₄. La maîtrise des paramètres d'élaboration de ces matériaux sous forme de films minces, en particulier ceux où le rapport Cu/Fe est égal à 1, sont des paramètres importants qui ont fait l'objet de plusieurs études antérieures au sein de l'équipe. Ils permettent notamment de contrôler la structure (phase pure de la fessite CuFeO₂ ou mélanges de phases Cu/CuFe₂O₄, CuO/CuFe₂O₄) mais aussi la microstructure de ces films.

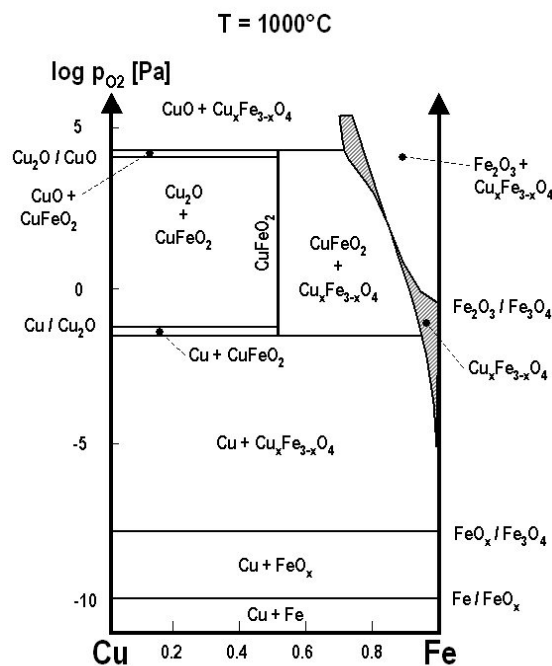


Figure I-19 : Diagramme de phase du système Cu-Fe-O à 1000°C en fonction de la pression partielle d'oxygène [67].

Le diagramme de phase du système Cu–Fe–O (Figure I-19) présente les phases stables du système Cu-Fe-O à 1000°C en fonction de la pression partielle d'oxygène [67]. D'après ce diagramme, les espèces présentes sont les deux métaux Cu et Fe, leurs oxydes simples Cu₂O, CuO, FeO_x, Fe₃O₄, Fe₂O₃ et deux oxydes mixtes CuFeO₂ et CuFe₂O₄. On peut noter également la présence d'une solution solide de type spinelle Cu_xFe_{3-x}O₄ entre CuFe₂O₄ (x = 1) et Fe₃O₄ (x = 0). Ces phases qui sont susceptibles d'être rencontrées dans nos travaux sont décrites dans les paragraphes suivants.

L'élaboration du composite CuO/CuFe₂O₄ est obtenue d'une manière indirecte en deux étapes. En effet, la pulvérisation cathodique radiofréquence peut engendrer des phénomènes de réduction in-situ lorsque le gaz de charge est un gaz neutre, et mener à la formation des films minces sous-stœchiométriques en oxygène. Les travaux menés au CIRIMAT [41, 42] ont démontré que la pulvérisation cathodique à partir d'une cible de CuFeO₂ pouvait conduire à l'élaboration de films minces nanocristallins de composition Cu/Cu_xFe_{3-x}O₄ grâce à une réduction contrôlée in-situ lors de cette étape de dépôt. Après à une oxydation ménagée ex-situ obtenue par traitement thermique post-dépôt sous air, ces films minces peuvent être transformés dans un second temps par auto-organisation en composite oxyde/oxyde CuO/CuFe₂O₄ nanostructuré en bicouche [68].

1- La delafossite CuFeO₂

La delafossite CuFeO₂ est le matériau constituant la cible utilisée dans le bâti de pulvérisation cathodique dont l'élaboration est décrite dans le Chapitre II.

Certains oxydes de formule A⁺B³⁺O₂ où A est un élément monovalent qui adopte une coordinence II linéaire (A = Ag, Cu, Pd ou Pt), cristallisent avec la structure delafossite. Une particularité de cette structure est que le rayon ionique de l'élément trivalent B qui est stabilisé en coordinence VI octaédrique peut varier dans de larges proportions allant de celui de l'aluminium (r_{Al³⁺} = 0.53 Å) à celui du lanthane (r_{La³⁺} = 1.03 Å) entraînant une augmentation importante du volume de maille.

La structure delafossite (Figure I-20) peut être décrite comme une alternance de couches de cations A⁺ et de couches d'octaèdres BO₆ reliés entre eux par les arêtes. Chaque cation A⁺ est linéairement coordonné à deux atomes d'oxygène appartenant aux couches d'octaèdres B³⁺O₆ supérieure et inférieure.

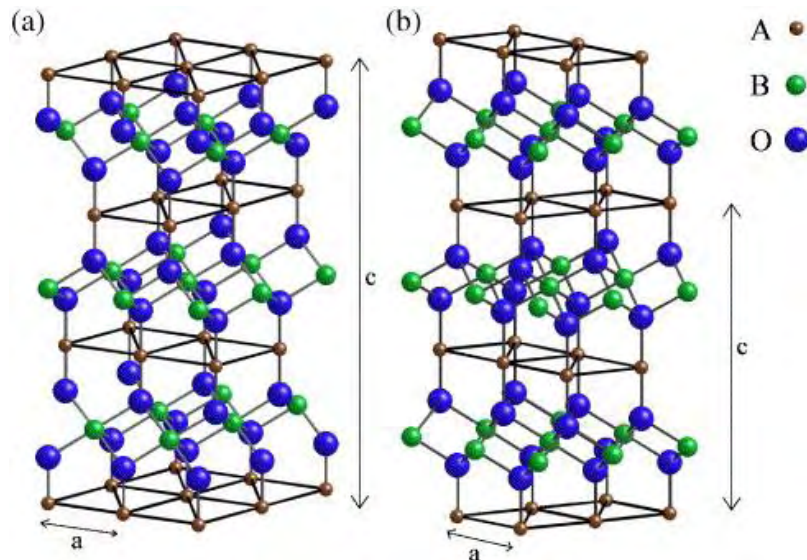


Figure I-20 : Représentation en perspectives de la structure delafossite 3R (a) et 2H (b).

	3R	2H
Structure	Rhomboédrique	Hexagonal
Groupe d'espace	$R\bar{3}m$	$P6_3/mmc$
Paramètre de maille (Å)	a = 3.0351 c = 17.166	a = 3.035 c = 11.449
Volume (Å ³)	135.73	91.33
Masse volumique (g.cm ⁻³)	5.510	5.505
Z	3	2

Tableau I-7 : Données cristallographiques de CuFeO_2 [69].

Selon la séquence d'empilement des plans compacts d'atomes d'oxygène, deux polytypes sont essentiellement formés : le polytype rhomboédrique 3R (Figure I-20a) et le polytype hexagonal 2H (Figure I-20b), dont les données cristallographiques sont présentées dans le Tableau I-7 pour la delafossite CuFeO_2 [70, 71, 72].

Le polytype le plus fréquemment rencontré est le polytype 3R correspondant au groupe d'espace $R\bar{3}m$, et seulement quelques delafossites présentent également le polytype 2H comme CuAlO_2 , CuScO_2 ou encore CuYO_2 [73] correspondant au groupe d'espace $P6_3/mmc$. Les delafossites peuvent être des semiconducteurs de type p ou n. Concernant CuFeO_2 , la plupart des travaux reportent un type p pour CuFeO_2 en film, poudre et massifs [74]. Notons que certains travaux reportent une semiconduction de type n dans les cristaux de CuFeO_2 [75].

Contrairement à la phase spinelle, aucune non-stœchiométrie cationique n'est possible pour la delafossite. Un excès de cuivre entraîne immédiatement la formation de Cu_2O ou de Cu ou de CuO en fonction de la quantité d'oxygène présente, alors qu'un excès de fer entraîne la formation de phase spinelle. Enfin, il est intéressant de noter que la phase delafossite se

transforme en phase spinelle à la fois en atmosphère oxydante ($\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$) et en atmosphère réductrice ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Cu}$). La rupture des liaisons O-Cu-O de la structure delafossite due, soit à l'insertion d'oxygènes excédentaires, soit à la migration des espèces cuivre dans ces plans de cuivre, génère des glissements des couches les unes par rapport aux autres et permet de stabiliser ainsi la structure spinelle.

Les dépôts de delafossite CuFeO_2 sous forme de films minces présentent des conductivités faibles (10^{-6} S/cm) comparées à celles obtenues pour des échantillons massifs [76].

2- Les ferrites spinelles $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 1$)

Les ferrites de cuivre $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ sont isostructuraux du spinelle naturel MgAl_2O_4 dont la composition générale est de type AB_2O_4 où A et B représentent des ions métalliques de valences 2 et 3 respectivement. Il existe deux types de spinelles : les spinelles normaux ou directs comme ZnFe_2O_4 et les spinelles inverses comme la magnétite Fe_3O_4 , selon que les deux cations B occupent respectivement deux sites octaédriques ou un site octaédrique et un tétraédrique. Les ferrites riches en cuivre peuvent être quadratiques compte tenu de l'effet Jahn-Teller coopératif qui tend à aligner dans la même direction les déformations des octaèdres renfermant les ions Cu^{2+} .

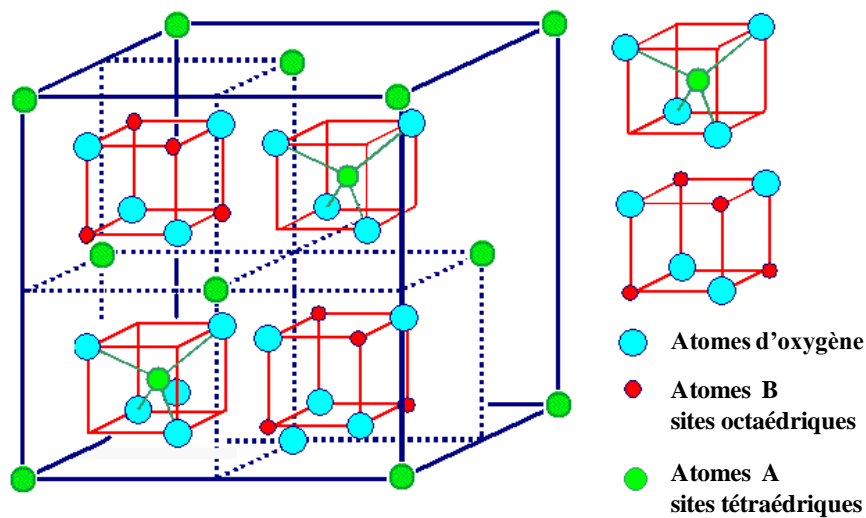


Figure I-21 : Représentation schématique éclatée d'une structure spinelle AB_2O_4 [77].

A température ambiante les ferrites de cuivre $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ riches en cuivre peuvent être obtenues sous deux formes cristallines (cubique et quadratique). Pour $x = 1$ (CuFe_2O_4), si l'échantillon porté à haute température est refroidi lentement, on observe, à température

ambiante, la structure quadratique qui est la plus stable. Le mode d'élaboration ou les conditions de traitement thermique peuvent stabiliser la forme cubique. Ainsi Kasper et al. [78] ont pu obtenir par trempe à partir de 950°C la phase cubique CuFe_2O_4 . Les paramètres de mailles obtenus sont en accords avec la littérature [75, 79, 80].

Différentes études ont montré que, la concentration des ions Cu^{2+} dans les sites B et le rapport c/a , diminuent lorsque la température de trempe est augmentée, favorisant ainsi la stabilisation de la phase cubique. Cette stabilisation peut également être obtenue par diminution de la valeur de x dans la phase spinelle $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Pour des faibles teneurs en cuivre, il a été mis en évidence [81, 82, 83], au sein de la structure spinelle, la présence d'ions cuivreux (+I) en sites tétraédriques et cuivriques (+II) en sites octaédriques.

Les caractéristiques structurales des deux types de structures possibles pour CuFe_2O_4 sont présentées dans le Tableau I-8.

	CuFe_2O_4 cubique	CuFe_2O_4 quadratique
Groupe d'espace	$Fd\bar{3}m$	$I4_1/amd$
Paramètres de maille (Å)	$a = 8.3700$	$a = 5.8444$ $c = 8.6304$
Volume (Å³)	586.38	294.79
Volume molaire (cm³.mol⁻¹)	44.14	44.38
Masse volumique (g.cm⁻³)	5.420	5.390
Z	8	4

Tableau I-8 : Données cristallographiques des ferrites de cuivre cubique et quadratique [84,85].

Tanaka et al. [86] ont étudié l'influence de la transition de phase due à l'effet Jahn-Teller de l'ion Cu^{2+} sur les propriétés électriques et magnétiques du spinelle CuFe_2O_4 . L'étude de la conductivité en fonction de la température a montré qu'à partir de 300°C la conductivité augmente brusquement pour atteindre un maximum à $T = 360^\circ\text{C}$. Le type des porteurs de charges majoritaires a été déterminé par une méthode thermoélectrique. Il a été trouvé que l'oxyde spinelle CuFe_2O_4 ayant une structure quadratique est un semiconducteur de type n dont le bandgap est de 3.3 eV.

En 2000, Mahajan et al. [87] ont montré que CuFe_2O_4 est un semiconducteur de type p jusqu'à 177°C, puis de type n au-delà. Pour $T > 177^\circ\text{C}$, la valeur absolue du coefficient Seebeck augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à un maximum autour de 400 °C (proche de la température de Curie qui est de 455 °C [88, 89]). De son côté, Fe_3O_4 présente une conduction de type n quelle que soit la température. Patil et al. [90] ont démontré que l'apparition de porteurs de charges majoritaires de type p pour CuFe_2O_4 est due à la

présence simultanée d'ions Cu^{2+} et Cu^+ . Deux types de conduction existent alors, la conduction de type p résulte des transferts $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+$ et la conduction de type n résulte des transferts $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$. La transition p-n apparaît donc quand la température augmente mais aussi quand la teneur en cuivre x diminue.

3- Le cuivre

Le cuivre est un métal ductile et malléable, possédant des conductivités électrique ($5.9 \cdot 10^7 \text{ S.m}^{-1}$) et thermique ($400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) particulièrement élevées, qui lui confèrent des usages variés.

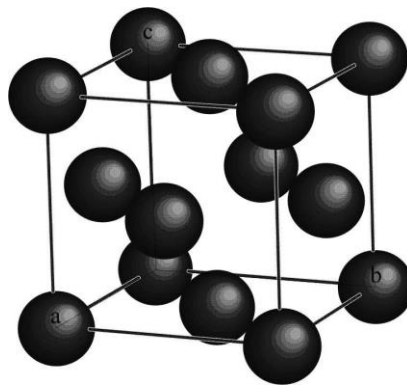


Figure I-22 : Représentation schématique de la structure cristallographique du cuivre métallique.

Le cuivre cristallise dans une structure cubique à faces centrées appartenant au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (Figure I-1). Les caractéristiques structurales du cuivre sont présentées dans le Tableau I-9.

Cu	
Groupe d'espace	$Fm\bar{3}m$
Paramètre de maille (\AA)	$a = 3.61500$
Volume (\AA^3)	47.24
Volume molaire ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$)	7.11
Masse volumique (g.cm^{-3})	8.935
Z	4

Tableau I-9 : Données cristallographiques du cuivre métallique [91].

Parmi les métaux purs et à température ambiante, le cuivre est, après l'argent le meilleur conducteur électrique. Sa valeur de conductivité élevée ($60 \cdot 10^6 \text{ S/m}$) s'explique par le fait que tous les électrons de valence (un par atome) prennent part à la conduction.

4- Les oxydes de cuivre Cu_2O , Cu_4O_3 et CuO

Les deux principaux oxydes de cuivre correspondent à l'état d'oxydation I (cuprite $\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{O}$) et à l'état d'oxydation II (ténorite $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$) du cuivre. Notons qu'il existe également un troisième oxyde de cuivre appelé la paramélaconite de formulation Cu_4O_3 ($2 \text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O}$). Cet oxyde correspond à une valence mixte du cuivre $\text{Cu}^{\text{I/II}}$. Il est métastable et donc très peu observé [92].

4-1 La cuprite Cu_2O

L'oxyde de cuivre monovalent ou cuprite cristallise dans le groupe d'espace $Pn\bar{3}m$. Les ions oxygène définissent un réseau cubique centré dans lequel les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arêtes $a/2$ (Figure I-23).

Dans cette structure les atomes de cuivre sont coordonnés linéairement à deux atomes d'oxygène, formant ainsi un réseau tridimensionnel O-Cu-O, comme dans la delafossite CuFeO_2 . Les caractéristiques structurales de Cu_2O sont reportées dans le Tableau I-10.

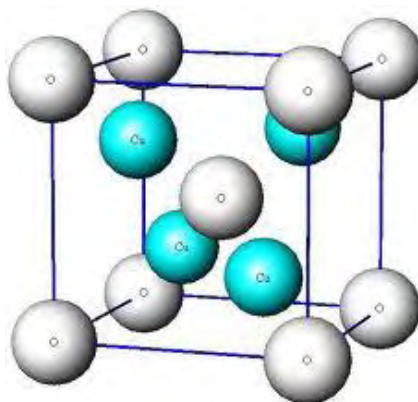


Figure I-23 : Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu_2O .

	Cu_2O
Groupe d'espace	$Pn\bar{3}m$
Paramètre de maille (\AA)	$a = 4.2696$
Volume (\AA^3)	77.83
Volume molaire ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	23.44
Masse volumique ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	6.106
Z	2

Tableau I-10 : Données cristallographiques de la cuprite [93]

Les propriétés de la cuprite et notamment ses propriétés électriques ont été abondamment étudiées. Cet oxyde, massif ou en couche mince, est un semiconducteur de type p [94, 95] avec un band-gap E_g compris entre 1.8 et 2.1 eV [89]. Les valeurs de conductivité de Cu_2O varient entre 10^{-6} et 10^{-8} S/cm selon la méthode de préparation des échantillons [96].

4-2 La paramélaconite Cu_4O_3

La paramélaconite présente une structure intermédiaire entre la cuprite Cu_2O et la ténorite CuO . Elle peut se décrire comme une structure d'oxyde de cuivre (II) déficitaire en oxygène. Les oxygènes déficitaires étant compensés par l'apparition d'ions cuivreux en lieu et place de certains ions cuivriques (Figure I-24).

La paramélaconite est métastable. Elle est actuellement non synthétisable sous sa forme massive à l'état pur. Seules quelques recherches ont reporté son élaboration sous forme de films minces [97]. De ce fait, il est difficile de connaître exactement les propriétés de cette phase métastable. Notons toutefois pour de la paramélaconite sous forme de films minces, ses propriétés de conductivité et de band gap restent intermédiaires entre celles de la cuprite et celles de la ténorite (Tableau I-11).

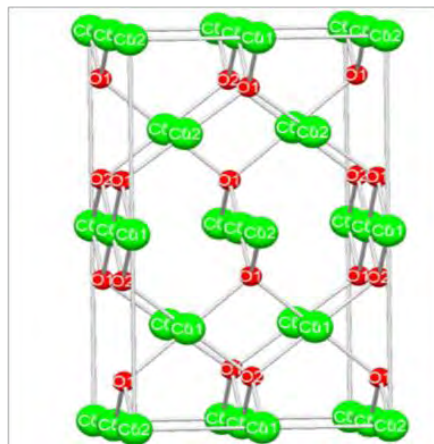


Figure I-24 : Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu_4O_3 .

$Q(\text{O}_2)$ (sccm)	Phases detected by XRD	Electrical resistivity ($\mu\Omega$ cm)	Optical gap (eV)
0	Cu	2.1	–
1	Cu + Cu_2O	418	–
2	Cu + Cu_2O	1050	–
3	Cu_2O + Cu	6.3×10^7	–
4	Cu_2O	3×10^8	2.45
5	Cu_4O_3	6.2×10^8	1.34 or 2.47 ^a
6–12	CuO	About 10^9	2.11 ± 0.01

Tableau I-11 : Propriétés des films minces d'oxyde de cuivre [97]

4-3 La ténorite CuO

L'oxyde CuO ou tenorite se distingue des monoxydes de métaux de transition $3d$ par sa structure monoclinique. Il s'agit d'un solide ionique noir ayant comme températures de fusion et d'évaporation 1064 et 1100 °C respectivement. Dans cette structure, le cuivre se situe au centre de plans carrés définis par des anions oxygène (Figure I-25). La ténorite cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$ [98] avec des paramètres de maille définis dans le Tableau I-12.

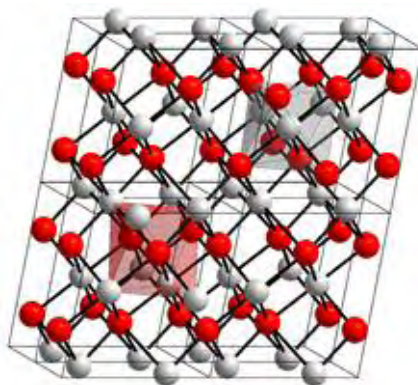


Figure I-25 : Représentation schématique de la structure cristallographique de CuO : les sphères grises représentent les ions Cu^{2+} et les sphères rouges les ions O^{2-} .

CuO	
Groupe d'espace	$C2/c$
Paramètre de maille (Å)	$a = 4.6883$
	$b = 3.4229$ $\beta = 99.51^\circ$
	$c = 5.1319$
Volume (Å³)	81.22
Volume molaire (cm³.mol⁻¹)	12.21
Masse volumique (g.cm⁻³)	6.505
Z	4

Tableau I-12 : Données cristallographiques de la tenorite [99].

L'oxyde de cuivre CuO est également un semiconducteur de type p avec un band-gap indirect E_g compris souvent entre 1.2 et 1.4 eV mais pouvant aller jusqu'à 4.08 eV selon sa méthode de préparation [100, 101]. CuO montre généralement une faible conductivité. La concentration des trous libres dans le CuO est principalement déterminée par la concentration de lacunes métalliques, ou d'excès en oxygène [102, 103, 104]. Elle peut être augmentée par une sur-stœchiométrie en oxygène, qui dépend fortement de la méthode d'élaboration. En changeant les paramètres de synthèse, l'épaisseur et la rugosité des échantillons, on peut aussi faire varier la résistivité des échantillons de CuO. La résistivité augmente avec l'épaisseur et

la température de dépôt en raison de la croissance de grains irréguliers qui contribue à une dispersion des porteurs de charge [105, 56]. Ohya et al. [106] ont observé une grande différence de conductivité entre des couches minces de CuO brutes élaborés par voie sol gel et les mêmes couches frittées à différentes températures (entre 300 °C et 700 °C). Les valeurs de la conductivité passent de 10^{-7} à 10^{-5} S/cm respectivement.

Références bibliographiques

-
- [1] **W. H. Brattain, J. Bardeen**, Bell System Tech. J., 32, 1 (1953) 1-41. “*Surface properties of germanium.*”
- [2] **N. Taguchi**, U.S. Patent 3, 631 (1971) 436. “*Gas Detecting Device.*”
- [3] **FIS Japan**, <http://www.fisinc.co.jp/>. “*Development and commercialization of SnO₂-based sensors for safety, environmental and health field.*”
- [4] **New Cosmos Electric Japan**, <http://www.new-cosmos.co.jp/en/>. “*Development and commercialization of sensors for industrial and residential use.*”
- [5] <http://cortex.loria.fr/nose/realisations.html>.
- [6] **N. Taguchi**, Japanese Patent Application, N° 45-38200 (1962).
- [7] **D. E. Williams, K. F. E. Pratt**, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94 (1998) 3493-3500. “*Classification of reactive sites on the surface of polycrystalline tin dioxide.*”
- [8] **J. Liu, X. Huang, G. Ye, W. Liu, Z. Jiao, W. Chao, Z. Zhou, Z. Yu**, Sensors, 3 (2003), 110-118. “*H₂S detection sensing characteristic of CuO/SnO₂ gas sensor.*”
- [9] **C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao**, Sensors, 10 (2010) 2088-2106. “*Metal oxide gas sensors: Sensitivity and Influencing Factors.*”
- [10] **D. Haridas, V. Gupta, K. Sreenivas**, Bull. Mater. Sci. 31 (2008) 397-400. “*Enhanced Catalytic Activity of Nanoscale Platinum Islands Loaded onto SnO₂ Thin Film for Sensitive LPG Gas Sensors*”.
- [11] **M. Tiemann**, Chem. Eur. J. 13 (2007) 8376-8388. “*Porous Metal Oxides as Gas Sensors*”.
- [12] **Y. Nakamura, H. Yoshioka, M. Miyayama, H. Yanagida, T. Tsurutani, Y. Nakamura, J. Electrochem. Soc.**, 137 (1990) 940-943. “*Selective CO gas sensing mechanisms with CuO/ZnO heterocontact.*”
- [13] **Y. Nakamura, Y. Yoshida, Y. Honaga, S. Fujitsu**, J. Eur. Ceram. Soc., 25 (2005) 2167-2170. “*Design of a gas sensitive transparent heterojunction. The system SrCu₂O₂-ZnO.*”
- [14] **C. Sun, G. Maduraiveeran, P. Dutta**, Sens. Actuators B, 186 (2013) 117-125. “*Nitric oxide sensors using combination of p- and n-type semiconducting oxides and its application for detecting NO in human breath.*”
- [15] **Y. Liu, G. Li, R. Mi, C. Deng, P. Gao**, Sens. Actuators B, 191 (2014) 537-544. “*An environment-benign method for the synthesis of p-NiO/n-ZnO heterostructure with excellent performance for gas sensing and photocatalysis.*”
- [16] **Z. Qu, Y. Fu, B. Yu, P. Deng, L. Xing, X. Xue**, Sens. Actuators B, 222 (2016) 78-86. “*High and fast H₂S response of NiO/ZnO nanowire nanogenerator as a self-powered gas sensor.*”
- [17] **S. Pokhrel, C. E. Simion, V. Quemener, N. Barsan, U. Weimar**, Sens. Actuators B, 133 (2008) 78-83. “*Investigations of conduction mechanism in Cr₂O₃ gas sensing thick films by ac impedance spectroscopy and work function changes measurements.*”
- [18] **G. Williams, G. S. Coles**, Sens. Actuators B, 15-16 (1993) 349-353. “*NO_x response of tin dioxide based gas sensors.*”
- [19] **J. Watson, K. Ihoukhra, G. S. V. Coles**, Meas. Sci. Technol., 4, (1993) 711-719. “*The tin dioxide gas sensor.*”
- [20] **A. Bejaoui, J. Guerin, K. Aguir**, Sens. Actuators B, 181 (2013) 340-347. “*Modeling of a p-type resistive gas sensor in the presence of a reducing gas.*”
- [21] **C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe**, Sens. Actuators B, 3 (1993) 147-155. “*Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements.*”

-
- [22] **F. Lu, Y. Liu, M. Dong, X. P. Wang**, *Sens. Actuators B*, 66 (2000) 225-227. "Nanosized tin oxide as the novel material with simultaneous detection towards CO, H₂ and CH₄."
- [23] **M. Hübner, C. E. Simion, A. Tomescu-Stanoiu, S. Pokhrel, N. Bârsan, U. Weimar**, *Sens. Actuators B*, 153 (2011) 347-353. "Influence of humidity on CO sensing with p-type CuO thick film gas sensors."
- [24] **J. Herrán, G.G. Mandayo, I. Ayerdi, E. Castano**, *Sens. Actuators B: Chem.* 129 (2008) 386-390. "Influence of silver as an additive on BaTiO₃-CuO thin-film for CO₂ monitoring".
- [25] **M. Ivanovskaya., P. Bogdanov, G. Faglia**, *Sens. Actuators B*, 68 (2000) 344-350. "The features of thin films and ceramic sensors at the detection of CO and NO₂"
- [26] **O. V. Safonova, G. Delabouglise, B. Chenevier, A. M. Gaskov, M. Labeau**, *Mater. Sci. Eng. C*, 21, 1-2 (2002) 105-111. "CO and NO₂ gas sensitivity of nanocrystalline tin dioxide thin films doped with Pd, Ru and Rh."
- [27] **S. R. Morrison**, *Sens. Actuators B*, 12 (1987) 425-440. "Selectivity in semiconductor gas sensors."
- [28] **Y. Zhao, Z. C. Feng, Y. Liang**, *Sens. Actuators B*, 66 (2002) 171-173. "Pulsed laser deposition of WO₃-base film for NO₂ gas sensor application."
- [29] **A. Ruiz, G. Dezanneau, J. Arbiol**, *Thin Solid Films*, 436 (2003) 90-94. "Study of the influence of Nb content and sintering temperature on TiO₂ sensing films."
- [30] **R. Lalauze, C. Le Thiesse, C. Pijolat, M. Soustelle**, *Solid State Ionics*, 12 (1984)453-457. "SnO₂ gas sensor. Effect of SO₂ treatment on the electrical properties of SnO₂."
- [31] **Organisation Mondiale de la Santé (OMS)**, <http://www.who.int/fr/>. "Santé publique et environnement."
- [32] **CITEPA**, <http://www.citepa.org/pollution/index.htm> (2009). "La pollution en bref : sources de pollution."
- [33] **Loi n° 96-1236 du 30/12/96** (1996). "Loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie."
- [34] **T. Ishihara, K. Kometani, M. Hasida, Y. Takita**, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 173-176. "Application of mixed oxide capacitor to the selective carbon dioxide sensor."
- [35] **B. Liao, Q. Wei, K. Wang, Y. Liu**, *Sens. Actuators B*, 80 (2001) 208-214. "Study on CuO-BaTiO₃ semiconductor CO₂ sensor."
- [36] **Z. Jiao, F. Chen, R. Su, X. Huang, W. Liu, J. Liu**, *Sensors*, 2 (2002) 366-373. "Study on the Characteristics of Ag Doped CuO-BaTiO₃ CO₂ sensors."
- [37] **J. Herrán, G. G. Mandayo, E. Castano**, *Sens. Actuators B*, 127 (2007) 370-375. "Physical behaviour of BaTiO₃-CuO thin-film under carbon dioxide atmospheres."
- [38] **G. Zhang, M. Liu**, *Sens. Actuators B*, 69 (2000) 144-152. "Effect of particle size and dopant on properties of SnO₂-based gas sensors."
- [39] **J. C. Xu, G. W. Hunter, D. Lukco, C. C. Liu, B. J. Ward**, *IEEE Sens. J.*, 9, 3 (2009) 235-236. "Novel carbon dioxide microsensor based on tin oxide nanomaterial doped with copper oxide."
- [40] **Y. F. Gu, H. M. Ji, B. Zhang, T. X. Xu**, *Key Eng. Mater.*, 280-283 (2007) 311-314. "Preparation and CO₂ gas sensitive properties of CuO-SrTiO₃-based semiconductor thin films."
- [41] **F. Oudrhiri-Hassani**, Thèse de doctorat, Université TOULOUSE III Paul Sabatier (2009). "Couches minces d'oxydes spinelles et de nanocomposites spinelle-CuO à propriétés semiconductrices destinées à la réalisation de capteurs de gaz."
- [42] **A. Chapelle**, Thèse de doctorat, Université TOULOUSE III Paul Sabatier (2012). "Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO₂."
- [43] **T. Ishihara, K. Kometani, Y. Nishi, Y. Takita**, *Sens. Actuator B*, 28 (1995) 49-54. "Improved sensitivity of CuO-BaTiO₃ capacitive-type CO₂ sensor by additives."

-
- [44] **N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimanoe**, Catal. Surv. Asia, 7 (2003) 63-75. "Oxide semiconductor gas sensors".
- [45] **J. Herrán, O. Fernandez-Gonzalez, I. Castro-Hurtado, T. Romero, G. G. Mandayo, E. Castano**, Sens. Actuators B, 149 (2010) 368-372. "Photoactivated solid-state gas sensor for carbon dioxide detection at room temperature."
- [46] **A. Haeusler, J. U. Meyer**, Sens. Actuators B, 34 (1996) 388-395. "A novel thick film conductive type CO₂ sensor."
- [47] **D. D. Trung, L. D. Toan, H. Si Hong, T. D. Lam, T. Trung, N. V. Hieu**, Talanta, 88, (2012) 152-159. "Selective detection of carbon dioxide using LaOCl functionalized SnO₂ nanowires for air-quality monitoring."
- [48] **A. Prim, E. Pellicer, E. Rossinyol, F. Peiro, A. Cornet, J. R. Morante**, Adv. Funct. Mater., 17 (2007) 2957-2963. "A novel mesoporous CaO-loaded In₂O₃ material for CO₂ sensing."
- [49] **L.A. Patil**, Sens. Transducers J., 104, 5 (2009) 68-75. "Fe₂O₃ - ZnO based gas sensors."
- [50] **N. G. Patel, K. K. MakhiJa, C. J. Panchal**, Sens. Actuators B, 21 (1994) 193-197. "Fabrication of carbon dioxide gas sensor and its alarm system using indium tin oxide (ITO) thin films."
- [51] **E. Delgado, C. R. Michel**, Mater. Lett., 60 (2006) 1613-1616. "CO₂ and O₂ sensing behavior of nanostructured barium-doped SmCoO₃."
- [52] **C. R. Michel, E. Lopez Mena, A. H. Martinez Preciado, E. de Leon**, Mater. Sci. Eng. B, 141 (2007) 1-7. "Improvement of the gas sensing behavior in nanostructured Gd_{0.9}Sr_{0.1}CoO₃ by addition of silver."
- [53] **M. Y. Kim, Y. N. Choi, J. M. Bae, T. S. Oh**, Ceram. Inter., 38 (2012) S657-S660 "Carbon dioxide sensitivity of La-doped thick film tin oxide gas sensor."
- [54] **M. Sucheá, S. Christoulakis, K. Moschovis, N. Katsarakis, G. Kiriakidis**, Thin Solid Films, 515 (2006) 551-554. "ZnO transparent thin films for gas sensor applications"
- [55] **A. Aslani, V. Oroojpour**, Physica B, 406 (2011) 144-149. "CO gas sensing of CuO nanostructures synthesized by an assisted solvothermal wet chemical route."
- [56] **L. Liao, Z. Zhang, B. Yan, Z. Zheng, Q. L. Bao, T. Wu, C. M. Li, Z. X. Shen, J. X. Zhang, H. Gong, J. C. Li, T. Yu**, Nanotech., 20 (2009) 085203. "Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors."
- [57] **K. M. Kim, H. M. Jeong, H. R. Kim, K. I. Choi, H. J. Kim, J. H. Lee**, Sens., 12 (2012) 8013-8025. "Selective detection of NO₂ using Cr-doped CuO nanorods."
- [58] **J. Chen, K. Wang, L. Hartman, W. Zhou**, J. Phys. Chem. C, 112 (2008) 16017-16021. "H₂S detection by vertically aligned CuO nanowire array sensors."
- [59] **S. Steinhauer, E. Brunet, T. Maier, G.C. Mutinati, A. Köck**, Sens. Actuators B, 186 (2013) 550-556. "Suspended CuO nanowires for ppb level H₂S sensing in dry and humid atmosphere."
- [60] **N.S. Ramgir, S. Kailasa Ganapathi, M. Kaur, N. Datta, K. P. Muthe, D. K. Aswal, S. K. Gupta, J. V. Yakhmi**, Sens. Actuators B, 151 (2010) 90-96. "Sub-ppm H₂S sensing at room temperature using CuO thin films."
- [61] **Y. Qin, F. Zhang, Y. Chen, Y. Zhou, J. Li, A. Zhu, Y. Luo, Y. Tian, J. Yang**, J. Phys. Chem. C, 116 (2012) 11994-12000. "Hierarchically porous CuO hollow spheres fabricated via a one-pot template-free method for high-performance gas sensors."
- [62] **X. Li, Y. Wang, Y. Lei, Z. Gu**, RSC Adv., 2 (2012) 2302-2307. "Highly sensitive H₂S sensor based on template-synthesized CuO nanowires."
- [63] **P. Raksa, A. Gardchareon, T. Chairuangri, P. Mangkorntong, N. Mangkorntong, S. Choopun**, Ceram. Int., 35 (2009) 649-652. "Ethanol sensing properties of CuO nanowires prepared by an oxidation reaction."

-
- [64] **M. Mashock, K. Yu, S. Cui, S. Mao, G. Lu, J. Chen**, ACS Appl. Mater. Interfaces, 4 (2012) 4192-4199. "Modulating gas sensing properties of CuO nanowires through creation of discrete nanosized p-n junctions on their surfaces."
- [65] **P. Samarasekara, N. T. R. N. Kumara, N. U. S. Yapa**, J. Phys. Condens. Matter, 18 (2006) 2417-2420. "Sputtered copper oxide (CuO) thin films for gas sensor devices."
- [66] **A. M. El-Sayed, F. M. Ismail, S. M. Yakout**, Int. J. Chem. Eng., 2011 (2011) 592075. "Synthesis and structural investigations of Ag-added BaTiO₃-CuO mixed oxide for CO₂ gas sensing."
- [67] **A. E. Katkov, A. A. Lykasov**, Inorg. Mater., 39, 2 (2003) 171-174. "Spinel phase relations in the Fe₃O₄-CuFe₂O₄ system."
- [68] **A. Chapelle, A. Barnabé, L. Presmanes, P. Thailhades**, J. Mater. Sci., 48 (2014) 3304-3314. "Copper and iron based thin film nanocomposites prepared by radio-frequency sputtering. Part II: elaboration and characterization of oxide/oxide thin film nanocomposites using controlled ex-situ oxidation process."
- [69] **E. W. Klockow**, Mineral. Petrogr. Inst., (1988).
- [70] **W. Soller, A. J. Thomson**, Phys. Rev., 47 (1935) 644-647 "The crystal structure of cuprous ferrite"
- [71] **R. D. Shannon, D. B. Rogers, C. T. Prewitt**, Inorg. Chem., 10 (1971) 713-718. "Chemistry of noble metal oxides. I. Syntheses and properties of ABO₂ delafossite compounds."
- [72] **E. Mugnier, A. Barnabé, P. Tailhades**, Solid State Ionics, 177 (2006) 607-612. "Synthesis and characterization of CuFeO_{2+δ} delafossite powders."
- [73] **B. U. Köhler, M. Jansen**, Z. Anorg. Allg. Chem. 543 (1986) 73-80. "Darstellung und strukturdaten von "delafossiten" CuMO₂ (M = Al, Ga, Sc, Y)."
- [74] **F. A. Benko, F. P. Koffyberg**, J. Phys. Chem. Solids, 48 (1987) 431-434. "Opto-electronic properties of p- and n-type Delafossite CuFeO₂."
- [75] **D. B. Rogers, R. D. Shannon, C. T. Prewitt, J. L. Gillson**, Inorg. Chem., 10 (1971) 723-727. "Chemistry of metal oxides. III. Electrical Transport Properties and Crystal Chemistry of ABO₂ Compounds with Delafossite Structure."
- [76] **M. Lalanne**, Thèse de doctorat, Université TOULOUSE III Paul Sabatier (2010). "Etude de phases delafossite CuFe_{1-x}Cr_xO₂ : vers de nouveaux TCO de type p."
- [77] **K. E. Sickafus, J. M. Wills, N. W. Grimes**, J. Am. Ceram. Soc., 82, 12 (1999) 3279-3292. "Structure of spinel."
- [78] **N. V. Kasper, A. N. Chobot, I. O. Troyanchuk**, Phys. Solid State, 38, 9 (1996) 1537-1539. "Elastic properties of copper ferrite in Jahn-Teller phase transition."
- [79] **V. A. Brabers, J. Klerk**, Thermochem. Acta, 18, 3 (1977) 287-294. "Dilatometric investigation of the phase transition in copper ferrite."
- [80] **K. S. R. C. Murthy, S. Mahanty, J. Chose**, Mater. Res. Bull. Soc., 22, 12 (1987) 1666-1675. "Phase transition studies on copper ferrite."
- [81] **C. Villette**, Thèse de doctorat, Université TOULOUSE III Paul Sabatier (1995). "Elaboration et caractérisation de fines particules de ferrites spinelles substitués (cuivre, cobalt, manganèse) : relations structures-propriétés magnétiques."
- [82] **C. Villette, P. Tailhades, A. Rousset**, J. Solid State Chem., 117, 1 (1995) 64-72. "Thermal behavior and magnetic properties of acicular copper-ferrite particles."
- [83] **E. Kester, B. Gillot, P. Perriat, P. Dufour, C. Villette, P. Tailhades, A. Rousset**, J. Solid State Chem., 126 1(1996) 7-14. "Thermal behavior and cation distribution of submicron copper ferrite spinels Cu_xFe_{3-x}O₄ (0 ≤ x ≤ 0.5) studied by DTG, FTIR, and XPS."

-
- [84] **E. J. W. Verwey, E. L. Heilmann**, J. Chem. Phys., 15 (1947) 174-180. “Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures. I. Cation arrangement in spinels.”
- [85] **L. Weil, F. Bertaut, L. Bochirol**, J. Phys. Radium, 11 (1950) 208-212. “The magnetic properties and structure of the quadratic phase of copper ferrite.”
- [86] **T. Tanaka, M. Chiba, H. Okimura, Y. Koizumi**, J. Phys. IV, 7 (1997) 501-502. “Jahn-Teller effect of Cu-ferrite films by solid reaction.”
- [87] **R. P. Mahajan, K. K. Patankar, M. B. Kothale, S. A. Patil**, Bull. Mater. Sci., 23, 4 (2000) 273-279. “Conductivity, dielectric behaviour and magnetoelectric effect in copper ferrite–barium titanate composites.”
- [88] **E. W. Groter**, Philips Res. Report, 9 (1954) 295-443. “Saturation magnetization and crystal chemistry of ferrimagnetic oxides. I. II. Theory of ferrimagnetism.”
- [89] **W. O. Milligan, Y. Tamai**, J. Appl. Phys., 34, 7 (1963) 2093-2096. “Magnetic properties of the dual oxide system $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$.”
- [90] **A. N. Patil, M. G. Patil, K. K. Patankar, V. L. Mathe, R. P. Mahajan, S. A. Patil**, Bull. Mater. Sci., 23 (2000) 447-452. “Dielectric behavior and a.c. conductivity in $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ferrite.”
- [91] **H. E. Swanson, E. Tatge**, Natl. Bur. Stand. (US), 539, 1 (1953) 15. “Standard x-ray diffraction powder patterns”.
- [92] **A. Thobor, J. F. Pierson**, Mater. Lett., 57, 22-23 (2003) 3676-3680. “Properties and air annealing of paramelaconite thin films.”
- [93] **H. E. Swanson, R. K. Fuyat**, Natl. Bur. Stand. (US), 539, 2 (1953) 23. “Standard x-ray diffraction powder patterns”.
- [94] **A. E. Rakhshani**, J. Appl. Phys., 69 (1990) 2365-2369. “The role of space-charge-limited-current conduction in evaluation of the electrical properties of thin copper oxide (Cu_2O) films.”
- [95] **M. T. S. Nair, L. Guerrero, O. L. Arenas, P. K. Nair**, Appl. Surf. Sci., 150 (1999) 143-151. “Chemically deposited copper oxide thin films: structural, optical and electrical characteristics”
- [96] **W. Feldman**, Phys. Rev., 64, (1943) 113-118. “The Electrical Conductivity and Isothermal Hall Effect in Cuprous Oxide.”
- [97] **J.F. Pierson, A. Thobor-Kecka, A. Billard**, Appl. Surf. Sci., 210 (2003) 359–367. “Cuprite, paramelaconite and tenorite films deposited by reactive magnetron sputtering”.
- [98] **G. T. Tunnel, E. Posnjak, C. J. Ksanda**, J. Washington Acad. Sci., 23 (1933) 195-198. “Crystal structure of tenorite.”
- [99] **J. I. Langford, D. Louer**, J. Appl. Crystallogr., 24 (1991) 149-155 “High-resolution powder diffraction studies of copper(II) oxide.” -
- [100] **F. Marabelli, G. B. Parravicini, F. Salghetti-Drioli**, Phys. Rev. B, 52 (1995) 1433–1436. “Optical gap of CuO .”
- [101] **J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. A. Sawatzky**, Phys. Rev. B, 38 (1988) 11322–11330. “Electronic structure of Cu_2O and CuO ”
- [102] **H. Holzschuh, H. Suhr**, Appl. Phys. A, 51 (1990) 486-490. “Deposition of copper oxide (Cu_2O , CuO) thin films at high temperatures by plasma-enhanced CVD.”
- [103] **V. F. Drobny, D. L. Pulfrey**, Thin Solid Films, 61, 1 (1979) 89-98. “Properties of reactively-sputtered copper oxide thin films.”
- [104] **H. Suhr, C. Oehr, H. Holzschuh, F. Schmaderer, G. Wahl, T. Kruck, A. Kinnen**, Physica C, 784 (1988) 153-155. “Thermal and plasma enhanced CVD of HT-superconductors.”
- [105] **A. Ghosh, D. Chakravorty**, J. Phys. Condens. Matter, 2, 4 (1990) 931-938. “Electrical conductivity in semiconducting cupric oxide-bismuth oxide-phosphorus pentoxide glasses.”

- [106] **Y. Ohya, S. Ito, T. Ban, Y. Takahashi**, Key Eng. Mater. (2000), 113-116. "*Preparation of CuO thin films and their electrical conductivity.*".

Chapitre II

Techniques

expérimentales

A- Technique d'élaboration des couches minces

1- Généralités sur l'élaboration de couches minces par pulvérisation cathodique

1.1 Principe

La pulvérisation correspond au processus d'éjection des atomes provenant des premières couches atomiques d'un matériau, lorsqu'il est soumis à un bombardement de particules lourdes (atomes ou ions). Le mécanisme de pulvérisation est un processus purement mécanique de transfert de quantité de mouvement des particules incidentes aux atomes de la cible (Figure II-1).

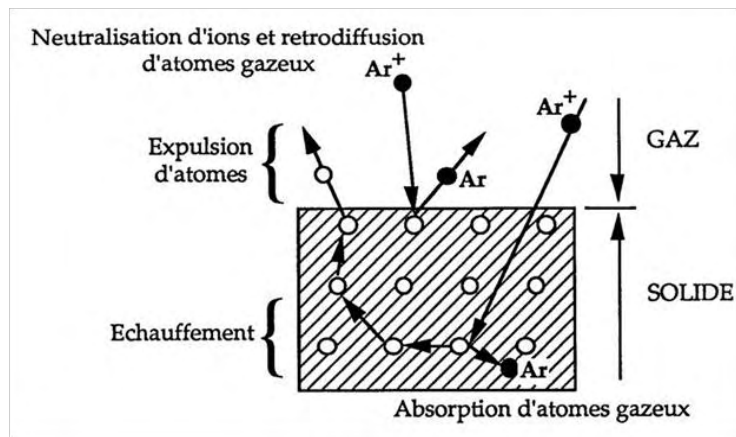


Figure II-1. Mécanisme de pulvérisation du matériau cible.

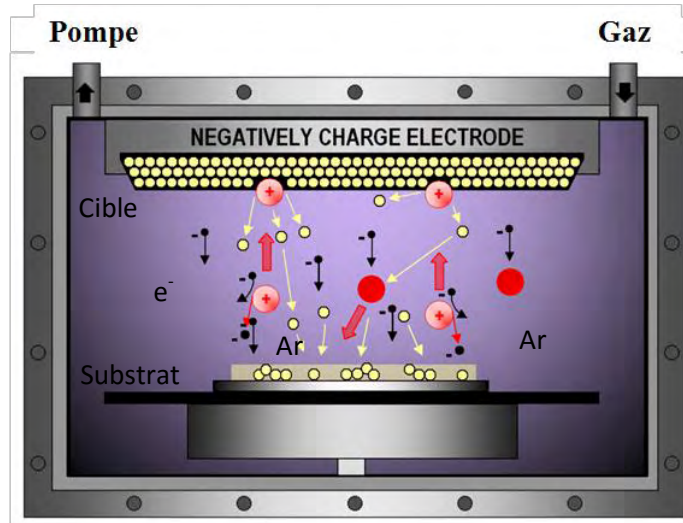


Figure II-2. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en configuration diode (cible face au substrat).

Dans sa version la plus simple, la pulvérisation cathodique consiste à amorcer une décharge entre le matériau à pulvériser, appelé cible, qui joue le rôle de cathode, et le substrat. Le gaz de décharge est généralement de l'argon. Ce gaz ionisé qui contient principalement des atomes neutres Ar, des ions Ar^+ et des électrons est appelé plasma (Figure II-2).

Sous l'effet de la polarisation négative de la cible, les ions Ar^+ sont accélérés vers cette dernière. Une partie d'entre eux est réfléchi, mais la plupart transfèrent leur quantité de mouvement au matériau à pulvériser. L'énergie des ions argon est suffisamment élevée pour rompre les liaisons chimiques du matériau cible lors de la collision. Les atomes du matériau à déposer (ou clusters d'atomes) sont éjectés, puis traversent le plasma avant de venir se condenser sur le substrat. Le bombardement de la cible par les ions Ar^+ produit également des électrons secondaires qui, lorsqu'ils traversent le plasma, ionisent les molécules de gaz rencontrées, entretenant ainsi la décharge [1].

1.2 Pulvérisation cathodique radiofréquence

La pulvérisation cathodique en continu s'applique essentiellement aux matériaux conducteurs. Les matériaux isolants ne peuvent pas être déposés par ce procédé. En effet, les charges positives apportées par les ions s'accumulent à la surface de la cible et ne peuvent pas être neutralisées. Elles empêchent donc toute pulvérisation ultérieure. Les oxydes, qui sont généralement semiconducteurs voire isolants sont donc souvent pulvérisés en mode radiofréquence (RF) ou en DC pulsé.

L'application d'une tension alternative (d'une fréquence radio fixée par convention à 13,56 MHz) permet de neutraliser les charges accumulées au cours de chaque cycle à la surface d'un matériau isolant. Alors qu'à cette fréquence les ions sont pratiquement insensibles au champ RF, les électrons oscillent dans ce champ. Ainsi, le nombre d'électrons arrivant sur la cible pendant une alternance positive est supérieur au nombre d'ions qui arrivent pendant une alternance négative. Il y a donc apparition d'une charge statique négative sur la cible créant un potentiel continu négatif appelé potentiel d'auto-polarisation. Ce champ continu permet l'accélération des ions formés dans le plasma qui acquièrent une énergie suffisante pour pulvériser le matériau cible. L'utilisation de systèmes diodes RF conduit à un bombardement intense de la couche en croissance, dû aux électrons secondaires très énergétiques, et à de faibles vitesses de dépôt.

1.3 Pulvérisation en mode magnétron

Dans le dispositif de pulvérisation cathodique magnétron (Figure II-3), un champ magnétique est concentré au voisinage de la cible et orienté de manière à ce que les lignes de champ soient parallèles à la surface bombardée par les ions. Les électrons secondaires émis sous l'effet de l'impact des ions sont piégés devant la cible et augmentent considérablement la densité ionique de cette zone. La vitesse de dépôt est ainsi augmentée et le bombardement électronique de la couche en croissance diminue avec pour conséquence un moindre échauffement du substrat au cours de dépôt.

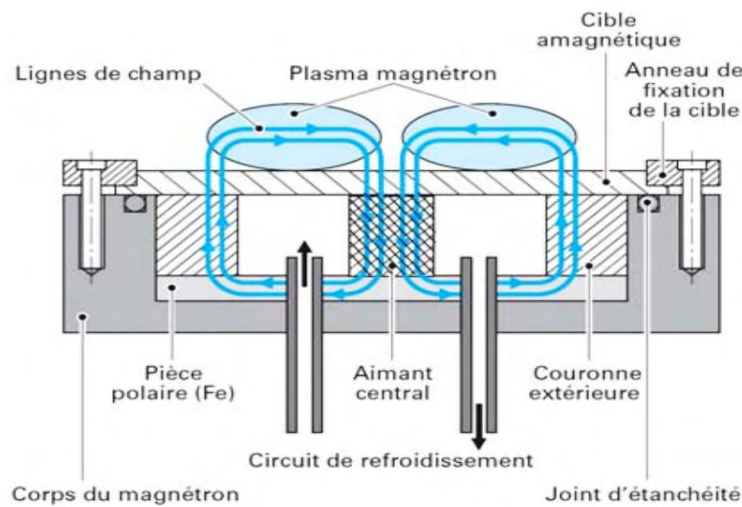


Figure II-3 : Schéma de principe du procédé magnétron (géométrie plane) [2].

L'utilisation d'un magnétron permet en outre d'entretenir la décharge pour de plus faibles pressions de travail, améliorant par conséquent la qualité des revêtements. Ce principe élargit nettement la gamme de pression et de puissance dans laquelle le système peut travailler et de ce fait est devenu aujourd'hui le procédé de pulvérisation le plus utilisé.

2- Caractéristiques des couches minces élaborées par pulvérisation cathodique radiofréquence

2.1 Croissance des couches

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance, qui peuvent être décomposés de la manière suivante :

1) Formation d'amas : Les atomes incidents transfèrent de l'énergie cinétique au réseau du substrat et deviennent des adatoms (atomes adsorbés en surface du substrat) faiblement liés. Les adatoms diffusent sur la surface, jusqu'à ce qu'ils soient désorbés par évaporation, éjectés par rétro-pulvérisation, ou bien piégés sur d'autres espèces adsorbées créant ainsi des amas (clusters).

2) Nucléation : Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent dans les trois dimensions. Pour une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables, on dit alors que le seuil critique de nucléation a été franchi.

3) Saturation : Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite de saturation. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées et perpendiculairement par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

4) Coalescence : Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. Selon les conditions de dépôt, la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlots plus anciens peut être observée lors de cette étape. Les îlots continuent alors à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faible dimension entre eux. La structure de la couche passe du type discontinu à un type plus ou moins poreux selon les paramètres de dépôts mis en jeu.

La taille des grains des films minces obtenus par pulvérisation cathodique RF dépend à la fois de la température du substrat et de l'énergie cinétique des particules incidentes.

L'augmentation de ces deux paramètres, pris séparément ou conjointement, aura tendance à accroître la mobilité de surface des adatoms et donc à favoriser la croissance des grains. Toutefois, il est à noter que pour des énergies cinétiques suffisamment élevées, la mobilité sera réduite à cause de la pénétration des espèces incidentes dans le substrat. L'augmentation du nombre de sites de nucléation, qui résulte de l'effet d'ancrage, mène alors à des grains de plus faible diamètre [1, 3].

La particularité de la pulvérisation cathodique réside dans le bombardement continu de la couche en croissance par un flux de particules très énergétiques (atomes et cations provenant de la cible, atomes d'argon rétrodiffusés, électrons secondaires, ...). Ainsi, le mode de croissance du dépôt dépend du flux de matière incident, de la probabilité d'adsorption des atomes, de la densité de sites de surface, et de la mobilité des adatoms. Ces paramètres dépendent à leur tour de l'énergie des atomes incidents, de l'angle d'incidence et de la température du substrat qui sont réglés par les conditions de dépôt telles que la pression du gaz de décharge, la puissance RF et la distance cible-substrat.

2.2 Composition chimique des couches

La composition chimique du film élaboré dépend en premier lieu de celle de la cible. Chaque atome pris dans une phase donnée possède en effet un rendement de pulvérisation différent. Celui-ci est défini comme étant le nombre d'atomes pulvérisés par atome d'argon incident et dépend de l'énergie des particules incidentes, de leur angle d'incidence ainsi que de la force des liaisons chimiques des atomes de surface. Comme le montre la Figure II-4, il dépend également du nombre atomique.

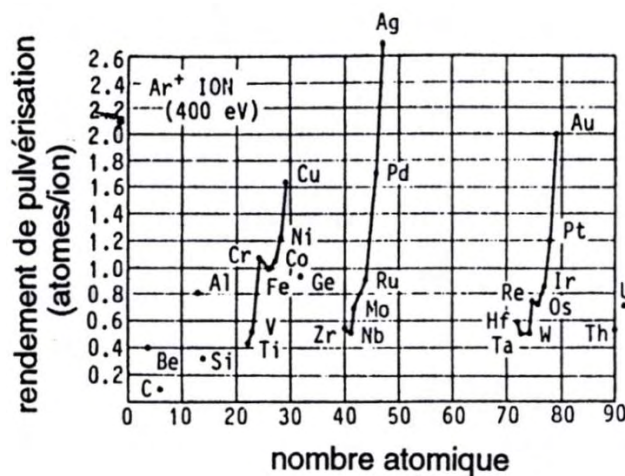


Figure II-4 : Variation du rendement de pulvérisation avec le nombre atomique [1].

Cependant un mécanisme simple en pulvérisation, permet en théorie, d'élaborer des couches minces ayant la même composition que le matériau cible. En effet, pendant les premiers instants de la pulvérisation, la composition de la surface de la cible sera déficiente de l'élément dont le rendement est le plus élevé. Elle s'enrichit donc, indirectement, en élément de plus faible rendement. Puisque sa concentration augmente, la probabilité de pulvérisation de cet élément augmente. Un équilibre va donc s'installer à la surface de la cible. Il peut se traduire sous la forme de l'Equation II-1 où S_A et S_B sont les rendements de pulvérisation des éléments A et B composant une cible. C_A et C_B étant les concentrations de ces éléments dans la cible, C'_A et C'_B les concentrations superficielles à la surface de la cible.

$$\frac{S_A C'_A}{S_B C'_B} = \frac{C_A}{C_B} \quad \text{Équation II-1}$$

Toutefois, le transfert de la composition initiale de la cible dans le film déposé, après obtention d'un état d'équilibre obtenu par une pré-pulvérisation, n'est possible que si la cible est parfaitement refroidie dans tout son volume et plus particulièrement dans la partie directement exposée au plasma. Dans la réalité, un tel refroidissement est difficile à obtenir dans le cas de cibles céramiques. En effet, leur faible conduction thermique et l'utilisation d'une colle à l'argent limite le transfert de chaleur depuis la surface exposée en plasma jusqu'au porte cible en cuivre refroidi.

En pulvérisation cathodique sans magnétron, les paramètres de dépôt, tels que la pression du gaz de décharge et/ou la puissance RF, peuvent également avoir une influence sur la composition chimique des couches minces élaborées. Ces deux paramètres conditionnent en effet le nombre et l'énergie des différentes particules présentes au sein du plasma. Ainsi, quand la pression d'argon diminue, le nombre de collisions entre les atomes pulvérisés et les ions Ar^+ diminue. De cette manière, les différentes espèces du plasma (atomes pulvérisés, ions Ar^+ , électrons secondaires, ...) possèdent une énergie cinétique plus élevée. A. Chapelle [4] a montré que les couches minces étaient fortement réduites lors de la pulvérisation RF d'une cible de $CuFeO_2$ lorsque l'on n'utilise pas de magnétron. L'augmentation de la puissance RF engendre le même phénomène puisqu'elle implique l'augmentation de la tension d'auto-polarisation et par conséquent, celle de l'énergie cinétique des électrons et des ions argon. Le bombardement du substrat par ces particules très énergétiques telles que les électrons secondaires, les ions Ar^+ neutralisés et rétrodiffusés et les atomes extraits de la cible, entraîne alors la repulvérisation des atomes les plus légers du film en croissance. Ben Amor et

al. [5], ont observé, lors des dépôts de ZrO_2 , un appauvrissement en oxygène lorsque la puissance appliquée à la cible augmentait.

La configuration magnétron permet de limiter le départ en oxygène de la couche en croissance. En effet, le confinement des électrons près de la cible a pour conséquence une diminution du bombardement de la couche, mais également une augmentation du nombre de particules arrachés dans les zones d'effet du champ magnétique. Le nombre de collisions subies aux abords des zones bombardées augmente alors, ce qui engendre une diminution de l'énergie des particules. Ainsi, les travaux de B. Mauvernay [6], de H. Le Trong [7] et M. A. Bui [8] démontrent que l'on obtient une réduction importante de la cible, et donc des couches sous-stœchiométriques en oxygène lorsque l'on travaille à forte pression et forte puissance avec magnétron.

2.3 Microstructure des couches

L'influence de la température du substrat et de la pression de dépôt sur la microstructure de films minces a été étudiée dans la littérature [9].

La température du substrat influe sur la mobilité des adatoms en surface. Une augmentation de la température du substrat implique une augmentation de la mobilité de surface des espèces adsorbées, facilitant leur coalescence et donc la formation d'une couche plutôt dense.

La pression influe sur l'énergie et la trajectoire des particules incidentes [10, 11]. A forte pression, le libre parcours moyen (λ_m) des particules pulvérisées diminue (λ_m est inversement proportionnel à la pression du système), ce qui correspond à un nombre plus important de collisions. Il se produit alors d'une part, une perte d'énergie des espèces incidentes et d'autre part, une augmentation des angles d'incidence par rapport à la normale au substrat.

Alors que la perte d'énergie est responsable d'une baisse de la mobilité des adatoms et d'une moindre élévation de la température du film en croissance, l'augmentation des angles d'incidence provoque des effets d'ombrage. Une forte pression de dépôt aura donc tendance à conduire à des dépôts poreux [9]. L'influence de l'énergie et de l'angle des particules incidentes sur la microstructure a été abondamment étudiée grâce à différents types de simulation [12, 13, 14] et à la mise en place de dispositifs spécifiques de dépôts.

L'influence conjointe de la pression de dépôt et du rapport T/T_f (T étant la température du

substrat et T_f , la température de fusion du matériau déposé) sur la microstructure a été étudiée par Thornton [15] à partir de films relativement épais (plusieurs micromètres d'épaisseur). Le modèle de Thornton (Figure II-5) fait apparaître quatre zones distinctes.

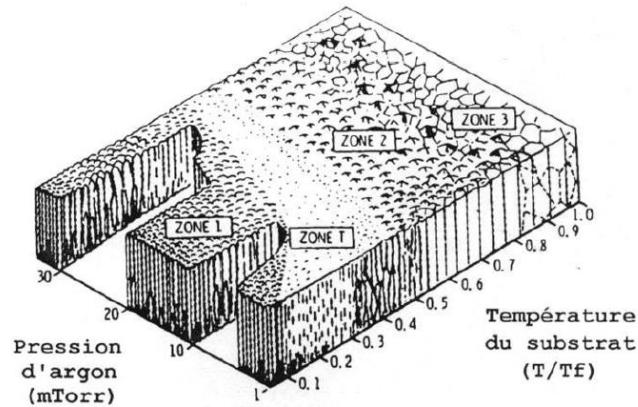


Figure II-5 : Modèle de structure de zone [15].

La *zone 1* est définie pour de faibles valeurs de T/T_f . La mobilité des adatoms est alors restreinte et les îlots ont tendance à croître dans le sens du flux de matière, c'est-à-dire préférentiellement dans la direction normale au plan du substrat. Il en résulte une microstructure colonnaire. Les colonnes sont séparées par des espaces vides dus aux effets d'ombrage, ce qui conduit à une structure rugueuse et peu dense.

Aux fortes pressions de dépôt, l'argon adsorbé à la surface du film en croissance limite la diffusion de surface, ce qui permet de conserver cette microstructure pour de fortes valeurs de T/T_f . Inversement, aux basses pressions, les particules incidentes sont très énergétiques. De ce fait, la mobilité des adatoms croît considérablement et la microstructure n'est plus conservée même aux faibles valeurs de T/T_f .

La *zone T* (transition) apparaît pour des rapports T/T_f plus élevés. La diffusion de surface augmente de manière significative et les espaces vides entre les colonnes ont tendance à se remplir. Il en découle une microstructure de grains fibreux difficiles à différencier, séparés par des joints denses, et présentant une surface très peu rugueuse.

Aux basses pressions de dépôt, le flux de matière arrive avec une direction majoritairement normale à la surface du substrat, ce qui minimise les effets d'ombrage. De plus, l'énergie des adatoms est plus élevée. En conséquence, à basse pression, des films très peu rugueux et denses peuvent être obtenus même pour les faibles températures de dépôt.

La *zone 2* est obtenue pour des températures encore plus hautes. La mobilité atomique est alors très élevée et les migrations des joints de grains sont possibles. La microstructure est formée de grains colonnaires s'étendant sur toute l'épaisseur du film et séparés par des joints intercrystallins denses. La pression d'argon utilisée a peu d'influence à ces températures.

Enfin, la *zone 3* est présente pour les plus fortes valeurs de T/T_f . La diffusion massive est le phénomène majoritaire qui va conduire à l'obtention d'une microstructure formée de grains équiaxiaux.

Les couches minces déposées par pulvérisation cathodique ne cristallisent pas toujours selon le modèle de Thornton. En effet, selon le matériau à déposer [16] et les conditions de dépôt utilisées (puissance, distance cible-substrat, géométrie du bâti, ...), les différentes zones peuvent se trouver décalées, et des variations dans l'étendue des domaines peuvent également être observées.

A. Anders [17] a proposé un nouveau modèle (Figure II-6) où quelques caractéristiques du diagramme de Thornton sont reprises et de nouvelles y sont ajoutées notamment l'effet des énergies de particules arrivant à la surface de l'échantillon.

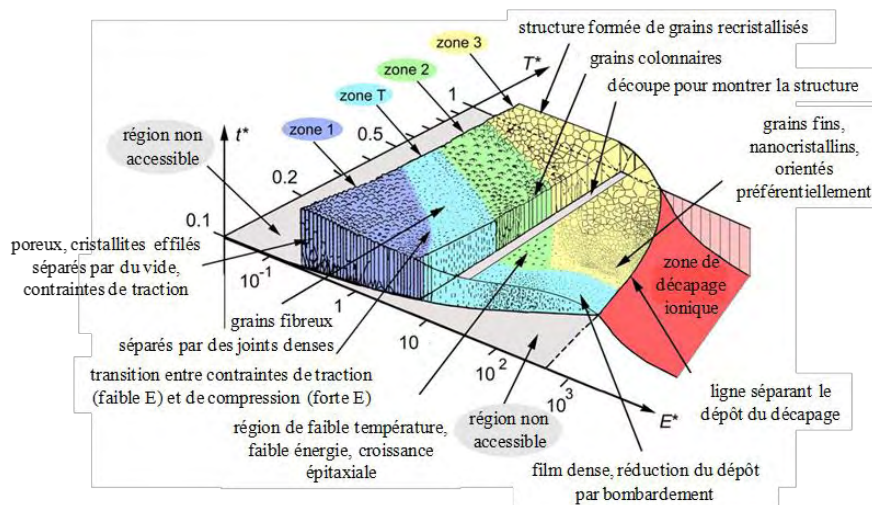


Figure II-6 : Diagramme de structure de zone proposé par Anders [17]

L'axe de température T/T_f a été remplacé par la température générale T^* , qui comprend la température T/T_f précédente plus un décalage en température causé par l'énergie potentielle des particules arrivant à la surface de l'échantillon.

L'axe de la pression d'argon a été remplacé par un axe logarithmique en énergie E^* , décrivant les effets de mobilité et d'échauffement causés par l'énergie cinétique des particules qui bombardent le film en croissance.

Enfin, l'axe z qui n'a jamais été défini jusqu'à présent représente l'épaisseur des films minces t^* , permettant de maintenir une approche qualitative de la microstructure des films indiquant notamment l'épaisseur réduite par densification ou bombardement. Cet axe permet d'inclure les épaisseurs négatives (i.e. zone de décapage ionique).

Il est à noter que dans le cas d'une modification de la distance cible-substrat, des phénomènes similaires à ceux observés lors de la variation de la pression de dépôt sont susceptibles de se produire. Si l'on fixe la pression d'enceinte, les espèces arrivant sur le substrat vont posséder un libre parcours moyen donné. Si la distance cible-substrat est supérieure au libre parcours moyen, les particules subissent de nombreuses collisions avant d'arriver sur la couche, ce qui correspond au cas d'un dépôt à pression élevée. Inversement, si cette distance est inférieure au libre parcours moyen, les atomes arrivent sur le substrat avant qu'ils n'aient subi de collision, ce qui est similaire à un dépôt sous faible pression.

3- Conditions d'élaboration des couches minces

Deux bâtis de pulvérisation ont été utilisés au cours de ces travaux :

Le premier bâti est un appareil ALCATEL CIT de type A450 à configuration diode pour - les dépôts de CuFeO_2 , CuFe_2O_4 , CuCrO_2 : Mg et $\text{Co}_{1.73}\text{Fe}_{1.27}\text{O}_4$ (Figure II-7) équipé de :

- un générateur radiofréquence d'une puissance maximale de 600 W permettant la polarisation de la cathode,
- un système de pompage (une pompe primaire à palettes et une pompe secondaire turbomoléculaire) permettant d'atteindre un vide résiduel de l'ordre de 10^{-5} Pa,
- un porte-cible refroidi pouvant recevoir deux cibles d'un diamètre maximal de 100 mm,
- deux postes de travail équipés d'un système de refroidissement du substrat,
- un sas d'isolement permettant de charger et de décharger les substrats sans remettre la chambre à la pression atmosphérique.

Le second bâti est un appareil ALCATEL CIT de type SCM 400 pour les dépôts de type CuO . Il possède les mêmes caractéristiques que le A450 mise à part la puissance maximale du générateur qui est égale à 2000W et l'absence de sas de chargement.



Figure II-7 : Bâti de pulvérisation cathodique ALCATEL CIT (modèle A450).

Tous les dépôts ont été effectués à partir de deux cibles céramique, une cible de composition CuFeO_2 élaborée par synthèse en phase solide et une cible commerciale de CuO , sur les postes refroidis, et à des distances cible-substrat variant de 5 à 7 cm. La pression de dépôt dans l'enceinte est égale à 0,5 ou 2 Pa, et la puissance nominale utilisée varie de 20 à 200 W selon la configuration adoptée (avec ou sans magnétron).

Différents substrats en verre ordinaire sodocalcique (lame de microscopie), en silice fondue ou en alumine ont été employés. Ils ont tous été préalablement lavés dans une solution aqueuse dégraissante à 50°C. Ils sont ensuite plongés dans une solution de tensioactifs alcalins à 50°C, puis rincés plusieurs fois à l'eau désionisée dans un bac à ultrasons et enfin séchés sous un flux d'azote gazeux.

L'épaisseur des films a été systématiquement déterminée à l'aide d'un profilomètre mécanique DEKTAK 3030 ST (VEECO) dont le principe repose sur le déplacement d'un stylet à pointe diamant à la surface de l'échantillon. Pour ces mesures, une marche est obtenue par dissolution dans l'acétone d'un masque apposé avant dépôt. Les couches minces étudiées ont des épaisseurs qui varient de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres, l'incertitude de mesure étant de $\pm 3\%$.

B- Technique de caractérisation des couches minces

1- Analyses radiocristallographiques

1.1 Diffraction des rayons X à température ambiante

Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés sur un diffractomètre type BRUKER AXS D4 Endeavor (Figure II- 8), opérant en configuration $(\theta-2\theta)$, avec un balayage pas à pas. Il se compose d'une source de rayons X classique à tube scellé, équipé d'une anticathode au Cu ($\lambda (\text{CuK}_{\alpha 1}) = 1,5405 \text{ \AA}$ et $\lambda (\text{CuK}_{\alpha 2}) = 1,5443 \text{ \AA}$) et opérant à 40 KV et 40 mA, d'un filtre Ni, d'un passeur automatique d'échantillons et d'un détecteur linéaire BRUKER LynxEye.

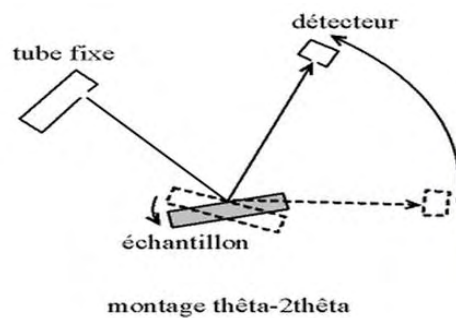


Figure II- 8 : Diffractomètre BRUKER D4 utilisé en configuration Bragg-Brentano $\theta - 2\theta$.

1.2 Diffraction des rayons X en température

Les acquisitions effectuées en température, de la température ambiante jusqu'à 900°C , ont été obtenues à l'aide d'un diffractomètre BRUKER AXS D8 ADVANCE équipé d'une chambre haute température Anton Paar HTK1200N, utilisée avec un chauffage radian. La détection est assurée par un détecteur linéaire BRUKER LynxEye. Ce diffractomètre a été utilisé en configuration Bragg-Brentano $(\theta-\theta)$ pour ce type de mesures. La source de rayonnement X est une anticathode au cuivre ($\lambda (\text{CuK}_{\alpha 1}) = 1,5405 \text{ \AA}$ et $\lambda (\text{CuK}_{\alpha 2}) = 1,5443 \text{ \AA}$).

Cet appareil a également été utilisé en incidence rasante avec un angle α ajusté à 1° . Un faisceau parallèle intense a été obtenu par l'insertion d'un miroir de Göbel placé entre la

source et l'échantillon (Figure II-9). Les radiations parasites sont absorbées sélectivement par un filtre en nickel situé en position arrière. Les enregistrements ont été effectués dans un domaine angulaire en 2θ compris entre 29° et 46° , avec un pas de $0,022^\circ$ et un temps de comptage variant de 1.5 à 3 secondes par pas.

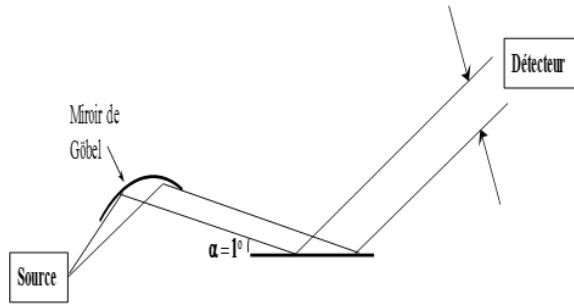


Figure II-9 : Diffractomètre BRUKER D8 utilisé en incidence rasante.

1.3 Réflectométrie des rayons X

Nous avons utilisé le même appareillage pour les mesures de réflectométrie X (XRR). Les enregistrements ont été effectués en mode θ - θ de 0.1 à 3° avec un pas de mesure de 0.005° et un filtre automatique. Le traitement des données se fait à l'aide du logiciel LEPTOS (BRUKER).

2- Analyses microscopiques

2.1 Microscopie électronique à balayage

Le microscope JEOL JSM 6700F de la plateforme de microcaractérisation UMS 3623 CASTAING est un microscope électronique à balayage (MEB). Il met en œuvre un canon à émission de champ (Field Emission Gun FEG) à cathode froide, un vide secondaire et une technologie digitale qui permet l'acquisition d'images de très haute résolution et de très grande qualité. Ce type de source FEG permet d'obtenir une excellente cohérence de faisceau et une augmentation de sa brillance. Ces paramètres lui permettent d'atteindre sa limite de résolution (~ 2 nm à 5 kV) à des grossissements plus importants que pour les MEB classiques.

Ce microscope nous a permis d'étudier la microstructure des couches minces en vue planaire ou en coupe transverse. Pour éviter une pollution des couches minces au cours du temps par adsorption d'espèces telles que l'eau ou les carbonates, les échantillons ont été déposés de manière à laisser un laps de temps très faible entre la préparation et l'observation. De plus, pour éviter les phénomènes de charge provoqués par le faisceau électronique du microscope, les échantillons ont systématiquement été métallisés sous vide.

2.2 Microscopie à force atomique

Le laboratoire CIRIMAT dispose d'un microscope AFM D3000 VEECO qui comprend un système à visée optique, un système informatique d'acquisition et de traitement d'images. L'intérêt principal de cette technique est de pouvoir obtenir directement, sans préparation préalable de l'échantillon, une image de sa topographie de surface avec une importante résolution (quelques angströms dans les meilleures conditions), ainsi qu'une valeur de sa rugosité relative. De façon générale, la résolution est d'autant meilleure que la rugosité est faible.

Le capteur comprend essentiellement (Figure II-10) une céramique piézo-électrique qui impose à la pointe un mouvement de balayage dans le plan horizontal et un système de détection optique constitué d'une diode laser dont le faisceau est focalisé sur une pointe de Si_3N_4 située à l'extrémité d'un cantilever. La direction du faisceau réfléchi est ensuite analysée par un système de deux photodiodes couplées de manière différentielle.

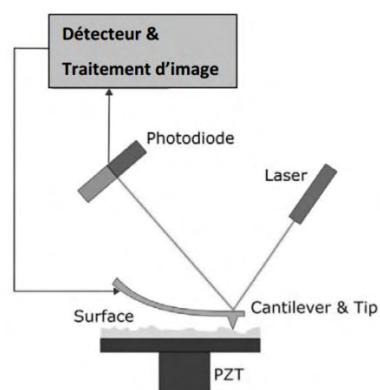


Figure II-10 : Principe de fonctionnement et photographie d'un microscope à force atomique.

Outre l'imagerie, cette technique de caractérisation permet également l'évaluation de la

rugosité de surface (R_a). Cette rugosité est définie comme étant la déviation moyenne arithmétique à partir de l'axe des abscisses, ramenée à la longueur de mesure l_c . La rugosité s'exprime selon l'Équation II-2 où x et z correspondent respectivement au déplacement sur l'axe des abscisses et la déviation selon l'axe des ordonnées de la pointe AFM.

$$R_a = \frac{1}{l_c} \int_0^{l_c} |z| dx \quad \text{Équation II-2}$$

2.3 Analyse d'image AFM et détermination de la taille des grains

La détermination de la taille des grains à partir des images AFM a été mise au point lors de ce travail par une procédure répétable à l'aide du logiciel Gwyddion [18]. Cette méthode peut être décrite par les points suivants :

1) Correction du plan de base : Les images acquises en AFM ne sont généralement pas parfaitement horizontales. Il est donc nécessaire de corriger cette planéité par inclinaison du plan de base jusqu'à obtenir une image avec des facettes bien définies (Figure II-11). Ensuite, nous faisons appel à la transformée de Fourier afin d'éliminer tous les bruits périodiques et à la médiane pour éliminer les blancs de la densité spectrale. Nous conservons par la suite la zone d'étude qui nous intéresse ($1 \mu\text{m}^2$ dans notre cas).

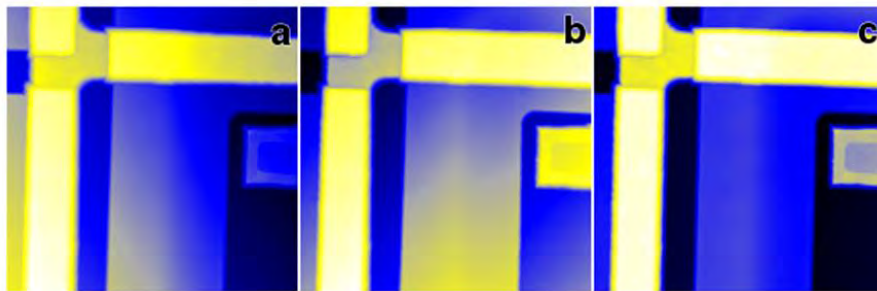


Figure II-11 : Exemple de mise à niveau des facettes : (a) sans correction, les données sont inclinées. Données mises à niveau par (b) l'ajustement plan standard (niveau plan), (c) les facettes [18].

2) Seuillage selon Z : Un seuillage d'image est utilisé pour créer une image comportant uniquement deux valeurs (noir ou blanc). Il existe différents types de seuillage (Figure II-12) : seuillage à une borne, seuillage à deux bornes ou seuillage par segmentation.

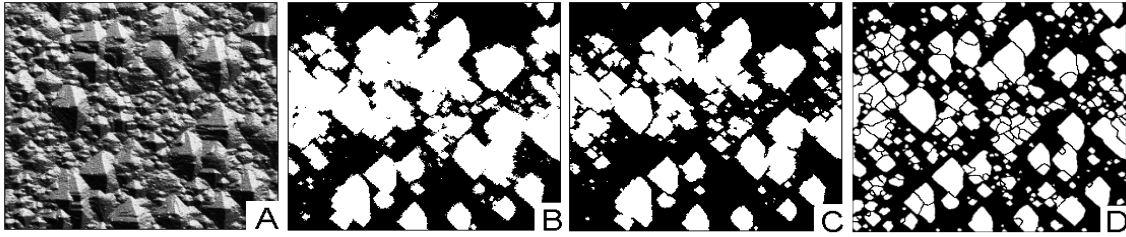


Figure II-12 : Image d'une surface à structure granuleuse (a) et résultats correspondant au seuillage à une borne (b), au seuillage à deux bornes (c), et seuillage par segmentation (d) [18].

Pour toutes nos couches, nous avons utilisé le seuillage par segmentation. Il consiste à séparer l'image en plusieurs zones. La segmentation la plus simple consiste à séparer les particules convexes apparues comme connexes à la suite des opérations précédentes.

La segmentation fait appel à la notion de connexité (segmentation par la ligne de partage des eaux). La Figure II-13 présente une vue de surface normale et inversée avec le remplissage des cavités par de l'eau fictive. La ligne de partage des eaux permet un marquage des minimums locaux, des grains et des joints de grain.

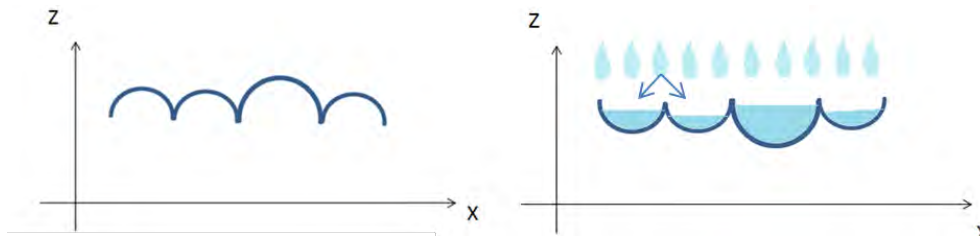


Figure II-13 : Présentation schématique des lignes de partage des eaux.

3) Seuillage selon (X,Y) et élimination des défauts : En général, le résultat du seuillage selon Z est une image complètement segmentée en motifs, chaque pixel appartenant à un motif ou séparant deux d'entre eux. On procède donc à un deuxième seuillage selon X et selon Y en taille afin de minimiser les défauts. Comme le marquage risque d'englober des zones de 1 à quelques dizaines de pixels, la limite du seuillage bas est fixée à 9 px^2 . Un seuillage haut dépend de la présence ou non des agrégats. Nous obtenons donc une image marquée avec des zones présentant un $Z = f(X,Y)$ bien défini.

4) Détermination du rayon moyen : Afin de déterminer le rayon moyen de nos grains (et comme ils ne sont pas systématiquement sphériques), nous créons des sélections circulaires représentant les cercles correspondants pour chaque grain. Un cercle inscrit de R maximum et un cercle circonscrit de R minimum comme présenté sur la Figure II-14. Le rayon moyen de

chacun des grains est calculé en faisant grâce à la moyenne arithmétique des rayons R_{\max} et R_{\min} : $R_{\text{moy}} = (R_{\max} + R_{\min}) / 2$.

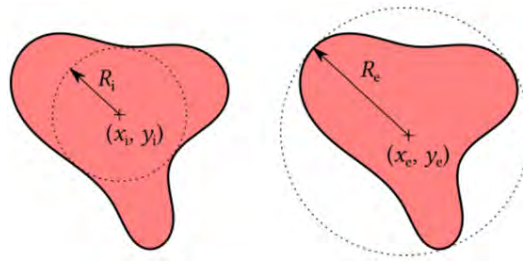


Figure II-14 : Présentation schématique des cercles inscrit et circonscrit pour la détermination du rayon moyen [18].

Au final, nous disposons en général de plusieurs dizaines voire centaines de rayons moyens de grains pour des images AFM de $1 \mu\text{m}^2$.

5) Distribution granulométrique et détermination de la taille des grains : Afin de déterminer la taille moyenne des grains de l'échantillon, nous avons choisi de suivre la distribution de la taille des grains. La Figure II-15 présente, à titre d'exemple, la distribution granulométrique d'un échantillon de CuO présentant une épaisseur égale à 1104 nm (V-1104). Pour plus de clarté, l'image AFM correspondante est également présentée.

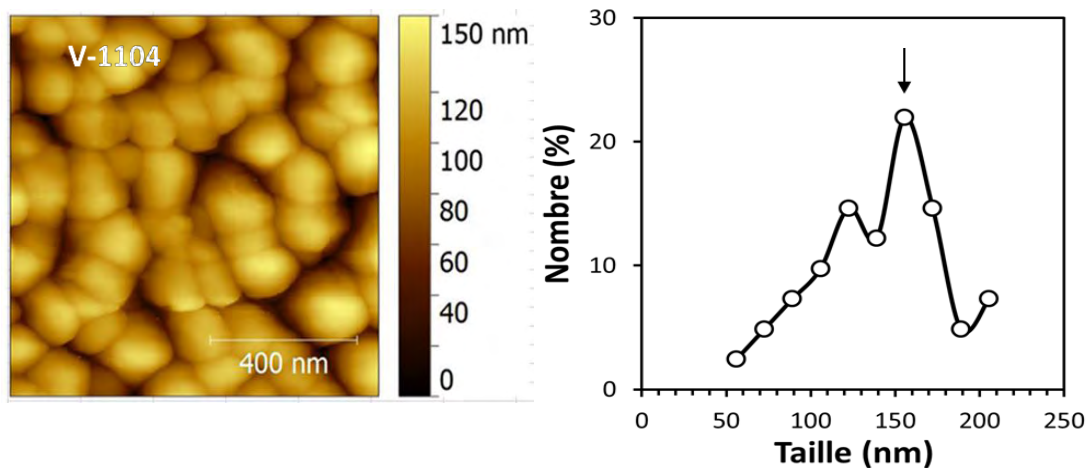


Figure II-15 : Image AFM d'une couche de CuO déposée sur verre (V-1104) et sa distribution granulométrique.

La taille moyenne des grains de l'échantillon peut alors être directement estimée à partir du graphe et correspond au maximum de la distribution soit ici approximativement 150 nm dans l'exemple de V-1104 (Figure II-15). Dans ce type d'analyse, il est assez facile de déterminer ce maximum car la distribution est claire et bien marquée.

En revanche, quand il s'agit de distributions moins marquées par manque de statistique

et/ou répartitions plus complexes (bimodale), la détermination de la taille moyenne devient alors beaucoup plus compliquée voire impossible comme dans le cas de l'échantillon V-184 (Figure II-16). Dans ce cas, des images à des échelles plus grandes ($5 \mu\text{m}^2$) ont été enregistrées afin d'augmenter la statistique de comptage et une représentation de la distribution des tailles de grains sous la forme de passé cumulé (pourcentage cumulé de grains possédant une valeur égale ou inférieure à une taille donnée) a été également utilisée. Une image AFM ainsi que la distribution granulométrique exprimée en nombre (courbe noire) et en passé cumulé (courbe bleue) sont présentés à la Figure II-16 pour un échantillon V-184. La taille moyenne de nos grains peut être alors déterminée par une valeur $d_{x\%}$ correspondant à un pourcentage défini (x) de nombre de grains ayant une taille égale ou inférieure. Nous avons choisi de fixer cette valeur d à 50% (médiane).

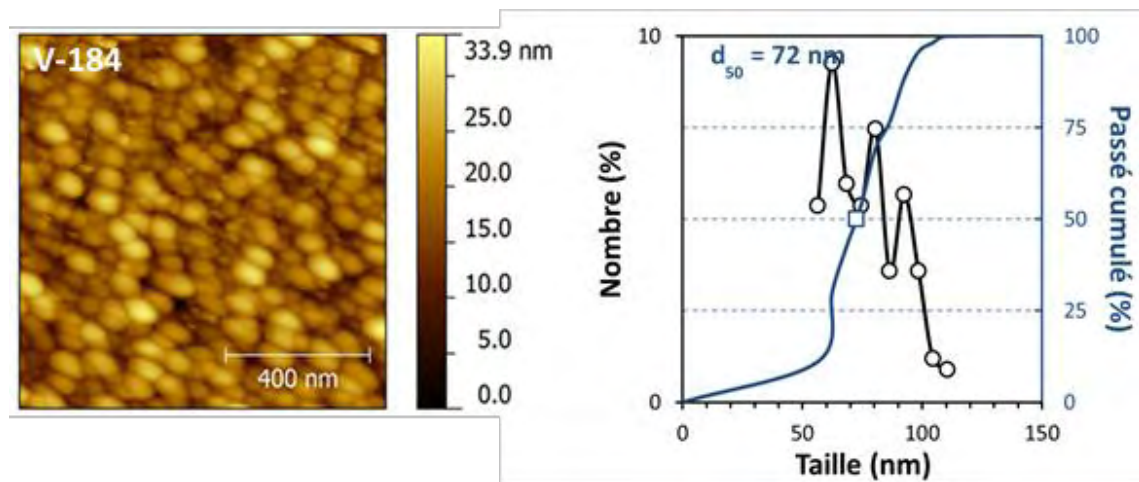


Figure II-16 : Image AFM d'une couche de CuO déposée sur verre (V-184) et sa distribution granulométrique.

Dans cet exemple de l'échantillon V-184, nous obtenons une valeur de taille moyenne des grains estimée à 72 nm par la détermination du d_{50} . D'après la courbe de la répartition granulométrique (en noir), cette valeur n'aurait pas pu être estimée car l'échantillon ne présente pas de distribution claire et bien marquée.

Cette identification de la taille moyenne des grains à la valeur du d_{50} a par ailleurs été validée par des mesures complémentaires sur certains échantillons de référence. La Figure II-17a présente par exemple une image de microscopie électronique à balayage de l'échantillon V-1104 préalablement observé par AFM (Figure II-15).

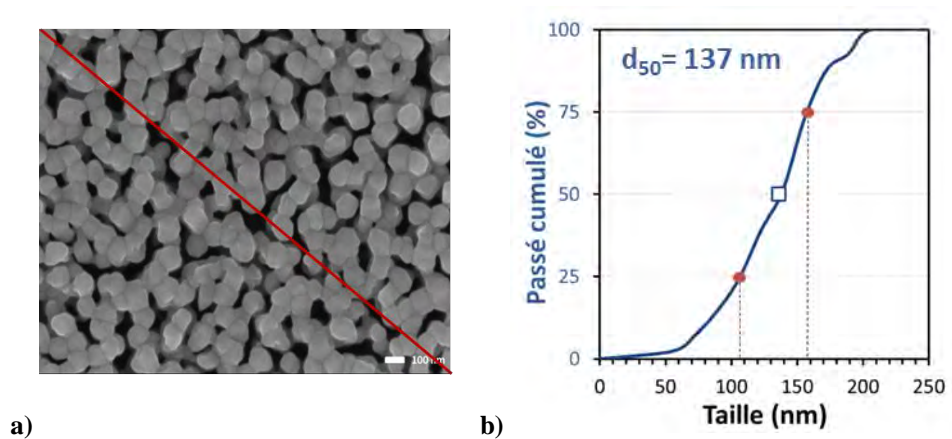


Figure II-17 : Calcul de la taille moyenne des grains d'une couche mince de 1104 nm d'épaisseur (V-1104) à partir : a) d'une image MEB-FEG et b) de la distribution granulométrique exprimée en passé cumulé issue d'une image AFM.

A partir de l'image AFM, une valeur de taille de grain égale à $d_{50} = 137 \text{ nm}$ a pu être déterminée en utilisant la méthode précédemment décrite. La répartition des tailles de grains exprimée en passé cumulé est également présentée en Figure II-17b.

A partir de l'image MEB (Figure II-17a), il est possible de déterminer une taille moyenne de grains en comptant le nombre de grains (20) qui interceptent la diagonale de l'image dont la longueur est de 2836 nm. La taille moyenne d'un grain est alors déterminée comme étant le rapport entre le nombre de grains et la longueur de ce segment auquel il a été préalablement soustrait la longueur totale représentant la porosité. Pour cette couche V-1104, une taille moyenne égale à 141 nm a été ainsi déterminée.

Nous pouvons constater que les deux valeurs obtenues par les deux techniques (137 nm par AFM et 141 nm par MEB) sont sensiblement proches. Notre choix de d_{50} pour la détermination du diamètre médian des grains est ainsi appliqué à l'ensemble de nos couches.

Le tracé du passé cumulé permet donc de déterminer la taille moyenne des grains par la valeur d_{50} . Il permet également de représenter la distribution de ces tailles (ou coefficient d'uniformité) par les valeurs d_{50-x} et d_{50+x} . Dans ce travail, nous avons choisi de fixer notre marge d'erreur comme étant l'écart entre le d_{25} et le d_{75} quel que soit le type de distribution (Figure II-17b).

3- Mesures de surface B.E.T.

La présence de porosité au sein des couches minces de CuO a pu être étudiée grâce à des mesures de surface basées sur l'adsorption-désorption du gaz krypton et analysées par la méthode de Brunauer, Emmet et Teller [19]. Pour mettre en œuvre ces expériences, nous avons réalisé des dépôts spécifiques de 300 nm d'épaisseur sur les deux faces de 16 substrats de verre de surface 1.3 x 1.3 cm². Les mesures de surface ont été effectuées à la température de l'azote liquide sur l'ensemble de ces échantillons à l'aide d'un appareil ASAP 2010 M de la marque Micrometrics.

Avant chaque mesure, une étape de dégazage sous vide est indispensable. La température de dégazage a une forte influence sur la quantité d'espèces désorbées et donc sur la valeur de la surface B.E.T. mesurée. Pour nos couches, la température de désorption a été limitée à 200 °C, car au-delà de cette température une réduction de CuO en Cu₂O voire même en Cu métallique est observée.

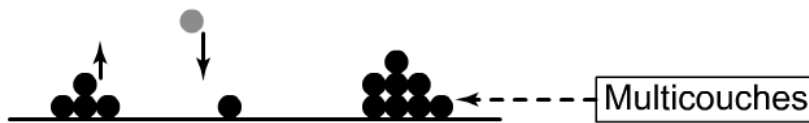


Figure II-18 : Présentation schématique de l'approche B.E.T

La mesure des surfaces est basée sur la détermination du volume gazeux nécessaire à la formation d'une monocouche de gaz physisorbé à la surface de l'échantillon. Cette mesure utilise le procédé classique d'adsorption en multicouches de gaz à basse température selon la théorie de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T) (Figure II-18).

L'équation représentative de l'isotherme d'adsorption est donnée par l'Équation II-3 où V_A est le volume adsorbé à la pression P (cm³), P_0 est la pression de vapeur saturante du krypton à la température de travail, V_m le volume de la monocouche (cm³) et C la constante liée aux chaleurs d'adsorption et de liquéfaction des gaz.

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_A \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Équation II-3}$$

La surface B.E.T (S_{BET}) est déterminée à partir du volume de la monocouche suivant la formule : $S_{BET} = 5.64 \cdot 10^4 \cdot V_m$. En raison de la difficulté pour mesurer la très faible masse des couches déposées, il n'est pas possible de déterminer précisément la surface spécifique des

films (généralement exprimée en m^2/g dans le cas des poudres). Nous avons donc calculé le rapport SAN (Surface Accessible Normalisée) = S_{BET} / S_0 dans lequel S_0 correspond à la surface géométrique (Figure II-19). Bien qu'il ne permette pas de calculer directement la porosité des films, le paramètre SAN reflète toutefois la présence d'une porosité intergranulaire ouverte.

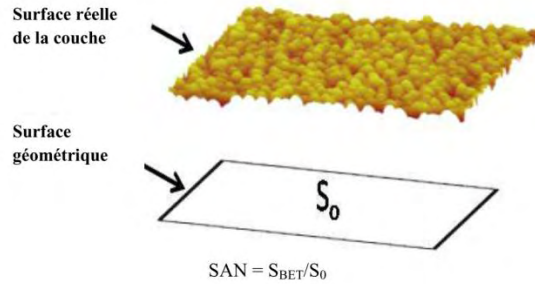


Figure II-19 : Définition du rapport SAN.

4- Autres techniques de caractérisation

4.1 Mesures électriques quatre pointes

La résistivité des couches minces a été déterminée à l'aide d'un dispositif de mesure quatre pointes, composé d'un générateur/mesureur KEITHLEY 237, d'une tête quatre pointes haute température QUAD PRO Resistivity System et d'un contrôleur de température SIGNATONE model S-1060R. Ce type de générateur permet de mesurer au maximum des résistances de $10^{10} \Omega$. La Figure II-20 représente le dispositif de mesure. Les électrodes d'amenée de courant (électrodes extérieures) et de collecte de potentiel induit par la résistance de la couche (électrodes intérieures) sont en carbure de tungstène. La couche mince est posée sur la plaque chauffante pilotée par le contrôleur de température.

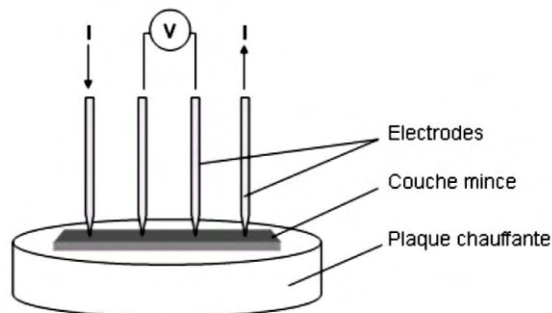


Figure II-20 : Dispositif de mesures électriques 4 pointes.

Cette technique permet d'accéder au rapport U/I qui permet de déterminer la résistivité par l'Équation II-4 avec ρ la résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$), U la tension collectée (V), I l'intensité du courant appliqué (A), e l'épaisseur de la couche mince (cm) et K_f le facteur de forme, calculé en fonction des paramètres de la tête quatre pointes et de la dimension de l'échantillon. L'épaisseur du film à mesurer doit être faible (de quelques dizaines de nanomètres à quelques microns) par rapport à la distance entre les pointes (1.6 mm)

$$\rho = \left(\frac{U}{I} \right) \times e \times K_f \quad \text{Équation II-4}$$

L'incertitude de mesure des résistivités est de $\pm 3\%$, principalement en raison des erreurs réalisées lors de la détermination des épaisseurs de dépôt. Des mesures à 25°C de la résistivité des échantillons bruts de dépôt et traités thermiquement ont été effectuées.

4.2 Mesures optiques

La transmission et la réflexion optique totale des films ont été mesurées par un spectromètre UV-visible BENTHAM PVE300. Les mesures ont été réalisées entre 300 et 1100 nm. L'appareil est équipé d'une source double lampe Xe/QH (Quartz Hydrogène), d'un monochromateur triple réseau TMc300 et d'une sphère intégrante pour mesures totales ou diffuses, en transmission et réflexion.

D'après la loi de Beer-Lambert, le coefficient d'absorption α (exprimé en cm^{-1}) est défini par l'Équation II-5 où R est le coefficient de réflexion totale (%), T le coefficient de transmission totale (%), et e l'épaisseur de la couche.

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{T} \right] \quad \text{Équation II-5}$$

Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, l'Équation II-6 (où h est la constante de Planck, ν est exprimé par c/λ , c est la vitesse de la lumière, λ la longueur d'onde et A est une constante) relie l'énergie de la bande interdite E_g au coefficient d'absorption α dans le cas d'une transition directe :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad \text{Équation II-6}$$

En extrapolant la partie linéaire de la courbe pour $(\alpha h\nu)^2 = 0$, nous en déduisons la valeur du gap direct, E_g .

4.3 Spectroscopie Raman

Principe : la diffusion Raman repose sur l'effet produit par l'excitation monochromatique d'un composé lorsqu'elle est appliquée à une fréquence supérieure à la fréquence de vibration des liaisons moléculaires. Une partie des photons diffusés de manière inélastiques comporte une fréquence différente de celle de la radiation incidente ; la diffusion est alors qualifiée de Raman Stokes ou de Raman anti-Stokes suivant que la fréquence des photons diffusés est respectivement inférieure ou supérieure à la fréquence du rayonnement incident (Figure II-21).

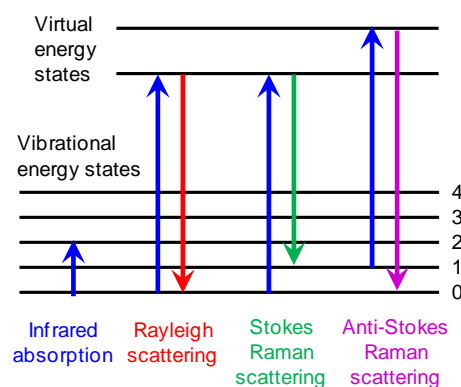


Figure II-21 : Différents types de diffusion.

Il existe deux types de diffusion : 1) la diffusion élastique Rayleigh ($10^{-3} - 10^{-4}$ % de I_0), la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde et 2) la diffusion inélastique ($10^{-6} - 10^{-9}$ % de I_0) parmi laquelle se trouvent deux processus : le processus Stokes, avec création de phonons et processus anti-Stokes, avec absorption de phonons. La diffusion Stokes est généralement plus intense que la diffusion anti-Stokes, elle est donc beaucoup plus utilisée.

Description de l'appareillage : Les analyses ont été réalisées au CIRIMAT sur un spectromètre Raman JOBIN-YVON HORIBA (LabRam Infinity). La source utilisée est un laser à diode, de longueur d'onde 532 nm. Le faisceau ainsi constitué est focalisé sur l'échantillon avec un microscope du type OLYMPUS doté des grossissements $\times 10$, $\times 50$ et $\times 100$ (et servant par ailleurs au repérage grâce à une caméra CCD associée au système). Notons qu'au grossissement $\times 100$, la surface de la zone analysée est d'environ $3 \mu\text{m}^2$. La puissance du faisceau est donc liée à la focalisation, mais aussi au filtre de puissance intercalé devant le laser. Les filtres de puissance sont utilisés pour moduler l'intensité du faisceau incident (Tableau II.1).

Filtre	Puissance du faisceau (μW) 532 nm
-	23800
D0.3	12800
D0.6	5530
D1	1790
D2	289
D3	32.1

Tableau II.1. Puissance du faisceau incident en fonction du filtre de densité intercalé pour les deux lasers.

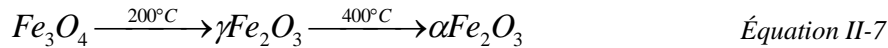
Un spectromètre constitué d'un réseau de 600 ou 1800 traits, dont le rôle est de disperser le rayonnement en intervalles de longueur d'onde, est relié à un détecteur multicanal CCD (Charged Coupled Device). Ce détecteur enregistre tous les photons diffusés à chaque longueur d'onde. Un filtre interférentiel NOTCH a pour objectif l'élimination de la longueur d'onde de la radiation excitatrice. L'acquisition et l'exploitation des spectres sont réalisées avec le logiciel *Labspec 5* (JOBIN-YVON HORIBA), la résolution du spectromètre est comprise entre 1 et 2 cm^{-1} , elle dépend des conditions expérimentales et de la longueur d'onde du laser utilisée.

La spectroscopie Raman est une technique permettant aussi bien de mener une étude quantitative qu'une étude qualitative. L'étude qualitative permet d'obtenir des informations sur les fréquences de vibration, les symétries de vibration etc..., tandis que l'étude quantitative repose sur le fait que l'intensité du rayonnement diffusé est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce diffusante.

Application à l'étude des couches minces : Un certain nombre de données sont disponibles dans la littérature, sous forme de positions des bandes ou de spectres, faisant office de références pour la détermination des phases. Cependant, les origines très diverses des échantillons étudiés (poudres synthétiques, minéraux naturels...) conjuguées à la très grande variété des appareillages utilisés, rend les comparaisons difficiles. Afin de disposer de références fiables, une série d'analyses a été entreprise à partir de poudres et/ou de couches minces synthétisées en partie dans notre laboratoire, sur l'instrument utilisé pour l'étude. Les spectres des principaux composés susceptibles d'être observés dans les couches minces ont été ainsi obtenus.

Cependant, l'échauffement de la surface du matériau analysé doit être pris en compte, car il peut susciter un changement de phase sous le laser. A titre d'indication, l'utilisation d'un laser d'une puissance trop élevée peut induire la modification des phases présentes dans le

matériau. Notamment la transformation de la magnétite en hématite sous l'effet de la chaleur a en particulier été étudiée [20] (Équation II-7):



En ce qui concerne notre étude, nous avons acquis trois spectres en intercalant un premier filtre de forte densité D2 puis un second de plus faible densité D1 et puis à nouveau de plus forte densité D2 afin de vérifier que la phase étudiée n'était pas modifiée sous l'effet de la chaleur.

Outre l'analyse structurale que permet la spectroscopie Raman, cette technique d'analyse offre une grande souplesse d'utilisation, notamment du fait que les échantillons ne nécessitent pas de préparation spécifique (une surface plane est cependant requise). Les quelques limites évoquées ci-dessus montrent l'importance de l'utilisation conjointe des deux techniques d'analyses structurales fines que sont la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman.

4-4 Spectroscopie à décharge lumineuse

La spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) ou Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (GDOES) est une technique d'analyse spectrochimique utilisant une décharge lumineuse couplée à un spectromètre optique. Le principe de fonctionnement simplifié est montré sur la Figure II-22. Ces analyses ont été effectuées en collaboration avec le Laboratoire Fédéral d'Essai des Matériaux et de Recherche (EMPA) de Lausanne en Suisse.

Une décharge électrique est initiée dans la source par l'application d'une tension DC ou RF. La pulvérisation cathodique permet le transfert des atomes de la surface de l'échantillon vers le plasma où ils seront excités par collisions. Les photons caractéristiques émis lors de leur désexcitation seront détectés et analysés par un spectromètre.

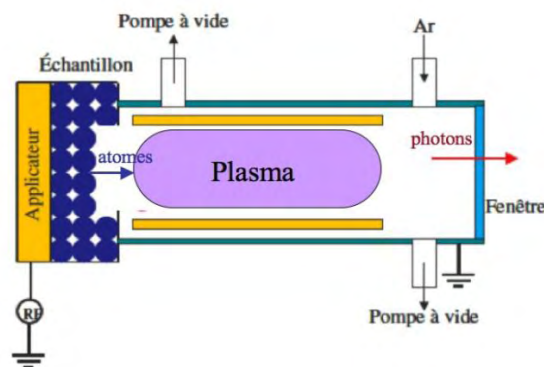


Figure II-22 : Principe de fonctionnement simplifié de la GD-OES.

Cette technique utilise une décharge lumineuse à basse pression qui permet à la fois de pulvériser une zone représentative de l'échantillon à analyser et de générer une lumière caractéristique. Le matériau pulvérisé diffuse par la suite et sera excité par collision avec les espèces énergétiques présentes dans le plasma de décharge. La lumière émise par les atomes pulvérisés et excités est analysée en temps réel par des spectromètres optiques qui donnent donc une information temporelle liée aux couches traversées.

Elle permet ainsi d'obtenir assez simplement la quantification des éléments (Figure II-23) Le processus de quantification se base sur des concepts très simples, mais requiert cependant la prise en compte de l'influence de plusieurs paramètres liés entre eux comme la tension, le courant, la pression, la puissance et le taux d'émission secondaire.

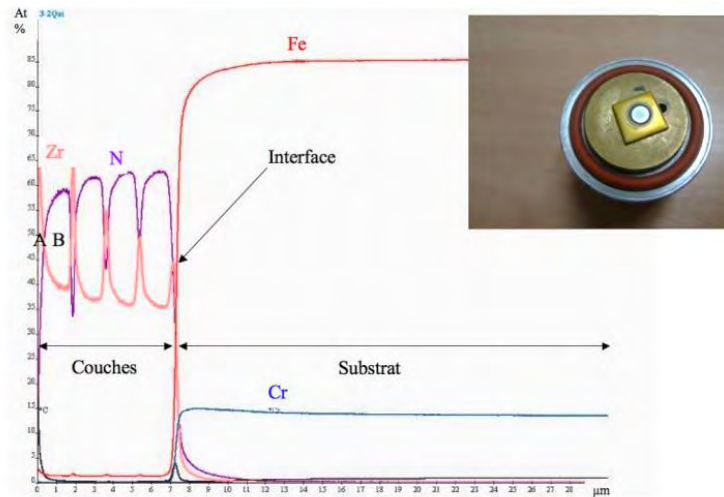


Figure II-23 : Analyse en profondeur d'un système multi-couches de ZrN sur acier au Cr. La suite des couches est A-B-A-B-A-B-A-B-A, avec A : Zr_2N , $0.25\mu m$ et B : Zr_2N_3 , $1.5\mu m$ [21].

Références bibliographiques

-
- [1] **A. Richardt, A. M. Durand**, Editions IN FINE (1997), “*Les interactions ions énergétiques-solides*”
- [2] IUVSTA Education Materials Part 5 *Thin Film Deposition*.
- [3] **S. Capdeville**, Thèse de doctorat, Université TOULOUSE III Paul Sabatier (2005) “*Couches minces de ferrites spinelles à propriétés semiconductrices destinées à la réalisation de microbolomètres*”.
- [4] **A. Chapelle**, Thèse de doctorat, Université TOULOUSE III Paul Sabatier (2012), “*Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO₂*”.
- [5] **S. Ben Amor, B. Rogier, G. Baud, M. Jacquet, M. Nardin**, Mat. Sci. Eng. B, 57 (1998) 28-39. “*Characterization of zirconia films deposited by rf magnetron sputtering*”.
- [6] **B. Mauvernay**, Thèse de doctorat, Université TOULOUSE III Paul Sabatier (2005) “*Nanocomposites d’oxydes de fer en couches minces. Etudes de leur élaboration et de leur propriétés en vue de leur utilisation comme matériaux sensibles pour la détection thermique*”.
- [7] **H. Le Trong**, Thèse de doctorat, Université TOULOUSE III Paul Sabatier (2009) “*Poudres fines et couches minces de cobaltites de fer de type spinelle : élaboration, caractérisation et étude de la décomposition spinodale*”.
- [8] **M. A. Bui**, Thèse de doctorat, Université TOULOUSE III Paul Sabatier (2015) “*Etude de la décomposition spinodale de cobaltite de fer sur couches mince*”.
- [9] **F. Oudrhiri-Hassani, L. Presmanes, A. Barnabé, P. Tailhades**, Appl. Surf. Sci., 254 (2008) 5796-5802. “*Microstructure and roughness of RF sputtered oxide thin films: Characterization and modelization*”.
- [10] **A. M. Myers, J. R. Doyle, G. J. Feng, N. Maley, D. L. Ruzic, J. R. Abelson**, J. Non-Cryst. Solids, 137&138(1991) 783-786. “*Energetic particle fluxes in magnetron sputter deposition of A-Si:H*”.
- [11] **Y. Hoshi, E. Suzuki, H. Shimizu**, Electrochem. Acta, 44 (1999) 3945-3952. “*Control of crystal orientation of Ti thin films by sputtering*”.
- [12] **S. P. Ju, C. I. Weng, J. G. Chang**, J. Appl. Phys., 89 (2001) 7825-7832. “*Topographic study of sputter-deposited film with different process parameters*”.
- [13] **L. Dong, R. W. Smith, D. J. Srolovitz**, J. Appl. Phys., 80 (1996) 5682-5690. “*A two molecular dynamics simulation of thin film growth by oblique deposition*”.
- [14] **R. W. Smith, D. J. Srolovitz**, J. Appl. Phys., 79 (1996) 1448-1457. “*Void formation during film growth: a molecular dynamics simulation study*”.
- [15] **J. A. Thornton**, J. Vac. Sci. Technol., 11 (1974) 666-670. “*Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings*”.
- [16] **O. Kluth, G. Schöpe, J. Hüpkes, C. Agashe, J. Müller, B. Rech**, Thin Solid Films., 442-453 (2003) 80- 91. “*Modified Thornton modes for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behaviour*”.
- [17] **A. Anders**, Thin Solid Film, 518 15 (2010) 4087-4090. “*A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching*”.
- [18] <http://gwyddion.net/documentation/user-guide-fr>.
- [19] **S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller**, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309-319. “*Adsorption of gases in multimolecular layers*”.
- [20] **D. L.A. Faria, S. V. Silva, M. T. Oliveira**, J. Raman Spectros., 28 (1997) 873-878. “*Raman micro spectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides*”.

- [21] **E. Barisone**, Thèse de doctorat, Université TOULOUSE III Paul Sabatier (2011) “*La décharge luminescente comme outil analytique. Influence du taux d’émission d’électrons secondaires sur ses caractéristiques*”.

Chapitre III

Protocole de mesure sous

CO_2

A- Optimisation du protocole de mesures électriques sous CO₂

1- Description du dispositif expérimental

1.1 Description générale du dispositif de mesure

Les performances capteur des couches minces ont été étudiées en mesurant la variation de la résistance électrique en fonction de la présence ou l'absence de 5000 ppm de CO₂ à l'intérieur d'une cellule commerciale de marque Linkam à une température donnée. Cette réponse relative est calculée, comme décrit dans le Chapitre I (Equation I-2), par l'Équation III-1 :

$$|S (\%)| = \left| \frac{R_{CO_2} - R_{air}}{R_{air}} \cdot 100 \right| \quad \text{Équation III-1}$$

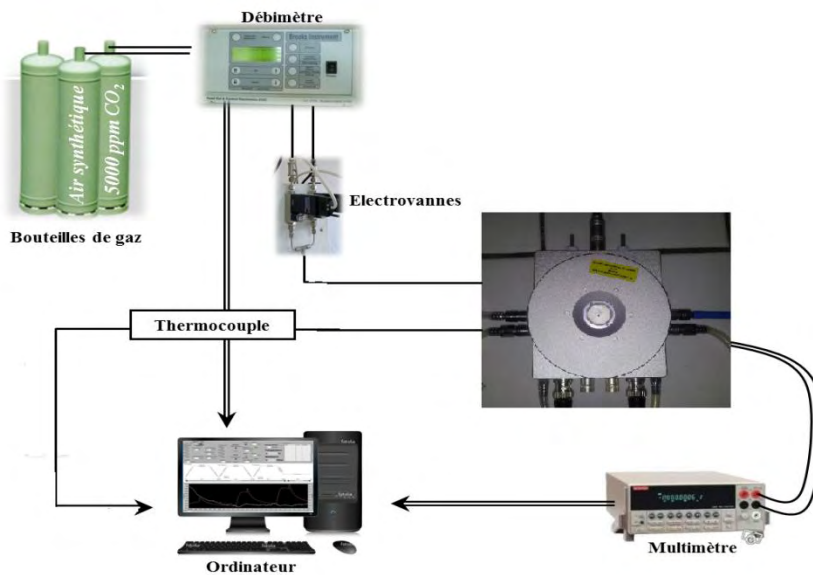


Figure III-1 : Schéma du dispositif expérimental pour mesurer la réponse des couches minces en présence de CO₂.

La Figure III-1 présente le montage que nous avons mis au point et utilisé pour étudier les réponses électriques de nos couches en présence de CO₂, il comporte :

- Deux bouteilles de gaz, une avec de l'air synthétique sec de qualité 5.0 et une contenant 5000 ppm de CO₂ dans l'air sec de même qualité,
- Un débitmètre pour contrôler le débit des gaz injectés. Le débit étant fixé à 100 cm³/min,

- Deux électrovannes permettant de commuter les arrivées des gaz,
- Une cellule (Linkam Examina probe HFS600E-PB4 et son contrôleur) pour les mesures électriques sous atmosphère contrôlée équipée de deux pointes en tungstène pour établir les contacts électriques avec la couche à mesurer,
- Un multimètre Keithley (2400) pour mesurer les résistances électriques (R),
- Un ordinateur sous Labview qui permet de piloter la température et le gaz testé et assure l'acquisition des valeurs de R.

1.2 Description de la cellule de mesure Linkam Examina probe HFS600E-PB4

La cellule Linkam HFS600E-PB4 comporte une tête chauffante métallisée à l'argent, ronde de 22 mm de diamètre pouvant être chauffée à des températures allant jusqu'à 600 °C. Un thermocouple intégré (de type K) nous permet de lire la température en temps réel. La couche à mesurer est posée sur la tête chauffante. La mesure de la résistance électrique se fait grâce à deux pointes en tungstène positionnées sur notre couche sensible comme montré sur la Figure III-2.

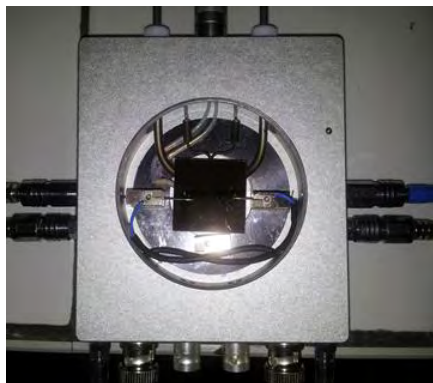


Figure III-2 : Photographie de la cellule de mesure avec un échantillon positionné sur la tête chauffante.

2- Description du protocole de mesure

2.1 Mesures en isotherme

Il existe deux types de mesures pour caractériser les réponses des matériaux : 1) des mesures en isotherme et 2) des mesures avec des rampes de température. Dans notre cas, nous avons effectués des mesures en isotherme (Figure III-3) qui sont celles communément

utilisées dans la littérature pour caractériser les couches sensibles. Lorsque la température de la cellule est constante, le dioxyde de carbone est introduit dans la cellule et l'évolution de la résistance est enregistrée en fonction du temps. Dès que la résistance est stable, l'air est à nouveau introduit dans la cellule jusqu'à l'obtention d'un nouveau palier et ainsi de suite jusqu'à obtenir des variations de résistances répétitives et réversibles.

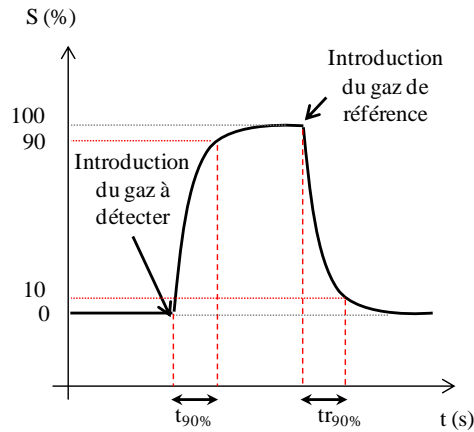


Figure III-3 : Schéma correspondant à des mesures en isotherme.

2.2 Caractéristiques capteurs

Les différentes caractéristiques déduites de ces courbes sont 1) la réponse au CO₂ (S%) qui correspond à la variation maximale de la résistance lors de la phase d'injection du gaz (calculée en variation relative selon l'Équation III-1), et 2) les temps de réponse ($t_{90\%}$) et de recouvrement ($t_{r90\%}$) qui correspondent aux temps nécessaires pour atteindre 90% de la variation maximale (Figure III-3).

Par ailleurs, cette mesure est réalisée à différentes températures ce qui permet de déduire la température optimale de fonctionnement. D'après les travaux d'A. Chapelle, les bicouches CuO/CuFe₂O₄ que nous avons utilisés pour optimiser les paramètres de mesure, présentent un maximum de réponse à une température avoisinant les 250 °C [1]. De ce fait, pour la partie optimisation du dispositif, la température de mesure a été fixée à cette valeur.

2.3 Correction de la ligne de base et calcul de la réponse

Comme le signal de la résistance sous air nécessite de très longues durées de stabilisation, nous avons interpolé l'évolution de cette dernière pendant la période d'injection du CO₂ (voir courbe verte sur la Figure III-4a). Cette interpolation effectuée grâce à une fonction double exponentielle, sert de ligne de base et représente la dérive du signal (due à la non stabilisation

du signal sur des temps d'exposition de quelques heures) hors effet d'absorption du CO_2 . Sur des alternances d'injection Air/ CO_2 /Air de quelques heures, cette ligne de base peut être également représentée plus simplement par une droite entre la résistance du dernier point sous air avant injection et celle du point à mi-palier sous air après injection (voir droite rouge sur la Figure III-4a). La bonne superposition de cette droite avec la seconde partie de la courbe lors du retour sous air permet de valider la correction simplifiée de la ligne de base.

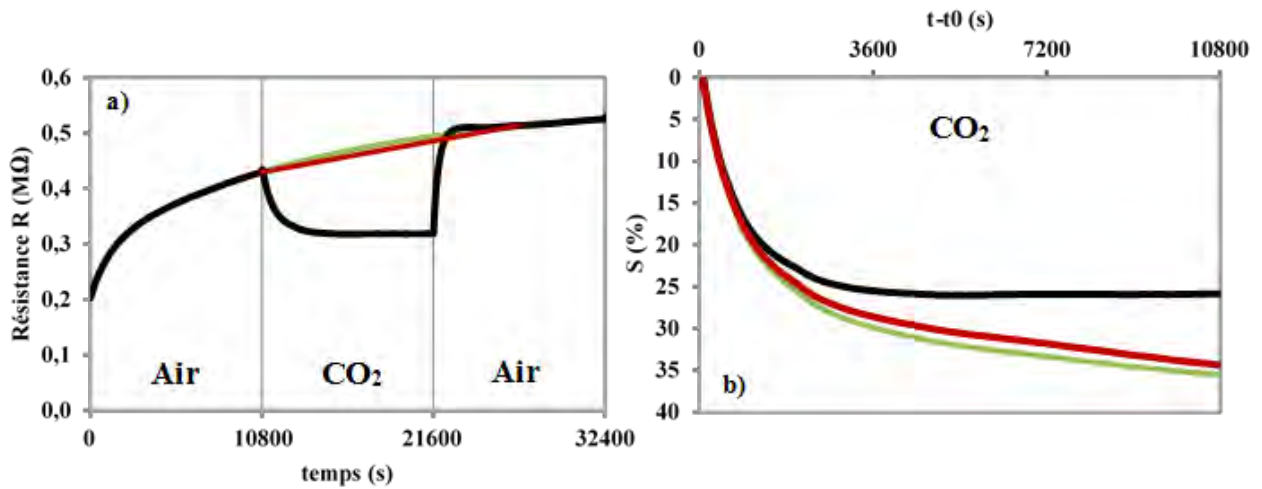


Figure III-4 : a) Variation de la résistance en fonction du temps à $T = 250^\circ\text{C}$ et b) calcul de la réponse $S(\%)$ brute (en noir) et corrigée (rouge et vert) en fonction du temps lors de l'exposition sous CO_2

La correction de la ligne de base permet ensuite de tracer l'évolution de la valeur absolue de la réponse appelée $S(\%)$ à chaque instant ($t-t_0$) lors de l'exposition sous CO_2 (Figure III-4b) (t_0 représentant le moment de l'injection de CO_2). La bonne superposition des réponses représentées en vert et rouge permettent de valider l'utilisation de la correction de ligne de base linéaire. La Figure III-4b montre clairement que la valeur de la réponse $S(\%)$ n'atteint pas une valeur stabilisée sur ces durées un palier de stabilisation. Il sera donc nécessaire d'utiliser dans ce cas des temps de stabilisation identiques pour pouvoir comparer les valeurs de réponse.

Nous constatons également d'après la Figure III-4 que lorsqu'on injecte le CO_2 , la résistance électrique de l'échantillon composite $\text{CuO}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ diminue. Lors du retour sous air, la résistance augmente à nouveau. Cette diminution de la résistance lorsque l'on soumet la couche sensible à une atmosphère contenant du CO_2 qui est un gaz oxydant, indique une interaction avec un semiconducteur de type p. Cela peut s'expliquer par le fait que la couche d'oxyde de cuivre CuO qui est en surface a une résistivité bien plus faible que celle du ferrite de cuivre. Les électrons passent donc préférentiellement dans la couche superficielle de CuO . Ainsi, il semble que ce soient les interactions du CO_2 avec l'oxyde de cuivre de type p qui contribuent fortement aux variations de propriétés électriques des bicouches $\text{CuO}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$.

Dans la littérature, plusieurs auteurs [2, 3] ont proposé une explication quant à la détection du CO₂ par des matériaux de type oxyde. Zhang et al. [4] ont démontré que lorsque le CO₂ est en contact avec la surface du mélange CuO/SnO₂, les molécules sont adsorbées préférentiellement sur les sites du cuivre. Dans notre cas, la formation de carbonate de cuivre pourrait être responsable de la variation de résistance. En revanche, le rôle de CuFe₂O₄ dans ce matériau composite bicouche reste à définir, notamment en ce qui concerne la création de jonctions p-n entre le p-CuO et le n-CuFe₂O₄.

3- Optimisation des conditions de mesure

3.1 Température de dégazage

Le cycle thermique appliqué a tout d'abord été optimisé afin de pouvoir améliorer la réponse des couches sensibles. Des travaux antérieurs au laboratoire [1, 5] ont mis en évidence la nécessité de procéder à une phase de « nettoyage » de la surface des couches minces avant les mesures électriques sous atmosphère contrôlée. En effet, une couche de pollution de surface constituée d'espèces variées telles que des molécules carbonées ou de l'hydroxyde de cuivre, tend à se former lorsque la couche est laissée (lors du stockage par exemple) à température et atmosphère ambiantes.

La manière la plus simple de procéder à la désorption des espèces physisorbées et chimisorbées consiste à traiter thermiquement les couches juste avant leur mesure. Un exemple des températures de désorption de quelques espèces à la surface de l'oxyde d'étain SnO₂, est présenté en Figure III-5 [6].

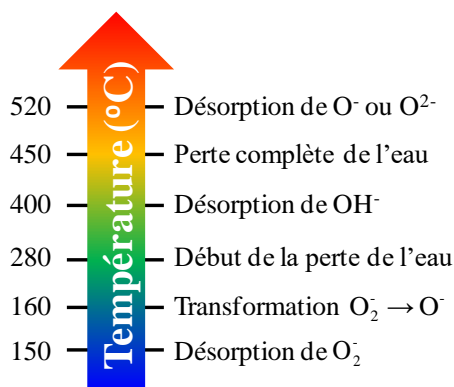


Figure III-5 : Températures de désorption des espèces chimiques à la surface d'oxyde d'étain [6].

Selon ces travaux, une température de 450°C est nécessaire pour réaliser la désorption des OH et la perte complète de l'eau. Sur des couches CuO/CuFe₂O₄ équivalentes à celles utilisées dans ce travail, A. Chapelle [1] avait utilisé dans son protocole de mesure une température de traitement de 500 °C. Cette température est certes suffisante pour « nettoyer » la couche, mais est relativement élevée et de nature à favoriser une évolution microstructurale des couches et donc d'engendrer des problèmes de stabilité des mesures au cours du temps (vieillessement).

Afin de vérifier s'il est possible de diminuer cette température de dégazage, nous avons enregistré la résistance sous air de nos films minces bruts de dépôt à différentes températures comprises entre 450°C et 500°C. Un retour systématique à 200°C est effectué entre chaque palier de température pour retrouver un état comparable de la couche avant chaque dégazage. La Figure III-6 présente l'évolution de la résistance en fonction du temps pour les six paliers de températures.

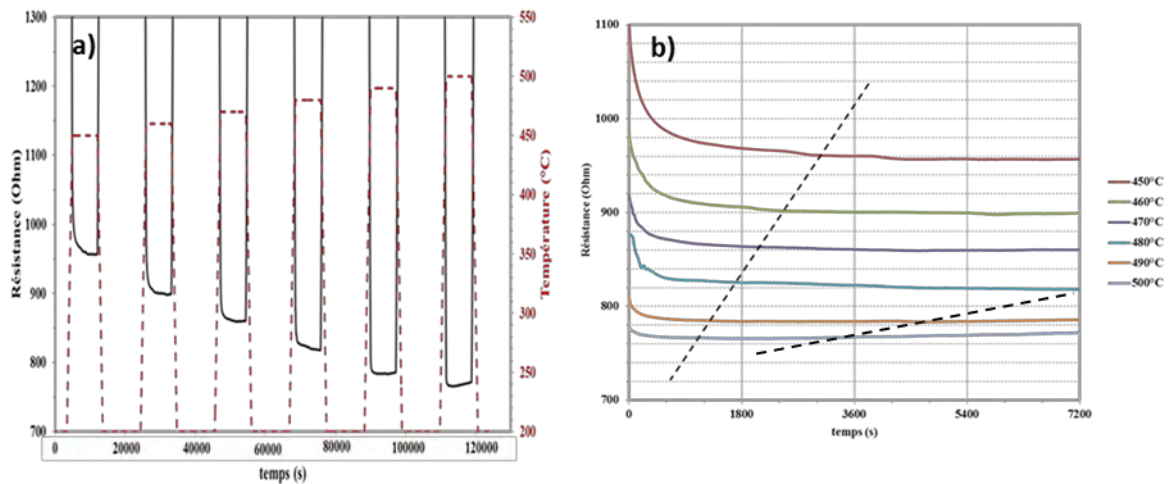


Figure III-6 : a) Evolution de la résistance électrique de la couche en fonction du temps à différentes températures. b) Influence de la température sur le temps de stabilisation de la résistance.

Nous observons des variations importantes de résistances liées aux différentes températures de palier subies par la couche semiconductrice (Figure III-6a). A chacun des paliers, quelques légères variations sont également observables (Figure III-6b).

Toutes les courbes présentent un temps de stabilisation de la résistance plus ou moins important lors du palier de mesure. Les diminutions importantes de résistances observables en début de palier correspondent à la stabilisation thermique de la couche. Les mesures de résistance sont en effet prises dès que le contrôleur affiche la température de consigne

souhaitée. Cette température correspond en réalité à la température mesurée dans le volume de l'élément chauffant. Des mesures complémentaires faites par l'intermédiaire d'un thermocouple déposé à la surface de la couche indiquent que la valeur de température est stabilisée à la surface de la couche en moins de deux minutes. Les variations de résistances pour des temps supérieurs à deux minutes ne peuvent donc pas être attribuées à cette stabilisation thermique mais au temps nécessaire pour que la désorption des espèces chimiques (O⁻, O²⁻, OH⁻...) soit totalement établie. Lorsque la résistance se stabilise, nous pouvons alors considérer que la couche est stable thermiquement et que le dégazage est terminé.

A 500 °C, cet état est atteint très rapidement en 420 s (7 min) alors qu'à 450°C, il faut attendre plus de 3400s (57 min) pour avoir cette stabilité (Figure III-6b), ce qui semble logique puisque la désorption est un phénomène thermiquement activé.

Pour les hautes températures (490 et 500 °C) et après environ 5000 s (85 min à 490 °C) et après 3000 s (50 min à 500 °C) de stabilisation (Figure II-6b), nous observons un autre phénomène qui se traduit par une dérive positive des valeurs de résistance. Cette évolution peut être attribuée à une évolution microstructurale du matériau. En effet la diffusion devient particulièrement active à ces températures et pour ces temps de paliers de quelques heures.

Nous avons donc cherché un compromis entre une température de dégazage la plus faible et un temps de dégazage relativement court afin de ne pas modifier la microstructure des couches. Le meilleur compromis est obtenu en dégazant à 470 °C pendant 20 min. Cette étape de nettoyage sera par la suite employée à l'identique avant chaque mesure.

Comme vu précédemment, des changements microstructuraux importants peuvent apparaître dans le domaine de température compris entre 450 et 500 °C. Afin d'éviter d'engendrer des évolutions de cette microstructure par ces traitements de dégazage à 470 °C qui pourraient modifier le comportement de la couche en fonctionnement, nous avons stabilisé cette microstructure par des traitements préalables de longue durée. Ainsi nous avons effectué des recuits sous air comme présenté sur la Figure III-7.

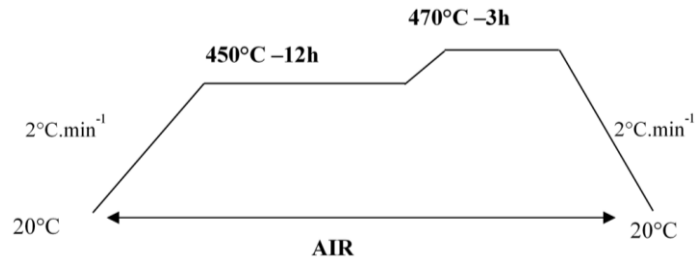


Figure III-7 : Cycle de traitement thermique sous air des couches mince

3.2 Durée des alternances gazeuses

A une température donnée, la réponse maximale est obtenue lorsque le changement d'atmosphère est maintenu jusqu'à la stabilisation de la résistance sous CO₂. Nous avons étudié l'influence de la durée des alternances sur la réponse des films minces afin d'avoir la meilleure réponse possible.

La Figure III-8 présente l'évolution en fonction du temps de la résistance de l'échantillon CuO/CuFe₂O₄ à 250 °C en présence de CO₂ avec des alternances gazeuses de 1h30.

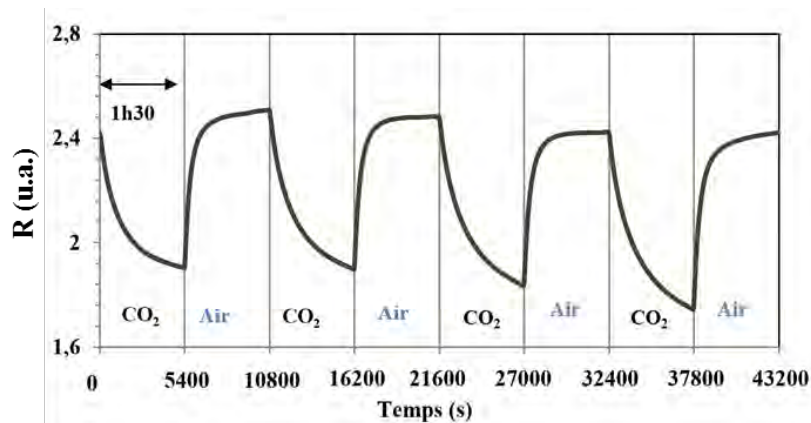


Figure III-8 : Variation de la résistance en fonction du temps et du gaz injecté (t pulses = 1h30).
- échantillon de CuO/CuFe₂O₄ de 50 nm d'épaisseur.

Nous constatons des diminutions importantes de résistance lors du passage sous CO₂ ainsi qu'un retour à la valeur nominale lors du retour sous air. Les variations de résistance sont répétables sur 4 cycles CO₂/air. Une légère diminution des valeurs de résistance avec le temps aussi bien sous air que sous CO₂ est toutefois observable. Il est donc possible que l'interaction gaz/solide conduise en partie à une réaction chimique irréversible.

Nous observons sur ces cycles une stabilisation rapide de la résistance lors du retour sous air, alors que sous CO₂, cette valeur évolue et ne semble pas avoir atteint une valeur stabilisée. Ceci tend à montrer que la désorption des carbonates se fait plus facilement que leur adsorption à 250 °C. Pour ces mesures effectuées à 250 °C, nous pouvons négliger la

variation de la ligne de base car les résistances lors du retour sous air se stabilisent rapidement. Les variations de résistances brutes, mêmes si elles ne sont pas stabilisées, donnent quand même ici une bonne approximation de la réponse. Une réponse moyenne de 20% sur les 4 cycles est alors calculée après 1h30 d'exposition au CO₂.

Nous avons donc effectué de nouveaux tests avec le même échantillon à 250 °C mais avec des alternances gazeuses de 3h (air/CO₂) (Figure III-9). Comme pour les alternances d'1h30, les alternances CO₂ de 3h ne permettent pas d'atteindre une valeur stable de la résistance. Une réponse de 23 % est calculée au bout de 3h (toujours en considérant une stabilité de la ligne de base), soit une amélioration de $\Delta = 15 \%$ par rapport à celle obtenue avec un temps deux fois plus court d'1h30 ($\Delta = 100 * (S_{3h00} - S_{1h30}) / S_{1h30}$).

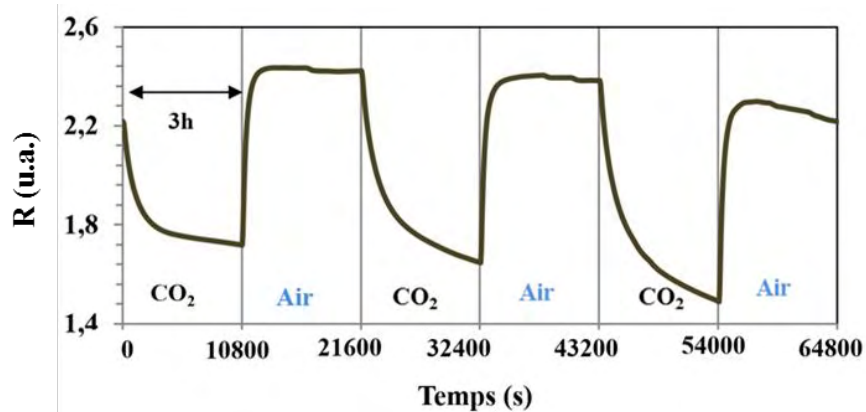


Figure III-9 : Variation de la résistance en fonction du temps et du gaz injecté ($t_{pulses} = 3h$).
- échantillon de CuO/CuFe₂O₄ de 50 nm d'épaisseur.

Les réponses des couches obtenues avec ces deux durées d'alternances sont bien identiques lorsqu'elles sont mesurées au même instant (20 % au bout d'1h30) comme l'indique la superposition des réponses obtenues pour des durées d'alternance d'1h30 et de 3h (Figure III-10). L'évolution de la résistance en fonction du temps a été extrapolée à partir de ces courbes grâce à une fonction double exponentielle inverse du même type que celle utilisée pour extrapoler la ligne de base sous air (Figure III-4).

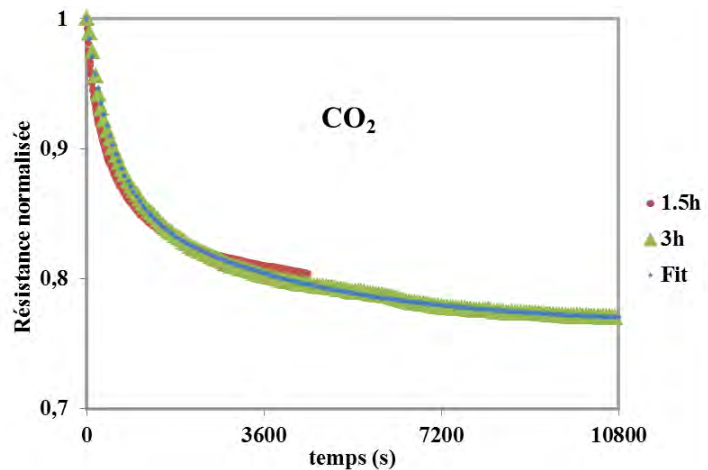


Figure III-10 : Variation et fit théorique de la réponse sous CO₂ en fonction du temps.
- échantillon de CuO/CuFe₂O₄ de 50 nm d'épaisseur.

Cette modélisation permet de montrer que le temps réel de stabilisation sous CO₂ est d'environ 6h30 (Figure III-10). Dans ce cas, une réponse de 24 % est alors obtenue.

En toute rigueur, il serait donc nécessaire de faire des alternances de 6h30 pour chaque injection de CO₂ pour ce type de cellule et de couches pour obtenir une réponse stabilisée. Toutefois, 96 % de la réponse est obtenue avec des temps d'alternance de 3h. Pour d'autres échantillons, des mesures similaires indiquent que la réponse au bout de 3h n'atteint que 93 % de la réponse stabilisée. Afin de pouvoir multiplier les tests et ainsi pouvoir tester un grand nombre de matériau dans différentes conditions, nous avons choisi de fixer le temps des alternances Air/CO₂ à 3h lors des mesures effectuées ultérieurement et qui seront présentées dans la suite de ce mémoire. Toutes les valeurs de S% reportées dans ce travail pourraient donc être améliorées de $4 \leq \Delta \leq 7$ % si le temps de stabilisation était allongé à 6h30.

3.3 Influence des électrodes

Tout échantillon ou structure semiconductrice possède des chemins de percolation (lignes de transport de courant). Il est indispensable que les contacts entre les lignes de transport et le semiconducteur laissent passer le courant dans les deux sens et présentent des résistances de contact les plus faibles possible.

La résistance d'un contact est définie par l'Équation III-2 où R_c est la résistance spécifique de contact ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) et S la surface du contact. On peut diminuer cette résistance en augmentant la surface du contact.

$$R (\Omega) = R_c/S \quad \text{Équation III-2}$$

La réponse vis-à-vis du CO₂ s'exprime alors sous la forme suivante (Équation III-3) :

$$S (\%) = \frac{R_{CO_2} - R_0}{\frac{2R_c}{S} + R_0} \quad \text{Équation III-3}$$

Il est donc intéressant de déposer des électrodes interdigitées sur la surface des couches sensibles pour améliorer les mesures électriques (diminution des résistances de contact). Ceci est d'autant plus vrai lorsque les couches sont très résistives (meilleure détection) ou que l'on travaille en capacitance. Cela peut également s'avérer intéressant au niveau de l'effet catalytique qui peut être généré par les particules métalliques constitutives de l'électrode (Figure III-11).

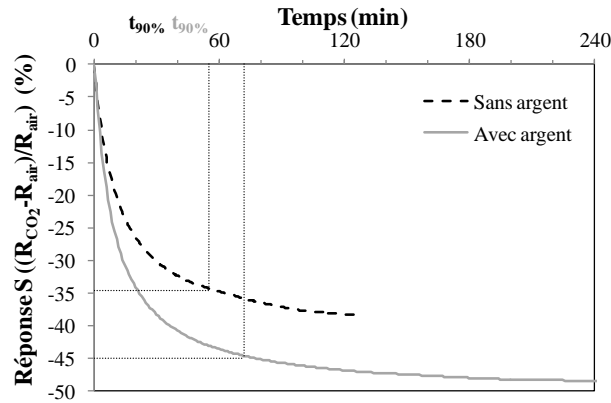


Figure III-11 : Variation de la réponse en fonction du temps d'une couche de CuO/CuFe₂O₄ avec et sans argent [7].

Les électrodes sont le plus souvent en or ou en platine [8, 9, 10] mais elles peuvent être également en tungstène, argent ou aluminium. Dans ce dernier cas, elles sont surtout réservées à une utilisation à faible température. Il est parfois d'usage d'utiliser une sous-couche d'accrochage. Simon et al. [11] ont utilisé, par exemple, une sous-couche de 20 nm de titane en dessous des électrodes de platine.

Les électrodes déposées sur les échantillons composites en bicouche CuO/CuFe₂O₄ ont été pulvérisées au travers d'un masque. La Figure III-12 présente l'agencement des électrodes adopté pour effectuer des tests électriques sous CO₂.

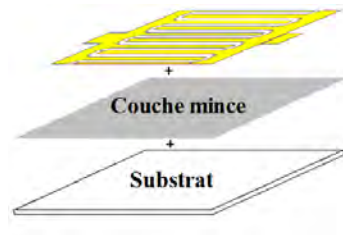


Figure III-12 : Schéma de l'agencement des électrodes sur les couches déposées.

Le dépôt d'électrode à la surface des couches nécessite, pour des questions d'adhérence, des traitements thermiques post-dépôts. Ces recuits peuvent engendrer des problèmes de stabilisation au niveau des électrodes accompagnés d'une diffusion des métaux sur l'ensemble de la couche, mais aussi une dégradation des électrodes après le recuit sous air et la mesure sous CO₂ (Figure III-13). En outre, ces électrodes recouvrent une partie de la surface active du matériau actif.



Figure III-13 : Photographie des deux couches possédant des électrodes en platine et en or après mesures électriques sous CO₂.

Nous avons donc testé la même couche CuO/CuFe₂O₄ sans électrode (prise de mesure directe sur la surface de l'échantillon par la pointe de mesure), avec des électrodes en Pt et enfin avec des électrodes en Au à T = 250 °C (Figure III-14).

Il est possible de constater à partir de la Figure III-14 que la résistance mesurée sur l'échantillon sans électrode est beaucoup plus grande que pour les couches avec électrode. Le signal reste tout de même parfaitement mesurable à 250 °C car inférieur à quelques dizaines de MΩ. L'échantillon sans électrodes présente par contre une bien meilleure réponse (40 %) comparée à celle des deux autres échantillons (18 % pour l'échantillon avec électrodes en or et 15 % pour l'échantillon avec électrodes en platine).

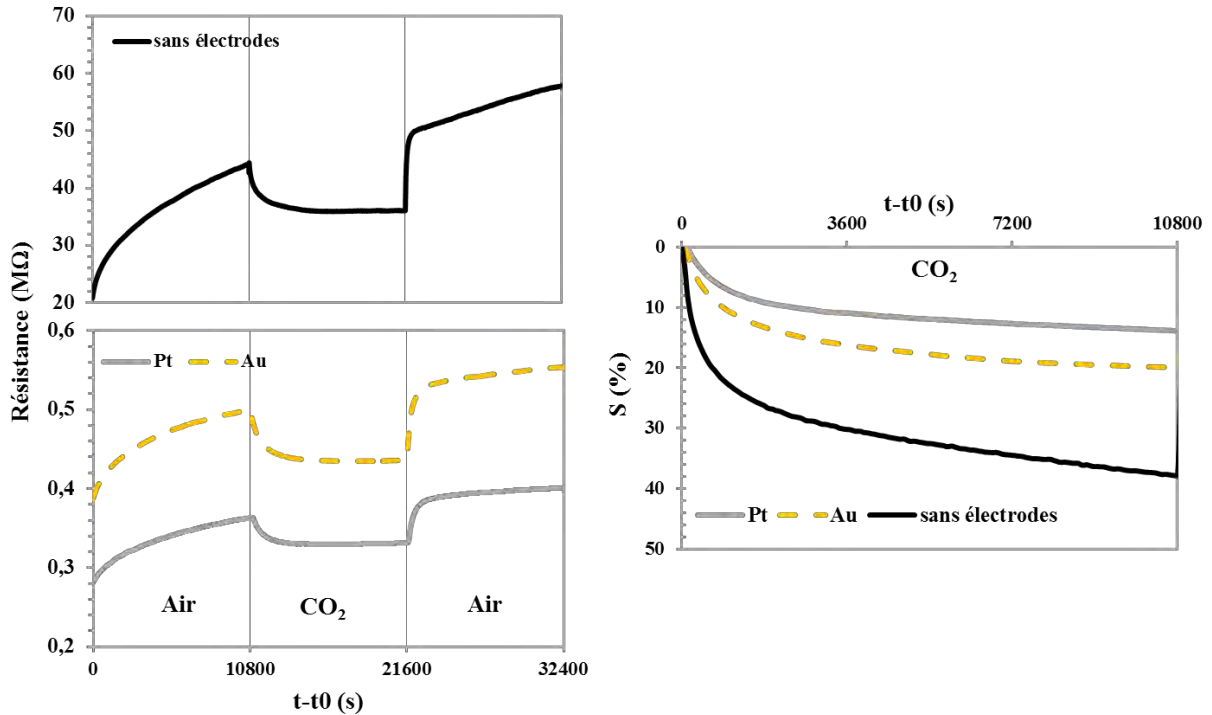


Figure III-14 : Comparaison des réponses sous CO_2 des trois couches avec et sans électrodes à $250^\circ C$.

Pour toutes ces raisons (mauvaise adhésion des électrodes d'or et de platine sur le substrat de quartz, problèmes de diffusion après traitement thermique, moins bonne réponse), nous avons choisi de travailler sur des échantillons sans électrodes pour l'ensemble des mesures électriques effectuées sous 5000 ppm de CO_2 .

3.4 Récapitulatif

Pour tous les essais présentés dans ce travail, les couches ont donc été systématiquement prétraitées sous air à $450^\circ C$ pendant 12 h puis à $470^\circ C$ pendant 3h. Pour les mesures électriques sous le dioxyde de carbone, nous avons appliqué un cycle thermique général, comme le montre la Figure III-15, à l'ensemble de nos couches pour l'évaluation des propriétés capteurs. Il consiste à alterner des séquences de dégazage de 20 min et des paliers de mesures d'une durée de 3h à des températures comprises entre $225^\circ C$ et $350^\circ C$ tous les $25^\circ C$.

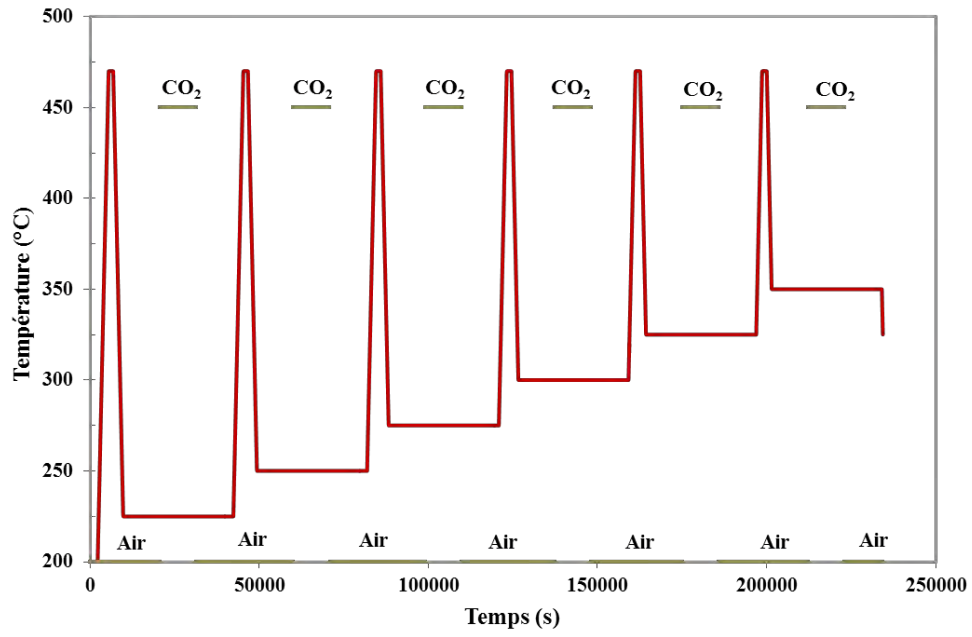


Figure III-15 : Cycle thermique adopté pour la mesure les réponses sous CO₂ des couches.

B- Matériaux et détection de CO₂

Nous avons utilisé le dispositif préalablement décrit et optimisé afin de tester différents types de matériaux. L'objectif de cette partie est de valider la pertinence du dispositif mais également de sélectionner les matériaux les plus efficaces. Nous avons tout d'abord testé le matériau composite ténorite/spinelle (CuO/CuFe₂O₄) déposé à partir d'une cible delafossite, mais également un spinelle pur (cobaltites de fer), l'oxyde de cuivre pur (CuO) et une phase delafossite pure (CuCrO₂).

Afin de pouvoir comparer ces matériaux, le protocole de mesure appliqué est le même pour tous ces échantillons dont l'épaisseur a été fixée à 50 nm.

1- Etude du composite CuO/CuFe₂O₄

1.1 Composite nanostructuré pour des épaisseurs de 300 nm

Nous avons élaboré des couches minces à partir d'une cible de delafossite de type CuFeO₂ dans les conditions les plus réductrices, à savoir une pression d'Ar égale à 0.5 Pa et une distance cible substrat égale à 5 cm. Ces couches ont été déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence sans magnétron.

Ces couches référence qui ont fait l'objet des travaux de thèse de A. Chapelle [1] et de F. Oudrhiri Hassani [5] ont déjà montré une bonne réponse vis-à-vis du CO₂.

Ce matériau original, qui est un composite nanostructuré, est obtenu en deux étapes : tout d'abord, un nanocomposite métal/oxyde (Cu+CuFe₂O₄) est obtenu par réduction contrôlée in-situ de la cible de CuFeO₂. En second lieu, ce nanocomposite métal/oxyde est transformé en composite oxyde/oxyde (CuO + CuFe₂O₄) par oxydation ménagée ex-situ. Une auto-organisation des phases permet d'obtenir un matériau composite nanostructuré en bicouches lors de cette seconde étape [12, 13].

Lors de ses travaux de thèse, A. Chapelle [1] a montré que pour un échantillon épais (300 nm) recuit sous air à T = 450 °C, le cuivre métal contenu dans la couche brute de dépôt s'oxyde et migre en surface pour former une couche superficielle de CuO. L'épaisseur totale

de la couche traitée sous air est bien plus élevée que celle du départ. Ceci s'explique par l'augmentation du volume des phases due à l'oxydation lors du recuit. Les analyses par microscopie électronique en transmission ont clairement montré cette auto-organisation en deux couches superposées l'une sur l'autre : une couche de CuO d'environ 120 nm d'épaisseur en surface et une couche de cœur de $CuFe_2O_4$ d'environ 270 nm (Figure III-16).

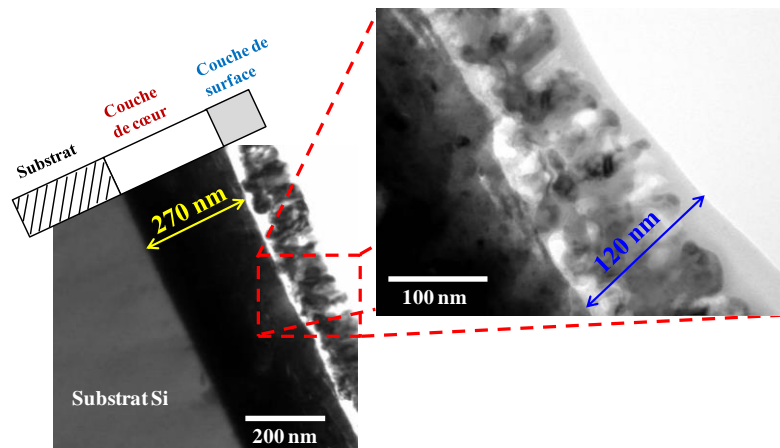


Figure III-16 : Clichés de microscopie électronique en transmission en coupes transverses d'une couche de 300 nm déposée à $P = 0.5$ Pa et à $d = 5$ cm sur substrat de silicium puis recuite sous air [7].

Les zones claires observées par MET à l'interface des deux couches et à l'intérieur de la couche de surface (Figure III-16) ont révélé une porosité prononcée observée également par MEB. La couche de cœur a une épaisseur constante et semble très dense par rapport à la couche de surface.

1.2 Composite nanostructuré pour des épaisseurs de 50 nm

Dans notre étude et afin de comparer ce composite aux différents autres matériaux élaborés avec des épaisseurs de 50 nm, nous avons élaboré un échantillon composite $CuO/CuFe_2O_4$ nanostructuré en bicouche selon le même protocole.

Afin de s'assurer que l'auto-organisation mise en évidence sur les couches épaisses (300 nm) soit identique sur les couches plus fines (50 nm), nous avons effectué des analyses élémentaires par spectrométrie à décharge lumineuse.

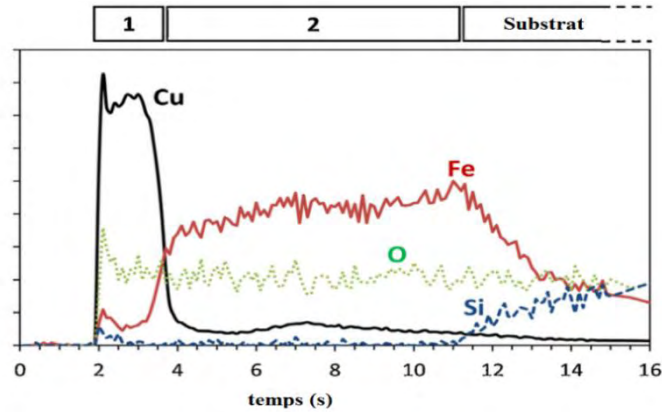


Figure III-17 : Analyse GDOES qualitative d'une couche de 50 nm déposée à $P= 0.5 \text{ Pa}$ et à $d = 5 \text{ cm}$ sur substrat de quartz puis recuite sous air.

À partir des dosages de chaque élément en fonction du temps d'érosion (Figure III-17), trois zones distinctes peuvent être mises en évidence :

- Zone 1 : (2-4 secondes) caractérisée par un pic intense d'émission de Cu.
- Zone 2 : (4-11 secondes) caractérisée par l'apparition d'un signal d'émission important et constant du fer. Le signal du cuivre est toujours présent mais beaucoup plus faible comparé à celui observé dans la zone 1.
- Zone 3 : (11-16 secondes) caractérisée par l'apparition du signal caractéristique du substrat (silicium).

Il faut préciser que le signal d'oxygène reste constant au cours du profil. Il est présent dans les trois zones, avec une intensité faible.

Les trois zones identifiées sont cohérentes avec la structure de l'échantillon observée par MET pour la couche de 300 nm d'épaisseur (Figure III-16) : la zone 1 correspond à la couche de surface de CuO, la zone 2 à la couche du cœur CuFe₂O₄ et la zone 3 correspond au substrat quartz. Le signal du fer est bien concentré entre le substrat et la couche de surface, en accord avec la structure du bicouche. La zone 3 correspond évidemment à l'érosion du substrat quartz. On peut constater que les signaux de Cu et de Fe restent légèrement présents. Ceci est peut-être dû à une mauvaise résolution en profondeur. L'acquisition d'un profil en profondeur à l'aide d'un profilomètre mécanique a permis de voir que la forme du cratère érodé n'était pas plane mais concave ce qui provoque la détection du fer et du cuivre sur les bords. La pulvérisation était plus forte près des bords du cratère qu'au centre.

Comme pour l'échantillon de 300 nm d'épaisseur, la migration du CuO en surface a dû engendrer une expansion volumique d'environ 30 %. L'épaisseur totale de l'échantillon brut de 50 nm d'épaisseur nominale est donc estimée à 65 nm après traitement d'oxydation (valeur

vérifiée par profilométrie mécanique). En faisant ensuite l'hypothèse que la vitesse d'érosion est constante sur l'épaisseur totale de la couche (zone 1 et zone 2), nous avons pu, grâce aux mesures de temps, estimer les épaisseurs relatives des couches de CuO et de CuFe₂O₄ pour le film mince de 65 nm d'épaisseur. Ces valeurs sont reportées dans le Tableau III-1 pour les couches brutes d'épaisseur de 65 et 390 nm après oxydation.

Epaisseur totale de la couche après traitement thermique sous air (nm)	65	390
E(CuO) (nm)	24	120
E(CuFe ₂ O ₄) (nm)	41	270

Tableau III-1 : Epaisseurs estimées des différentes couches de composite.

Les observations surfaciques par microscopie à force atomique (Figure III-18) ont montré une répartition homogène de grains de taille égale à une dizaine de nanomètres.

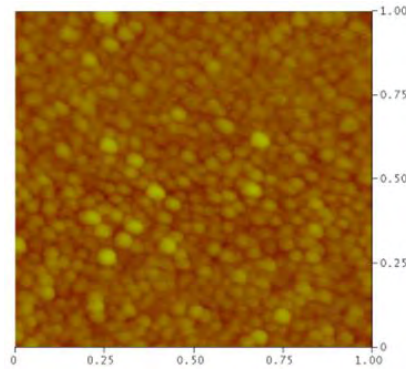


Figure III-18 : Image AFM d'une couche de CuO/CuFe₂O₄ d'épaisseur $e = 65$ nm.

1.3 Mesures de sensibilité

Nous avons mesuré la réponse électrique sous 5000 ppm de CO₂ pour cette couche mince composite de 65 nm d'épaisseur après oxydation. La Figure III-19 montre l'évolution de la réponse S (%) en fonction de la température de mesure.

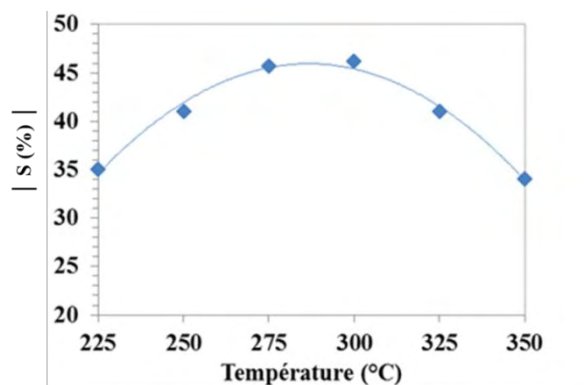


Figure III-19 : Evolution de la réponse sous CO₂ pour une couche de CuO/CuFe₂O₄ présentant une épaisseur égale à 65 nm.

D'après la Figure III-19, nous pouvons constater que l'échantillon présente une réponse optimale d'environ 47 % à T = 300 °C.

2- Etude des couches de cobaltites de fer Co_{3-x}Fe_xO₄

Les dépôts de couches minces ont été réalisés à partir de la cible Co_{1.73}Fe_{1.27}O₄ par pulvérisation cathodique radiofréquence avec magnétron à l'aide du même bâti de pulvérisation (A450). Les paramètres de dépôt utilisés sont : une pression d'argon égale à 0.5 Pa, une puissance RF égale à 30 W et une distance cible-substrat de 5 cm. L'épaisseur des couches testées pour les mesures électriques sous 5000 ppm de CO₂ a été fixée à 50 nm.

Pour les dépôts effectués à basse pression (0.5 Pa), la phase spinelle est la seule présente (Figure III-20). L'observation surfacique d'une couche de 50 nm d'épaisseur montre une répartition homogène de grains sphériques d'une dizaine de nanomètres (Figure III-20).

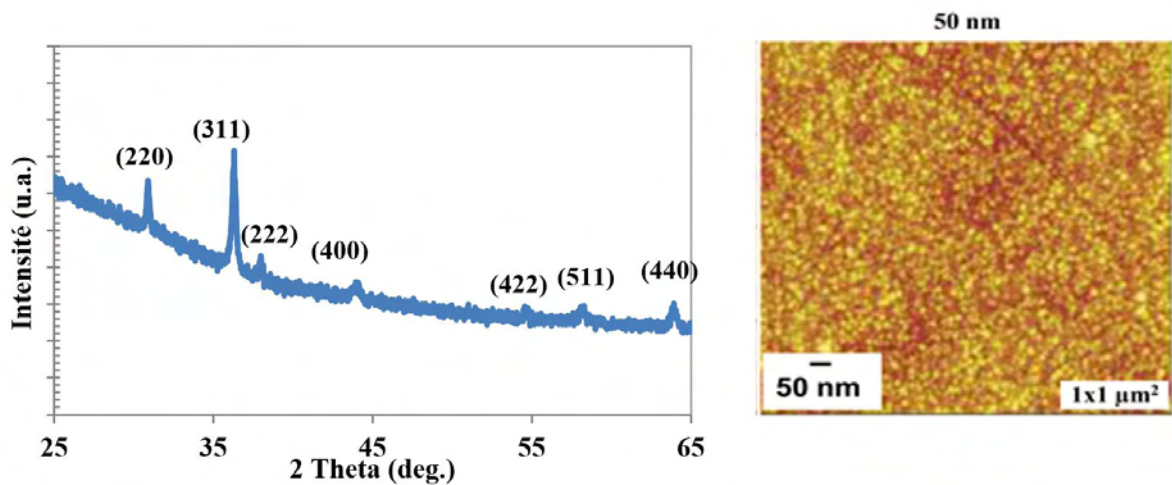


Figure III-20 : Diffractogrammes des rayons X et Image AFM des couches de Co_{3-x}Fe_xO₄ déposées à 30W [14].

Nous avons également testé ces couches de cobaltites de fer (e = 50nm) dans notre dispositif de mesures électriques sous CO₂ afin de caractériser les propriétés capteur de ces dernières (Figure III-21).

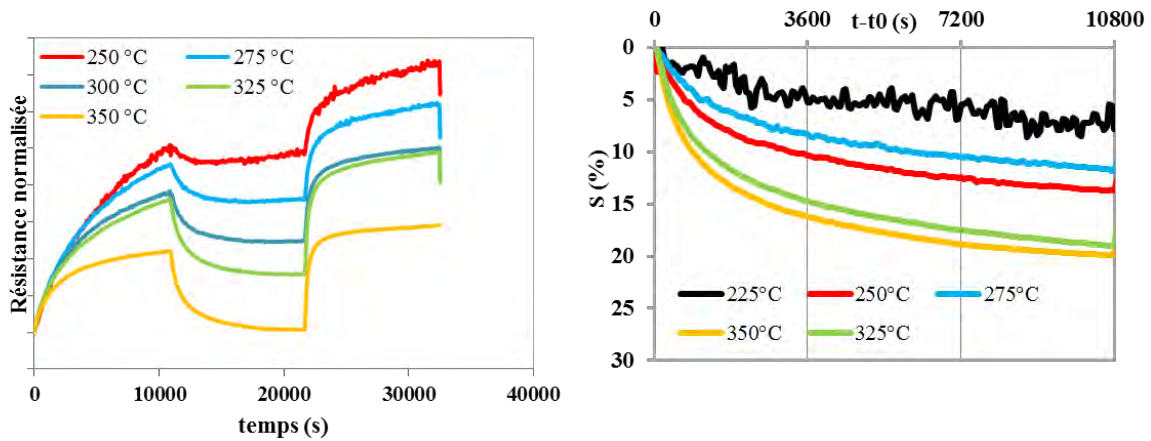


Figure III-21 : Evolution de la résistance et de la réponse sous CO₂ en fonction du temps de mesure pour une couche de Co_{3-x}Fe_xO₄ (e = 50 nm).

Les résultats enregistrés à différentes températures montrent tous une réponse au CO₂ caractéristique d'une couche semiconductrice de type p (diminution de la résistance avec l'introduction de CO₂). Des réponses allant de 5 à 23 % sont obtenues. La Figure III-22 présente l'évolution de la réponse en fonction de la température. Pour la couche mesurée, la réponse au dioxyde de carbone atteint une valeur maximale de 23 % à T = 350°C qui représente la température optimale de fonctionnement des couches minces de cobaltite de fer.

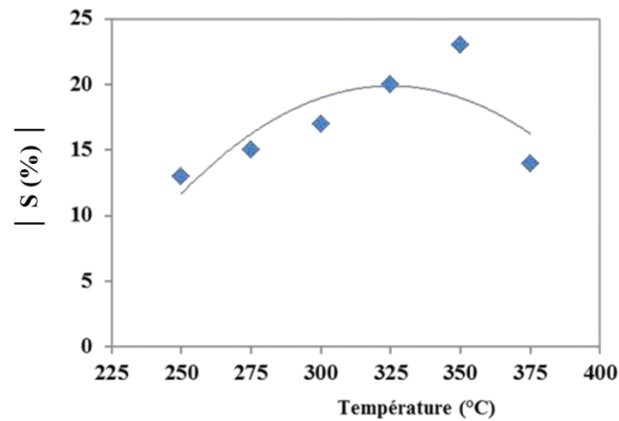


Figure III-22 : Evolution de la réponse au CO₂ (en valeur absolue) en fonction de la température de mesure d'une couche de Co_{3-x}Fe_xO₄ (e = 50 nm).

3- Etude des couches de delafossite CuCrO₂:Mg (3%)

Les dépôts de couches minces de delafossite CuCrO₂ dopées au magnésium ont été réalisés avec magnétron à partir d'une cible de composition CuCr_{0.97}Mg_{0.03}O₂. La pression

d'argon dans l'enceinte a été fixée à 0.5 Pa et la distance cible-substrat à 5 cm. Les échantillons ont été préalablement recuits sous vide à 600°C pendant 4h pour former et préserver la structure de la fessite des échantillons (Figure III-23).

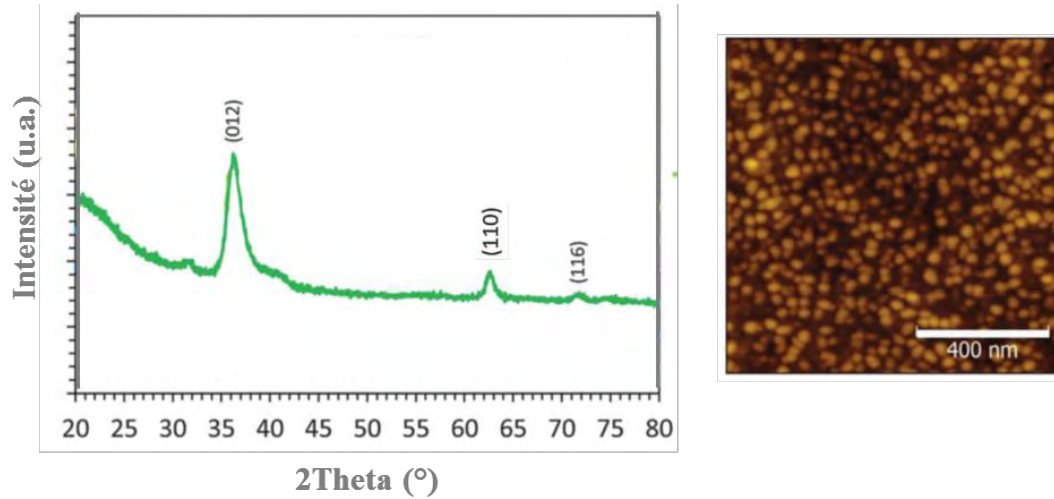


Figure III-23 : Diffractogrammes des rayons X et image AFM d'une couche de CuCrO₂ : Mg recuite sous vide à 600°C pendant 4h (e = 300 nm).

Les observations microscopiques par AFM ne nous ont pas permis d'estimer la taille moyenne des grains. La surface d'un échantillon de 50 nm est très peu rugueuse et les grains sont difficilement identifiables. La Figure III-23, montre la surface d'un échantillon de 300 nm d'épaisseur dont la taille moyenne des grains a été estimée à une trentaine de nanomètres.

Nous avons, comme pour les autres matériaux à l'aide de notre dispositif de mesure, enregistré la variation de la résistance électrique de cette couche de CuCrO₂ : Mg (e = 50 nm) en fonction du gaz injecté à différentes températures (Figure III-24).

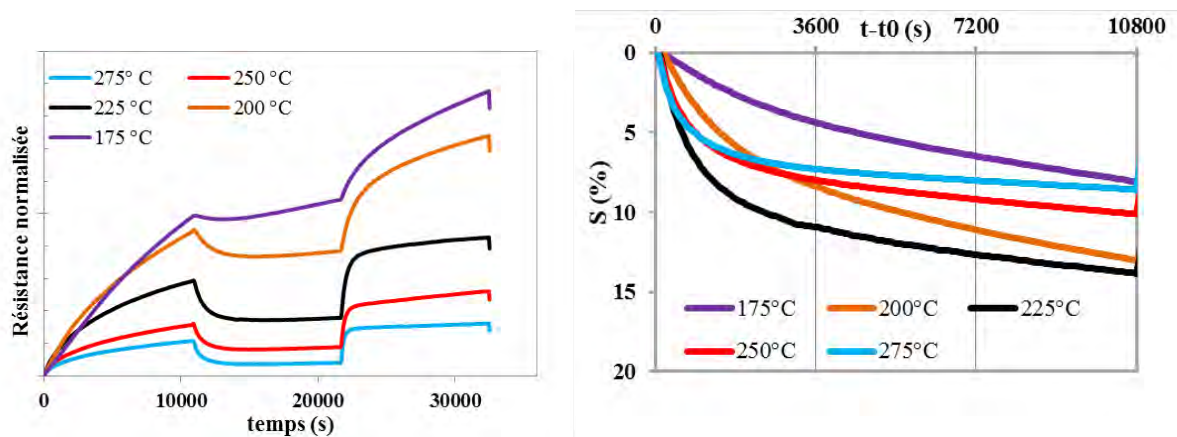


Figure III-24 : Evolution de la résistance et de la réponse sous CO₂ en fonction du temps de mesure pour une couche de CuCrO₂ : Mg (e = 50 nm).

La couche de CuCrO₂:Mg présente également pour toutes les températures de mesure, des réponses au CO₂ caractéristique d'un semiconducteur de type p. L'évolution de la sensibilité en fonction de la température de mesure est présentée sur la Figure III-25.

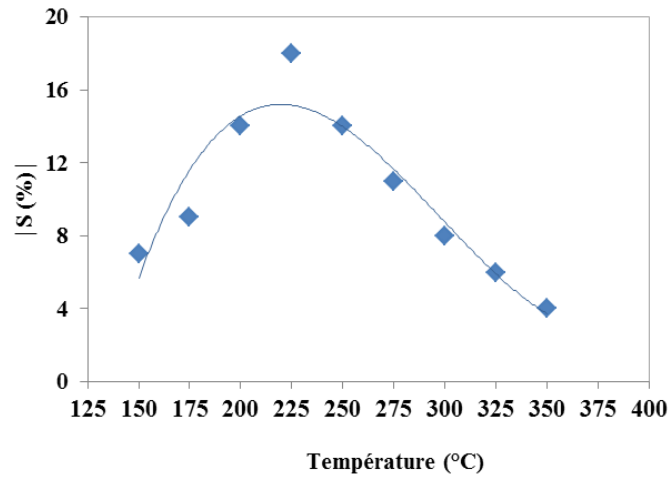


Figure III-25 : Evolution de la réponse au CO₂ (en valeur absolue) en fonction de la température de mesure d'une couche de CuCrO₂:Mg ($e = 50$ nm).

Ces résultats montrent que la réponse au dioxyde de carbone atteint une valeur maximale de 18 % à $T = 225^{\circ}\text{C}$ qui est la température optimale de fonctionnement des couches de CuCrO₂:Mg.

4- Etude des couches de ténorite CuO

Les couches de CuO ont été déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence avec magnétron à partir d'une cible de CuO. Les paramètres de dépôt sont : une pression d'argon égale à 0.5 Pa, une puissance RF égale à 50 W et une distance cible-substrat fixée à 7 cm. L'épaisseur des couches est toujours fixée à 50 nm. Comme pour le composite CuO/CuFe₂O₄, les couches ont été traitées thermiquement sous air à 450 °C pendant 12 h puis à 470 °C pendant 3 h afin de figer leurs microstructures. Les caractéristiques structurales et microstructurales de cette couche sont présentées à la Figure III-26. Nous avons également observé la surface des échantillons par microscopie à force atomique (Figure III-26). L'échantillon de 50 nm d'épaisseur présente une répartition homogène de grains sphériques de taille moyenne égale à environ 40 nm.

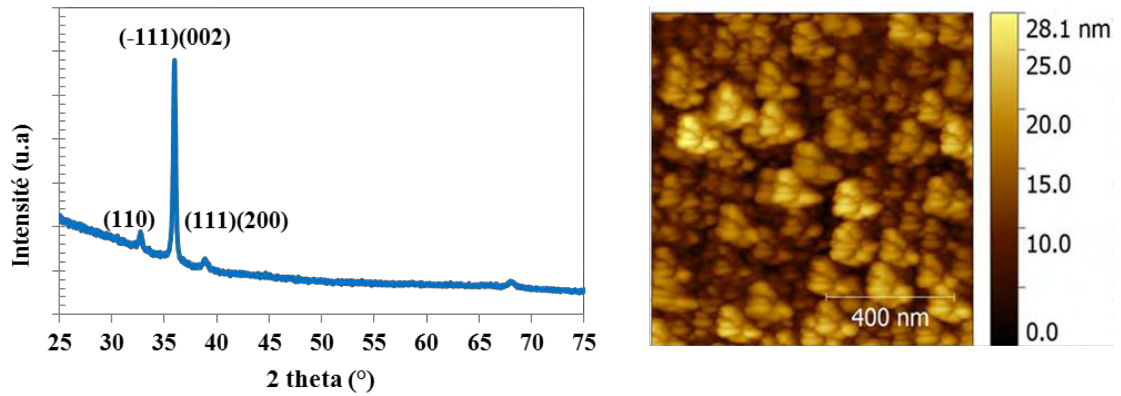


Figure III-26 : Diffractogrammes de rayons X et Image AFM des films minces de CuO. $e=50\text{nm}$.

Nous avons enregistré la variation de la résistance d'une couche de CuO de 50 nm d'épaisseur à différentes températures (Figure III-27).

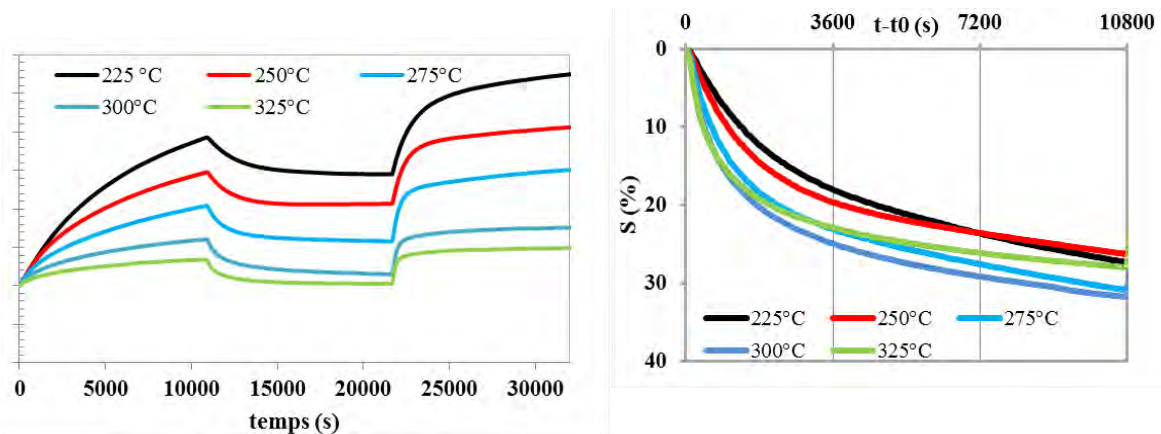


Figure III-27 : Evolution de la résistance et de la réponse sous CO₂ en fonction du temps de mesure pour une couche de CuO ($e = 50\text{ nm}$).

A partir de la Figure III-27, nous pouvons constater une diminution de la valeur de la résistance lors de l'injection du dioxyde de carbone. Ceci est en accord avec le type de conduction de CuO qui est un semiconducteur de type p. Les couches de CuO présentent des réponses intéressantes car comprises entre 25 et 35 % environ. La valeur maximale de la sensibilité est égale à 34 % à 275 °C.

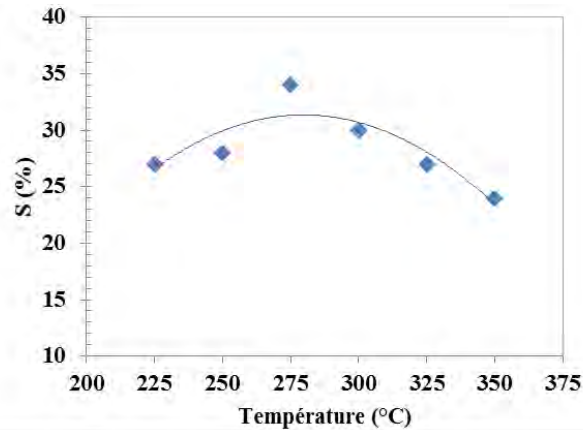


Figure III-28 : Evolution de la réponse au CO₂ (en valeur absolue) en fonction de la température de mesure d'une couche de CuO ($e = 50$ nm).

Ce résultat est particulièrement intéressant à plusieurs titres : tout d'abord il montre que l'oxyde de cuivre peut donner de bonnes réponses vis-à-vis du CO₂ sans nécessiter obligatoirement un couplage sous forme de composite avec un autre oxyde comme CuFe₂O₄ ou BaTiO₃ [10]. Il va ainsi à l'encontre de la littérature qui ne reporte pas ou peu d'oxyde de cuivre CuO pour la détection du CO₂ (voir Chapitre I). Il est également important de noter que ces résultats sont obtenus sur un matériau non encore optimisé en termes de caractéristiques microstructurales qui sont déjà largement connues et étudiées dans le domaine des capteurs à semiconducteurs. Plusieurs auteurs se sont notamment intéressés à l'étude de l'influence de l'épaisseur des couches sur leurs réponses, leur temps de réponse et leur temps de recouvrement [15, 16]. En particulier, Herrán et al. [16] ont montré que les films de CuO/BaTiO₃ les plus fins ont les temps de réponse les plus courts. De même, Yamazoe et al. [15] ont démontré que l'échantillon le plus fin a un temps de réponse plus court qu'un échantillon épais, mais en revanche, ils ont montré que la température de fonctionnement augmente dans le cas d'un échantillon fin. Dans les couches minces les effets de volume sont fortement diminués d'où une réponse au gaz beaucoup plus rapide et plus importante pour les couches très minces [17].

5- Etude d'autres matériaux

D'autres mesures ont également été réalisées sur des couches minces présentant des phases de type spinelle comme CuFe₂O₄ (Figure III-29), CuMnFeO₄ (Figure III-30) et wurtzite ZnO (Figure III-31).

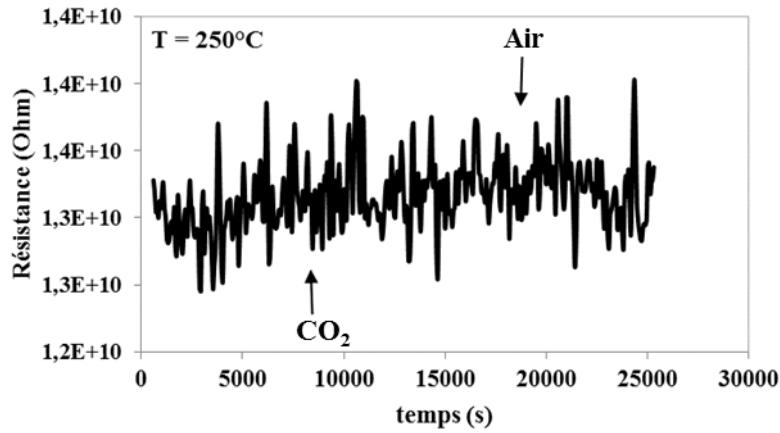


Figure III-29 : Variation de la résistance en fonction du gaz injecté à $T = 250^\circ C$ pour $CuFe_2O_4$.

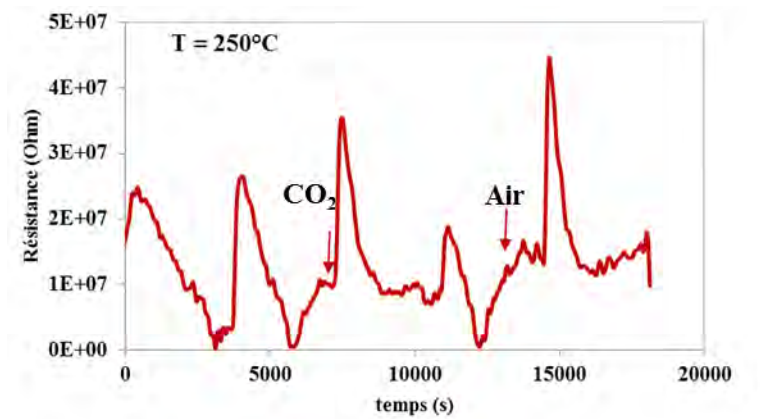


Figure III-30 : Variation de la résistance en fonction du gaz injecté à $T = 250^\circ C$ pour $CuMnFeO_4$.

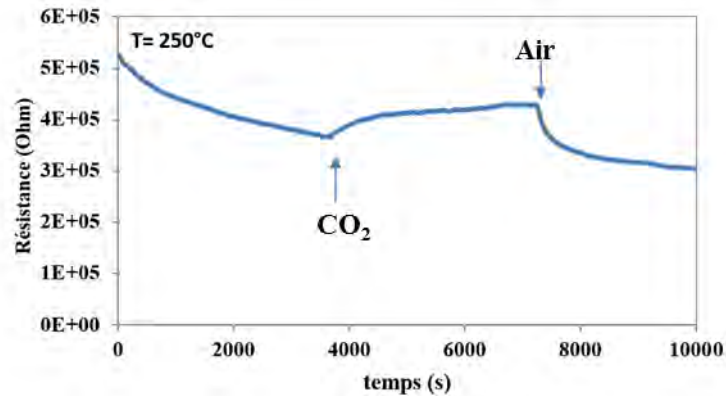


Figure III-31 : Variation de la résistance en fonction du gaz injecté à $T = 250^\circ C$ pour ZnO .

Les résultats montrent peu ou pas de réponse vis à vis du dioxyde de carbone dans le cas des deux premiers matériaux. Les mesures sont soit non mesurables (car trop grande résistance), soit non exploitables (signal trop faible et bruité).

Une réponse positive de 25 % caractéristique d'un semiconducteur de type n a toutefois pu être mesurée pour la couche de ZnO (Figure III-31).

C- Conclusion

Les résultats sur le matériau composite CuO/CuFe₂O₄ (47 % de sensibilité) nous ont permis de valider le dispositif et le protocole de mesure. Ces résultats sont cohérents avec ceux préalablement obtenus sur le même type de matériau avec différentes épaisseurs et différentes conditions d'enregistrement.

Ce dispositif et ce protocole de mesure ont permis de mettre en évidence que certains matériaux ; comme la delafossite CuCrO₂ : Mg, le spinelle Co_{0.73}Fe_{1.27}O₄ ou même la Wurtzite ZnO ; non encore reportés dans la littérature pouvaient présenter des sensibilités importantes allant de 18 à 25 % dans ces conditions de tests normalisés. Ces résultats montrent qu'il existe donc plusieurs types de matériaux (spinelle, oxyde de cuivre, delafossite) présentant des sensibilités intéressantes au CO₂ contrairement à ce qui est reporté dans la littérature.

Parmi ces matériaux, l'oxyde de cuivre CuO seul s'avère particulièrement efficace même sans être associé à un spinelle avec notamment 34 % de sensibilité dans nos conditions de mesure. Ces résultats sont également obtenus sur un matériau dont la microstructure n'est pas encore bien caractérisée et certainement pas encore optimisée pour cette application.

A partir des résultats prometteurs obtenus avec l'oxyde de cuivre CuO seul, et du fait de sa simplicité de mise en œuvre, son faible cout, sa non toxicité, ..., il semble donc intéressant de travailler sur l'optimisation de la microstructure de CuO et de ses propriétés de détection associées.

Références bibliographiques

-
- [1] **A. Chapelle**, Thèse de doctorat Université TOULOUSE III Paul Sabatier (2012) "*Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO₂*".
- [2] **D. H. Kim, J. Y. Yoon, H. C. Park, K. H. Kim**, Sens. Actuators B: Chem., 62 (2000) 61-66. "*CO₂ sensing characteristics of SnO₂ thick film by coating lanthanum oxide*".
- [3] **K. Steiner, U. Hofer, G. Kihner, G. Sulz, E. Wagner**, Sens. Actuators B: Chem., 24-25 (1995), 529-531. "*Ca- and Pt-catalysed thin-film SnO₂ gas sensors for CO and CO₂ detection*".
- [4] **G. Zhang, M. Liu**, Sens. Actuators B: Chem. 69 (2000) 144-152. "*Effect of particle size and dopant on properties of SnO₂-based gas sensors*".
- [5] **F. Oudrhiri-Hassani, L. Presmanes, A. Barnabé, P. Tailhades**, Appl. Surf. Sci., 254 (2008) 5796-5802. "*Microstructure and roughness of RF sputtered oxide thin films: Characterization and modelization*".
- [6] **J. F. McAleer, P. T. Moseley, J. O. W. Norris, D. E. Williams**, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 83 (1987) 1323-1346. "*Tin dioxide gas sensors – Part I. Aspects of the surface chemistry revealed by electrical conductance variations*".
- [7] **A. Chapelle, I. El Younsi, S. Vitale, Y. Thimont, Th. Nelis, L. Presmanes, A. Barnabé, Ph. Tailhades**, Sens. Actuators B: Chem, 204 (2014) 407-413. "*Improved semiconducting CuO/CuFe₂O₄ nanostructured thin films for CO₂ gas sensing*".
- [8] **E. Delgado, C.R. Michel**, Mater. Lett., 60 (2006) 1613-1616. "*CO₂ and O₂ sensing behavior of nanostructured barium-doped SmCoO₃*".
- [9] **P. Kasian, S. Pukird**, Adv. Mater. Res., 93 (2010) 316-319. "*Gas sensing properties of CuO nanostructures synthesized by thermal evaporation of copper metal plate*".
- [10] **B. Liao, Q. Wei, K. Wang, Y. Liu**, Sens. Actuators B: Chem. 80 (2001) 208-214. "*Study on CuO-BaTiO₃ semiconductor CO₂ sensor*".
- [11] **I. Simon, N. Barsan, M. Bauer**, Sens. Actuators B: Chem, 73, (2001) 1-26. "*Micromachined metal oxide gas sensors : opportunities to improve sensor performance*".
- [12] **A. Barnabé, A. Chapelle, L. Presmanes, P. Tailhades**, J. Mater. Sci., 48, 9 (2013) 3386-3394. "*Copper and iron based thin film nanocomposites prepared by radio frequency sputtering. Part I: elaboration and characterization of metal / oxide thin film nanocomposites using controlled in-situ reduction process.*"
- [13] **A. Chapelle, A. Barnabé, L. Presmanes, P. Tailhades**, J. Mater. Sci., 48, 8 (2013) 3304-3314. "*Copper and iron based thin film nanocomposites prepared by radio frequency sputtering. Part II: elaboration and characterization of oxide / oxide thin film nanocomposites using controlled ex-situ oxidation process.*"
- [14] **M. A. Bui**, Thèse de doctorat Université TOULOUSE III Paul Sabatier (2015) "*Etude de la décomposition spinodale de cobaltite de fer sur couches mince*".
- [15] **N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimanoe**, Catal. Surv. Asia, 7 (2003) 63-75. "*Oxide semiconductor gas sensors*".

- [16] **J. Herrán, G.G. Mandayo, E. Castano**, Sens. Actuators B: Chem. 129 (2008) 705-709 “*Solid state gas sensor for fast carbon dioxide detection*”.
- [17] **C. Tropis**, Thèse de doctorat, Université TOULOUSE III Paul Sabatier (2009) “*Analyse et Optimisation des performances d’un capteur de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO₂*”.

Chapitre IV

Elaboration et caractérisation des couches minces de CuO

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire l'influence des conditions de dépôt sur les caractéristiques microstructurales de couches minces d'oxyde de cuivre (CuO), préparés par pulvérisation cathodique radiofréquence (RF).

L'étude concernera l'influence des deux paramètres de dépôt principaux, c'est-à-dire la pression d'argon (P_{Ar}) et la puissance RF appliquée (P). Ces deux paramètres affectent l'axe d'énergie E^* du diagramme d'Anders (Figure II-6) et créent des effets d'ombrage, permettant ainsi d'obtenir des microstructures différentes (cf Chapitre II : Caractéristiques des couches minces élaborées par pulvérisation cathodique radiofréquence). Au cours de ce travail, la porosité intergranulaire sera étudiée par la méthode B.E.T. Par ailleurs, l'utilisation de la diffraction des rayons X, de la spectroscopie Raman et de la microscopie électronique permettra de suivre l'évolution structurale et microstructurale des couches minces et d'étudier l'influence du traitement thermique sous air sur les propriétés physico-chimiques des films de CuO.

Nous finirons ce chapitre par la comparaison de la sensibilité vis-à-vis du CO_2 des couches minces élaborées avec différentes microstructures.

A- Présentation des conditions de dépôt

1- Paramètres de dépôts des couches minces

Les dépôts de couches minces ont été réalisés sous argon à partir d'une cible commerciale de composition CuO. Lors de ses travaux de thèse, A. Chapelle [1] a montré que l'utilisation de basses pressions de dépôt et de faibles distances cible-substrat entraîne un fort bombardement de la couche en cours de croissance, qui peut conduire à la réduction des espèces cuivre de la cible et à l'obtention de cuivre à l'état métallique dans les couches minces [2]. Afin de conserver la stœchiométrie en oxygène du CuO, nous avons choisi de travailler sous magnétron, ce qui permet, entre autre, de diminuer le flux d'électrons secondaires qui bombardent la couche au cours du dépôt.

Nous avons choisi d'étudier des couches minces de CuO élaborées à une pression d'argon (P_{Ar}) comprise entre 0.5 et 2 Pa. Nous ne pouvons pas travailler à des pressions inférieures à 0.5 Pa car le plasma est alors difficile à maintenir et les vitesses de dépôt sont très faibles. Par

ailleurs, au-delà de 2 Pa, le nombre de collisions dans le plasma est élevé et de ce fait les vitesses de dépôt sont également faibles. La distance cible-substrat est de 7 cm et n'est pas modifiable dans le bâti de pulvérisation cathodique que nous avons utilisé. Selon le type de caractérisation visée, les couches minces ont été élaborées avec des épaisseurs allant d'une dizaine à quelques centaines de nanomètres (typiquement 300 nm pour la plupart des caractérisations). La puissance maximale appliquée (P) pour les dépôts réalisés à 0.5 Pa est de 50W. Au-delà de cette puissance, le risque de rupture de la cible céramique devient trop important. En revanche, les travaux de thèse de M. A. Bui sur des cobaltites de fer [3] ont montré qu'il était indispensable de travailler avec une puissance RF plus modérée à plus forte pression pour éviter la réduction de la cible. C'est pourquoi pour les dépôts effectués à 2 Pa, nous avons réduit la puissance à des valeurs comprises entre 20 et 30 W.

Les paramètres de dépôt qui ont été utilisés sont résumés dans le Tableau IV-1. Tous les dépôts effectués dans ces conditions à partir de la cible CuO seront notés par la suite P_x (yW) où x et y désignent respectivement les valeurs de la pression en Pa et de la puissance RF appliquée en W.

Cible	CuO		
Magnétron	Oui		
Pression d'argon P _{Ar} (Pa)	0.5	2	
Puissance RF (W)	50	20	30
Dénomination	P0.5 (50W)	P2 (20W)	P2 (30W)
Distance cible-substrat (cm)	7		
Type de substrat	Lame de verre de microscopie Lame de silice fondue		

Tableau IV-1 : Paramètres de dépôt des couches minces élaborées par pulvérisation cathodique.

Après chaque introduction des substrats dans l'enceinte, une mise sous vide poussé puis une prépulvérisation de 10 minutes ont été systématiquement effectuées. Le but de ces opérations est de désorber les espèces contaminantes, telles que les molécules d'eau et les carbonates, qui ont tendance à s'adsorber à la surface de la cible et sur les parois du bâti de pulvérisation.

2- Influence des paramètres de dépôt sur la vitesse de dépôt

Pour chaque condition de dépôt, une étape d'étalonnage en épaisseur a été effectuée grâce à des échantillons déposés pendant une heure. Les épaisseurs et donc la vitesse de dépôt, ont été estimées à l'aide du profilomètre mécanique DEKTAT 3030 ST (Tableau IV-2). Une

moyenne sur six mesures pour chaque condition a été effectuée sur des échantillons présentant des épaisseurs comprises entre 20 et 300 nm.

CuO	P = 0.5 Pa	P = 2 Pa
P = 20 W	-	1.35 nm /min
P = 30 W	-	2.55 nm / min
P = 50 W	6.15 nm / min	-

Tableau IV-2 : Comparatif des différentes vitesses de dépôt calculées pour les trois conditions. (Les tirets dans le tableau indiquent l'absence de dépôts correspondants aux conditions d'élaboration)

D'autres techniques, telles que la vue en tranche par microscopie électronique à balayage ou la réflectométrie des rayons X, ont également été utilisées pour confirmer les vitesses de dépôt calculées à partir des mesures effectuées par profilométrie mécanique.

A titre d'exemple, la Figure IV-1a présente une vue MEB en tranche d'une couche P2 (30W) déposée sur un substrat en verre pendant 120 min, soit possédant une épaisseur estimée de 309 nm. La valeur mesurée sur cette vue en tranche est de 313 nm.

La Figure IV-1b présente quant à elle un spectre caractéristique de réflectométrie X enregistrée sur une couche dont l'épaisseur estimée par profilométrie mécanique est de 42 nm. L'utilisation du logiciel LEPTOS (BRUKER) nous a permis de modéliser ce spectre (interfranges et angle critique) en affinant trois paramètres principaux de la couche et du substrat (densité, rugosité et épaisseur). Dans notre cas, l'épaisseur mesurée est ici de 40 nm en bon accord avec les mesures de profilométrie mécanique.

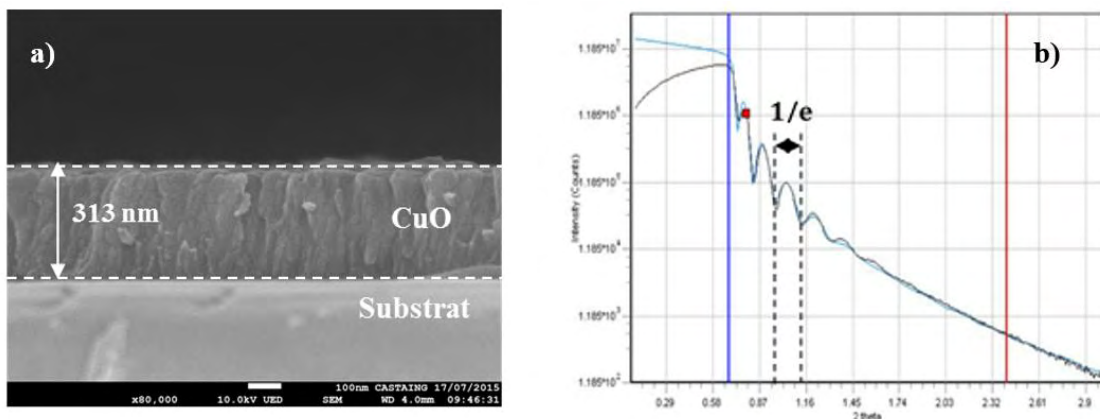


Figure IV-1 : Estimation de l'épaisseur de couches minces de CuO déposée à 2Pa et 30 W par a) visualisation au MEB en cross-section pour $e \approx 300$ nm et b) par réflectométrie de rayons X pour $e \approx 40$ nm.

Nous pouvons constater à partir du Tableau IV-2 qu'à pression d'argon égale (2.0 Pa), l'augmentation de la puissance de 20 à 30 W engendre une augmentation sensible de la vitesse de dépôt. Cette évolution est liée à l'augmentation de la quantité et de l'énergie des

ions Ar^+ qui bombardent la cible, ce qui provoque l'éjection d'un plus grand nombre d'atomes. Il en résulte la condensation d'un plus grand nombre d'atomes sur le substrat.

En revanche, nous ne pouvons pas comparer les vitesses de dépôts réalisés aux deux différentes pressions car nous n'avons pas utilisé les mêmes puissances RF. Nous pouvons simplement constater que la vitesse de dépôt à P0.5 (50W) est plus de 2 fois supérieure à celle du P2 (30W).

B-Echantillons bruts de dépôt élaborés à partir de la cible CuO

Après avoir élaboré les couches minces dans les trois conditions de dépôt, nous avons caractérisé leur structure et microstructure, analysé leur composition chimique et étudié leurs propriétés optiques et électriques.

1- Caractérisations structurales et microstructurales des couches minces

1.1 Analyses structurales des échantillons bruts de dépôt

a- Diffraction des rayons X

Les films minces élaborés dans les différentes conditions de dépôt ont été étudiés par diffraction des rayons X en mode θ - 2θ sur des échantillons bruts de dépôt de 300 nm d'épaisseur (Figure IV-2).

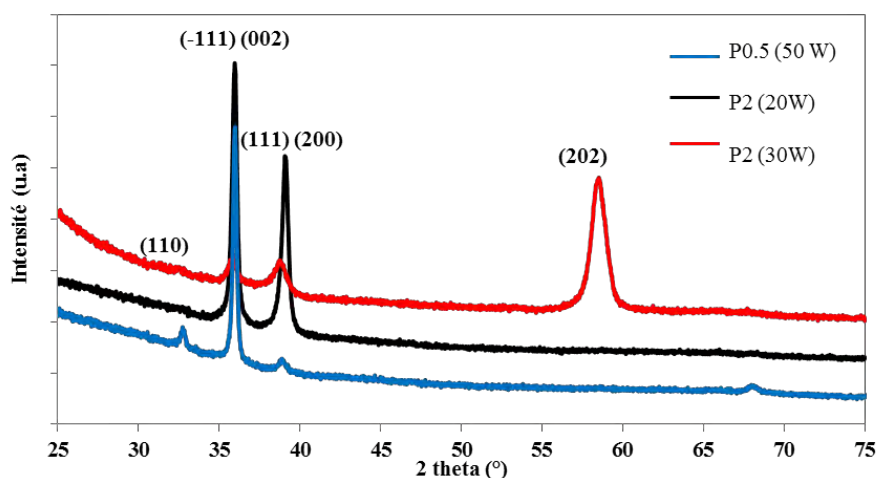


Figure IV-2 : Diffractogrammes de rayons X des films minces bruts de dépôt élaborés dans les trois conditions de dépôt.

Tous les diffractogrammes présentent des raies caractéristiques de la phase CuO cristallisant dans une maille monoclinique appartenant au groupe d'espace C 2/c (JCPDS 45-0937). Aucune phase présentant un état d'oxydation du cuivre inférieur à II (paramélaconite $\text{Cu}_4^{\text{II}}\text{O}_3$, cuprite $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{O}$ ou cuivre métallique Cu^0) n'est détectable [4, 5]. Ces résultats confirment donc que nous avons pu éviter les phénomènes de réduction des ions Cu^{II} au cours du dépôt quelque soient les conditions adoptées.

Pour les trois conditions de dépôt utilisées, la diffraction des rayons X fait apparaître des intensités de pics différentes de la phase ténorite CuO. Les échantillons P0.5 (50W) et P2 (20W) présentent une forte orientation préférentielle des plans (-111); (002) situés à $2\theta = 35.6^\circ$, alors que l'échantillon P2 (30W) est fortement orienté selon les plans (202) situés à $2\theta = 58^\circ$. Une orientation préférentielle est souvent observée pour ce type de matériau sous forme de film mince déposé par pulvérisation cathodique. Pour des couches minces de CuO déposées par cette méthode, Bejaoui et al. [6] ont montré que les couches sont quasiment amorphes quand la puissance RF est faible. Cependant avec l'augmentation de la puissance de 40 à 80W, la cristallisation du CuO est meilleure et les orientations préférentielles des pics de la ténorite tendent à varier. D'autres travaux sur l'oxyde de cuivre déposé par pulvérisation cathodique réactive ont montré des orientations préférentielles différentes des pics (-111); (002) et (111); (200) selon le débit d'oxygène utilisé [7].

b- Spectroscopie Raman

Des analyses par spectroscopie Raman ont été réalisés sur des échantillons de 300 nm d'épaisseur avec un objectif x100 et un laser de longueur d'onde 532 nm dont la puissance de sortie (modifiée à l'aide d'un filtre) a été fixée à 1.7 mW. Pour chaque spectre, cinq accumulations de 30 s chacune ont été moyennées afin d'obtenir un bon rapport signal sur bruit.

Les spectres des échantillons bruts de 300 nm d'épaisseur, élaborés selon les trois conditions fixées sont présentés à la Figure IV-3.

Tous les échantillons bruts de dépôt présentent trois modes de vibration à 296, 346 et 636 cm^{-1} . Ces pics correspondent aux bandes caractéristiques de CuO (Tableau IV-3) et sont en accord avec travaux répertoriés dans la littérature [8, 9, 10, 11, 12].

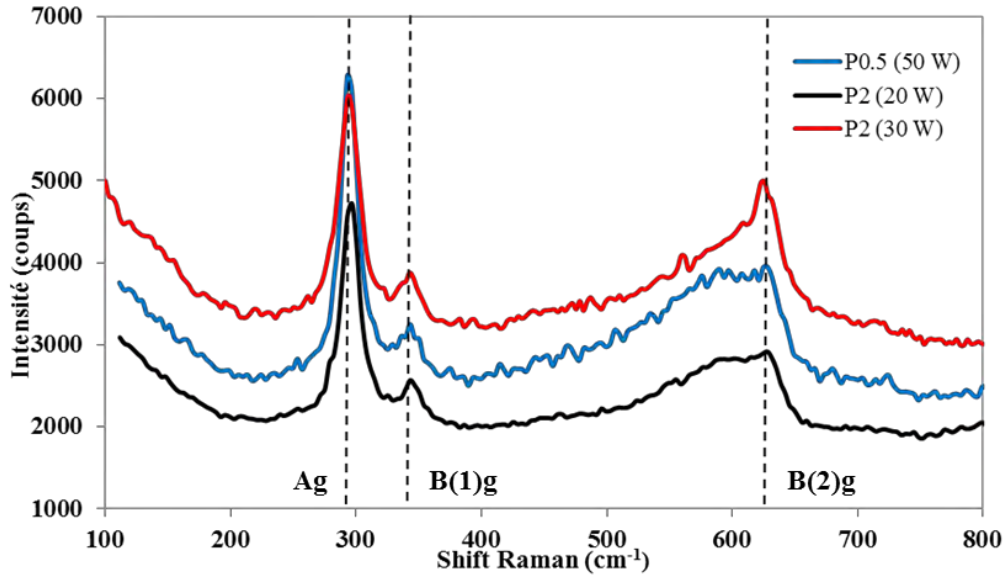


Figure IV-3 : Spectres Raman des échantillons bruts de dépôt issus des trois conditions.

Bandes de vibrations	Valeurs expérimentales (cm ⁻¹)	Valeurs reportées par d'autres auteurs (cm ⁻¹)
Ag	296	301- 303- 319
B1 (g)	346	348 – 358- 381
B2 (g)	636	631- 633- 636

Tableau IV-3 : Comparatif des bandes de vibration de CuO [9, 10, 11]

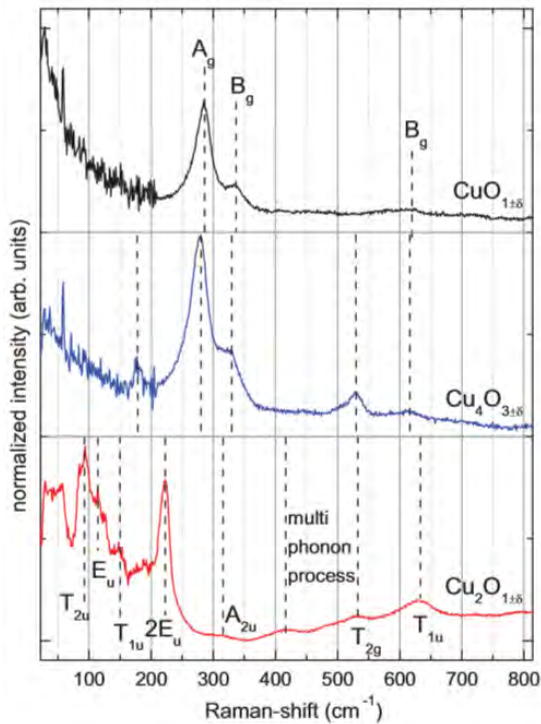


Figure IV-4 : Spectres Raman des oxydes de cuivre : Cu₂O, CuO et Cu₄O₃ [12].

Les spectres Raman des phases présentant du Cu(I) telles que la paramélaconite Cu_4O_3 ou la cuprite Cu_2O peuvent être différenciés de ceux de la phase ténorite CuO (Figure IV-4). En particulier, la paramélaconite présente un signal Raman caractéristique vers $520 - 530 \text{ cm}^{-1}$ et la cuprite des pics à 110 cm^{-1} et à 220 cm^{-1} . Dans notre analyse, aucun de ces signaux Raman n'est visible confirmant ainsi l'absence de ce type de phase.

Par contre, on observe un épaulement entre 540 cm^{-1} et 620 cm^{-1} , qui ne peut pas être assigné à la présence de la paramélaconite dont la bande de vibration A_{1g} se situe plutôt vers 524 cm^{-1} . Les travaux d'A.S. Zoofakar et al. [13] font apparaître des spectres similaires aux nôtres pour des films de CuO déposés par pulvérisation cathodique radiofréquence réactive à partir d'une cible de cuivre métallique, mais ne commentent pas l'épaulement pourtant présent dans leur spectre.

Litvinchuk et al. [14] ont étudié les vibrations de second ordre pour des cristaux de CuO. Avec leurs calculs de DFT (Density Functional Theory), ils ont assigné les vibrations de deuxième ordre aux vibrations des phonons de CuO [14]. Ils ont observé un large sommet centré à 600 cm^{-1} qui correspond aux combinaisons A_g et B_g dans le cas de nanoparticules de CuO de forme allongée. Dans notre cas, cet épaulement pourrait donc être dû à la nature anisotrope des grains dans les films minces déposés par pulvérisation cathodique qui tendent généralement à croître sous forme colonnaire.

Selon Meyer et al. [12], l'intensité du signal à 620 cm^{-1} peut varier de façon assez importante d'une étude à l'autre en raison de la forte dépendance de ce mode de vibration particulier aux phénomènes de polarisation.

En conclusion, les données obtenues par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman montrent des films bruts contenant une seule phase pure de CuO. La présence de différentes orientations préférentielles peut être liée à la texture des échantillons déposés dans trois conditions de dépôt différentes.

1.2 Analyse microstructurale des échantillons bruts de dépôt

a- Observation au microscope électronique à balayage

Nous avons observé la surface et la section transverse des couches minces de CuO à l'aide d'un microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG).

Afin d'éviter toute contamination liée à l'adsorption d'espèces chimiques sur la surface de nos couches, nous avons conservé les échantillons sous vide après dépôt.

Les observations des surfaces des couches minces ainsi que leurs coupes transverses sont présentées dans la Figure IV-5. Les clichés MEB-FEG nous permettent de constater la présence d'entités de taille et de forme variables selon les conditions de dépôts. Pour les échantillons déposés à 2Pa et plus particulièrement pour les puissances de dépôt de 30W, les entités observées d'une centaine de nanomètres de longueur semblent être des amas constitués de grains ou de cristallites plus petits dont la taille est difficilement mesurable.

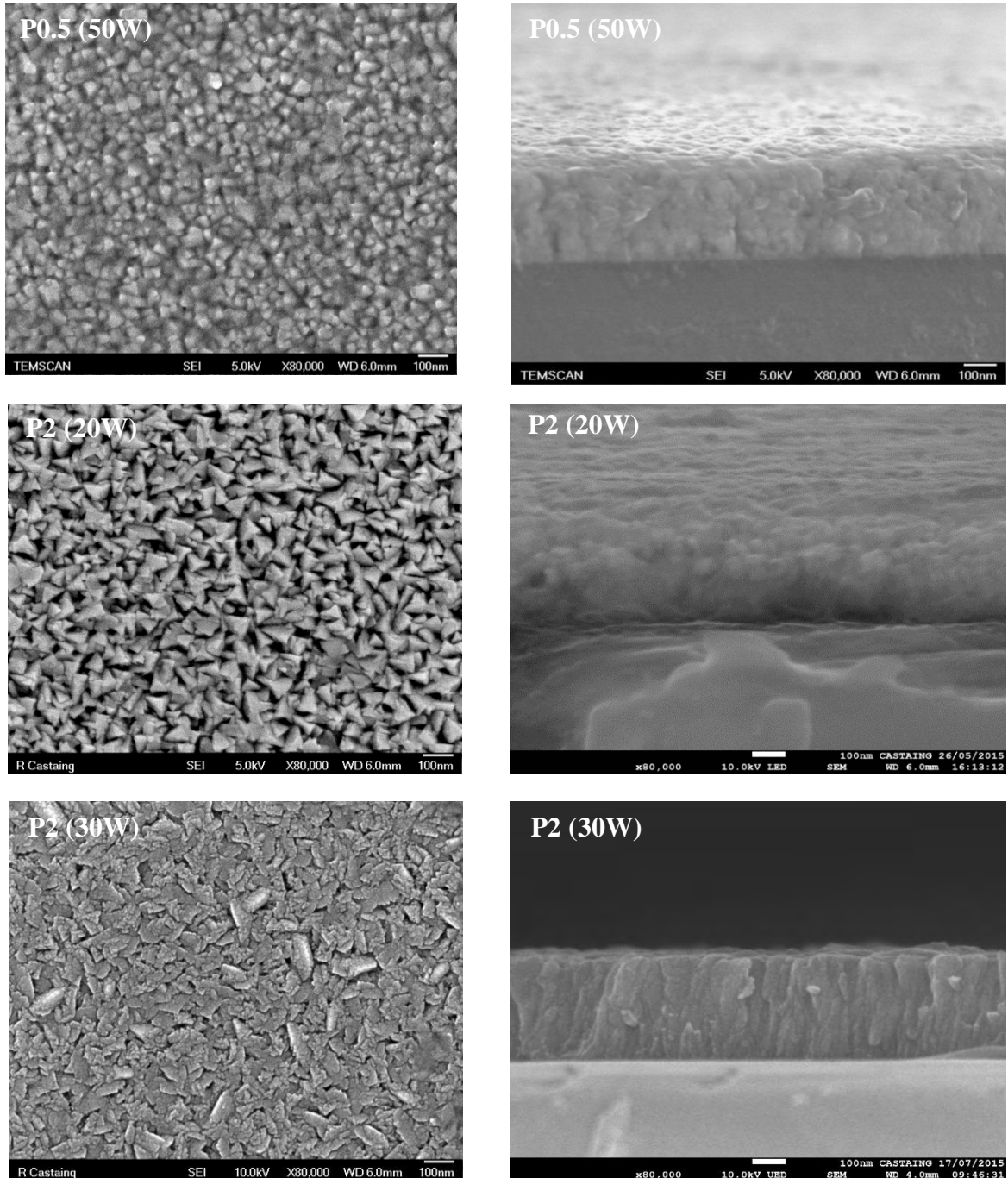


Figure IV-5 : Observation au MEG-FEG de la surface et de la coupe transverse de films de CuO.

Nous avons calculé les tailles moyennes des grains à partir de ces clichés MEB par le tracé de la diagonale. Le Tableau IV-4 regroupe les tailles des grains et des amas correspondantes à chaque échantillon.

Echantillons	Taille moyenne des grains (nm)	Taille moyenne des amas (nm)
P0.5 (50 W)	50	---
P2 (20 W)	20	100
P2 (30 W)	15	136

Tableau IV-4 : Taille moyenne des grains et amas de grains des échantillons bruts de dépôt en fonction des conditions de dépôt.

Dans le cas des échantillons déposés à 2Pa, nous avons fait apparaître la taille des amas calculée par la méthode de la diagonale et la taille des petits grains estimée d'après le grossissement de certaines zones (Figure IV-6).

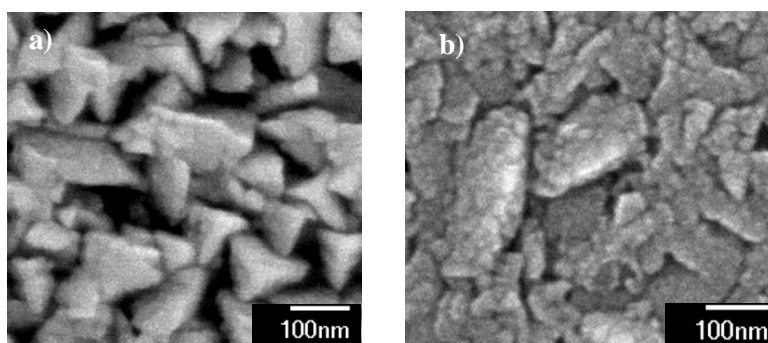


Figure IV-6 : Agrandissement des images MEB des échantillons P2 (20W) (a) et P2 (30W) (b).

Les images MEB-FEG en vue transverse des différentes couches (Figure IV-5) mettent en évidence la présence d'une structure colonnaire pour l'échantillon P2 (30W). Cette morphologie particulière est une caractéristique des films déposés par pulvérisation cathodique et suggère l'empilement de cristallites au sein des colonnes, caractéristique d'une croissance colonnaire 3D dans le volume. Lors du dépôt, les particules qui atteignent le substrat se localisent préférentiellement sur les îlots de croissance déjà existants (croissance de la couche mince dans la direction perpendiculaire au substrat). Leur mobilité de surface est relativement faible car le substrat n'est pas chauffé par une source externe.

Nous constatons que l'allure des colonnes est sensiblement différente selon les conditions de dépôt utilisées. Pour les films élaborés à faible pression (0.5 Pa), les colonnes sont larges et plutôt denses, difficile à distinguer les unes des autres. Au contraire, pour des échantillons déposés à pression de dépôt élevée (2 Pa), nous distinguons de petites colonnes qui semblent

être séparées et qui s'étendent sur la majeure partie de l'épaisseur du film, surtout pour l'échantillon P2 (30W) (Figure IV-5). Ce type d'évolution de la microstructure le long de l'épaisseur des couches a déjà été constaté par I. Chassaing [15] sur des couches minces de ferrites mixtes de cobalt et de manganèse grâce à des observations réalisées au microscope à force atomique. Lors de ses travaux de thèse, F.Oudrhiri Hassani [2] avait observé, qu'à l'interface de la couche de CoMnFeO_4 avec le substrat, des grains de petite taille (10 à 15 nm) se rassemblent sous forme de colonne à partir d'une épaisseur de film d'environ 60 nm. Cette morphologie colonnaire et anisotropique peut être à l'origine de l'épaulement observé sur les spectres Raman entre 540 et 620 cm^{-1} (Figure IV-3).

b- Observation au microscope à force atomique

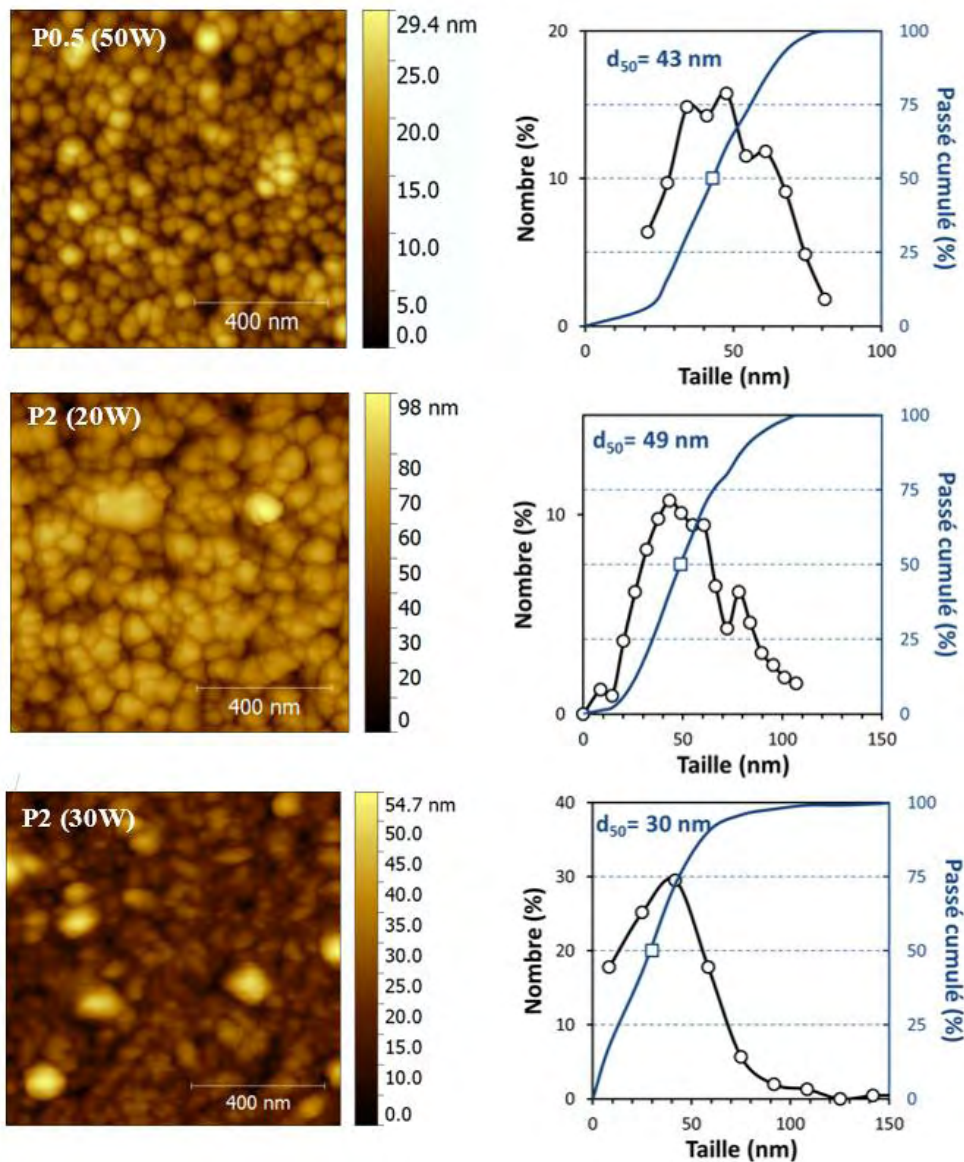


Figure IV-7 : Images AFM des différents échantillons élaborés dans les 3 conditions de dépôt. $e = 300$ nm.

Les analyses par microscopie à force atomique nous ont permis d'observer la topographie des couches minces (Figure IV-7). Ces observations ont été systématiquement faites juste après le dépôt des couches et après vérification de l'état de la pointe AFM afin de minimiser la modification de l'image de la surface due à la moindre dégradation de la pointe d'analyse ou la contamination de la surface de l'échantillon. Dans ces conditions, cette technique nous a permis de calculer la taille moyenne des grains et de déterminer la rugosité de nos films minces selon les conditions de dépôt (voir analyses statistiques effectuées à l'aide du Logiciel de traitement d'image Gwyddion détaillées au Chapitre II paragraphe B-2-3). Ces valeurs sont reportées au Tableau IV-5.

Echantillons	Taille moyenne de grains d_{50} (nm)	Rugosité Ra (nm)
P0.5 (50 W)	43	1.1
P2 (20 W)	49	4.4
P2 (30 W)	30	6.3

Tableau IV-5 : Taille moyenne des grains et rugosité déterminées à partir des images AFM en fonction des conditions de dépôt.

Nous constatons que les entités observées sont de forme plutôt circulaire. La présence d'amas allongés, constatée à l'aide du MEB-FEG pour les échantillons déposés à forte pression d'argon, est plus difficile à mettre en évidence par cette technique. Le Tableau IV-5 indique que les tailles de grains sont similaires, de l'ordre de 43-49 nm, pour les échantillons P0.5 (50W) et P2 (20W). Les échantillons P2 (30W) présentent des grains de plus petite taille (30 nm). Dans ces derniers, les grains sont toutefois agglomérés par endroit pour former des amas de plus grande taille (130 nm).

Les valeurs de rugosité Ra mesurées sur une surface d'échantillon de $1 \mu\text{m}^2$ sont également présentées dans le Tableau IV-5 pour les trois conditions de dépôt. Nous constatons que la rugosité est plus importante pour les fortes pressions d'argon. Ces résultats sont en accord avec les interprétations du diagramme de Thorthon liés à la création d'une forte porosité intergranulaire à forte pression de dépôt [16].

c- Mesures de surface B.E.T.

Les mesures de surface B.E.T. rarement mentionnées dans la littérature pour la caractérisation des couches minces élaborées par pulvérisation cathodique radiofréquence, permettent de mettre en évidence la présence de porosité intergranulaire. Pour augmenter au maximum la surface d'échange avec le gaz, des films de 300 nm ont été déposés sur chaque

face de substrats de 1.3 cm de côté (contrainte de dimension liée à la taille de la cellule de mesure) et 16 échantillons de ce type ont été simultanément utilisés lors de chaque mesure. Le volume de gaz krypton adsorbé est mesuré pour des pressions relatives comprises entre 0.06 et 0.2. La droite de l'équation BET (Equation II-3) est représentée sur la Figure IV-8, pour les différentes conditions de dépôt.

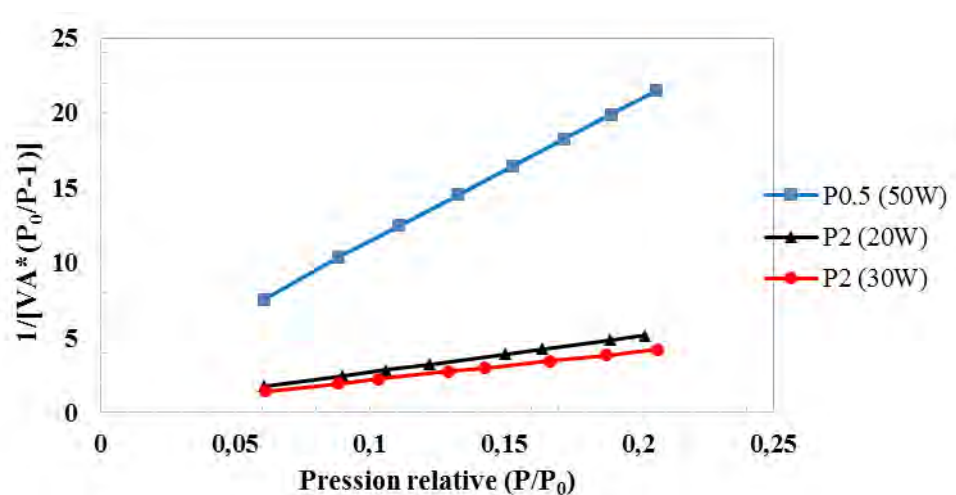


Figure IV-8 : Evolution du rapport $1/[V_A.(P_0/P-1)]$ en fonction de la pression relative pour les trois échantillons.

La surface B.E.T. (S_{BET}) est déterminée à partir du volume de la monocouche suivant la formule : $S_{BET} = 5.64 \cdot 10^4 \cdot V_m$. En raison de la difficulté de mesurer avec précision la masse des dépôts, il ne nous a pas été possible de déterminer précisément la surface spécifique des films (généralement exprimée en m^2/g dans le cas des poudres). Pour exprimer cette surface, nous avons donc calculé le rapport SAN (Surface Accessible Normalisée) défini par $SAN = S_{BET}/S_0$ dans lequel S_0 correspond à la surface géométrique (surface projetée) (Figure II-19). Bien qu'il ne permette pas de calculer directement la porosité des films, le paramètre SAN exprimé en m^2/m^2 est toutefois directement proportionnel à la présence d'une porosité intergranulaire.

Les valeurs de SAN calculées pour les trois conditions de dépôt sont groupées dans le Tableau IV-6.

Conditions de dépôt	SAN mesuré (m^2/m^2)
P0.5 (50W)	11 ± 1
P2 (20W)	43 ± 4
P2 (30W)	54 ± 5

Tableau IV-6 : Valeurs de SAN calculées pour les trois conditions de dépôt.

La méthode BET s'avère une technique complémentaire de la microscopie pour donner

des valeurs quantitatives permettant de comparer la porosité intergranulaire des différents films élaborés sous différentes conditions. Les valeurs du SAN montrent que ce facteur est plus élevé pour les fortes pressions.

A basse pression de dépôt (0.5 Pa), les atomes pulvérisés subissent peu de collisions avec les atomes d'argon pendant leur trajet entre la cible et le substrat. Les particules pulvérisées arrivent donc sur le substrat avec une direction moyenne proche de la normale avec la surface du substrat (angle moyen θ_1 faible sur la Figure IV-9a), ce qui minimise les effets d'ombrage. De plus, l'énergie des adatoms est plus élevée ce qui entraîne une plus grande mobilité. En conséquence, à basse pression, une microstructure dense présentant une porosité intergranulaire faible avec une faible rugosité de surface est obtenue.

Au contraire, aux fortes pressions de dépôt (2 Pa), le libre parcours moyen des particules pulvérisées diminue ce qui correspond à un nombre plus important de collisions. Par conséquent, ces particules vont se condenser à la surface de la couche en croissance suivant une direction effectuant un angle moyen plus grand (angle θ_2 sur la Figure IV-9b), conduisant à la formation de colonnes séparées par des espaces vides dus aux effets d'ombrage. Une forte pression a donc tendance à conduire à des dépôts poreux et rugueux.

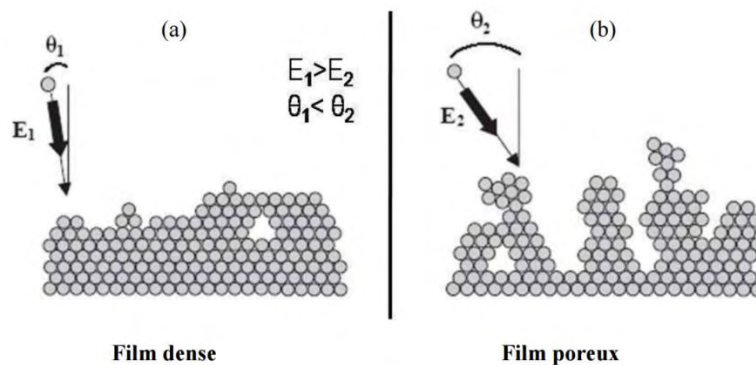


Figure IV-9 : Représentation schématique de l'évolution de la microstructure selon l'angle d'incidence θ_i et l'énergie de bombardement E_i des particules [17].

L'augmentation du rapport SAN avec la puissance RF à pression constante peut être quant à elle expliquée par des phénomènes similaires à l'augmentation de la pression. A plus forte puissance, l'augmentation de la densité d'atomes éjectés le long des lignes de champ entraîne une augmentation du nombre de collisions et donc de l'angle moyen d'incidence des particules sur la couche.

d- Modélisation de la microstructure des films minces

Pour des dépôts réalisés à température modérée, plusieurs auteurs [18, 19] ont montré que

la croissance des films minces déposés par pulvérisation cathodique démarrerait par une couche dense qui épouse la rugosité du substrat. Après un certain temps, cette croissance va transiter d'un mode dense à un mode poreux. La microstructure est alors constituée de colonnes séparées par des porosités qui sont nées à l'endroit où étaient situés les creux, et qui sont dues à des effets d'ombrages. La Figure IV-10 montre la simulation de la croissance d'une couche mince par pulvérisation cathodique à partir du modèle mathématique développé par C. Tang [18] et G.S. Bales [19].

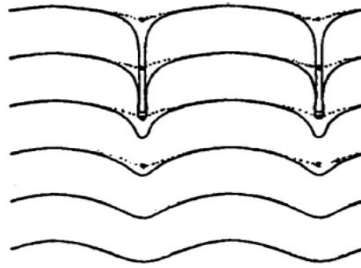


Figure IV-10 : Simulation de la croissance d'une couche mince au cours du temps à l'aide d'un modèle mathématique [18].

D'après ce modèle, nous avons une couche qui est constituée à l'interface d'une couche dense puis d'une couche poreuse au fur et à mesure que l'on s'éloigne du substrat. L'épaisseur à partir de laquelle le mode de croissance transite de la couche dense à la couche poreuse est liée à l'angle moyen des particules incidentes. En effet, plus l'angle moyen est grand (haute pression) et plus la transition a lieu rapidement. Toutefois, plus l'énergie des particules qui arrivent sur le substrat est élevée, plus il va y avoir de la diffusion au niveau de la surface. Cela retarde alors le moment où la croissance de la couche transite du mode "dense" vers un mode "poreux".

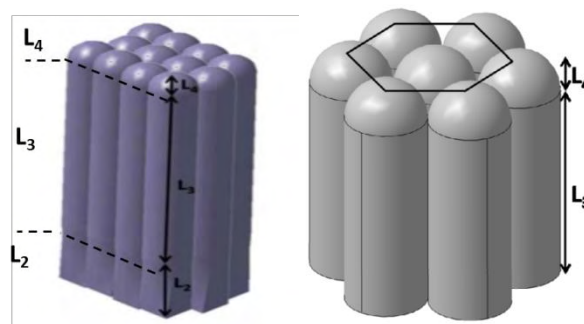


Figure IV-11 : Modèle microstructurale des films minces vue en 3D [2].

Un modèle microstructural développé par F. Oudrhiri-Hassani [2, 20] (Figure IV-11) suppose que les films sont colonnaires et se composent de trois couches notées (2), (3) et (4) d'épaisseurs (L_2), (L_3) et (L_4). La couche (2) est une couche dense qui croit pendant les

premiers instants du dépôt et qui correspond à l'interface préalablement décrit. La couche (3) est poreuse et constituée d'un arrangement compact de cylindres de diamètre d . Des dômes hémisphériques, situées au-dessus de ces cylindres, composent la partie supérieure du film (couche (4)). Ces colonnes sont similaires à celles décrites dans le modèle de Thornton pour des dépôts réalisés à température modérée.

A partir de ce modèle qui suppose un arrangement compact parfait de ces colonnes, F. Oudrhiri-Hassani [2, 20] a pu calculer la surface accessible par le gaz krypton (SAN) selon l'Équation IV-1 où L_3 est l'épaisseur de la couche poreuse 3 déterminée par ellipsométrie et d désigne la taille apparente des cristallites estimée à partir des diffractogrammes des rayons X:

$$SAN = \frac{(4L_3 + d)\pi + 2.d.\sqrt{3}}{2.d.\sqrt{3}} \quad \text{Équation IV-1}$$

En raison de la croissance colonnaire de nos échantillons, nous avons donc appliqué ce modèle théorique pour le calcul des SAN afin de pouvoir les comparer aux valeurs expérimentales (Tableau IV-7). La valeur de L_2 a été approximée à 50 nm pour les échantillons déposés à 2 Pa et à 150 nm pour ceux déposés à 0.5 Pa en accord avec les travaux de F. Oudrhiri-Hassani. De plus, la couche (4) d'épaisseur L_4 , qui intervient également dans le calcul du rapport SAN, a été estimée à la valeur du rayon des grains ($L_4 = d / 2$). L'épaisseur (L_3) de la couche poreuse (3) est donc égale à l'épaisseur totale du film (300 nm) moins les épaisseurs L_2 et L_4 des couches (2) et (4). La valeur de d dans notre calcul correspond à la taille moyenne des grains et la taille des amas estimée par microscopie (Tableau IV-4).

	d_{50AFM} (nm)	d_{MEB} (nm)	SAN théorique (AFM) (m^2/m^2)	SAN théorique (MEB) (m^2/m^2)	SAN expérimental (m^2/m^2)
P0.5 (50W)	43	50	13	11	11
P2 (20W)	49	20 / 100	19	45 / 9	43
P2 (30W)	30	15 / 136	30	61 / 7	54

Tableau IV-7 : Comparaison des caractéristiques microstructurales expérimentales et calculées par le modèle pour les films minces de CuO.

Les valeurs estimées par ce modèle sont proches des valeurs expérimentales dans le cas de l'échantillon P0.5 (50W). La détermination de l'épaisseur L_3 de la couche (3) demeure toutefois très empirique dans notre démarche. Pour les échantillons P2 (20W) et P2 (30W), nous avons vu par MEB-FEG que de très petits cristallites ont tendance à se regrouper sous forme d'amas de taille beaucoup plus importante. Les valeurs estimées par le modèle à partir des tailles des amas sont bien inférieures aux valeurs expérimentales (Tableau IV-4). En

revanche un assez bon accord est trouvé lorsque l'on utilise les tailles de cristallites pour le calcul du rapport SAN.

En conclusion, les films élaborés à faible pression sont constitués de grains de taille moyenne relativement importante, de l'ordre de 50 nm de diamètre, tendant à adopter une croissance compacte avec peu de porosité intergranulaire. Au contraire, les échantillons déposés à forte pression présentent de petites cristallites, proches de 15 - 20 nm de diamètre, entre lesquels se développent des porosités inter-granulaires qui s'étendent sur presque toute l'épaisseur de la couche ce qui mène à des surfaces accessibles plus importantes.

2- Caractérisation optique

Les films minces ont été caractérisés optiquement par des mesures de transmittance totale et réflectance totale sur des échantillons déposés dans les trois conditions de dépôt. Les couches de 300 nm d'épaisseur ont été utilisées pour ces caractérisations. Le domaine spectral étudié s'étend de 300 à 1100 nm.

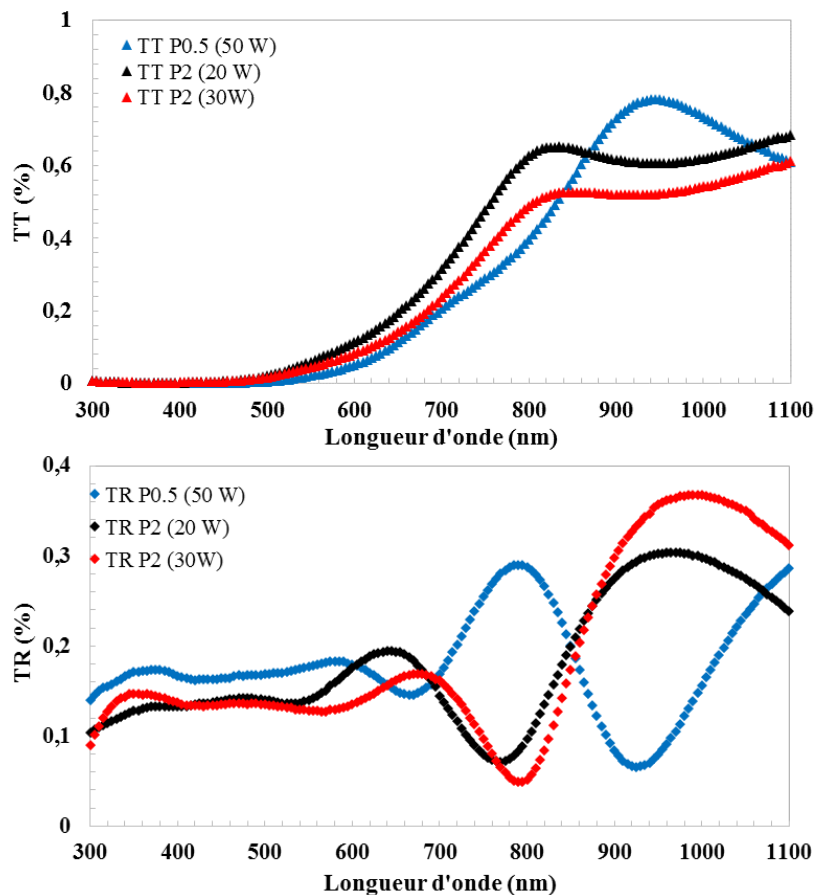


Figure IV-12 : Transmission et réflexion dans le domaine du visible des films minces brut de dépôt d'épaisseur 300 nm pour les différentes conditions de dépôt.

L'évolution de la transmission totale et de la réflectance totale en fonction des conditions d'élaboration des couches minces est représentée sur la Figure IV-12 pour les trois échantillons bruts de dépôt. L'absorbance totale (déduite de TT et de TR) est également présentée (Figure IV-13).

On constate une augmentation de la transmission aux plus grandes longueurs d'ondes lorsque la puissance RF est plus importante. Ces résultats sont en accord avec les travaux de A. Ogwu et al. [21] qui ont montré que pour les échantillons de CuO déposés à plus forte puissance RF, la transmission atteint des valeurs de 75% à 800 nm alors qu'elle ne dépasse pas 5% à plus faible puissance RF à la même longueur d'onde.

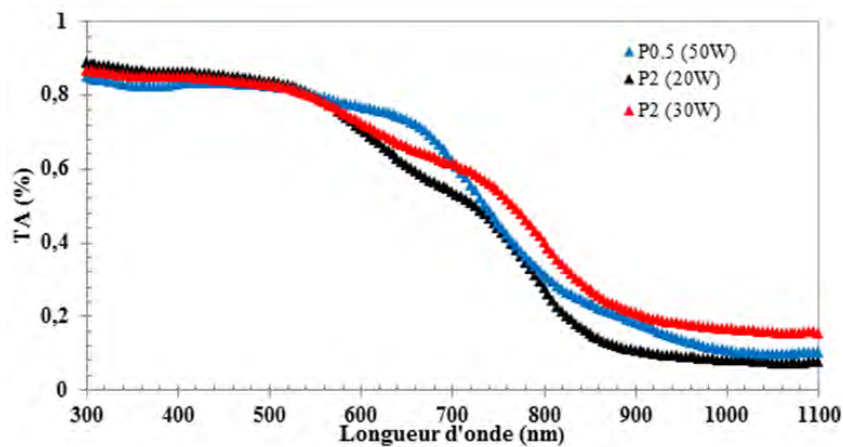


Figure IV-13 : Absorbance totale dans le domaine du visible des films minces brut de dépôt d'épaisseur 300 nm pour les différentes conditions de dépôt.

A partir des spectres UV-visible, nous avons pu calculer l'énergie de gap des films minces de CuO. La Figure IV-14 montre à titre d'exemple la variation de $(ahv)^n$ en fonction de $h\nu$ pour une couche brute de CuO déposée à P0.5 (50 W).

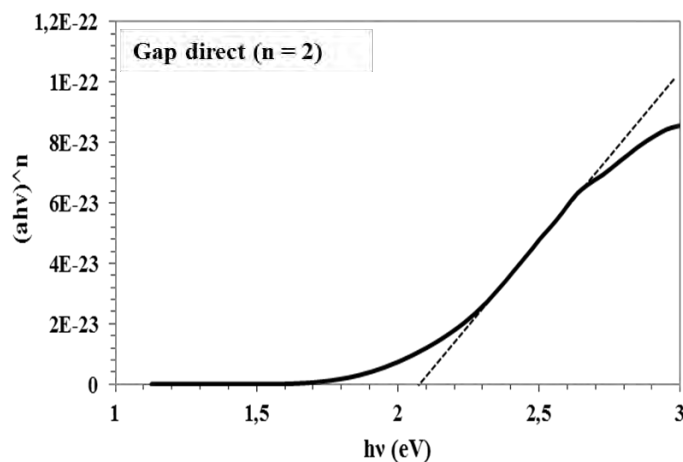


Figure IV-14 : Evolution de $(ahv)^n$ en fonction de $h\nu$ pour une couche à P0.5 (50 W) de 300 nm d'épaisseur.

Le Tableau IV-8 regroupe les valeurs des énergies de gap E_g calculées pour les trois conditions de dépôt.

Conditions de dépôt	E_g (eV)
P0.5 (50W)	2.08
P2 (20W)	2.10
P2 (30W)	2.12

Tableau IV-8 : Valeurs de E_g calculées pour les trois conditions de dépôt.

On peut noter d'après le Tableau IV-8 que l'énergie de gap demeure quasi constante avec le changement des conditions de dépôt. Les valeurs expérimentales sont bien supérieures aux valeurs usuellement reportées dans la littérature et qui varient entre 1.2 eV et 1.5 eV [21, 22, 23]. Toutefois, d'autres travaux [24, 25] ont montré que l'énergie de gap des couches de CuO peut varier avec les conditions de préparation, et que des valeurs élevées de l'ordre de 3.02eV, voire même 4.05eV [24], peuvent être obtenues dans certains cas.

En effet, une caractéristique des couches de CuO nanostructurées est la modification des niveaux d'énergie des couches de conduction et des couches de valence en ajustant la taille et la morphologie des grains. Ce phénomène est souvent observé expérimentalement comme un « blueshift » (décalage vers les plus fortes énergies) du seuil d'adsorption optique quand les dimensions des nanostructures sont réduites. Un exemple de ce « blue shift » issu des travaux de F. Marabelli et al. [24] est présenté à la Figure IV-15.

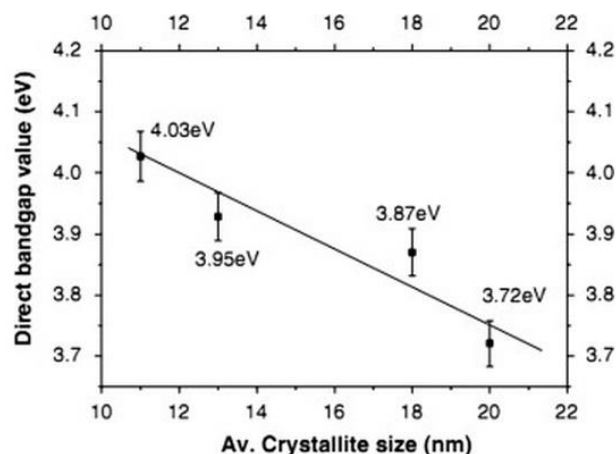


Figure IV-15 : Variation de l'énergie de gap E_g en fonction de la taille des cristallites de CuO [24].

Dans le cas des films de CuO que nous avons déposés par pulvérisation cathodique à 0.5 et 2.0 Pa, les valeurs de l'énergie de gap (2.08 - 2.12 eV) sont certes supérieures aux valeurs usuelles (1.2 - 1.5 eV) mais inférieures à celles reportées pour des tailles de particules de 10 nm environ (3.8 - 4.0 eV). Ceci étant cohérent avec les tailles de grains d'environ 15-50 nm observés par MEB Tableau IV-4 et AFM Tableau IV-5.

3- Mesures électriques et thermoélectriques

3.1 Mesures électriques quatre pointes

Pour les semiconducteurs de type p, les porteurs de charge dépendent fortement de la concentration en trous libres existant dans leurs bandes de valence qui est déterminée par la concentration en lacune métallique (ou en excès d'oxygène) [26, 27, 28]. Les échantillons bruts de dépôt ont été caractérisés par des mesures électriques quatre pointes à température ambiante. Les valeurs de conductivité sont présentées dans le Tableau IV-9.

Conditions de dépôt	Conductivité (S/cm)
P0.5 (50W)	$8 \cdot 10^{-3} \pm 10^{-3}$
P2 (20W)	$5 \cdot 10^{-3} \pm 10^{-3}$
P2 (30W)	$6 \cdot 10^{-3} \pm 10^{-3}$

Tableau IV-9: Valeurs de conductivité mesurées sur des échantillons issus des trois conditions de dépôt. $e = 300$ nm. (Les incertitudes sont liées à la dispersion des mesures : Incertitudes de type A).

Une moyenne a été faite sur quatre échantillons différents pour s'assurer de la reproductibilité de la mesure. On constate qu'il n'y a pas de réelle influence des conditions de dépôt sur la conductivité des échantillons. Les valeurs expérimentales (5 à $8 \cdot 10^{-3}$ S/cm) sont en accord avec les valeurs reportées dans la littérature [28, 29].

Cette faible dispersion est étonnante compte tenu de la forte variation de microstructure observée sur les échantillons déposés dans les différentes conditions de dépôt. À forte pression, la porosité des films devient importante, on s'attend plutôt à une diminution de la conductivité comme l'a montré S. Capdeville lors de ses travaux de recherche sur les couches minces de ferrites spinelles [30].

3.2 Mesures thermoélectriques

L'effet Seebeck se produit lorsqu'une différence de température engendre une différence de potentiel au sein d'un dispositif. C'est l'inverse de l'effet Peltier, qui lui au contraire met en évidence la création d'un écart de température lorsqu'une tension est appliquée à un dispositif. Nous avons mesuré et calculé le coefficient Seebeck pour une couche de CuO de 300 nm d'épaisseur déposée dans les conditions P0.5 (50W). Nous n'avons pas pu mesurer ce coefficient pour les autres conditions suite en raison de la difficulté rencontrée pour stabiliser les mesures thermoélectriques. En effet, les films sont très résistifs et l'espacement entre les deux pointes est important dans le dispositif expérimental.

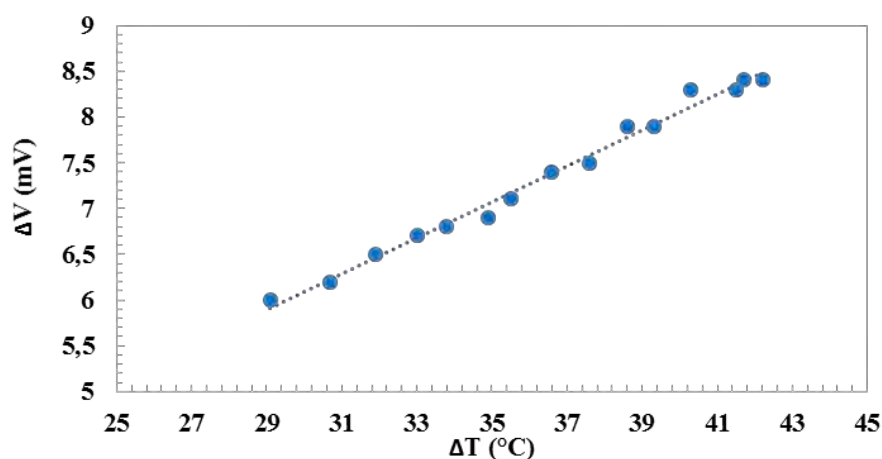


Figure IV-16 : Evolution de la variation de la tension en fonction de la température.

La valeur du coefficient Seebeck est donnée par la pente de la courbe représentée sur la Figure IV-16. Il est important de préciser que ces mesures ont été effectuées à une température moyenne égale à 33°C. Le coefficient Seebeck que nous avons mesuré est égal à +195 $\mu\text{V}/\text{K}$. Cette valeur obtenue sur l'échantillon P0.5 (50W) est en accord avec les coefficients Seebeck publiés dans la bibliographie [29]. Sa valeur positive confirme que la conduction de CuO est bien de type p.

C- Caractérisation des couches minces de CuO traitées thermiquement

Dans tout ce qui précède, les caractérisations structurales et microstructurales ont montré que les échantillons bruts de dépôt contiennent une phase pure de CuO présentant des orientations différentielles et des morphologies variables selon les conditions de dépôt. Cette deuxième partie sera consacrée à la caractérisation des couches traitées sous air avant leur utilisation sous atmosphère contrôlée en tant que capteur de CO_2 .

Nous avons vu précédemment (Chapitre III, paragraphe A-3-1) que le recuit sous air à 470°C était nécessaire pour stabiliser la microstructure des couches qui seront utilisées pour les tests électriques sous CO_2 . Nous avons donc effectué le même traitement thermique sous air à 450°C dans un four à moufle pendant 12h suivi d'une montée à 470°C pendant 3h.

1- Caractérisations structurales et microstructurales des couches minces traitées sous air

1.1 Analyses structurales des échantillons recuits sous air

a- Diffraction des rayons X

Après recuit sous air les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X en configuration θ -2 θ (Figure IV-17).

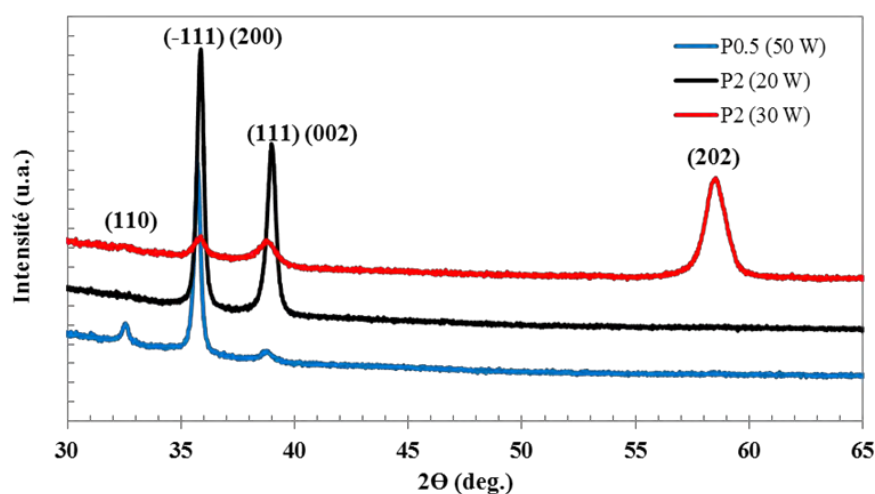


Figure IV-17 : Diffractogrammes de rayons X en incidence normale des couches minces après recuit sous air.

Les diffractogrammes des échantillons recuits sous air ne présentent pas de différence notable comparés aux diffractogrammes des échantillons bruts de dépôt du fait de la température. La Figure IV-17 révèle la présence d'une seule phase de CuO présentant les mêmes orientations préférentielles que pour les échantillons bruts quelles que soient conditions de dépôt.

b- Spectroscopie Raman

Les mesures effectuées par spectroscopie Raman (Figure IV-18) mettent en évidence les trois bandes de vibrations caractéristiques du CuO aux nombres d'onde suivants : 291, 354 et 622 cm^{-1} . Nous pouvons constater aussi que l'épaule, entre 540 et 620 cm^{-1} , observé sur les spectres des échantillons bruts s'est fortement atténué pour les échantillons P0.5 (50W) et P2 (20W). Il est par contre toujours présent sur les échantillons P2 (30W).

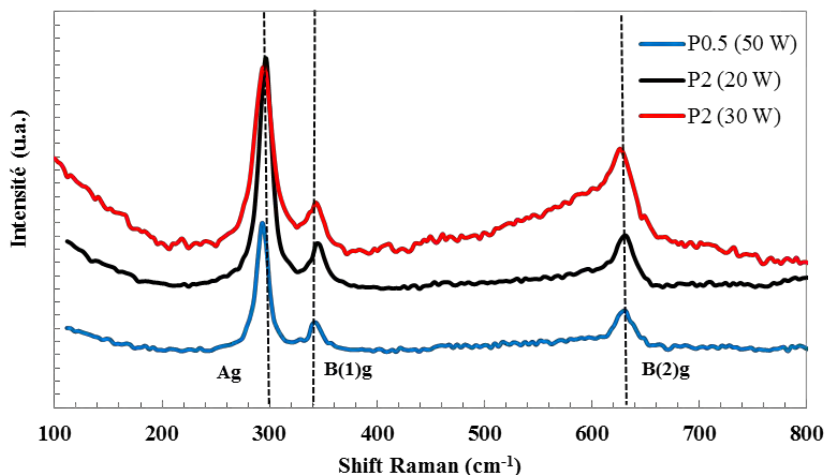


Figure IV-18 : Spectres Raman des couches minces traitées sous air pour les trois conditions de dépôt.

Afin de vérifier si cet épaulement peut être dû à des variations de stœchiométrie, nous avons comparé un échantillon brut P2 (30W) à trois autres traités thermiquement à 470 °C sous air, sous azote et sous vide primaire. Ces trois atmosphères sont susceptibles de modifier la stœchiométrie en oxygène du film mince du CuO. La Figure IV-19 présente les spectres Raman correspondants aux différents échantillons.

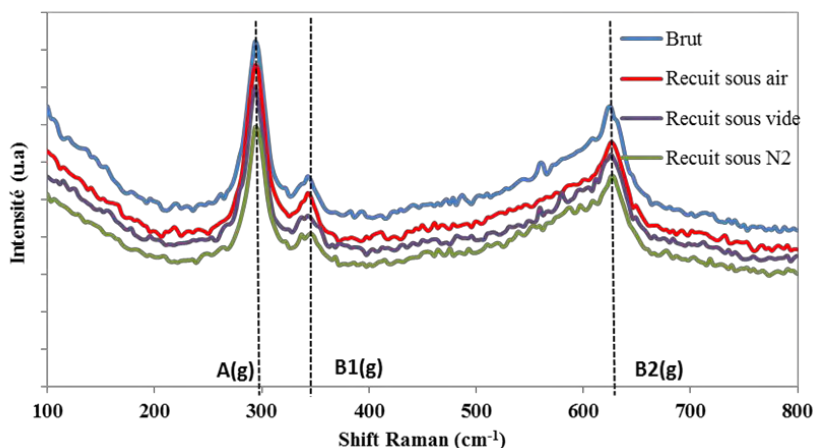


Figure IV-19 : Spectres Raman des couches minces traitées sous différentes atmosphères.

Nous constatons que l'atmosphère de traitement n'a pas d'influence sur les bandes de vibration de CuO. On retrouve toujours les trois pics caractéristiques de la ténorite. De plus, l'épaulement observé sur les échantillons bruts entre 540 et 620 cm^{-1} ne disparaît pas quelle que soit l'atmosphère du recuit. L'épaulement n'est donc pas attribuable à des variations de stœchiométrie dans la couche.

L'atténuation de la bande de second ordre pourrait donc être la conséquence d'une modification microstructurale qui affecte différemment les échantillons P0.5 (50W) et P2 (20W) d'une part, et l'échantillon P2 (30W) d'autre part.

1.2 Analyse microstructurale des échantillons recuits sous air

a- Observation au microscope électronique à balayage

Les micrographies de la surface des films minces et des sections transverses obtenues par microscopie électronique à balayage sont reportées sur la Figure IV- 20. Nous avons observé les trois échantillons recuits sous air à 450°C issus des trois conditions de dépôt. Les valeurs de la taille moyenne des grains estimées par la méthode de la diagonale sont regroupées dans le Tableau IV-10.

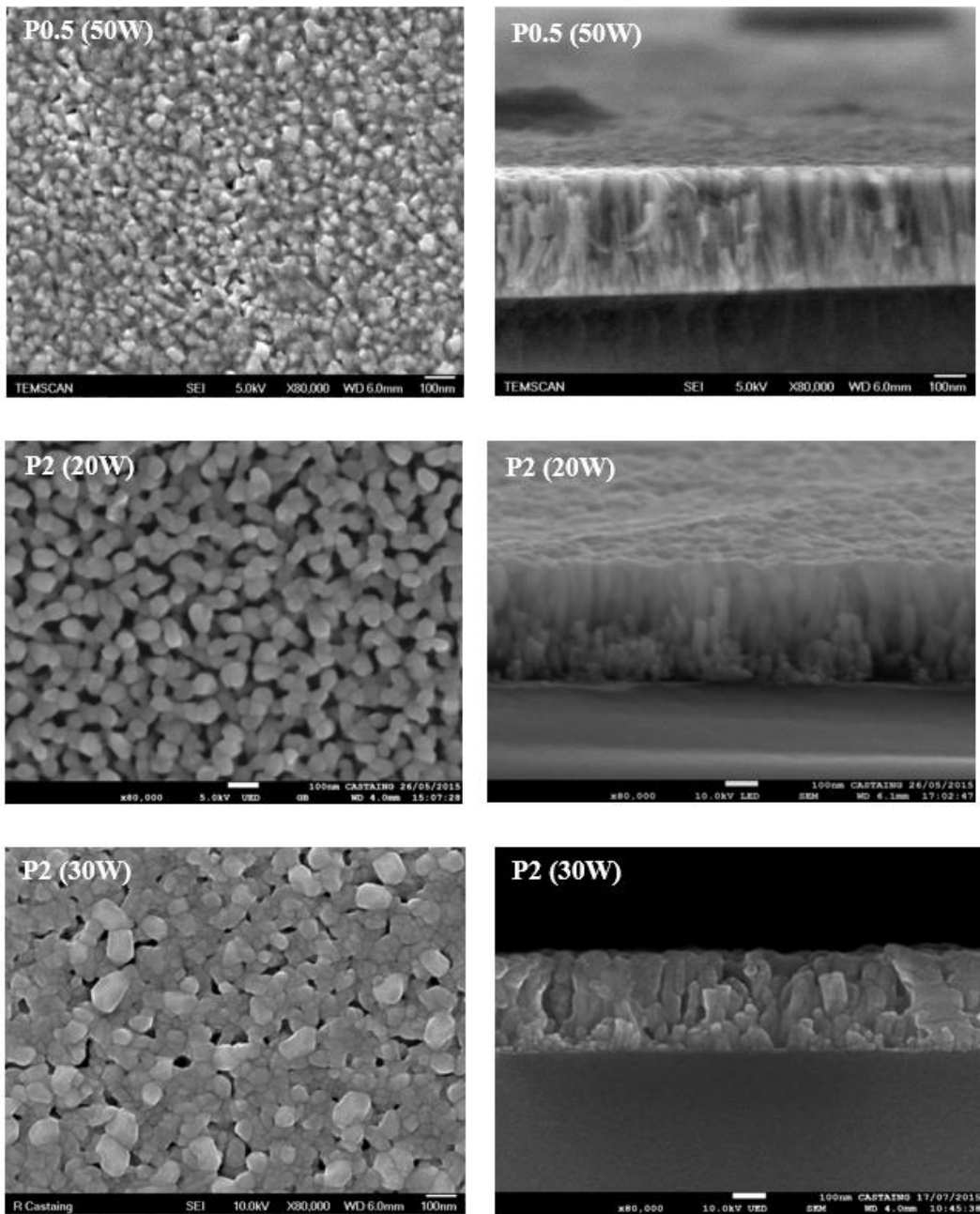


Figure IV- 20 : Images de microscopie électronique à balayage à effet de champ pour les trois échantillons recuits sous air.

La couche déposée à basse pression (P0.5 (50W)) et traitée thermiquement à 470 °C semble dense et compacte. Des grains homogènes d'une cinquantaine de nanomètres de diamètre sont observables sur la vue de face. La vue en coupe montre des colonnes bien définies sans que l'on puisse toutefois statuer sur la présence d'une porosité intergranulaire. L'épaisseur des couches ne varie pas après traitement thermique sous air.

Pour les deux couches déposées à pression d'argon élevée (P2 (20W) et P2 (30W)), nous pouvons noter un changement notable de microstructure. Les amas de grains de forme triangulaire observés sur les échantillons P2 (20W) bruts laissent la place à des grains circulaires avec des tailles moyennes homogènes de 60 nm (Tableau IV-10). Dans le cas des échantillons P2 (30W), la distribution après traitement thermique est beaucoup plus large même si la taille moyenne est du même ordre de grandeur (environ 50 nm). Les colonnes quant à elles sont nettes et leur diamètre a tendance à s'accroître le long de l'épaisseur de la couche : à l'interface avec le substrat, les colonnes ont des diamètres plus petits. Ceci est une des caractéristiques de croissance des couches minces élaborées par pulvérisation cathodique radiofréquence.

b- Observation au microscope à force atomique

La Figure IV-21 présente les micrographies obtenues par AFM de la surface des couches minces traitées sous air. Les valeurs de la taille moyenne des grains et de rugosité calculées sont regroupées dans le Tableau IV-10.

Nous constatons que les trois échantillons présentent des grains de section circulaire. Les échantillons déposés à plus faible pression d'argon ont une taille moyenne de grains égale à une cinquantaine de nanomètres. Les échantillons déposés à forte pression, plus particulièrement les échantillons P2 (30W), présentent des distributions larges avec des grains d'environ 50 nm qui tendent à se regrouper en amas d'environ 80-100 nm de diamètre.

L'évolution de la rugosité avec la pression d'argon est similaire à celle observée pour les échantillons bruts de dépôt. La rugosité de la surface des films de CuO croît fortement avec la pression ce qui peut être expliqué par l'augmentation de la porosité intergranulaire.

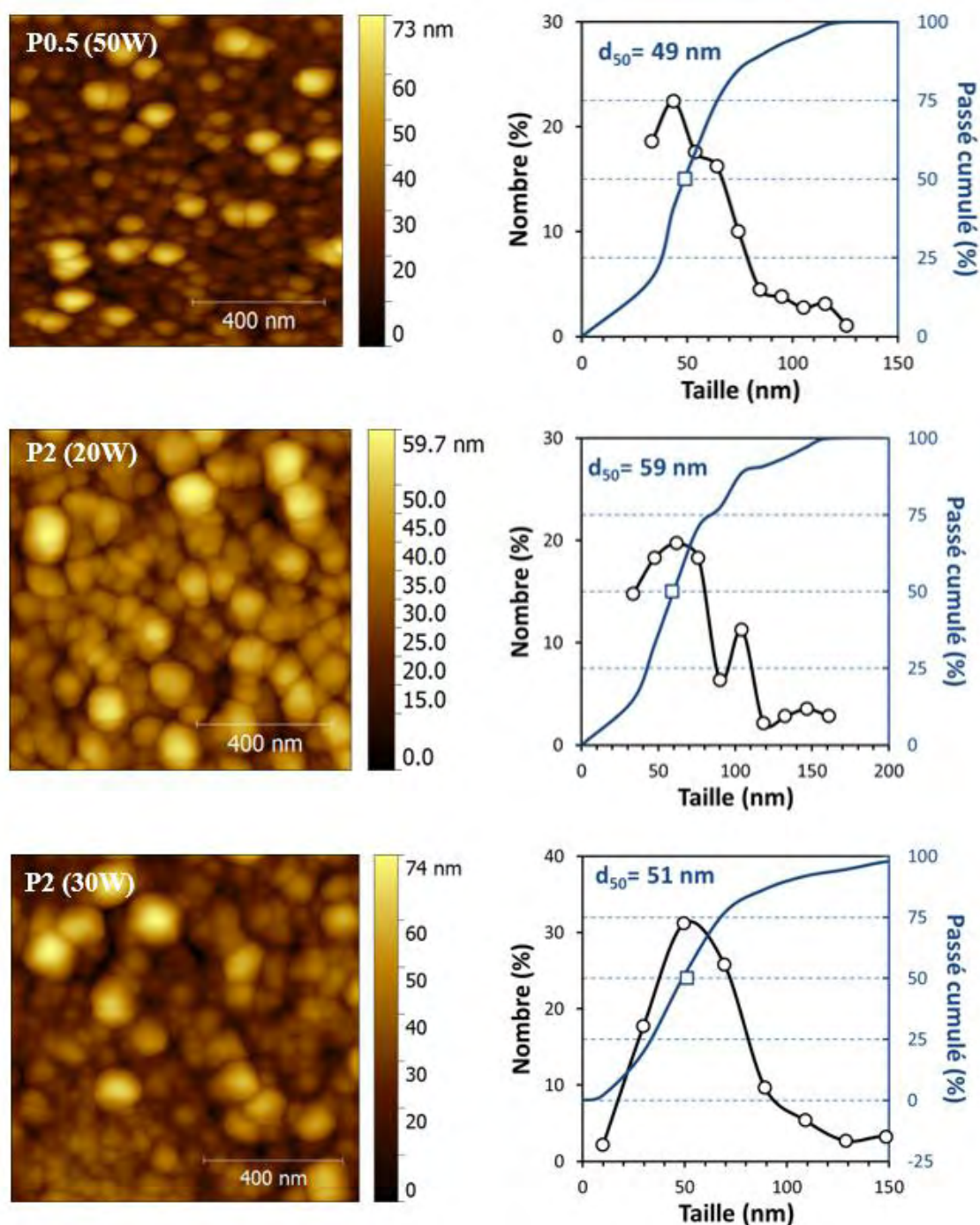


Figure IV-21 : Images AFM des trois échantillons recuits issus des différentes conditions de dépôt.

Echantillons	Taille moyenne d_{50} AFM (nm)	Taille moyenne MEB (nm)	Rugosité Ra (nm)
P0.5 (50 W)	49	52	1.1
P2 (20 W)	59	62	6.5
P2 (30 W)	51	56	7.1

Tableau IV-10 : Taille moyenne des grains et rugosité des échantillons traités sous air en fonction des conditions de dépôt.

c- Mesures de surface B.E.T.

De la même manière que pour les échantillons bruts, nous avons analysé par des mesures de surface par la méthode B.E.T. les échantillons de CuO recuits sous air. La Figure IV-22 montre l'évolution du rapport $1/[V_A.(P_0/P-1)]$ en fonction de la pression relative P/P_0 .

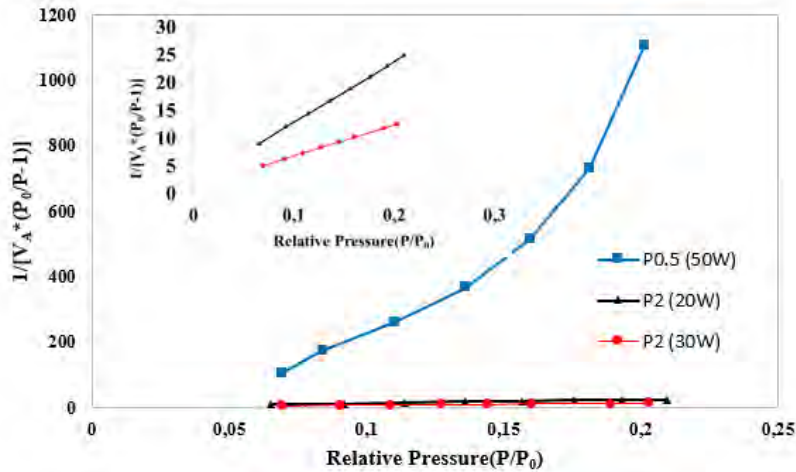


Figure IV-22 : Evolution du rapport $1/[V_A.(P_0/P-1)]$ en fonction de la pression relative pour les trois échantillons recuits sous air.

Nous pouvons constater que la courbe de l'équation BET de l'échantillon P0.5 (50W) n'est pas linéaire. Cela est dû à une surface accessible trop faible dans la couche qui entraîne un volume de gaz krypton adsorbé trop faible, en dehors de la gamme de détection de l'appareil. C'est pourquoi la valeur du SAN est indiquée < 2 , valeur qui est la limite de détection. Le Tableau IV-11 regroupe les valeurs de SAN calculées pour les trois échantillons.

Conditions de dépôt	SAN mesuré (m^2/m^2)
P0.5 (50W)	< 2
P2 (20 W)	18 ± 2
P2 (30 W)	10 ± 1

Tableau IV-11 : Valeurs de SAN calculées pour les trois conditions de dépôt.

Nous notons une diminution du rapport SAN pour les trois échantillons élaborés dans les trois conditions après traitement thermique sous air à 470°C (Tableau IV-6 et Tableau IV-11). Le traitement thermique a tendance à faire grossir les grains de CuO, la surface totale accessible est donc réduite après recuit sous air (le rapport SAN varie comme l'inverse de la taille des grains). Outre le grossissement des grains, le phénomène de réarrangements microstructuraux liés à la diffusion peuvent également faire décroître la surface accessible en comblant les porosités intergranulaires.

Nous avons comparé comme pour les échantillons bruts, les valeurs de SAN expérimentales et celles calculés à partir du modèle théorique détaillé précédemment. Le Tableau IV-12 regroupe les valeurs mesurées et les valeurs calculées.

	d_{50AFM} (nm)	d_{MEB} (nm)	SAN théorique AFM (m^2/m^2)	SAN théorique MEB (m^2/m^2)	SAN expérimental (m^2/m^2)
P0.5 (50W)	49	52	11	11	<2
P2 (20W)	59	62	15	15	18
P2 (30W)	51	56	18	16	10

Tableau IV-12 : Comparaison des caractéristiques microstructurales expérimentales et calculées par le modèle pour les films minces de CuO.

Le rapport $SAN = 11 \text{ m}^2/\text{m}^2$ calculé à partir du modèle est très supérieur à la valeur expérimentale ($SAN \leq 2 \text{ m}^2/\text{m}^2$) pour les échantillons P0.5 (50W). L'obtention d'une valeur expérimentale inférieure ou égale à $2 \text{ m}^2/\text{m}^2$ indique qu'il n'y a pas de couche poreuse (3) d'épaisseur L_3 dans le film et que la surface mesurée par BET est simplement liée à l'existence de la rugosité de surface. Dans ce cas, la couche est totalement dense.

Pour l'échantillon P2 (20W) déposé à plus forte pression, la valeur théorique est proche de celle mesurée expérimentalement. Le modèle semble assez bien représenter le film. Il en va différemment de l'échantillon P2 (30W) qui montre une valeur de SAN théorique supérieure à celle mesurée. A partir des images MEB-FEG obtenues sur la tranche (Figure IV-19), nous observons des amas colonnaires d'environ 80-100 nm de diamètre à l'intérieur desquels les grains s'agencent de manière très dense. La porosité inter-amas semble s'étendre sur presque toute l'épaisseur. En effectuant un nouveau calcul en utilisant le diamètre approximatif des amas sans diminuer l'épaisseur L_3 de la couche (3), nous obtenons des valeurs de SAN théorique d'environ 9 - 11 m^2/m^2 ce qui est en très bon accord avec la valeur expérimentale mesurée par BET.

2- Caractérisation optique

L'évolution de la transmission totale et de la réflexion totale en fonction des conditions d'élaboration, des couches minces traitées sous air à 450°C, est représentée sur la Figure IV-23 pour les trois échantillons. L'épaisseur des couches est égale à 300 nm.

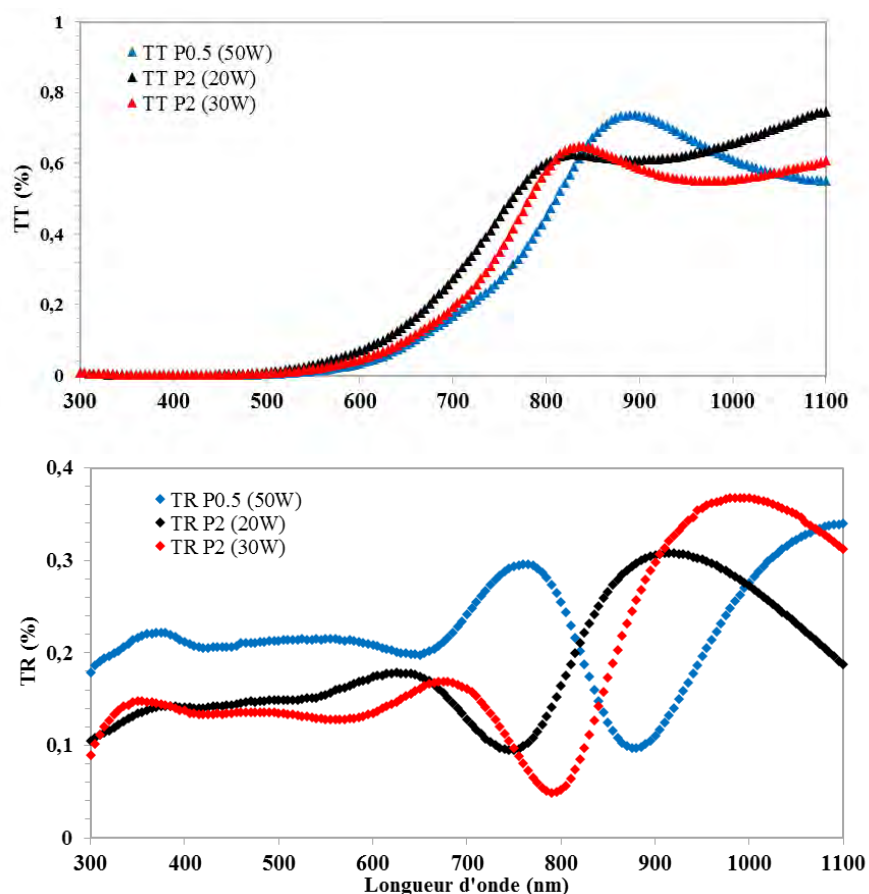


Figure IV-23 : Courbes de transmission et réflexion dans le domaine du visible des films minces recuits sous air d'épaisseur 300 nm pour les différentes conditions de dépôt.

La transmittance de nos échantillons est améliorée après recuit sous air pour les échantillons déposés à forte pression. Les valeurs de la réflectance totale varient entre 5 et 35 %. Ces valeurs sont en accord avec les travaux de Ogwu et al. [31] qui ont obtenu des valeurs inférieures à 45 % pour des films minces d'oxyde de cuivre sur tout le domaine UV-Visible.

La Figure IV-24 présente les courbes de l'absorbance totale déduite à partir de la transmittance et la réflectance totales des trois échantillons recuits sous air.

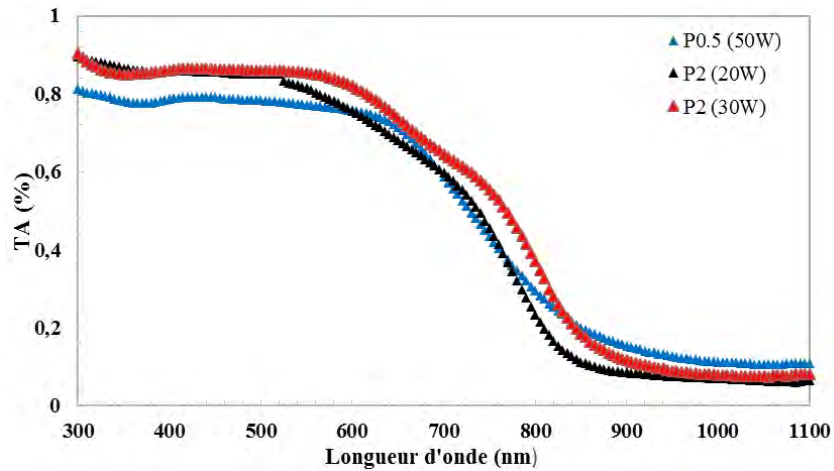


Figure IV-24 : Absorbance totale des échantillons recuits sous air. $e = 300$ nm.

F.K. Mugwang et al. [32] ont montré que, pour les films de CuO déposés par pulvérisation cathodique réactive sous oxygène, la transmission optique diminue quand le débit d’oxygène augmente lors du dépôt. Par ailleurs ces films minces possèdent un coefficient d’absorption important faisant de ce matériau un bon candidat pour les matériaux absorbeurs de lumière.

Nous avons, comme pour les échantillons de CuO bruts de dépôt, calculé les valeurs de l’énergie de gap à partir des spectres UV-Visible. La Figure IV-25 présente à titre d’exemple le tracé du graphe permettant la détermination des E_g pour l’échantillon P0.5 (50W).

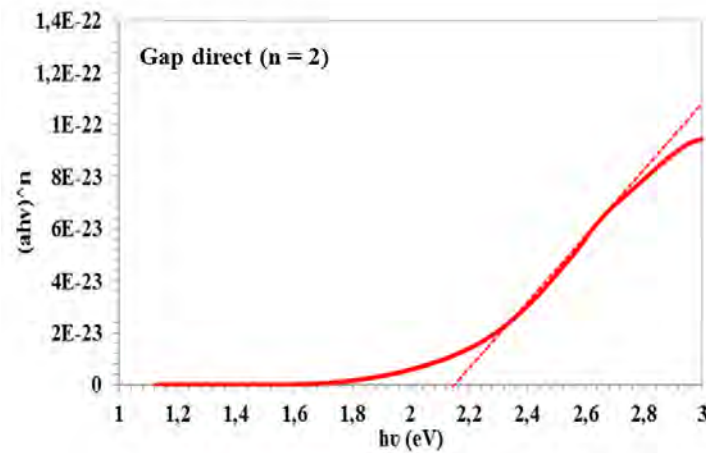


Figure IV-25 : Evolution de $(ahv)^n$ en fonction de hv pour une couche de 300 nm déposée à P0.5 (50 W).

Le Tableau IV-13 regroupe les valeurs des énergies de gap E_g calculées pour les trois conditions de dépôt.

Conditions de dépôt	E_g (eV)
P0.5 (50W)	2.18
P2 (20W)	2.18
P2 (30W)	2.20

Tableau IV-13 : Valeurs de E_g calculées pour les trois conditions de dépôt.

Les valeurs calculées de l'énergie de gap E_g pour les échantillons recuits à 470°C sont, à peine supérieures à celles calculées pour les échantillons bruts de dépôt. Le traitement thermique ne semble pas affecter l'énergie de gap malgré l'augmentation sensible de la taille des grains de CuO.

Mugwang et al. [32] ont montré que la valeur de l'énergie de gap dépend de la quantité d'oxygène qui bombarde la cible en cuivre métallique lors d'une pulvérisation réactive. Quand le débit d'oxygène augmente l'énergie de gap quant à elle diminue. Dans notre cas, on constate l'effet inverse, après traitement nos films de CuO qui sont susceptibles d'être sur-stœchiométriques présentent une énergie de gap légèrement supérieure.

3- Caractérisation électrique

Les échantillons traités sous air ont été caractérisés par des mesures électriques quatre pointes à température ambiante. Les valeurs de conductivité sont présentées dans le Tableau IV-14.

Echantillons	Conductivité (S/cm)
P0.5 (50 W)	0.09 ± 0.02
P2 (20 W)	0.8 ± 0.2
P2 (30 W)	0.75 ± 0.2

Tableau IV-14 : Mesures de conductivité des trois échantillons recuits sous air.

Le traitement thermique sous air améliore sensiblement la conductivité des films minces quelles que soient les conditions de dépôt. Cette amélioration peut être liée à plusieurs phénomènes concomitants. En premier lieu, la réorganisation microstructurale qui a été observée par microscopie et qui mène à une diminution de la porosité intergranulaire est susceptible d'améliorer fortement la conductivité. De plus, les traitements thermiques sont favorables à l'élimination de défauts incorporés dans les cristallites au cours de la croissance (atomes interstitiels, dislocations...). Enfin, au cours du recuit sous air, le CuO peut également avoir tendance à s'oxyder légèrement pour donner un composé de type CuO_{1+x} ou $\text{Cu}_{1-x}\square_x\text{O}$ contenant des lacunes de cuivre. La conséquence de cette sur-stœchiométrie en oxygène est une augmentation de la conductivité électrique. En revanche, nous ne savons pas

expliquer pourquoi l'échantillon déposé à basse pression (P0.5) a une conductivité d'un ordre de grandeur inférieure à celle des échantillons élaborés à forte pression. Un ralentissement de la cinétique d'oxydation en raison de la très forte densité du film ($SAN \leq 2 \text{ m}^2/\text{m}^2$) est toutefois l'hypothèse la plus probable.

4- Comparaison de la réponse sous CO₂ des films de CuO

A. Chapelle [1] a montré que les bicouches CuO/CuFe₂O₄ d'épaisseur totale de 65 nm avaient des réponses plus importantes que les films de plus grande épaisseur. Ces films présentent une couche de CuO en surface d'une vingtaine de nanomètres d'épaisseur. Afin de pouvoir comparer les performances des trois échantillons P0.5 (50W), P2 (20W) et P2 (30W) avec le bicouche CuO/CuFe₂O₄, nous avons déposé des films de CuO présentant une faible épaisseur, normalisée à 25nm pour les trois conditions de dépôt.

La Figure IV-26 montre un exemple de courbes d'isotherme pour l'échantillon P2 (30W).

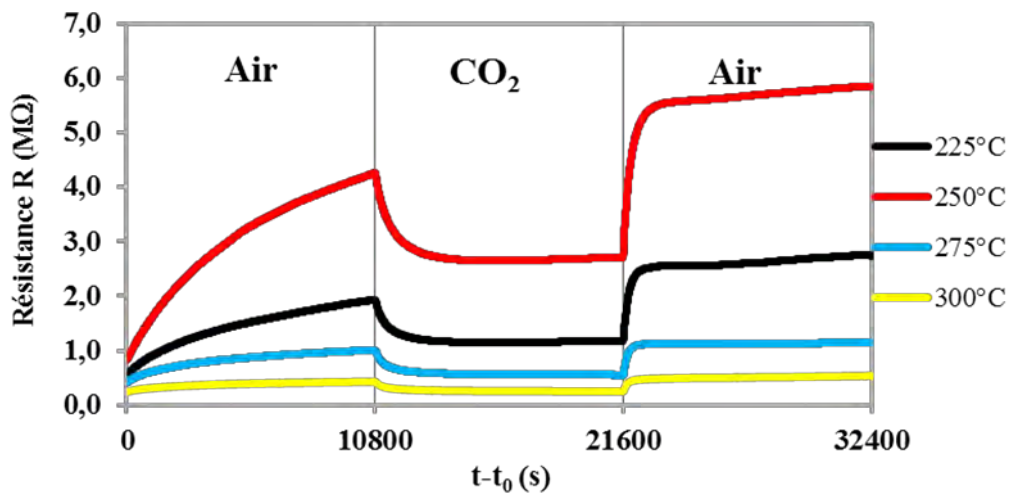


Figure IV-26 : Variation de la résistance en fonction du temps et du gaz injecté à différentes températures d'un échantillon P2 (30W) de 25 nm d'épaisseur.

La Figure IV-27 regroupe les réponses sous CO₂ des trois échantillons en fonction de la température de mesure. Les trois échantillons de CuO présentent des réponses importantes sous 5000 ppm de CO₂. Les réponses optimales varient de $\approx 37\%$ à $\approx 51\%$ selon les conditions de dépôt.

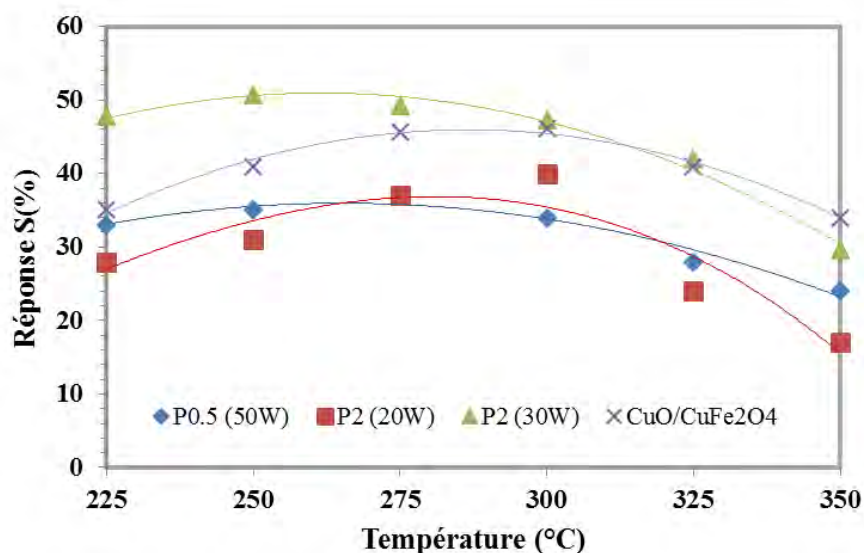
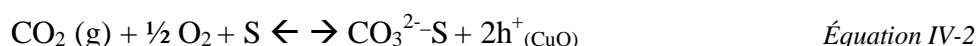


Figure IV-27 : Variation de la réponse (en valeur absolue) en fonction de la température pour les trois échantillons. $e = 25$ nm.

Nous pouvons constater que l'échantillon P2 (30W) présente une meilleure réponse (51%) vis-à-vis du dioxyde de carbone malgré le fait qu'il présente une surface accessible moins importante que celle obtenue pour l'échantillon P2 (20W). Toutefois, nous avons vu précédemment que les trois échantillons présentent des propriétés physico-chimiques similaires mais des microstructures et des orientations différentes dues aux conditions de dépôt variables (puissance et pression d'argon) et au traitement thermique post-dépôt à 470°C.

Ces tests démontrent par ailleurs que les performances des couches de CuO pourront être du même ordre de grandeur que celles des bicouches de CuO/CuFe₂O₄. A l'issue de ces expérimentations, il semble que les jonctions entre la surcouche de CuO de type « p » et la sous couche de CuFe₂O₄ de type « n », ne joue pas de rôle majeur dans le processus de détection contrairement aux hypothèses avancées dans les travaux antérieurs du laboratoire [1, 33]. La réponse de la couche sensible est donc due à l'interaction directe du CO₂ sur la couche de CuO. Cette interaction peut avoir lieu au travers des réactions de carbonatation. Etant donné que les expériences sont menées sous air sec, l'équation la plus probable est la suivante (Équation IV-2) :



A 250°C, l'oxygène est adsorbé sous forme $\text{O}^-_{(\text{ads})}$ à la surface du CuO. Lors de l'introduction du CO₂, ce dernier réagit avec les ions $\text{O}^-_{(\text{ads})}$ pour former l'ion carbonate $\text{CO}_3^{2-}\text{-}(\text{ads})$ en mobilisant un électron ce qui entraîne la création de deux trous $\text{h}^+_{(\text{CuO})}$ à la surface

de CuO. Etant donné que les porteurs majoritaires du p-CuO sont des trous, il y a diminution de la résistivité en surface des grains.

Ce modèle est en accord avec la diminution de la résistance enregistrée lors de l'injection de CO₂ (Figure IV-26). De plus les études d'adsorption-désorption de CO₂ menées par W. Isahak et al. [34] sur des poudres de CuO montrent un pic de désorption à environ 300°C, ce qui est parfaitement compatible avec les températures optimales de réponse des couches sous CO₂ que nous avons mesurées (225 – 300°C).

D- Conclusion

La pulvérisation cathodique radiofréquence à partir d'une cible de CuO a conduit à l'élaboration de couches minces nanocristallines. Les deux paramètres contrôlant la microstructure des films sont la pression d'argon et la puissance RF appliquée. L'analyse de la structure des couches montre des phases CuO pures et des orientations préférentielles variées en fonction des conditions de dépôt.

Pour les échantillons bruts de dépôt, les observations effectuées par MEB-FEG et par AFM ainsi que les mesures de surface B.E.T. ont pu mettre en évidence le passage d'une microstructure plutôt compacte à une microstructure poreuse en changeant les conditions de dépôt. En effet, à faible pression nous avons obtenu des films denses, tandis que l'emploi de pressions élevées a permis d'augmenter la porosité intergranulaire des films. La microstructure des films a pu être modélisée à l'aide du modèle proposé par F. Oudriri-Hassani [2] avec un assez bon accord.

Après traitement thermique sous air à 450°C, toutes les couches sont constituées d'une seule phase pure de CuO. Ce traitement ne semble pas affecter la structure cristalline, par contre, point de vue microstructural, les échantillons recuits présentent une distribution de grains homogène de forme circulaire.

Les couches minces ont ensuite été testées sous CO₂ (5000 ppm). En présence de ce gaz, le CuO montre un comportement d'un semiconducteur de type p, la résistance de la couche de CuO diminue après l'injection de CO₂ (gaz oxydant).

Nous avons démontré que les couches de CuO pures étaient aussi performantes que les couches sensibles formées du mélange CuO/CuFe₂O₄. La carbonatation de surface du CuO semble donc le mécanisme contrôlant la réponse sous CO₂.

Le Tableau IV-15 donne un résumé des meilleurs résultats que nous avons pu obtenir sur les couches de CuO déposées sous différentes conditions :

Conditions de dépôt	P0.5 (50W)	P2 (20W)	P2 (30W)
Température de fonctionnement (°C)	275	300	250
Réponse maximale S (%)	37	40	51

Tableau IV-15 : Récapitulatif des réponses et des températures de fonctionnement.

La meilleure sensibilité est obtenue dans le cas de l'utilisation d'un dépôt élaboré dans les conditions P2 (30W). Les valeurs de la sensibilité mesurées restent très prometteuses par rapport à la littérature. Le Chapitre V sera donc consacré à l'optimisation de la réponse de ces couches et à la compréhension des paramètres clé induisant de bonnes performances en tant que couche sensible. Nous avons choisi de travailler avec la couche de CuO déposée dans les conditions présentant les meilleures performances, à savoir dans les conditions P2 (30W).

Références Bibliographiques

-
- [1] **A. Chapelle**, Thèse de doctorat, Université TOULOUSE III Paul Sabatier (2012) “*Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO₂*”.
- [2] **F. Oudrhiri Hassani**, Thèse de doctorat, Université TOULOUSE III Paul Sabatier (2009) “*Couches minces d’oxydes spinelles et de nanocomposites spinelle – CuO à propriétés semiconductrices destinées à la réalisation de capteurs de CO₂*”.
- [3] **M. A. Bui**, Thèse de doctorat, Université TOULOUSE III Paul Sabatier (2015) “*Etude de la décomposition spinodale de cobaltite de fer sur couches minces*”.
- [4] **Delphine Pointot**, Thèse de doctorat, Université TOULOUSE III Paul Sabatier (2013) “*Etude de couches minces de CuO pour électrode positive à forte capacité surfacique : Application aux microbatteries au lithium*”.
- [5] **A. Azam, A.S. Ahmed, M. Oves, M.S. Khan, A. Memic**, Int. J. Nanomed., 7 (2012), 3527–3535. “*Size-dependent antimicrobial properties of CuO nanoparticles against Gram-positive and -negative bacterial strains*”.
- [6] **A. Bejaoui, A. Labidi, J. Guérin, M.A. Maaref, K. Aguir**, Sumposuim J, EMRS, full meeting (2011) “*Optical and gas sensing properties of CuO prepared by reactive magnetron sputtering*”.
- [7] **Y. Wang, J. Ghanbaja, F. Soldera, S. Migot, P. Boulet, D. Horwat, F. Mucklich, J. F. Pierson**, App. Surf. Sci., 335 (2015) 85-91. “*Tuning the structure and preferred orientation in reactively sputtered copper oxide thin films*”.
- [8] **B.G. Ganga, P.N. Santhosh**, J. Alloys Compd., 612 (2014) 456–464. “*Manipulating aggregation of CuO nanoparticles: Correlation between morphology and optical properties*”.
- [9] **L. Debbichi, M. C. Marco de Lucas, J. F. Pierson, P. Krüger**, J. Chem. Chem., 116 (2012) 10232–10237. “*Vibrational Properties of CuO and Cu₄O₃ from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy*”.
- [10] **X. K. Chen, J. C. Irwin, J. P. Franck**, Phys. Rev. B 52 (1995) 13130–13133. “*Evidence for a strong spin-phonon interaction in cupric oxide*”.
- [11] **G. Kliche, Z. V. Popovic**, Phys. Rev. B 42 (1990) 10060–10066. “*Far-infrared spectroscopic investigations on CuO*”.
- [12] **B. k. Meyer, A. Polity, D. Reppin1, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, Th. Sander**, Phy. Stat. Sol. B, 249 (2012) 1487–1509. “*Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices*”.
- [13] **A. S. Zoofakara, M. Z Ahmada, R. Abdul Rania, J. Z. Oua, S. Balendhrana, S. Zhuiykovc, K. Lathamb, W. Wlodarskia, K. Kalantar-zadeha**, Sens. Actuators B: Chemical 185 (2013) 620–627. “*Nanostructured copper oxides as ethanol vapour sensors*”.
- [14] **A. P. Litvinchuk, A. Möller, L. Debbichi, P. Krüger, M. N. Iliev, M. M. Gospodinov, J. Phys.:** Condens. Matter. 25 (2013) 105402-105407. “*Second-order Raman scattering in CuO*”
- [15] **I. Chassaing**, Thèse de doctorat, Université TOULOUSE III Paul Sabatier (1992) “*Elaboration, caractérisation de fines particules et de couches minces de ferrites spinelles lacunaires Cobalt-Manganèse en vue de leur application à l’enregistrement magnéto-optique*”.
- [16] **J.A. Thornton**, J. Vac. Sci. Technol., 11 (1974) 666-670. “*Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings*”.

- [17] **I. Sandu, L. Presmanes, P. Alphonse, P. Tailhades**, *Thin. Solid. Films*, 495 (2006) 130-133. "Nanostructured cobalt manganese ferrite thin films for gas sensor application".
- [18] **C. Tang, S. Alexander, R. Bruinzma**, *Phys. Rev. Lett.*, 64 (1990) 772-775. "Scaling theory for the growth of amorphous films".
- [19] **G.S. Bales, A. Zangwill**, *Phys. Rev. Lett.*, 63 (1989) 692. "Growth dynamics of sputter deposition".
- [20] **F. Oudrhiri-Hassani, L. Presmanes, A. Barnabé, P. Tailhades**, *Appl. Surf. Sci.*, 254, 18 (2008) 5796-5802. "Microstructure, porosity and roughness of rf-sputtered oxide thin films: characterization and modelization. "
- [21] **A. Ogwu, T. Darma, E. Bouquerel**, *J. Achiev. Mater. Manufact Eng.*, 24 (2007) 172-177. "Electrical resistivity of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering".
- [22] **K. Borgohain, S. Mahamuni**, *J. Mater. Res.*, 17 (2002) 1220-1223. "Formation of single-phase CuO quantum particles".
- [23] **F. Marabelli, G. Parravicini, F. Salghetti-Drioli**, *Phys. Rev B*, 52 (1995) 1433-1436. "Optical gap of CuO".
- [24] **M. Yang, J. He, X. Hu, C. Yan, Z. Cheng**, *Environ. Sci. Technol.*, 45 (2011) 6088-6094. "CuO nanostructures as quartz crystal microbalance sensing layers for detection of trace hydrogen cyanide gas".
- [25] **S. H. Awad, R. Jadaan**, *Al-Qadisiya J. Engi. Sci*, 6 (2013) 439-454. "Study of the optical properties of copper oxide thin film deposited by cold spray".
- [26] **A.H. Jayatissa, K. Guo, A.C. Jayasuriya**, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2009) 9474-9479. "Fabrication of cuprous and cupric oxide thin films by heat treatment".
- [27] **I. Singh, R.K. Bedi**, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 7592-7599. "Studies and correlation among the structural, electrical and gas response properties of aerosol spray deposited self-assembled nanocrystalline CuO".
- [28] **Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, Ch. Liu, Sh. Yang**, *Prog. Mater. Sci.*, 60 (2014) 208-337. "CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications".
- [29] **D. Zappa, S. Dalola, G. Faglia, E. Comini, M. Ferroni, C. Soldano, V. Ferrari, G. Sberveglieri**, *Beilstein J. Nanotech.*, 5 (2014) 927-936. "Integration of ZnO and CuO nanowires into a thermoelectric module".
- [30] **S. Capdeville**, Thèse de doctorat, Université TOULOUSE III Paul Sabatier (2005), "Couches minces de ferrites spinelles à propriétés semiconductrices destinées à la réalisation de microbolomètres".
- [31] **A. A. Ogwu, E. Bouquerel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossan, F. Placido**, *J. Physics F.*, 38 (2005) 266-271. "The influence of rf power and oxygen flow rate during deposition on the optical transmittance of Copper Oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering".
- [32] **F. K. Mugwang, P. K. Karimi, W. K. Njoroge, O. Omayio, S. M. Waita**, *Int. J. Thin Film Sci. Tec.*, 1 (2013) 15-24. "Optical characterization of Copper Oxide thin films prepared by reactive dc magnetron sputtering for solar cell applications".
- [33] **A. Chapelle, I. El Younsi, S. Vitale, Y. Thimont, Th. Nelis, L. Presmanes, A. Barnabé, Ph. Tailhades**, *Sens. Actuators B: Chem*, 204 (2014), 407-413. "Improved semiconducting CuO/CuFe₂O₄ nanostructured thin films for CO₂ gas sensing".

- [34] **W.N.R. W. Isahak, Z. .Ch. Ramli, M. Wafiuddin Ismail, Kh. Ismail. Rahimi M. Yusop, M. W. M. Hisham, M. A. Yarmo**, J. CO₂ Utilis., 2 (2013), 8-15. “*Adsorption–desorption of CO₂ on different type of copper oxides surfaces: Physical and chemical attractions studies*”.

Chapitre V

**Optimisation de la
réponse au CO_2 des
couches de CuO**

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'influence des conditions de dépôts sur la structure cristalline et la microstructure des dépôts de CuO bruts et traités sous air à 470 °C. Il a été constaté que les échantillons élaborés avec une pression d'argon égale à 2 Pa et une puissance radiofréquence de 30 W présentent les meilleurs résultats en terme de sensibilité vis à vis de 5000 ppm de CO₂. Ce chapitre est donc consacré à l'étude des échantillons déposés dans ces conditions ainsi qu'à l'optimisation de leurs réponses au CO₂. Notre travail cherchera en particulier à relier les paramètres microstructuraux de ces couches tels que l'épaisseur et la taille des grains à la sensibilité au CO₂ mesurée dans nos conditions normalisées d'analyse.

La microstructure des couches minces est très dépendante des conditions de dépôt utilisés. Aux fortes pressions d'argon, la présence d'une porosité intergranulaire est favorisée ce qui peut engendrer une meilleure accessibilité au gaz comme démontré au Chapitre précédent. Cette accessibilité peut elle-même évoluer sur toute l'épaisseur d'un dépôt de l'interface avec le gaz jusqu'au substrat. Lors de ses travaux de thèse, F. Oudrhiri Hassani [1] a montré que la surface accessible normalisée (SAN), qui représente la surface d'échange entre le matériau sensible et le CO₂, croît lorsque l'épaisseur L_3 de la couche poreuse (3) augmente (cf Chapitre IV paragraphe B-1.2-d). D'un autre côté, Yamazoe et al. [2] ont montré que les réactions chimiques qui donnent lieu à la modification du signal électrique se déroulent exclusivement à la surface des grains accessibles par les molécules du gaz cible à détecter, accessibilité qui tend à diminuer avec l'épaisseur de la couche sensible.

Afin de modifier les caractéristiques microstructurales et générer différentes accessibilités dans les couches sensibles déposées dans les conditions P2 (30W), nous avons étudié des films d'épaisseurs variables traités sous air à différentes températures.

Dans un premier temps, nous allons étudier l'influence de l'épaisseur des dépôts sur la réponse au dioxyde de carbone pour les couches traitées à 450 °C / 12 h puis 470 °C / 3 h tel que défini par le processus standard d'analyse (cf Chapitre III, paragraphe A-3.1). Les épaisseurs étudiées varient de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres.

Dans un second temps, nous étudierons l'influence du traitement thermique à des températures supérieures à 450 °C sur les propriétés capteurs de nos couches. Plusieurs types de substrat ont été utilisés afin de s'affranchir de problèmes éventuels liés à la présence de contraintes mécaniques qui peuvent être générées dans le cas des dépôts épais et/ou traités à hautes températures.

A- Préparation des échantillons

Les lames de verre sodocalcique sont des substrats peu onéreux souvent utilisés pour l'étude des couches minces polycristallines lorsque l'épitaxie n'est pas recherchée. Outre son faible cout, ses principaux avantages sont la transparence optique et sa très faible rugosité de surface. Ses principaux inconvénients résident dans sa composition qui contient de nombreux éléments susceptibles de diffuser dans la couche sensible et dans son faible point de fusion, qui limitent tous deux l'utilisation de températures de traitement thermique élevées.

Les lames de quartz (silice fondue) sont à privilégier quand cela est possible car elles sont beaucoup plus pures et peuvent être traitées à plus haute température. Elles présentent comme les lames de verre sodocalcique des rugosités très faibles et une très bonne transparence dans le visible. En revanche, leur très faible coefficient de dilatation thermique qui peut être très différent de celui des phases déposées, est susceptible de provoquer des Contraintes mécaniques dans les couches.

Enfin, les lames d'alumine présentent un coefficient de dilatation similaire au verre sodocalcique mais une température de fusion bien plus élevée. Ces dernières représentent donc une bonne alternative pour effectuer des traitements thermiques à haute température. Leur seul inconvénient réside dans leur rugosité bien plus élevée que les deux autres substrats et une absence de transparence qui n'est absolument pas pénalisante pour ce type d'application.

Nous avons déposé une série d'échantillons avec différentes épaisseurs sur ces différents substrats (quartz, verre et alumine). Les caractéristiques des différents substrats utilisés sont présentées dans le Tableau V-1. Le Tableau V-2 récapitule quant à lui les conditions de dépôt des films minces utilisées.

	Verre	Quartz	Alumine
Température de fusion, T_f (°C)	600	1200	2070
Coef de dilatation thermique (K⁻¹)	9 10 ⁻⁶	0.5 10 ⁻⁶	7 10 ⁻⁶
Rugosité, Ra (nm)	<1	<1	76

Tableau V-1 : Caractéristiques des différents substrats utilisés.

Cible	CuO
Magnétron	Oui
Puissance (W)	30
Pression d'argon P (Pa)	2
Distance cible-substrat d (cm)	7
Gamme d'épaisseur	qq dizaines de nm à qq microns.

Tableau V-2 : Récapitulatif des conditions de dépôt.

Les caractérisations microstructurales des couches minces de CuO déposées dans ces conditions (Chapitre IV) ont montré que le traitement thermique sous air à 450 °C pendant 12 h suivi d'une montée à 470 °C pendant 3 h des échantillons bruts permet de stabiliser la structure et la microstructure des films déposés. La détermination des conditions optimales de test sous CO₂ requiert à minimum des conditions de traitement pour s'assurer de la bonne reproductibilité des mesures (Chapitre III). Tous les échantillons de cette étude seront donc systématiquement recuits, à minima, dans ces conditions.

Après traitement thermique, les dépôts ne sont pas tous exploitables pour les mesures capteurs. En effet, les films épais (au-delà de 180 nm) déposés sur des substrats de quartz s'écaillent systématiquement lors du traitement thermique. La Figure V-1 montre à titre d'exemple l'éclatement d'un dépôt de 180 nm d'épaisseur après recuit sous air à 470 °C sur des substrats en quartz. L'écart important entre les coefficients de dilatation thermique du CuO ($5.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [3, 4]) et du quartz ($0.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) engendre des contraintes mécaniques importantes entre la couche et le substrat lors du traitement thermique. Ceci se traduit par un phénomène de fissuration et d'écaillage des couches qui est d'autant plus important que les couches sont épaisses. Ce problème d'écaillage des couches déposées sur les substrats de verre et d'alumine n'a jamais été observé certainement du fait d'un moindre écart entre les coefficients linéaires d'expansion thermique (Tableau V-1).

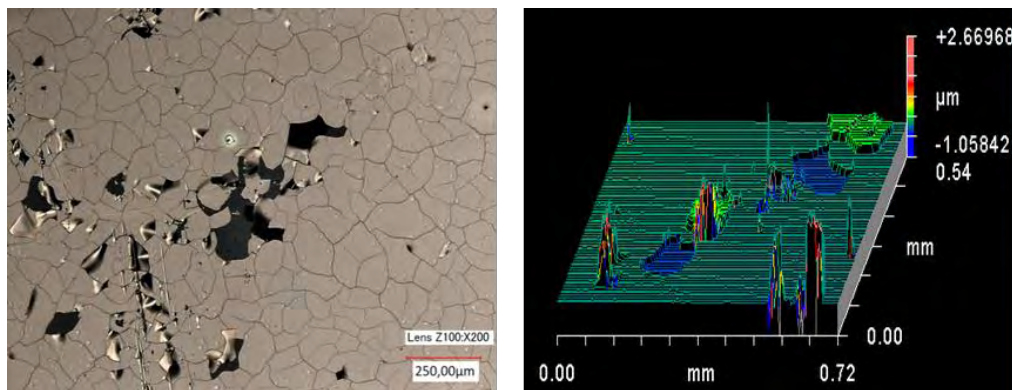


Figure V-1 : Observation par microscopie optique d'une couche de CuO écaillée déposée sur substrat de quartz, $e = 180 \text{ nm}$.

Compte tenu de ces constatations et afin de pouvoir exploiter les mesures de sensibilités au CO₂ des couches déposées dans un large domaine d'épaisseurs et pour différentes températures, les dépôts sur quartz ont été limités à 100 nm d'épaisseur alors que ceux réalisés sur verre présentent des épaisseurs comprises entre 12 et 1104 nm. Les couches déposées sur ces substrats ont toutes été traitées à 450 et 470 °C. Les traitements thermiques au-delà de ces températures ont été uniquement effectués sur les échantillons déposés sur des substrats en alumine avec des épaisseurs comprises entre 23 et 1296 nm.

Le Tableau V-3 regroupe tous les échantillons élaborés et utilisables pour les tests électriques sous 5000 ppm de CO₂ avec leurs épaisseurs et le type de substrat utilisé. Pour plus de clarté dans la suite de ce manuscrit, ces échantillons sont référencés sous forme d'une lettre qui indique la nature du substrat utilisé (Q pour quartz, V pour verre et A pour alumine) suivi de l'épaisseur de la couche de CuO systématiquement mesurée par profilométrie. Pour certains échantillons, ces épaisseurs ont été confirmées par des micrographies MEB-FEG (vue en tranche) et par des mesures de réflectométrie de rayons X (pour les échantillons de faibles épaisseurs et de faibles rugosités). Par exemple, le code Q-012 signifie un dépôt de 12 nm de CuO sur un substrat en quartz.

Epaisseur (nm)	10-30	30-50	50-100	100-500	500-1000	1000-1500
Quartz	Q-012 Q-017 Q-023	Q-046	Q-092			
Verre	V-023		V-054	V-108 V-184	V-552	V-1104
Alumine	A-023	A-046	A-092	A-184	A-552	A-1296

Tableau V-3 : Récapitulatif des différents échantillons déposés sur les trois substrats.

Au final, l'utilisation de différents types de substrats permet de balayer une large gamme d'épaisseur allant de 10 à 1300 nm ainsi que d'effectuer des traitements thermiques allant de 470 °C jusqu'à 900°C.

B- Etude de l'influence de l'épaisseur sur la sensibilité des couches

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence de l'épaisseur des couches sur leur réponse, leur temps de réponse et leur temps de recouvrement. Herran et al. [5] ont notamment suivi la variation de la résistance sous alternances air/CO₂ de couches sensibles de CuO/BaTiO₃ à 300 °C. Ils ont montré que les films les plus fins ont des temps de réponse les plus courts vis-à-vis du dioxyde de carbone. Yamazoe et al.[2, 6] ont également reporté que les échantillons les plus fins de SnO₂ présentent une meilleure réponse au H₂ (800 ppm) et au CO (800ppm) à la fois.

1- Relation entre l'épaisseur des couches et la réponse au CO₂

Nous avons mesuré pour tous les échantillons répertoriés dans le Tableau V-3 la réponse au dioxyde de carbone dans les conditions de tests définies dans le Chapitre III, c'est-à-dire, avec un dégazage à 470 °C pendant 20 min sous air suivi de trois alternances gazeuses air / CO₂ / air d'une durée de 3 heures chacune à 250 °C. La Figure V-2a reporte la sensibilité calculée de chacune des couches en fonction de leurs épaisseurs pour les trois substrats utilisés. Un zoom est également présenté en Figure V-2b pour les épaisseurs inférieures à 100 nm.

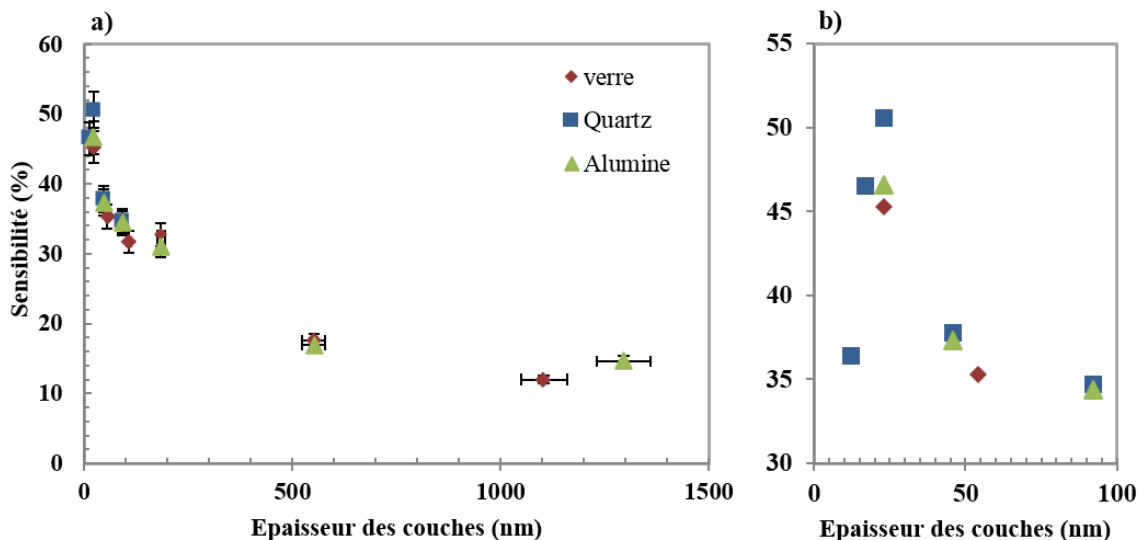


Figure V-2 : a) Variation de la sensibilité des couches de CuO en fonction de l'épaisseur. b) zoom pour les épaisseurs inférieures à 100 nm.

Nous constatons tout d'abord que pour des épaisseurs équivalentes ($e = 552$ nm par exemple) une même réponse ($\approx 17\%$) est obtenue quel que soit le type de substrat utilisé (verre et alumine). Les différences de rugosité et de composition chimique des substrats (Tableau V-1) ne semblent donc pas avoir d'influence significative sur la réponse électrique de ces couches.

Pour toutes les couches dont l'épaisseur est supérieure à 500 nm, la réponse se stabilise aux alentours de 10%.

Pour les épaisseurs inférieures à 500 nm, nous constatons par contre une nette évolution de la réponse avec l'épaisseur des couches : une diminution de l'épaisseur entraîne une augmentation très sensible de la réponse $S(\%)$ quel que soit le type de substrat utilisé. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Lu et al. [7] qui indiquent que les réponses des couches de SnO₂ vis-à-vis 500 ppm de CO augmentent significativement quand leurs épaisseurs diminuent. Lors de ses travaux de thèse, C. Tropis [8] a suggéré que les effets de volume dans les films très minces sont pratiquement inexistantes d'où une forte sensibilité pour les couches avec de faibles épaisseurs.

Dans le cas des très faibles épaisseurs (épaisseurs inférieures à 23 nm), cette augmentation de la sensibilité avec la diminution de l'épaisseur n'est plus observée (Figure V-2b). Au contraire, en-dessous de cette épaisseur critique, une très nette diminution de la sensibilité est même observée. Des variations microstructurales liées aux modes de croissance des couches très fines peuvent expliquer cette diminution. Pour ces épaisseurs qui correspondent approximativement à la taille des grains constituant la couche, il est possible que le film de CuO ne soit plus parfaitement continu et que la surface de contact entre les grains soit diminuée et donc que les phénomènes de percolation qui en découlent soient défavorisés. De plus, des travaux de recherche [9] ont montré qu'avec des épaisseurs très faibles (une dizaine de nanomètres), la porosité est considérablement réduite et donc les sites actifs permettant l'adsorption des molécules gazeuses sont réduits.

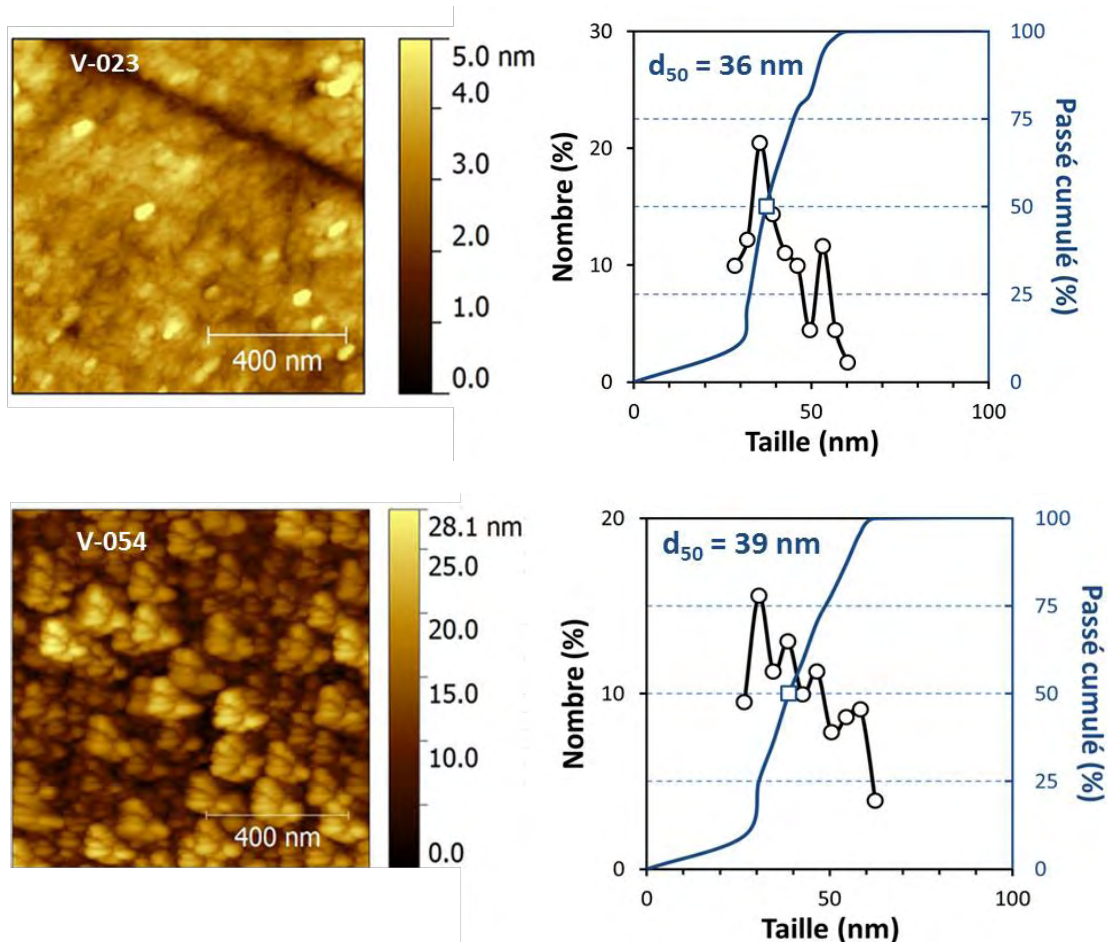
2- Relation entre l'épaisseur des couches et la taille des grains

Dans la littérature, d'un côté, des études effectuées sur de nombreux oxydes semiconducteurs ont montré une influence de la microstructure et notamment de la taille des grains sur les réponses des couches sensibles [10, 11]. D'un autre côté, Yamazoe et al. [2, 6, 5] ont montré que la taille des grains tend à augmenter avec l'épaisseur des couches.

Afin de vérifier donc si l'accroissement de sensibilité que nous avons observé pour les films de faibles épaisseurs est directement lié à la présence de grains fins, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur des films de CuO sur la taille des grains. La taille des grains étant ici déterminée en surface des couches car représentant la partie active prépondérante interagissant avec le gaz. Dans un second temps, nous avons cherché à mettre en évidence dans nos échantillons un lien entre la sensibilité et cette taille des grains.

Toutes les surfaces des échantillons élaborés dans les conditions de dépôt P2 (30W) ont été observées par AFM. Pour chacun des échantillons, la distribution des tailles de grains déterminée par traitement d'image (cf Chapitre II, paragraphe B-2-3) a été tracée en passé cumulé afin de déterminer les tailles moyennes des grains (d_{50}).

La Figure V-3 présente, à titre d'exemple, toutes les images AFM, distributions granulométriques exprimées en nombre et en passé cumulé ainsi que les tailles moyennes des grains (d_{50}) des couches de CuO déposées sur des substrats en verre (série V). Les données similaires des couches déposées sur quartz (Q) et sur alumine (A) sont présentées en Annexe 1 et 2 respectivement.



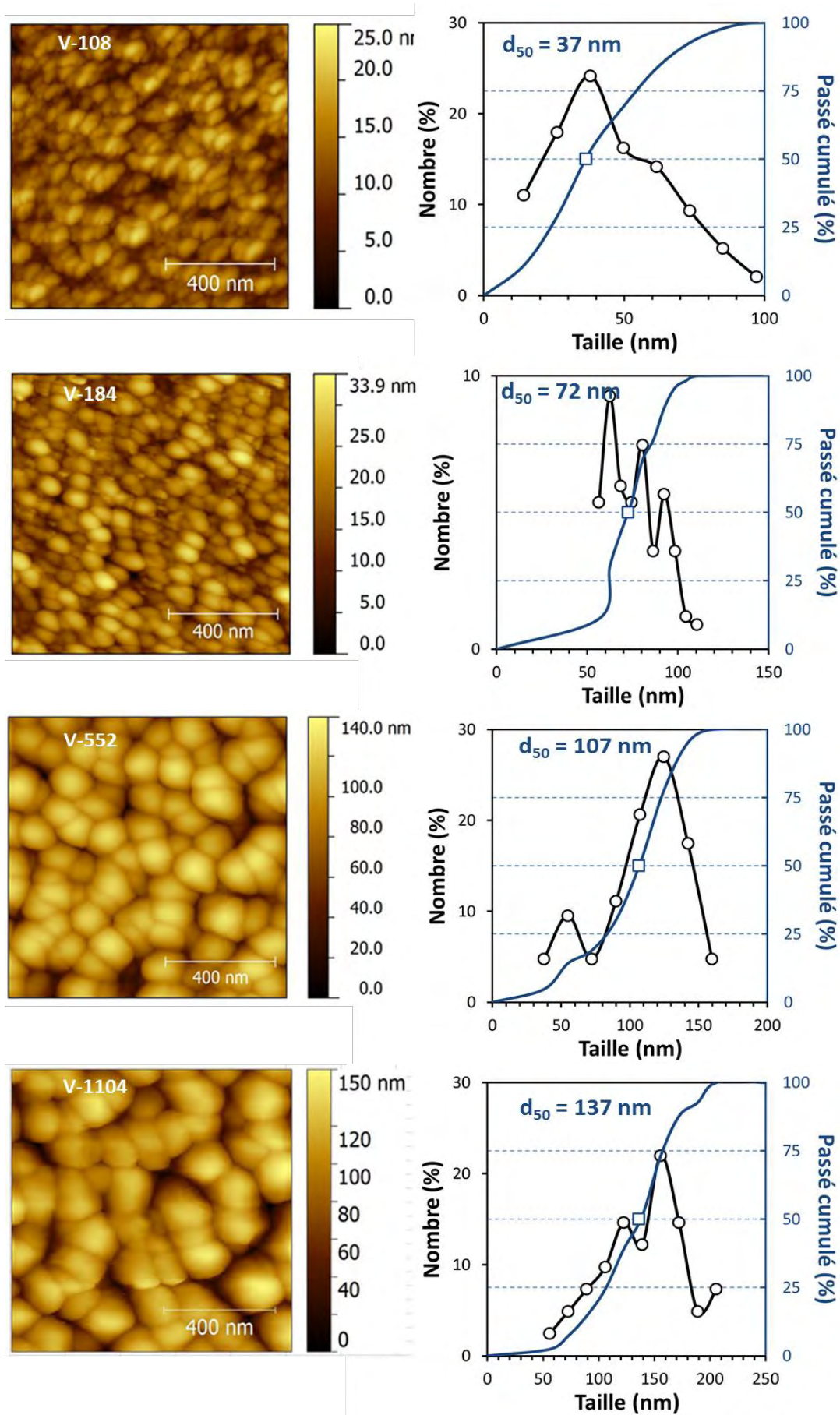


Figure V-3 : Images AFM et distribution granulairre des couches de CuO déposées sur verre.

La variation de la taille des grains ainsi obtenue (d_{50}) en fonction de l'épaisseur des couches déposées sur les trois types de substrats étudiés est tracée à la Figure V-4. Nous pouvons constater que les tailles de grains les plus importantes (137 et 200 nm) sont obtenues pour les couches les plus épaisses (V-1104 et A-1296 respectivement). Cette évolution est la même quel que soit le type de substrat, et la tendance tend à s'accélérer pour les épaisseurs supérieures à 500 nm.

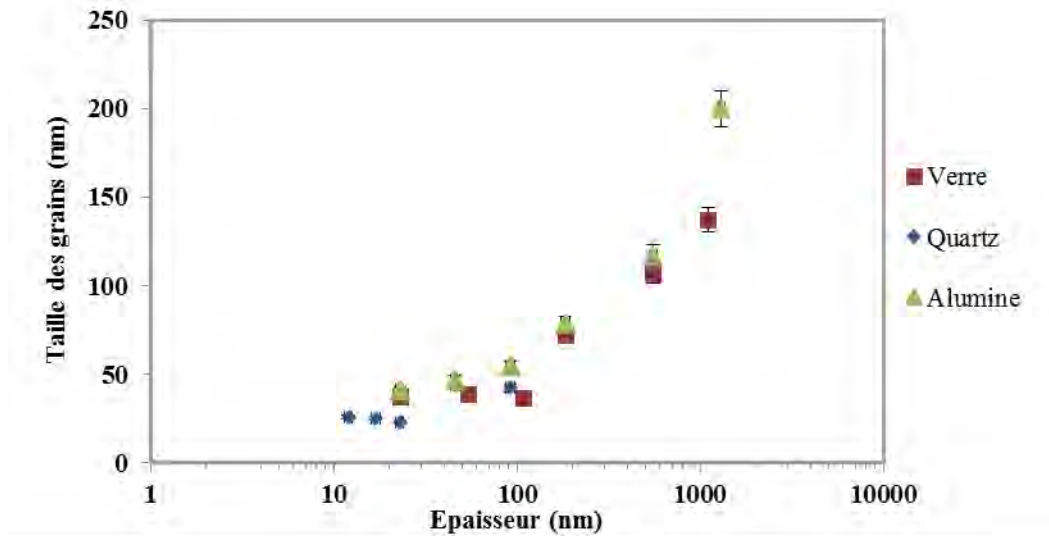


Figure V-4 : Variation de la taille des grains en fonction de l'épaisseur.

Ces résultats sont cohérents avec les résultats de la littérature où il est reporté que les modes de croissance des couches déposées par PVD engendrent une augmentation de la taille des grains au fur et à mesure de la croissance des couches. Bouderbala et al [12] ont montré par exemple que la taille des grains de ZnO non dopé croît avec l'épaisseur. Leur modèle de microstructure colonnaire qui se caractérise par accroissement de la taille des grains est schématisé dans la Figure V-5a. Barnabé et al. [13] et Shewale et al. [14] ont également montré un comportement similaire sur le même matériau déposé par pulvérisation cathodique.

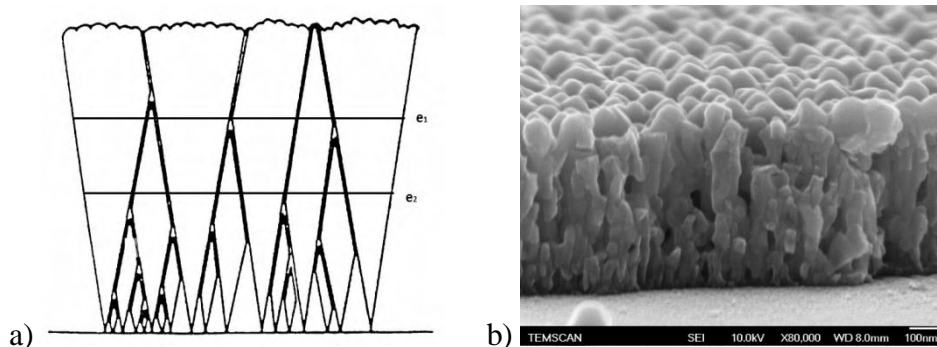


Figure V-5 : a) microstructure schématisée d'une couche de ZnO d'après [12], b) vue en coupe d'une couche de CuO V-552.

Nous avons réalisé une observation transverse par MEB-FEG sur une couche mince de CuO de 552 nm d'épaisseur déposée sur substrat de verre (V-552). L'image (Figure V-5b) montre clairement un phénomène identique de croissance de la taille des grains avec l'épaisseur du film, même si les colonnes demeurent moins coniques que dans le cas du modèle proposé pour les couches de ZnO. Nous pouvons noter par ailleurs que la taille des grains n'évolue que très peu en dessous d'une épaisseur proche de 50 nm. Cette valeur correspond à l'épaisseur approximative L_2 à partir de laquelle nous avons estimé la transition depuis la couche dense (2) vers la couche poreuse (3) dans notre modèle théorique de calcul des rapports SAN (cf Chapitre IV, paragraphe B-1.2-c).

En reportant toutes les répartitions granulométriques exprimées en passé cumulé pour une série d'échantillons d'épaisseurs variables (exemple Figure V-6 pour la série V déposée sur verre), nous pouvons constater que les couches présentant de faibles épaisseurs ont des distributions étroites alors que les couches plus épaisses présentent des distributions larges. Lors de la croissance de la couche, certains grains ont tendance à grossir au détriment des autres. Pour les couches les plus épaisses, la présence d'une distribution large est justifiée par la compétition de la croissance entre les grains de petite taille et les grains de grande taille. Ce type d'analyse présenté ici sur les échantillons déposés sur verre a été également effectué sur les deux autres séries d'échantillons déposés sur alumine et sur quartz et donne des résultats similaires.

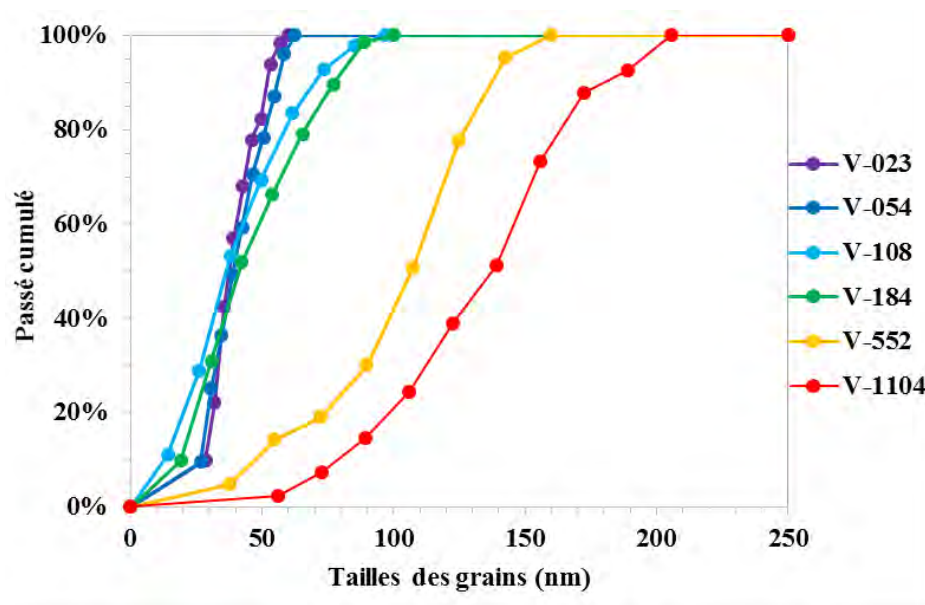


Figure V-6 : Courbes de passés cumulés de la taille des grains des couches de CuO de différentes épaisseurs déposées sur verre.

3- Relation entre la taille des grains et la réponse au CO₂

Comme il a déjà été montré que la réponse vis-à-vis du CO₂ des couches de CuO est dépendante de l'épaisseur des films (Figure V-2) qui elle-même gouverne la taille des grains (Figure V-4), l'évolution de cette réponse en fonction de la taille des grains a été tracée à la Figure V-7 pour les trois séries sur verre, sur quartz et sur alumine.

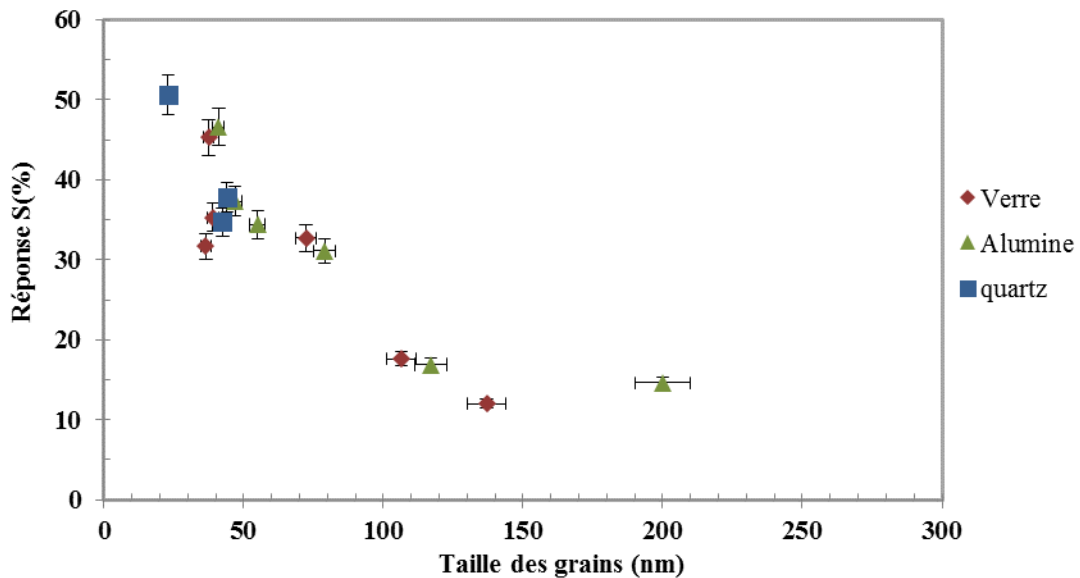


Figure V-7 : Variation de la sensibilité en fonction de la taille des grains obtenus pour des échantillons de différentes épaisseurs.

Nous pouvons constater que la réponse sous CO₂ augmente très sensiblement lorsque la taille des grains diminue. Cette évolution est en accord avec les courbes similaires rencontrées dans la bibliographie [7, 11] pour d'autres semiconducteurs et d'autre gaz.

A. Rothschild et al [11] ont montré notamment que la sensibilité du SnO₂ vis-à-vis du CO ou du dihydrogène varie linéairement avec le rapport $1 / D$ (Figure V-8a), où D est la taille des grains. Exprimé autrement, pour des grains de forme sphérique dont le rapport Surface/Volume $S/V = 6 / D$, la sensibilité est directement proportionnelle à ce rapport S/V . L'évolution du rapport R_{Air}/R_{CO_2} de nos films de CuO initialement présenté en fonction de la taille des grains d_{50} (Figure V-7) est exprimée en fonction du rapport $1/d_{50}$ à la Figure V-8b. Bien qu'un peu plus dispersés, la tendance est similaire.

Les modèles de Xu et al. [10] font intervenir quant à eux la notion de charge d'espace à la surface des grains d'oxydes semiconducteurs (longueur de Debye L_D). D'après leur théorie qui est acceptée comme le meilleur consensus aujourd'hui, la sensibilité est liée au rapport entre L_D et la taille des grains (Diamètre D) de la couche sensible et devient très élevée quand

le rayon des grains ($D/2$) devient de l'ordre de grandeur de L_D (quelques nanomètres à quelques dizaines de nm).

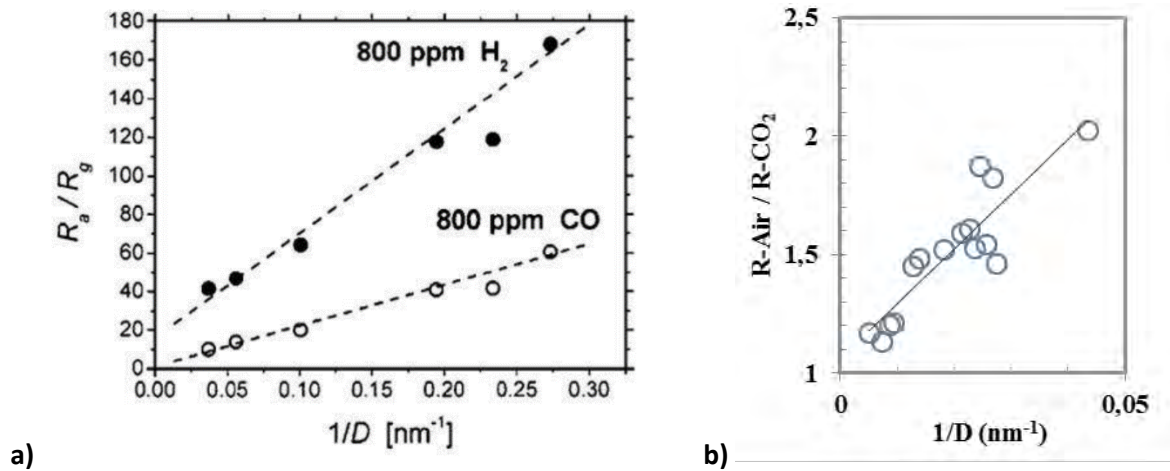


Figure V-8 : a) Influence de la taille des cristallites sur la sensibilité à 300°C, ($S = R_a/R_g$) avec R_a et R_g respectivement les résistances de l'élément sensible en présence d'air et de gaz détecté [11], b) évolution du rapport $R\text{-air}/R\text{-CO}_2$ en fonction de $1/d_{50}$ pour les films minces de CuO déposés sur les trois substrats V, Q et A.

C- Etude de l'influence du traitement thermique sur la sensibilité des couches

Toutes les mesures de sensibilité présentées précédemment concernent des couches minces de CuO déposées dans les conditions P2 (30W) et traitées sous air à 450 puis 470°C. Ces couches déposées avec différentes épaisseurs, ont toutes été testées sous 5000 ppm de dioxyde de carbone et ont montré une dépendance de la réponse avec la taille des grains des échantillons. Afin de vérifier cette hypothèse et la généraliser à des tailles supérieures à 200 nm, un accroissement de la taille des grains des couches de CuO a été mis en œuvre par l'utilisation de traitements thermiques à des températures supérieures à 470 °C.

Pour ces températures et pour des épaisseurs supérieures à 100 nm, seuls les films minces de CuO déposés sur des substrats d'alumine ont pu être utilisés.

1- Traitement thermique à hautes températures

Une étude par diffraction des rayons X en température a tout d'abord été menée de la température ambiante jusqu'à 1000 °C (Figure V-9). Cette étude ayant pour double objectif de 1) s'assurer de la conservation de la structure de CuO et 2) suivre l'évolution de la microstructure des films au travers de l'évolution des largeurs de pics de diffraction sur tout le domaine de température afin de pouvoir définir les températures de recuits.

Les caractéristiques structurales ont été étudiées sur une couche déposée sur alumine de 552 nm d'épaisseur (A-552) (Figure V-9).

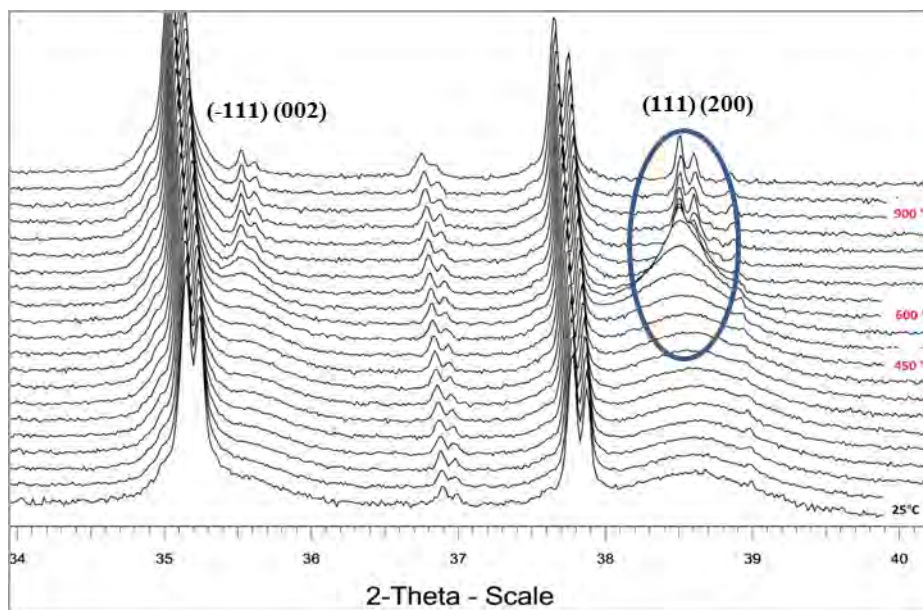


Figure V-9 : Diffractogrammes des X en température pour une couche de CuO déposée sur alumine (A-552).

Tous les diffractogrammes de la Figure V-9 présentent les pics (-111), (002) et (111), (200) caractéristiques de la phase ténorite CuO respectivement autour de 35.5° et 38.5° en 2 θ . Ces pics sont particulièrement visibles aux hautes températures. Les pics très fins et intenses situés à 35.2°, 36.9° et 37.8° correspondent quant à eux au substrat en alumine

Les pics caractéristiques de CuO sont larges et peu intenses à basses températures mais deviennent plus fins et intenses à partir de 600°C. Cette évolution du profil des pics de diffraction correspond à une diminution sensible de la largeur à mi-hauteur (FWHM : Full Width at Half Maximum) des pics de diffraction. La variation de FWHM correspondant aux pics (111), (200) situés à 2 θ = 38.5° est présentée à la Figure V-10.

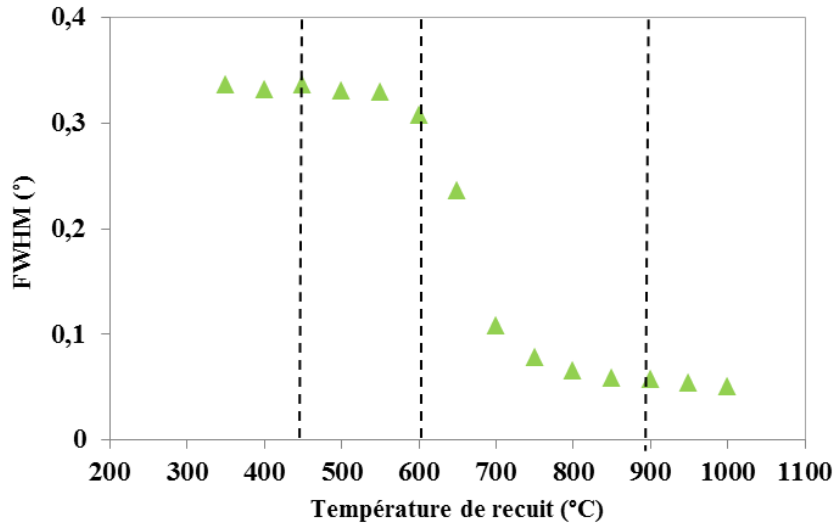


Figure V-10 : Variation du FWHM en fonction de la température de recuit (A-552)

Si l'on néglige la présence de microcontrainte et si l'on considère que la variation des paramètres cristallins ne modifie pas la largeur de l'enveloppe des pics (111) ; (200), cette diminution de la valeur de FWM peut être attribuée à l'augmentation de la taille des domaines diffractants selon la relation de Scherrer (Équation V-1) ou $\text{FWHM}_{\text{taille}}^{\text{ech}}$ est la largeur à mi-hauteur de l'intensité maximale due à l'effet de taille de l'échantillon, λ est la longueur d'onde du rayonnement X utilisé, t la taille des domaines diffractants et θ l'angle de Bragg des plans diffractants.

$$\text{FWHM}_{\text{taille}}^{\text{ech}} = \frac{0,9 \lambda}{t \cos \theta} \quad \text{Équation V-1}$$

Il est normal que les pics de CuO soient larges et peu intenses à basse température vu la taille des particules de la couche initiale. Un calcul de cette taille apparente de cristallite donne environ 10 nm sur cet échantillon, soit environ dix fois plus petit que la taille estimée à partir des images AFM (117 nm). Cette différence peut être due d'une part à la coalescence des cristallites entre elles et qui est très difficile à détecter par AFM. En effet, les images MEB et AFM permettent de visualiser plutôt les particules formées de cristallites. Cette différence peut également être due d'autre part à la difficulté d'estimer correctement la valeur $\text{FWHM}_{\text{taille}}^{\text{ech}}$ de l'Équation V-1. Cette valeur, et donc la taille t , est en effet très difficilement estimable en raison de la géométrie utilisée, de la superposition des pics et de la difficulté d'estimer la contrainte instrumentale à l'élargissement total des pics de diffraction.

Nous pouvons constater que les grains commencent à grossir à partir de 600 °C, ceci se traduit par une diminution sensible de la valeur de FWHM. Nous observons aussi qu'à partir de 900 °C, la valeur de FWHM demeure constante. On estime qu'après cette température, il n'y a plus ou peu de modification de la microstructure des couches.

Afin d'obtenir des couches minces avec des tailles de grains différentes, et en complément des premiers traitements effectués à 450-470°C, des températures de traitements de 600 et 900°C ont été choisies afin d'obtenir des tailles de grains respectivement légèrement et largement supérieures à celle obtenues à 450-470°C.

2- Analyse des tailles de grains

Nous avons déposé sur des substrats d'alumine des couches minces de CuO élaborés à P2 (30W) présentant différentes épaisseurs : 23, 552 et 1296 nm. Ensuite, nous les avons traitées sous air à T = 450 °C puis à T = 600 °C et enfin à T = 900 °C.

La détermination de la taille des grains a été réalisée à partir des images AFM selon le protocole défini précédemment, pour chacune des températures de traitement. A titre d'exemple, les images AFM correspondant à une couche de 552 nm d'épaisseur déposée sur un substrat d'alumine et traitée à différentes températures sont regroupées dans la Figure V-11. Les images AFM des couches de 23 et 1296 nm d'épaisseur sont présentées en Annexe 3.

Pour la couche de 552 nm d'épaisseur (Figure V-11), nous pouvons constater une évolution de la taille des grains de 117 à 260 nm avec le traitement thermique entre 450 et 900 °C. La même tendance a été vérifiée sur des couches plus épaisses (1296 nm) et sur des couches beaucoup plus fines (23 nm). La Figure V-12 présente les tailles de grains estimées par le d_{50} en fonction de la température de recuit pour les trois échantillons A-023, A-552 et A-1296.

Le traitement thermique sous air à haute température engendre une augmentation de la taille des grains qui passe de 41 nm à 450 °C à 84 nm après recuit à 900 °C pour les dépôts A-23, de 117 à 260 nm pour les dépôts A-552 et de 200 à 268 nm pour les dépôts A-1296 (Figure V-12). Notons que les traitements thermiques à 900°C engendrent des tailles de grains similaires pour les échantillons A-552 et A-1296.

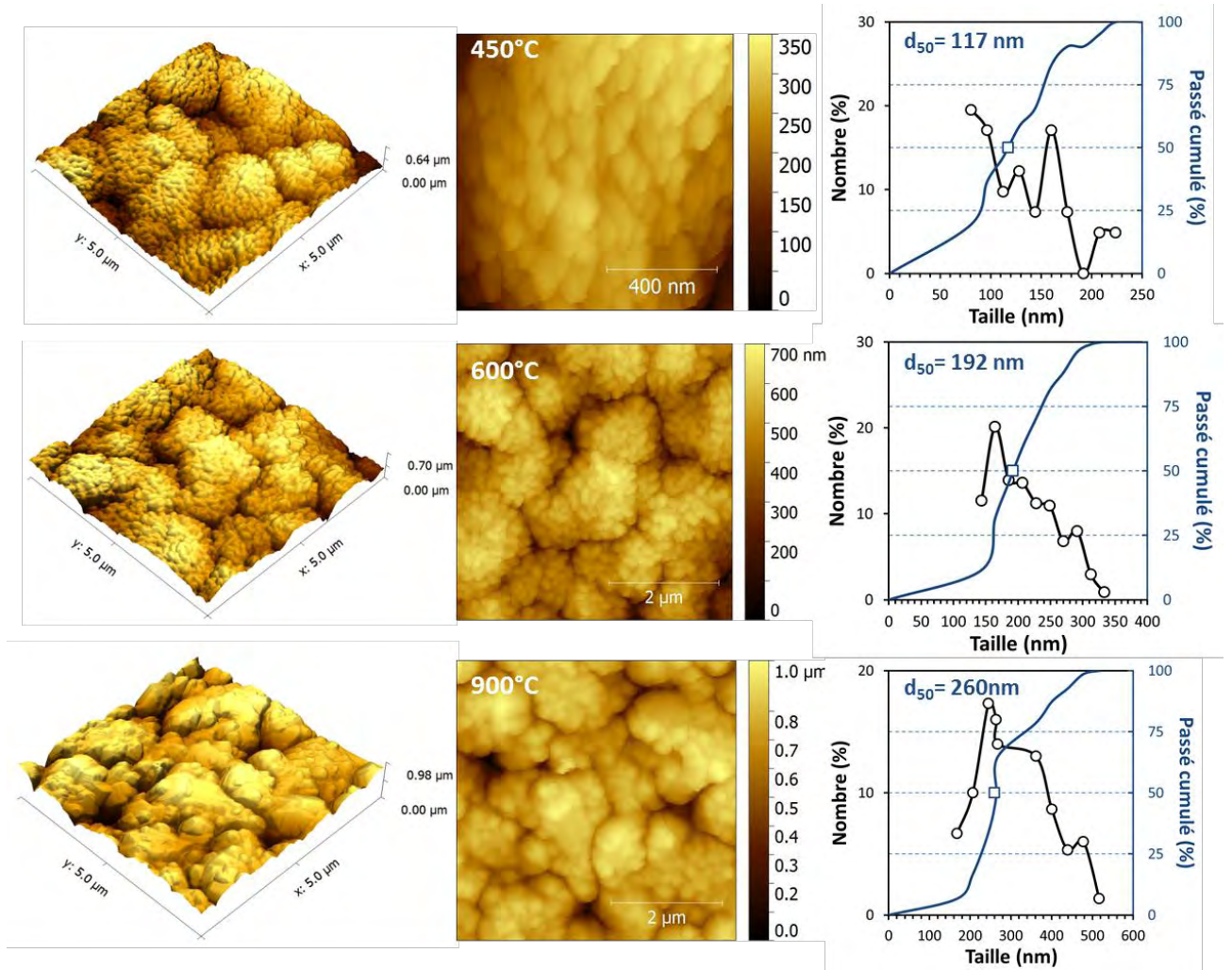


Figure V-11 : Images AFM d'une couche de 552 nm d'épaisseur (A-552) déposée sur alumine et traitée à différentes températures.

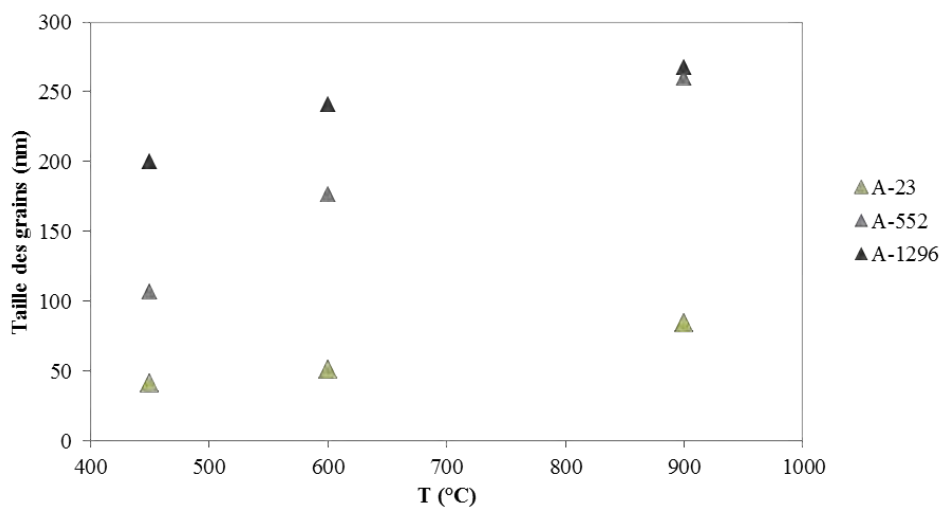


Figure V-12 : Variation de la taille des grains en fonction de la température de traitement thermique.

Nous avons donc pu obtenir à l'issu des différents recuits sous air plusieurs échantillons avec des tailles de grains variables réparties de manière homogène entre 41 et 268 nm (Figure V-11 et Annexe 3).

3- Relation entre la taille des grains et la réponse au CO₂

Nous avons mesuré la réponse au CO₂ de chacune de ces couches traitées à différentes températures. La Figure V-13 regroupe les sensibilités en fonction de la taille des grains déterminées pour chacune de ces couches.

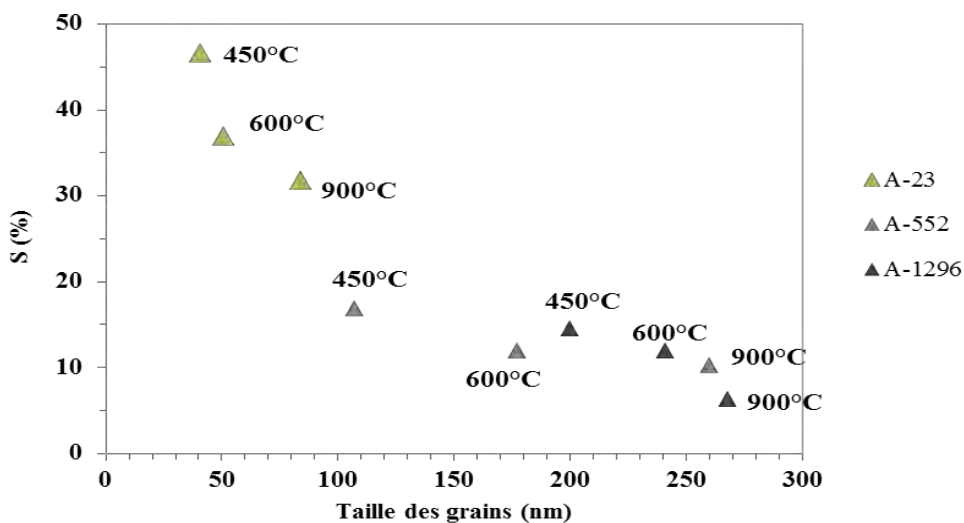


Figure V-13 : Variation de la sensibilité en fonction de la taille des grains.

L'évolution de la sensibilité au CO₂ avec la taille des grains est similaire à celle observée précédemment avec les échantillons de différentes épaisseurs. La réponse diminue lorsque la taille des grains augmente. Comme à la Figure V-7, la réponse semble se stabiliser autour d'environ 10 % pour toutes les tailles de grains supérieures à 150 nm (Figure V-13). Le grossissement de la taille des grains, qu'il soit obtenu en surface par l'augmentation de l'épaisseur des dépôts ou en volume par les traitements thermiques à hautes températures, semble donc être le paramètre clé qu'il convient de contrôler pour obtenir les meilleures sensibilités.

Les évolutions de la réponse en fonction de la taille des grains générée à la fois par l'effet de l'épaisseur et par l'effet du traitement thermique, sont regroupées sur un seul et même graphe (Figure V-14).

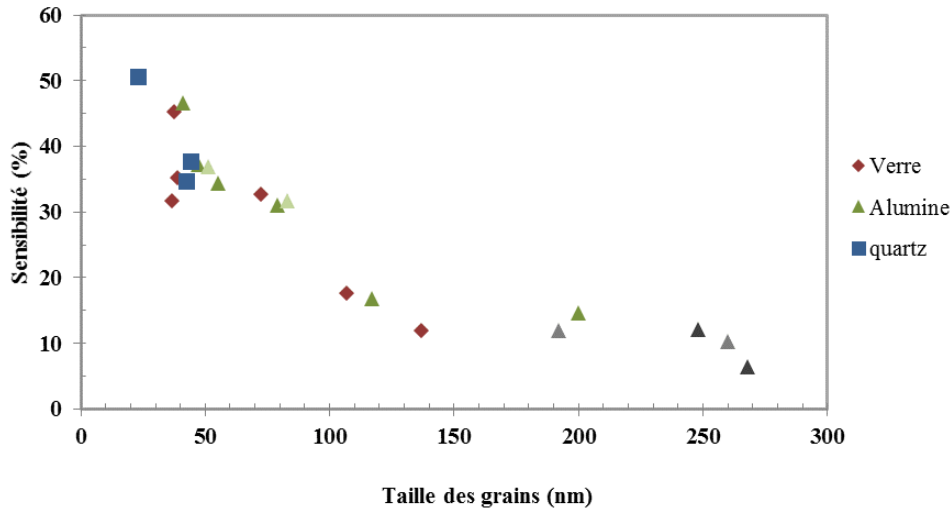


Figure V-14 : Récapitulatif des variations de la sensibilité en fonction de la taille des grains.

D- Préparation d'autres échantillons et mesure de leurs sensibilités

Dans tout ce qui précède, il s'avère que le facteur influant majoritairement sur la réponse de nos couches est la taille des grains. Plus cette taille est petite, meilleure est la réponse au dioxyde de carbone. Pour compléter la Figure V-14 vers des tailles de grains micrométriques, mais également pour généraliser cette dépendance à différentes autres microstructures, nous nous sommes intéressés par la suite à l'élaboration de nouveaux échantillons par un autre procédé de mise en forme. Le but étant de mesurer la réponse S (%) de ces échantillons et de la comparer à la réponse de nos films minces.

1- Elaboration des pastilles de CuO

Nous avons élaborées deux pastilles de CuO par frittage flash (Spark Plasma Sintering SPS) à partir de deux poudres de CuO : 1) une poudre commerciale de chez Acros Organics présentant une pureté de 99% (CAS 1317-38-0) et 2) une poudre élaborée au sein de l'équipe par décomposition sous air à 300°C (montée lente à 10°C/h de 150 à 250°C avec une heure de palier) d'un précurseur oxalate Cu(C₂O₄), 1/2 H₂O préalablement obtenu par précipitation chimique en solution.

Ces deux poudres de CuO ont été choisies car elles présentent des tailles moyennes de grains sensiblement différentes de 835 nm (poudre élaborée au laboratoire) et 1240 nm

(poudre commerciale). Ces tailles ont été estimées à partir des micrographies MEB présentées en Figure V-15 en utilisant la méthode des diagonales. A partir de l'image (Figure V-15a) correspondant à la poudre commerciale compactée, on peut également constater la présence simultanée de grains ayant des tailles très différentes allant de 800 nm pour les plus petites jusqu'à près de 1500 nm pour les plus grosses.

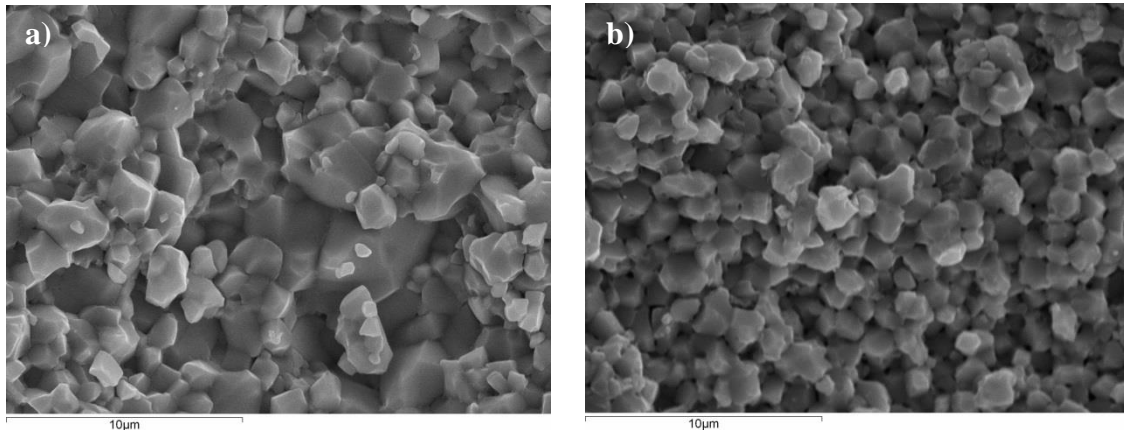


Figure V-15 : Cliché MEB des deux poudres de CuO : a) poudres commerciale, b) poudres synthétique.

Nous avons choisi un procédé de frittage flash SPS afin de pouvoir, autant que possible, conserver la taille initiale des grains des deux poudres utilisés.

Le pressage des poudres a été réalisé par frittage flash SPS via un appareil de type Dr. Sinter 2080 de Sumitomo Coal Mining. Ce procédé utilisé consiste à introduire 2.7 g de poudre de CuO dans une matrice en graphite de 20 mm de diamètre. Une pression uniaxiale fixée à 500 MPa est ensuite appliquée. Le cycle du frittage est présenté à la Figure V-16 :

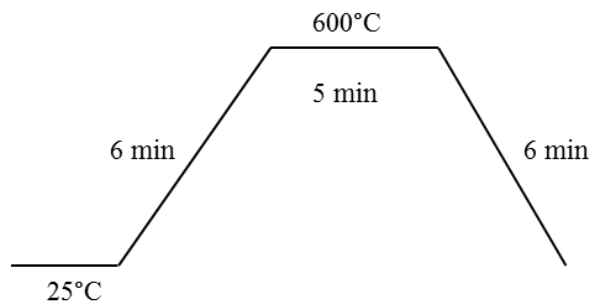


Figure V-16 : Cycle thermique du frittage flash SPS.

Les deux pastilles élaborées présentent une même densification d'environ 97 %. Enfin, les deux pastilles ont subi le même traitement thermique sous air que pour les couches minces

(12h à 450 °C + 3h à 470 °C) afin de les comparer aux couches de CuO déposées par pulvérisation cathodique.

Après un polissage de la surface, nous avons étudié la structure cristalline de nos pastilles par diffraction des rayons X (Figure V-17). Les diffractogrammes X montrent la présence d'une seule phase de CuO pour les pastilles fabriquées à partir de poudre synthétique. En revanche, pour la poudre commerciale, une petite quantité de Cu₂O est observée (voir astérisque rouge à la Figure V-17). Ceci peut être expliqué par la réduction en surface qui intervient souvent dans ce type de procédé de frittage. Un polissage supplémentaire de la surface permet d'éliminer cette phase secondaire.

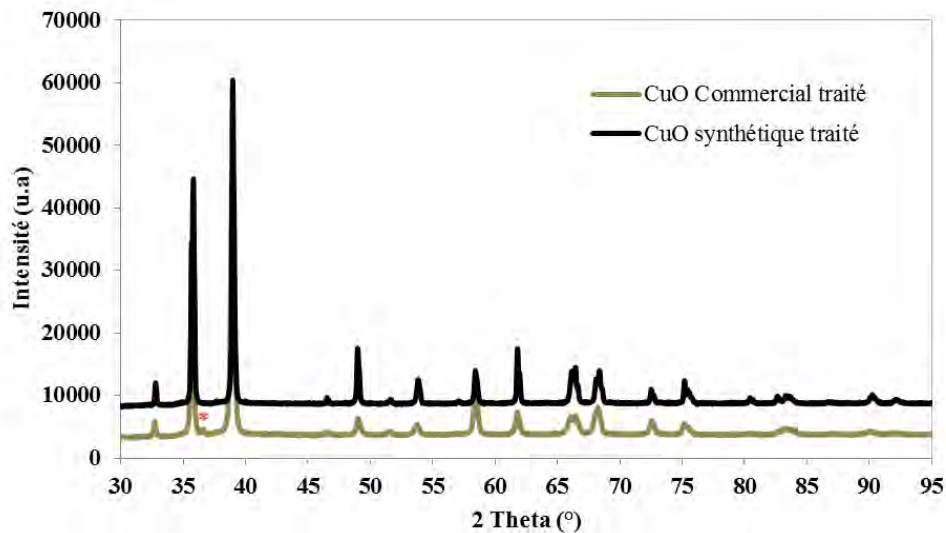


Figure V-17 : Diffractogrammes des rayons X des pastilles de CuO recuites sous air.

2- Détermination de la taille des grains

Nous avons observé par microscopie électronique à balayage les deux pastilles afin de déterminer la taille moyenne des grains. La Figure V-18 présente les deux images MEB correspondant aux deux pastilles à différents grossissements. Des tailles moyennes de grains de 845 nm et 1655 nm ont été déterminées pour les pastilles faites respectivement à partir de la poudre faite au laboratoire et la poudre commerciale. Il est intéressant de noter que l'étape de frittage a bien conservé et même amélioré la différence de taille moyenne des grains de CuO entre les deux pastilles (x1.95 après frittage pour x1.49 avant frittage).

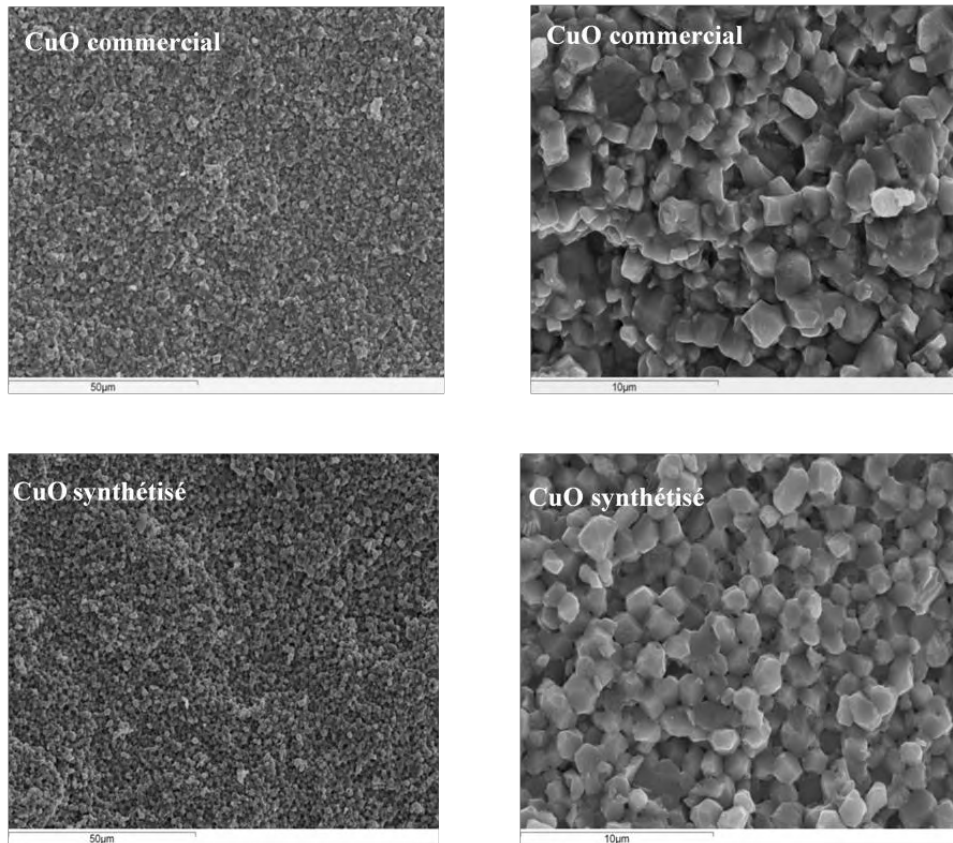


Figure V-18 : Images MEB des pastilles de CuO à différents grossissements.

Nous n'avons pas pu faire le traitement d'image par AFM sur les pastilles à cause de la taille trop importante des grains analysés nécessitant des surfaces d'analyses importantes, mais aussi en raison de la trop grande rugosité des pastilles et qui tend à casser la pointe AFM.

3- Mesure de la réponse au CO₂

Nous avons mesuré les réponses des deux pastilles de CuO afin de les comparer aux résultats obtenus sur les couches minces de même composition déposées par PVD. La Figure V-19 présente l'évolution de la réponse S(%) sous CO₂ pour ces deux pastilles.

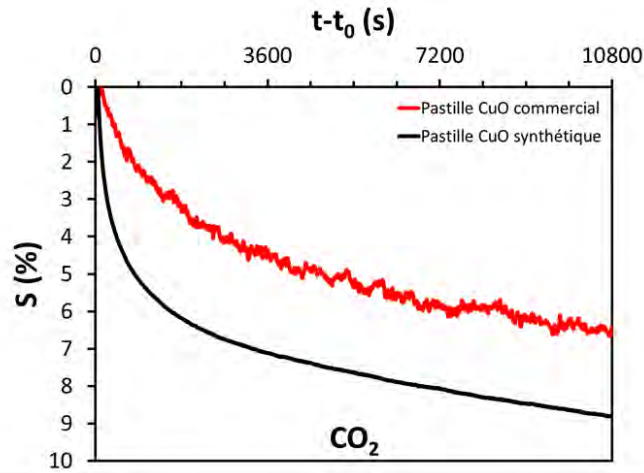


Figure V-19 : Evolution de la réponse des deux pastilles en fonction du temps sous 5000 ppm de CO₂.

Nous pouvons constater que les deux pastilles sont peu sensibles au dioxyde de carbone. Les valeurs de la réponse calculée sont de 8.5 % pour la pastille de CuO élaborée avec de la poudre produite au laboratoire (Pastille CuO synthétique) et de 6 % pour la pastille de CuO élaborée à partir de la poudre commerciale (Pastille CuO commercial). Cet écart est cohérent avec la taille des grains déterminée précédemment. Dans le cas de la pastille CuO commerciale, la plus forte taille moyenne des grains ne favorise pas une grande surface d'échange. Malgré la grande différence de mise en forme (pastille frittée vs couche mince supportée), ces résultats confirment l'influence de la taille des grains sur la réponse des couches (Figure V-14).

Ces résultats peuvent également expliquer pourquoi aucun matériau massif n'est à ce jour reporté pour avoir des réponses importantes au CO₂. Ceci explique également pourquoi dans les travaux de Samasekara et al [15] sur des films de CuO très épais (12.7 μm) qui présentent certainement des tailles de grains importantes mais non mentionnées dans l'article, la réponse au CO₂ est limitée à 2.6 %.

E- Récapitulatif et discussion

1- Récapitulatif des résultats

Le Tableau V-4 récapitule les types de substrats, épaisseurs, températures de recuits, tailles de grains et réponses vis-à-vis du dioxyde de carbone pour tous les échantillons analysés. Nous avons également reporté toutes les réponses en fonction de la taille des grains à la Figure V-20.

Echantillons	Epaisseur (nm)	T recuit (°C)	Taille des grains d ₅₀ (nm)	S (%)
Q-012	12	450	27	36.4
Q-017	17	450	25	46.5
Q-023	23	450	23	50.6
Q-046	46	450	43	37.8
Q-092	92	450	42	34.7
V-023	23	450	36	45.3
V-054	54	450	39	35.3
V-108	108	450	37	31.7
V-184	184	450	72	32.7
V-552	552	450	107	17.6
V-1104	1104	450	136	12
A-023	23	450	41	46.6
A-046	46	450	47	37.3
A-092	92	450	46	34.4
A-184	184	450	79	31
A-552	552	450	117	17.5
A-1296	1296	450	200	14.6
A-023	23	600	51	37
A-023	23	900	83	31.7
A-552	552	600	192	12
A-552	552	900	260	10.3
A-1296	1296	600	248	12.1
A-1296	1296	900	268	6.4
CuO-S	-	450	845	8.4
CuO-C	-	450	1655	6.2

Tableau V-4 : Récapitulatif des réponses mesurées à 250°C sur les trois substrats utilisés pour toutes les séries d'épaisseur.

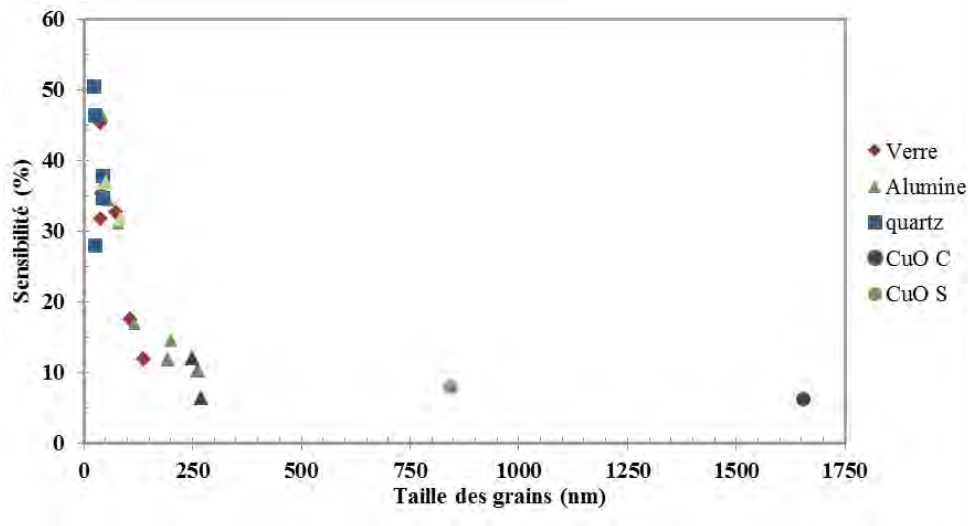


Figure V-20 : Récapitulatif de la variation de la réponse à 250°C en fonction de la taille des grains pour les couches minces et pour les poudres.

2- Température optimale de mesure

Toutes les mesures de sensibilité ont été réalisées jusqu'alors à une température de 250 °C suite à l'optimisation faite lors du Chapitre III sur les différents matériaux étudiés. Toutefois, vu que les échantillons analysés présentent des variations importantes de taille moyenne de grains, cet optimum de réponse à T = 250°C peut être modifié. Nous avons donc étudié pour la série quelques échantillons l'influence de la taille des grains sur la température optimale de mesure (Figure V-21).

La Figure V-21 présente l'évolution de la réponse de quelques couches déposées sur les trois substrats en fonction de la température de mesure. Toutes les courbes présentent un optimum de réponses à des températures avoisinant les 270°C. Le Tableau V-5 récapitule les différentes réponses maximales calculées et les températures optimales associées.

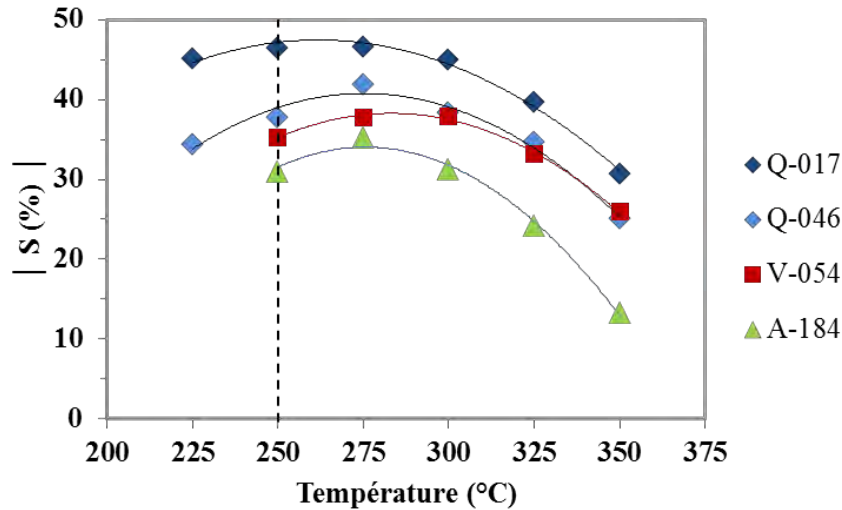


Figure V-21 : Variation de la réponse $S(\%)$ en fonction de la température de mesure pour les échantillons de CuO déposés sur les trois substrats.

Echantillon	S_{\max} (%)	T_{Opt} (°C)	Taille des grains (nm)
Q-017	48.4	262	25
Q-046	37.3	271	43
V-054	36.4	281	39
A-184	34.4	276	79

Tableau V-5 : Récapitulatif des réponses à température optimale pour les quatre échantillons.

Les tests réalisés à différentes températures présentent une variation de la température optimale de mesure avec l'épaisseur des couches et donc avec la taille des grains. Nous avons modélisé les courbes obtenues avec un polynôme de degré 2 afin de déterminer la température optimale de fonctionnement des films de CuO. Dans notre cas, on peut constater que la température optimale a tendance à croître quand on augmente la taille des grains. La réponse maximale peut alors être jusqu'à 10 % supérieure à celle mesurée à 250 °C. Dans leurs travaux, Yamazoe et al. [2] ont démontré que la température de fonctionnement augmente dans le cas d'un échantillon fin alors que lors de ses travaux de thèse, A. Chapelle [16] avait démontré le contraire : pour des composites de type CuO-CuFe₂O₄, la température a tendance à diminuer quand l'épaisseur de la couche est faible.

Notons que les légères variations de la température optimale de mesure sur les différents échantillons peuvent affecter les valeurs de sensibilité et ainsi expliquer quelques dispersions des réponses préalablement reportées.

3- Discussion et modélisation de la réponse

En comparaison avec les couches sensibles constituées de matériaux semiconducteurs de type n, relativement peu de publications étudient les capteurs basés sur des matériaux de type p. Une des raisons principales d'après Hubner et al. [17] provient de leur moindres performances pour la détection des gaz. D'après eux, à caractéristiques microstructurales équivalentes et pour un gaz donné, les oxydes semiconducteurs de type p montrent des sensibilités égales à la racine carrée des sensibilités obtenues avec des oxydes de type n ($S_{\text{type p}} = \sqrt{S_{\text{type-n}}}$).

Parmi la bibliographie relative aux oxydes de type p, Barsan et al. [18] ont proposé un modèle simplifié permettant de comprendre l'influence de la taille des grains sur la sensibilité des matériaux semiconducteurs. Dans ce modèle repris plus récemment par Kim et al. [19] (Figure V-22) les grains sont schématisés par des cubes d'arrête D (équivalente à la taille des grains). La résistance (R_3) de ces grains représentés en jaune à la Figure V-22 est modifiée en surface par l'adsorption d'oxygène, majoritairement sous la forme O⁻ entre 150 et 400 °C [20], qui tend à mobiliser un électron. Cette perte d'électron en surface est compensée par la création d'un trou qui, dans les oxydes de type p, se traduit par une diminution de la résistivité. La zone représentée en marron dans le schéma correspond à la zone d'accumulation des trous (longueur de Debye) de moindre résistance (appelée X_0 dans la Figure V-22a).

Lors d'un contact ultérieur avec un gaz, les interactions des molécules à la fois avec la surface de l'oxyde et avec l'oxygène adsorbé, vont modifier le nombre d'électrons mobilisés. Ainsi dans le cas d'un contact avec un gaz réducteur (donneur d'électrons) ou un gaz oxydant (accepteurs d'électrons) la densité de trou va diminuer (augmentation de la résistance) ou augmenter (diminution de la résistance), respectivement. Le modèle présenté dans la Figure V-22b découle de la traversée du courant en parallèle et/ou en série dans les zones de cœur et de surface. Le calcul de la résistance globale du système nécessite donc de définir un circuit électrique équivalent (Figure V-22c), qui dans le cas du grain cubique du modèle se résume aux 4 résistances de R_1 à R_4 (avec $R_1 = R_4$).

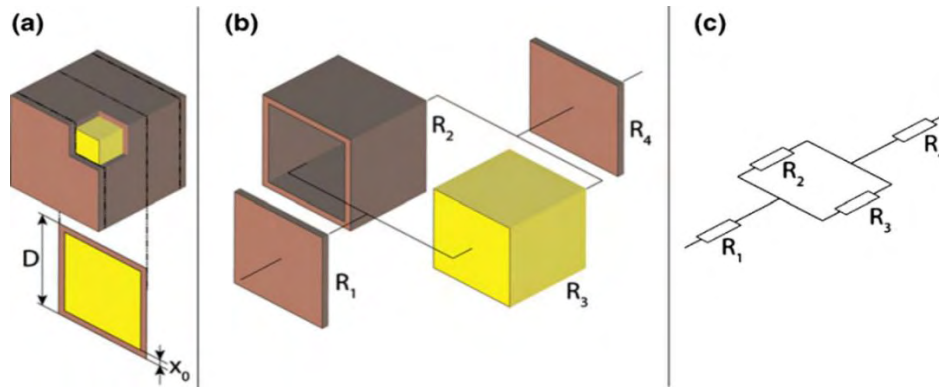


Figure V-22 : Représentation schématique du modèle de Kim [19]. a) schématisation des grains de CuO b) les différentes résistances des zones de cœur et de surface c) circuit électrique équivalent.

Nous avons appliqué ce modèle à nos résultats expérimentaux. Afin de pouvoir tracer des courbes théoriques de réponse en fonction de la taille des grains ($d = d_{50}$) nous avons défini une résistance équivalente sous air et sous CO₂ et nous avons ensuite calculé la réponse S(%).

Les grains de CuO ont été assimilés à des cubes en prenant en considération une zone de cœur de résistance R_3 (Figure V-22) qui ne dépend pas de l'atmosphère et une couche de surface d'épaisseur approximée à la longueur de Debye (h) et dont la résistance $R_{2,i}$ varie en fonction du gaz environnant. L'indice i indique la nature de l'atmosphère, c'est-à-dire de l'air synthétique ou de l'air air synthétique chargé de 5000 ppm de CO₂ que nous appellerons respectivement air et CO₂ afin d'en simplifier l'écriture. Ces deux résistances ont été associées en série avec les résistances $R_{1,i}$ et $R_{4,i}$ qui correspondent aux résistances des deux faces du cube perpendiculaires à l'écoulement de courant. En raison de la symétrie du système, on peut appliquer l'Équation V-2 :

$$R_{1,i} = R_{4,i} \quad \text{Équation V-2}$$

Ainsi, la résistance du système est égale à l'Équation V-3 où l'indice i indique la nature de l'atmosphère (air ou CO₂) :

$$R_i = 2R_{1,i} + \frac{R_{2,i} \times R_3}{R_{2,i} + R_3} \quad \text{Équation V-3}$$

Dans les zones de surface de résistance $R_{1,i}$ et $R_{2,i}$ est associée une résistivité $\rho_{\text{surface},i}$ dépendant de l'atmosphère. Dans la zone de cœur de résistance R_3 est associée une résistivité $\rho_{\text{cœur}}$ invariable.

La résistance calculée sous une atmosphère i est égale à (Équation V-4) :

$$R_i = \frac{2\rho_{surface,i} \times h}{d^2} + \frac{\frac{\rho_{surface,i} \times (d - 2h)}{4(dh - h^2)} \times \frac{\rho_{cœur}}{(d - 2h)}}{\frac{\rho_{surface,i} \times (d - 2h)}{4(dh - h^2)} + \frac{\rho_{cœur}}{(d - 2h)}} \quad \text{Équation V-4}$$

Au final, la réponse sous CO₂ peut donc être calculée en utilisant l'Équation V-4 dans l'expression de la réponse S (%) (Equation I-2) :

$$S(\%) = 100. \frac{R_{CO_2} - R_{air}}{R_{air}} \quad \text{Equation I-2}$$

Nous avons cherché à ajuster une courbe théorique $S(\%) = f(d_{50})$ avec les variations expérimentales mesurées sur les échantillons de CuO, toutes épaisseurs et tous substrats confondus. Le nombre de paramètres à ajuster étant élevé (longueur de Debye, $\rho_{surface,air}$, $\rho_{surface,CO_2}$, $\rho_{cœur}$) nous avons été obligé de contraindre le système. Pour le calcul une valeur $\rho_{cœur} = 1$ u.a. a été employée puisque nous souhaitons simplement définir les rapports $\rho_{cœur}/\rho_{surface,air}$ et $\rho_{surface,air}/\rho_{surface,CO_2}$. Nous savons d'autre part que la résistivité de la surface en contact avec l'air doit être inférieure à la résistivité du cœur en raison de l'adsorption d'oxygène sous forme O⁻ qui tend à créer des charges de type trous dans le CuO. De plus l'adsorption de CO₂ tends également à mobiliser des électrons ce qui entraine un accroissement supplémentaire de la concentration en trous dans la couche de surface et une baisse de sa résistivité. Enfin, la bibliographie fait apparaître une longueur de Debye comprise entre 3 et 23 nm [17]. Nous avons donc effectué plusieurs minimisations en prenant plusieurs longueurs de Debye (3, 5, 10 et 20 nm). Seule la minimisation faite à partir d'une longueur de Debye de 3 nm a donné une courbe en accord avec les résultats expérimentaux en respectant la condition $\rho_{cœur} > \rho_{surface,air} > \rho_{surface,CO_2}$. La courbe théorique calculée par minimisation est reportée dans la Figure V-23. Les paramètres finaux sont alors : $h = 3$ nm, $\rho_{cœur} = 1$ u.a., $\rho_{surface,air} = 0.69$ u.a., $\rho_{surface,CO_2} = 0.27$ u.a.

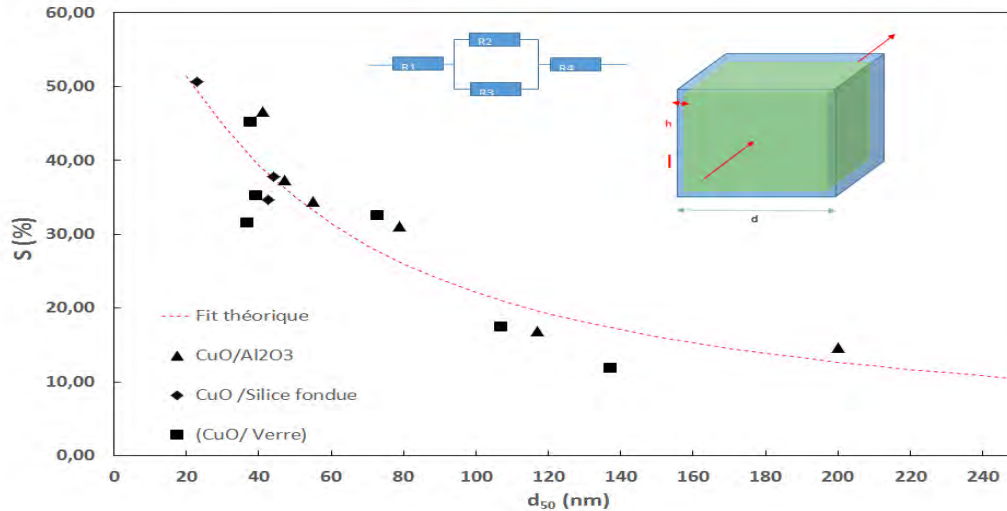


Figure V-23 : Représentation des points expérimentaux et du modèle théorique de Kim et al. [19]

Nous constatons un très bon accord avec les données expérimentales. Les rapports $\rho_{\text{cœur}}/\rho_{\text{surface,air}}$ et $\rho_{\text{surface,air}}/\rho_{\text{surface,CO}_2}$ déduits de la minimisations sont environ égaux à 1.4 et 2.5 respectivement. Ces résultats semblent indiquer que l'adsorption de CO₂ tend à mobiliser plus d'électrons que l'adsorption d'oxygène. De plus, ces valeurs sont bien inférieures aux valeurs arbitraires utilisées par Kim et al. [19] dans leur modèle.

Dans la gamme d'épaisseur étudiée, l'intensité de la réponse sous CO₂ semble donc être essentiellement liée à une variation de la taille des grains. Nous n'avons pas constaté d'influence de la nature du substrat même s'ils possèdent des rugosités et compositions chimiques différentes. Ceci est dû au fait que les trois matériaux utilisés sont isolants et n'interfèrent pas d'un point de vue électrique avec la couche sensible. Dans la courbe $S(\%) = f(d_{50})$ représentée à la Figure V-23, les couches d'épaisseur différentes ne semblent pas non plus se démarquer de la courbe de tendance. La porosité inter granulaire des films P2 (30W) est donc suffisante pour générer une accessibilité dans toute l'épaisseur des films. La proximité des valeurs de S(%) des pastilles frittées avec la courbe de tendance est revanche plus étonnante car on peut s'attendre à une accessibilité moindre dans les matériaux massifs. Enfin, la possibilité de simuler l'évolution expérimentale de la réponse par un modèle théorique tend à confirmer l'accroissement de la valeur de S(%) lorsque le rayon moyen des grains se rapproche de l'épaisseur de la zone d'accumulation des trous (~ longueur de Debye).

F- Conclusion

Nos couches minces ainsi que nos pastilles composées de CuO ont été testées sous CO₂ (5000 ppm). Ce Chapitre V a pu montrer que le contrôle de la microstructure de nos couches est le paramètre clé pour l'optimisation de la réponse vis-à-vis du CO₂. La variation de la taille des grains, générée par effet de l'épaisseur ou par le grossissement des grains via des traitements thermiques à hautes températures, permet de contrôler les variations des réponses sous CO₂. Plus cette taille des grains est faible plus la réponse est élevée.

La meilleure réponse ($S = 51\%$) a été obtenue pour une couche élaborée à 2 Pa avec une puissance RF de 30 W dont la taille moyenne de grain est estimée à 23 nm. La température optimale de mesure est de plus relativement basse ($T = 250\text{ °C}$). Une bonne modélisation de la réponse électrique en fonction de la taille des grains a pu être réalisée en prenant en compte un circuit électrique équivalent comportant une zone enrichie en porteur de type trous à la surface des grains et dont l'épaisseur est de l'ordre de la longueur de Debye.

Références bibliographiques

-
- [1] **F. Oudrhiri-Hassani**, Thèse de doctorat, Université TOULOUSE III Paul Sabatier (2009) “*Couches minces d’oxydes spinelles et de nanocomposites spinelle-CuO à propriétés semiconductrices destinées à la réalisation de capteurs de gaz*”.
- [2] **N. Yamazoe**, Sens. Actuators B : Chem., 108 (2005) 2-14. “*Towards innovation of gas sensor technology*”.
- [3] **L. A. Neely, E. M. See, H. D. Robinson, V. Kochergin**, Phys. Stat. Sol. B., 249 (2012) 1698-1703. “*Thermal expansion of Cu(II)O nano and micro-particles and composites at cryogenic temperatures*”.
- [4] **I. B. Krynetskii, B. A. Gizhevskii, S.V. Naumour, E. A. Kozlov**, Phys. Sol. Stat., 50 (2008) 756-758. “*Size effect of thermal expansion of nanostructural copper oxide*”.
- [5] **J. Herrán, G.G. Mandayo, E. Castano**, Sens. Actuators B: Chem., 129 (2008) 705-709. “*Solid state gas sensor for fast carbon dioxide detection*”.
- [6] **N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimanoe**, Catal. Surv. Asia, 7 (2003) 63-75. “*Oxide semiconductor gas sensors*”.
- [7] **F. Lu, Y. Liu, M. Dong, X.P. Wang**, Sens. Actuators B: Chem, 66 (2000) 225-227. “*Nanosized tin oxide as the novel material with simultaneous detection towards CO, H₂ and CH₄*”.
- [8] **C. Tropis**, Thèse de doctorat, Université TOULOUSE III Paul Sabatier (2009) “*Analyse et Optimisation des performances d’un capteur de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO₂*”.
- [9] **S. R. Morrison**, Sens. Actuators B : Chem, 12 (1987) 425-440. “*Selectivity in semiconductor gas sensor*”.
- [10] **C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe**, Sens. Actuators B, 3, 2 (1991) 147-155. “*Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements*”.
- [11] **A. Rothschild, Y. Komem**, J. Appl. Phys., 95 (2004) 6374-6380. “*The effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors*”.
- [12] **M. Bouderbala, S. Hamzaoui, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali**, Revue des Energies Renouvelables, 12 (2009) 249–256. “*Etude de l’influence de la puissance de dépôt sur les propriétés électriques de films minces d’oxyde de zinc non dopé*”.
- [13] **A. Barnabé, M. Lalane, L. Presmanes, J.M. Soon, Ph. Tailhades, C. Dumas, J. Grisolia, A. Arbouet, V. Paillard, G. BenAssayag, M.A.F. Van den Boogaart, V. Savu d, J. Brugger, P. Normand**, Thin. Sol. Films., 518 (2009) 1044-1047. “*Structured ZnO-based contacts deposited by non-reactive rf magnetron sputtering on ultra-thin SiO₂/Si through a stencil mask*”.
- [14] **P. S Shewale, G. L. Agawane, S.W. Shin, A.V. Moholkar, J.Y Lee, J.H. Kim, M.D. Uplane**, Sens. Actuators B., 177 (2013) 695-702. “*Thickness dependent H₂S sensing properties of nanocrystalline ZnO thin films derived by advanced spray pyrolysis*”.
- [15] **P. Samarasekara, N. T. R. N Kumara, N .U .S Yapa**, J. Phys.: Condens. Matter., 18 (2006) 2417–2420. “*Sputtered copper oxide (CuO) thin films for gas sensor devices*”.
- [16] **A. Chapelle, I. El Younsi, S. Vitale, Y. Thimont, Th. Nelis, L. Presmanes, A. Barnabé, Ph. Tailhades**, Sens. Actuators B: Chem., 204 (2014) 407-413. “*Improved semiconducting CuO/CuFe₂O₄ nanostructured thin films for CO₂ gas sensing*”.

- [17] **M. Hübner, C.E. Simion, A. Tomescu-Stanoiu, S. Pokhrel, N. Barsan, U. Weimar**, Sens. Actuators B., 153 (2011) 347–353. “*Influence of humidity on CO sensing with p-type CuO thick film gas sensors*”.
- [18] **N. Barsan, C. Simion, T. Heine, S. Pokhrel, U. Weimar**, J. Electroceram., 25 (2010) 11–19. “*Modeling of sensing and transduction for p-type semiconducting metal oxide based gas sensors*”.
- [19] **H.-J. Kim, J.-H. Lee**, Sens. Actuators B., 192 (2014) 607– 627. “*Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview*”.
- [20] **N. Barsan, U. Weimer**, J. Electroceram., 7 (2001) 143–167. “*Conduction model of metal oxide gas sensors*”.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le contrôle de la microstructure est un paramètre clé dans l'optimisation des performances de la couche sensible d'un capteur de gaz à base d'oxyde métallique. Les critères les plus importants à respecter sont d'une part, une faible épaisseur qui permet de limiter les effets de diffusion des molécules analysées dans le matériau et d'autre part, une importante porosité afin d'accroître le nombre de sites d'adsorption du matériau et ainsi favoriser les interactions solide-gaz. Outre son faible coût de production et une grande fiabilité, la pulvérisation cathodique radiofréquence présente de nombreux intérêts, notamment la possibilité de contrôler précisément la microstructure des films minces. C'est pourquoi notre travail s'est appuyé sur ce mode d'élaboration qui a déjà prouvé maintes fois sa potentialité pour la réalisation de couches minces poreuses.

Après une introduction générale permettant de justifier l'intérêt suscité depuis plusieurs années par les capteurs de gaz dans les multiples domaines d'applications, une recherche bibliographique des matériaux en couches minces utilisés pour la détection du CO₂ dans des dispositifs capteurs à semiconducteurs a mis en évidence peu ou prou de solutions réellement exploitables bien que les besoins identifiés soient de première importance dans l'efficacité énergétique des bâtiments et transports, la métrologie environnementale ou encore le bien-être des individus (Chapitre I).

Suite à une brève description des méthodes utilisées (Chapitre II), la première partie de notre travail expérimental (Chapitre III) a consisté à définir les conditions d'utilisation d'une nouvelle cellule de mesure de résistance électrique sous atmosphère contrôlée afin de déterminer la réponse des couches sensibles sous CO₂. L'optimisation de cette cellule de mesure a été menée avec le composite nanostructuré CuO/CuFe₂O₄ qui correspond à l'un des rares matériaux ayant déjà démontré des performances avantageuses pour la détection de CO₂ (réponse élevée à température modérée). A l'issue de cette étape, nous avons adopté une procédure de mesure qui a été répétée à l'identique pour tous les échantillons. Cette procédure est basée sur la mise en œuvre d'un « nettoyage » initial de la surface des couches via un traitement thermique de 20 minutes sous air à 470°C avant chaque palier de mesure électrique. Ces dernières ont été réalisées en isotherme entre 225 et 375 °C avec des alternances gazeuses de 3h entre l'air pur sec et celui chargé de 5000 ppm de CO₂. Les mesures électriques ont été réalisées simplement à l'aide de deux pointes directement en

contact avec la couche car les électrodes que nous avons déposées avaient tendance à se dégrader sous l'effet des cycles thermiques.

Plusieurs matériaux déposés avec des épaisseurs comparables de 50 nm ont pu être testés à l'aide de notre dispositif et de cette procédure de mesure. A part deux couches minces trop fortement résistives et qui n'ont pas présenté de variation de résistance significative lors des mesures (spinelle CuFe_2O_4 , CuMnFeO_4), les autres échantillons (spinelle $\text{Co}_{1.73}\text{Fe}_{1.27}\text{O}_4$, delafossite $\text{CuCr}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$, wurtzite ZnO et tenorite CuO) ont montré une sensibilité au CO_2 comprise entre 18 et 34 % pour des températures optimales de mesure comprises entre 225 et 350°C. Sur cette première série d'analyse prospective, aucun film n'a néanmoins atteint les performances du composite $\text{CuO}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ nanostructuré en bicouche dont la réponse à 300 °C est de 47 %. Parmi ces différentes couches testées, le CuO a toutefois retenu plus particulièrement notre attention en raison de sa réponse assez élevée (34 % à 275 °C) contrairement aux résultats annoncés dans la bibliographie. Sa forte sensibilité au CO_2 remet en cause d'une part le mécanisme de détection du composite p- $\text{CuO}/\text{n-CuFe}_2\text{O}_4$ qui était basé jusqu'à maintenant sur l'exaltation de la sensibilité par la présence de jonctions p-n. Il ouvre en outre la possibilité d'utiliser le CuO , matériau simple, peu onéreux, non toxique, éco-compatible, nanostructurable, ... pour la détection du CO_2 .

Dans la deuxième partie de notre travail expérimental (Chapitre IV) nous avons donc étudié les caractéristiques structurales et microstructurales de couches minces d'oxyde de cuivre (CuO) élaborées dans diverses conditions de dépôt. Les couches obtenues ont été caractérisées par diffraction de rayons X et par spectroscopie Raman. Nous avons ainsi montré que les films étaient composés d'une phase tenorite CuO pure et exempts de phases réduites telles que la paramélaconite Cu_4O_3 , la cuprite Cu_2O ou le Cu métal. L'étude de la microstructure des couches minces d'oxyde de cuivre a été réalisée grâce aux différentes techniques de microscopie électronique et à force atomique, et aux mesures de surface spécifique. Nous avons pu mettre en évidence le passage d'une microstructure compacte à une microstructure plutôt poreuse en augmentant la pression de dépôt. La porosité intergranulaire des couches résulte essentiellement des effets de collisions lors du transfert des particules depuis la cible vers le substrat. La perte d'énergie des particules pulvérisées et l'augmentation de leur angle moyen d'arrivée sur le substrat en raison des nombreuses collisions qui ont lieu lors de l'utilisation d'une forte pression de dépôt, tendent à créer des phénomènes d'ombrage qui favorisent le développement d'une porosité entre les colonnes durant la croissance des films.

Lors de cette étude, nous avons également cherché à relier les propriétés structurales et morphologiques aux propriétés physiques du CuO. Des mesures optiques (transmittance et réflectance) et électriques (mesures de transport, thermoélectrique) nous ont permis de déterminer les principales caractéristiques optoélectroniques de ces matériaux (absorption, largeur de bande interdite, conductivité, coefficient Seebeck). Pour résumer ces propriétés, le CuO présente, quel que soit les conditions de dépôts utilisés, une énergie de gap (indirect) égale à environ 2.1 eV et des conductivités de l'ordre de $7 \cdot 10^{-3}$ S/cm dus à des porteurs majoritaires positifs ($S > 0$).

Toutes ces caractéristiques ont été déterminées sur les échantillons bruts de dépôts afin de bien comprendre l'influence des conditions d'élaboration, mais également sur des échantillons recuits à 470°C pour les besoins de l'application. L'optimisation des propriétés et des performances capteurs étant indissociable des voies d'élaboration utilisées pour les obtenir. Les couches minces de CuO déposées avec une pression d'argon égale à 2 Pa et une puissance RF de 30W puis traitées à 470 °C sous air pendant 4h, présentent des surfaces accessibles importantes ($SAN = 10 \text{ m}^2/\text{m}^2$), des grains de taille homogène et des colonnes bien définies. Elles possèdent ainsi les meilleures réponses au dioxyde de carbone (5000 ppm) dans nos conditions de test normalisées et pour une épaisseur fixée.

En dernier lieu, nous nous sommes donc intéressés (Chapitre V) à l'étude approfondie de la réponse électrique sous CO_2 des couches de CuO élaborées dans ces conditions ($P_{\text{Ar}} = 2\text{Pa}$ et $P = 30\text{W}$). L'utilisation de différents substrats (quartz, verre et alumine) nous a permis de déposer ce matériau à différentes épaisseurs (de 12 à 1296 nm) mais également d'effectuer des traitements thermiques de 450 à 900 °C. Au final, cela a permis de balayer une large gamme de tailles de grains (de 23 à 268 nm) déterminées par une méthodologie spécifique à partir des images de microscopie à force atomique. Cette étude a pu montrer que le contrôle de la microstructure de nos couches est le paramètre clé qu'il convient de maîtriser pour l'optimisation de la réponse vis-à-vis du CO_2 . Plus la taille des grains est petite, meilleure est la sensibilité au CO_2 . En présence d'air sec additionné de 5000 ppm de CO_2 , les meilleures sensibilités ($S = 51 \%$ après 3h) ont été obtenues pour des couches déposées sur les substrats de quartz avec des tailles de grains proches d'une vingtaine de nanomètres de diamètre. Cette sensibilité pouvant être améliorée d'environ 4% pour des temps de stabilisation supérieurs à 6h30, mais également potentiellement de près de 10 % par une meilleure optimisation de la température optimale de mesure spécifique à chacune des couches. Une bonne modélisation de la réponse électrique en fonction de la taille des grains a également pu être réalisée en

prenant en compte un circuit électrique équivalent comportant une zone enrichie en porteur de type trous à la surface des grains et dont l'épaisseur est de l'ordre de la longueur de Debye.

Il convient de souligner qu'à l'issue de ce travail, nous avons pu obtenir pour la première fois des couches minces de CuO sensibles au CO₂ dans nos conditions de test bien définies. Il a été montré que l'approche qui consiste à étudier précisément les effets microstructuraux engendrés par la pulvérisation cathodique, est particulièrement pertinente et bien adaptée au cas des matériaux sensibles au CO₂. Elle permet en effet d'affiner les stratégies d'élaboration et de progresser dans la compréhension des propriétés physico-chimiques de ces matériaux.

Lors de ce travail, nous n'avons pu tester que trois conditions de dépôt pour le CuO : P0.5 (50W), P2 (20W) et P2 (30W). Il semble donc intéressant d'approfondir cette étude de l'influence des paramètres d'élaboration sur les réponses au CO₂, au travers par exemple l'augmentation de la puissance (50W par exemple) et/ou les variations de distances cibles/substrats qui peuvent engendrer de larges modifications microstructurales.

Par ailleurs, nous avons montré que les meilleures réponses étaient obtenues avec des tailles de grains les plus petites. Il conviendrait donc, en complément de l'étape d'élaboration des échantillons bruts, d'étudier l'optimisation de la température de recuit (< 470 °C) qui génère un grossissement des grains et une réorganisation microstructurale, afin de trouver, pour ce matériau spécifique, le meilleur compromis entre taille de grains et stabilité du matériau.

Ce travail a permis de mettre en évidence que le contrôle précis de la microstructure des couches de CuO permet d'avoir des sensibilités au CO₂ de plus en plus importantes. Ce dernier point mérite d'être généralisé à d'autres matériaux susceptibles d'être également sensibles au dioxyde de carbone comme l'ont démontré les quelques résultats préliminaires de cette étude. Parmi eux, les matériaux possédant des aptitudes à être élaborés sous forme de nanostructures semblent à privilégier. Des améliorations du temps de réponse et de la sensibilité pourraient être obtenues par l'ajout de dopants comme cela est couramment mis en œuvre pour les autres matériaux semiconducteurs utilisés pour la réalisation de capteurs.

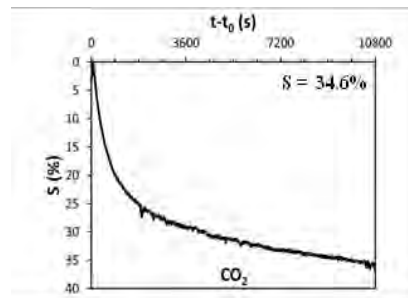
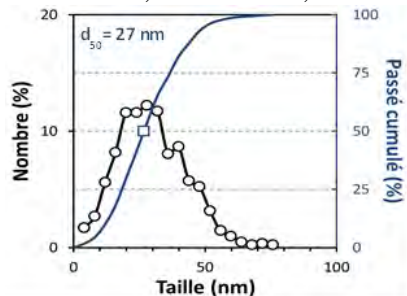
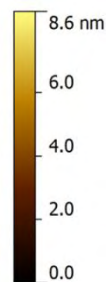
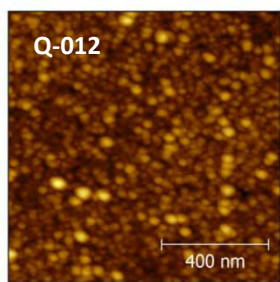
Enfin, d'autres caractéristiques électriques ou mode de détections pourraient également être testés, comme par exemple des mesures capacitives ou l'intégration de ces couches dans des systèmes appelés « micro-heaters » pour des cycles dégazage-mesure plus rapides. La

prise en compte des taux d'humidité variables lors de ces mesures semblent également importante à considérer pour aller vers l'élaboration de dispositifs opérationnels.

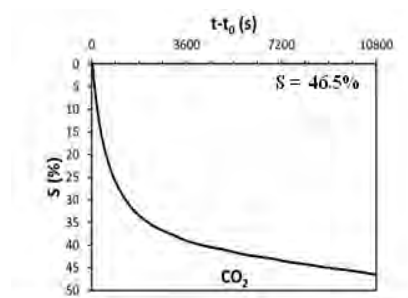
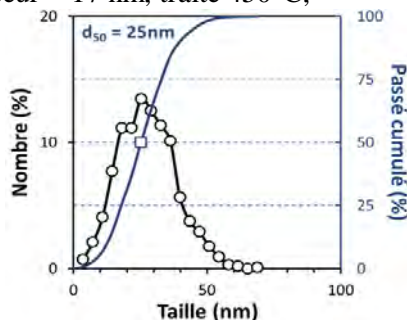
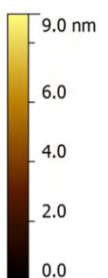
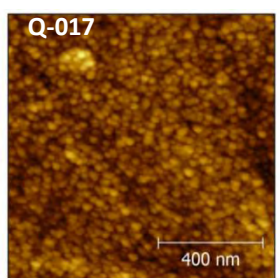
Annexes

Annexe 1 : Série d'échantillons de CuO déposés sur quartz et traités à 470 °C

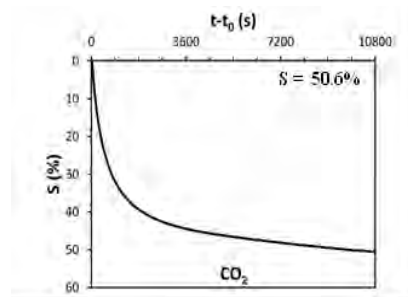
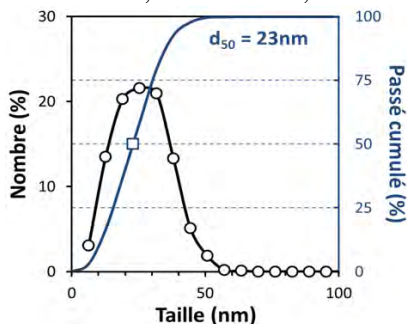
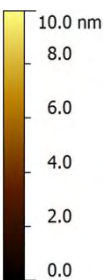
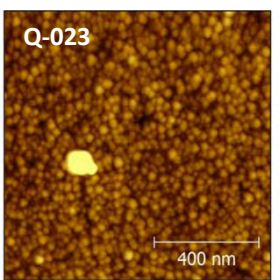
Echantillon déposé sur quartz, épaisseur = 12 nm, traité 450°C,



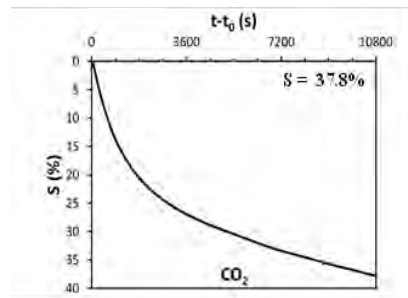
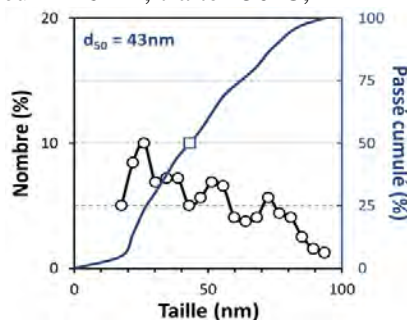
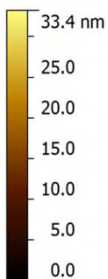
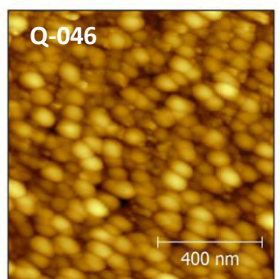
Echantillon déposé sur quartz, épaisseur = 17 nm, traité 450°C,



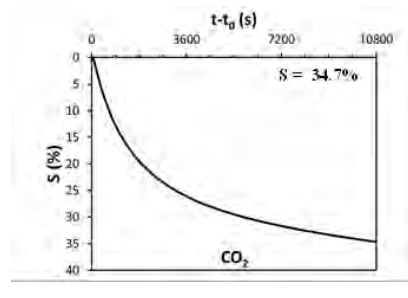
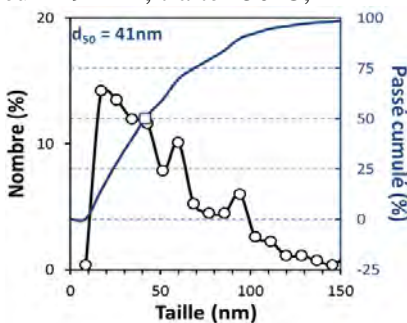
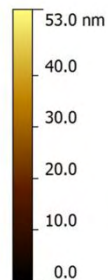
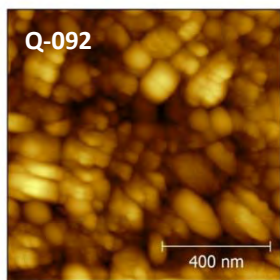
Echantillon déposé sur quartz, épaisseur = 23 nm, traité 450°C,



Echantillon déposé sur quartz, épaisseur = 46 nm, traité 450°C,

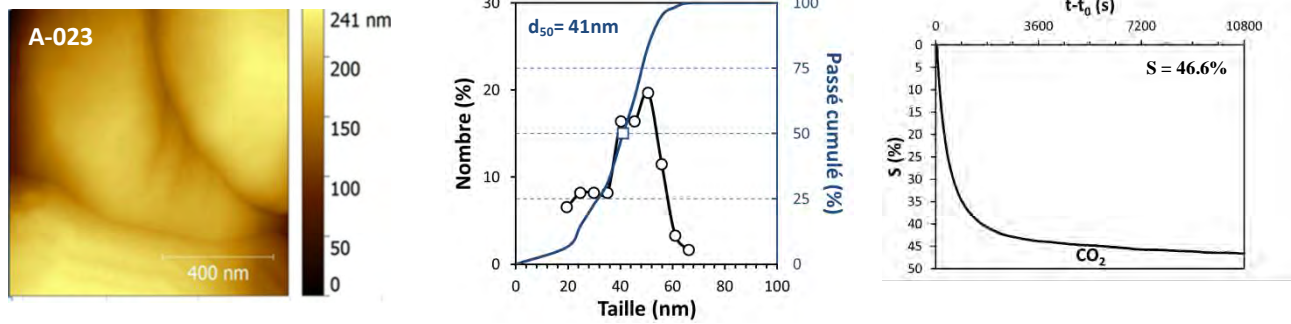


Echantillon déposé sur quartz, épaisseur = 92 nm, traité 450°C,

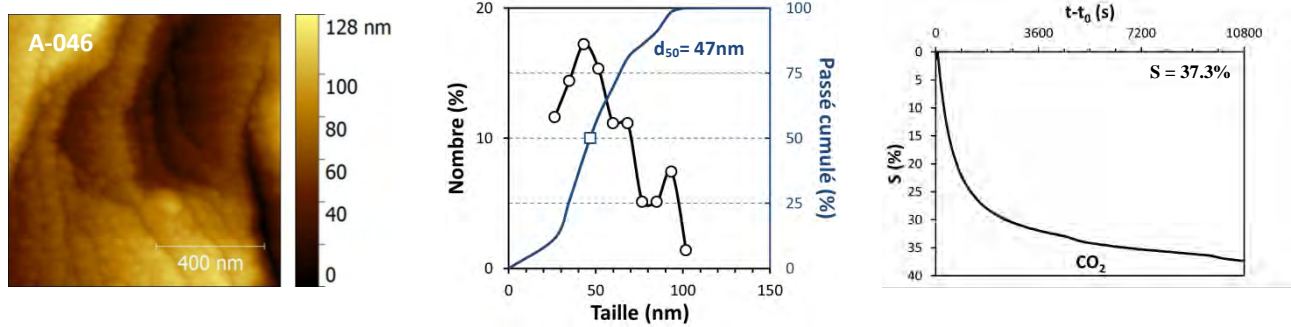


Annexe 2 : Série d'échantillons de CuO déposés sur alumine et traités à 470 °C

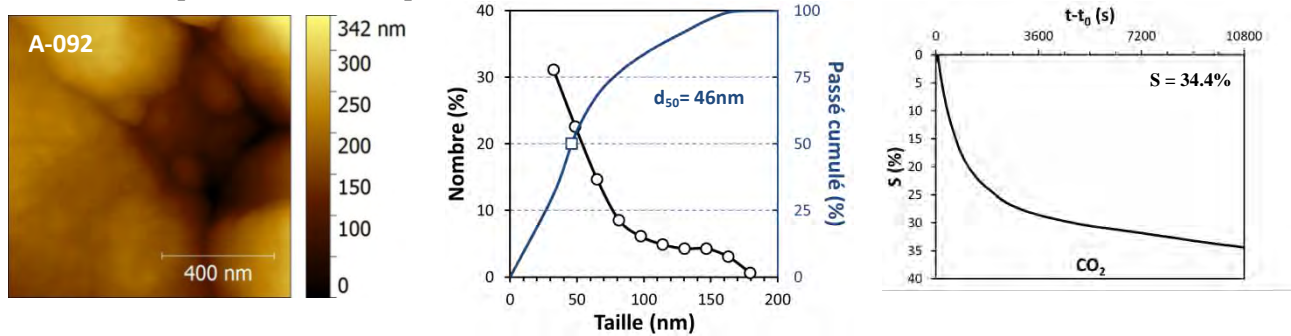
Echantillon déposé sur alumine, épaisseur = 23 nm, traité 450°C,



Echantillon déposé sur alumine, épaisseur = 46nm, traité 450°C,

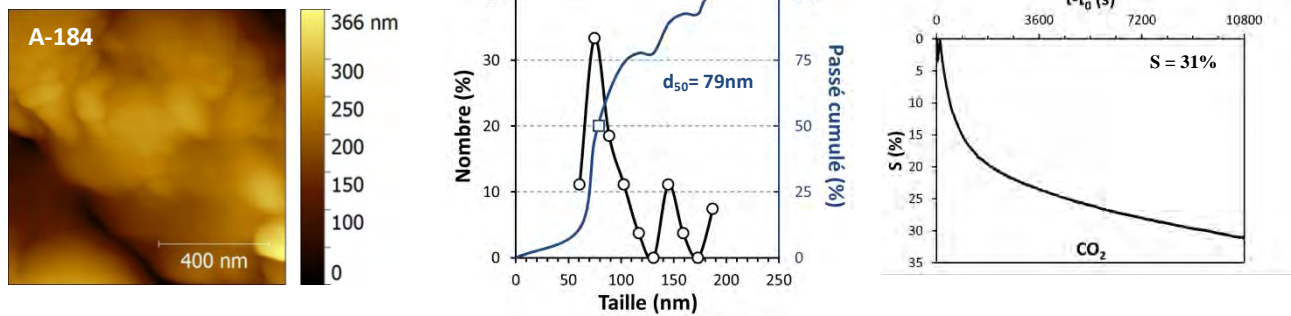


Echantillon déposé sur alumine, épaisseur = 92nm, traité 450°C,

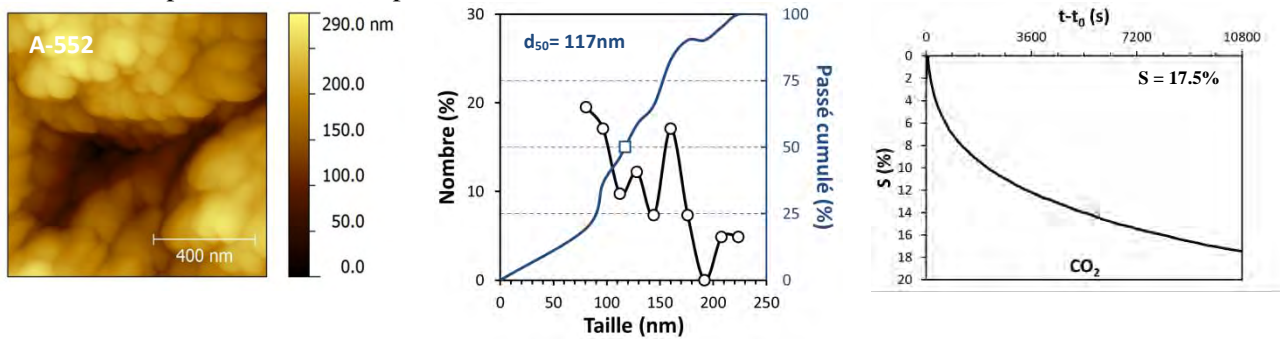


Annexe 2 : Série d'échantillons de CuO déposés sur alumine et traités à 470 °C

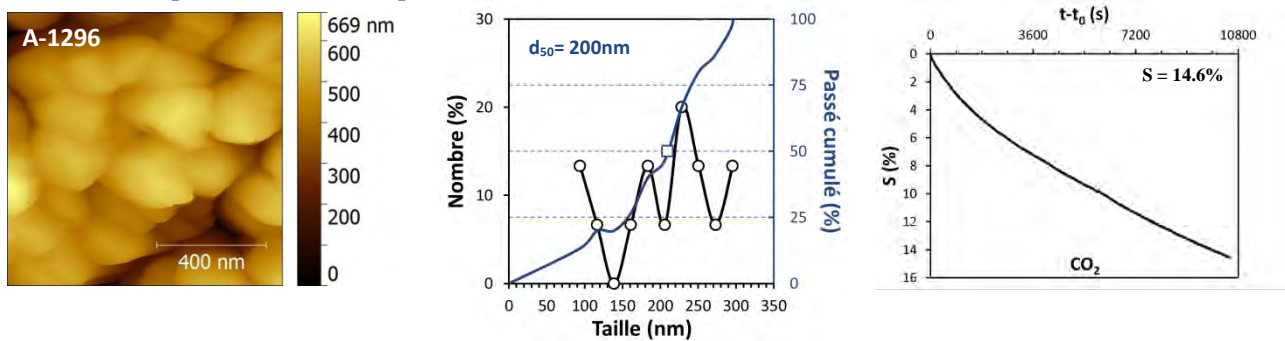
Echantillon déposé sur alumine, épaisseur = 184 nm, traité 450°C,



Echantillon déposé sur alumine, épaisseur = 552 nm, traité 450°C,

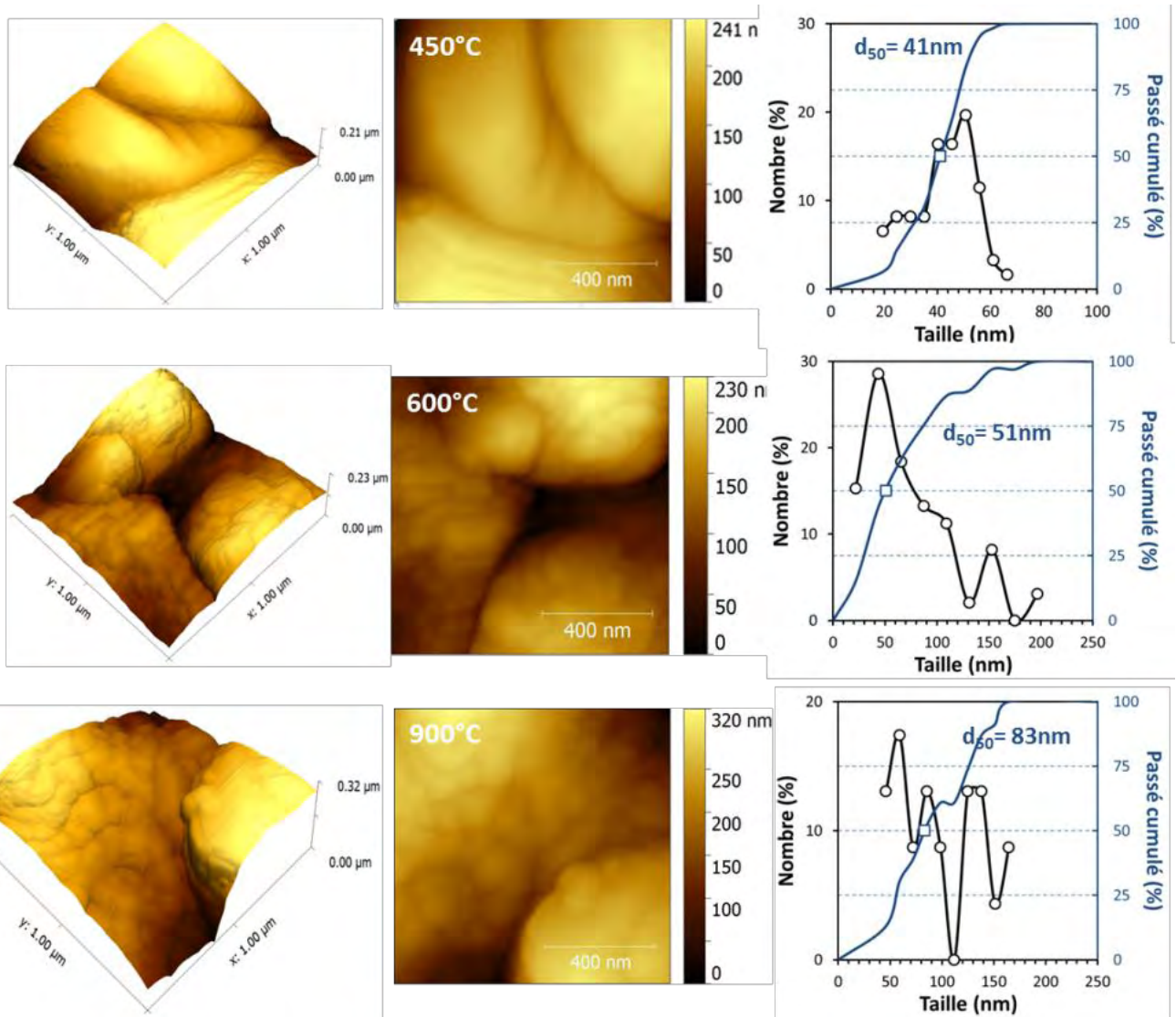


Echantillon déposé sur alumine, épaisseur = 1296 nm, traité 450°C,



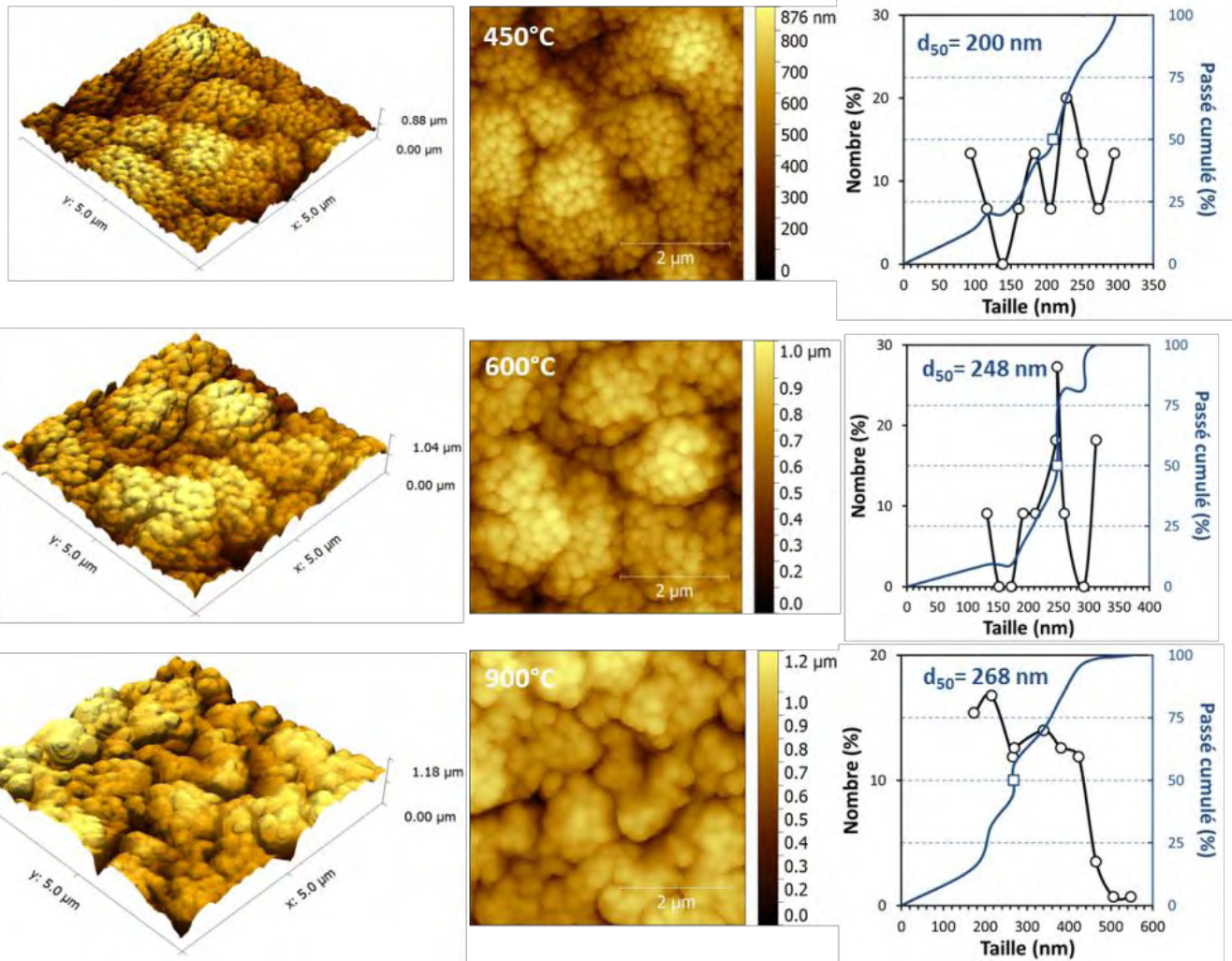
Annexe 3 : Série d'échantillons de CuO déposés sur alumine et traités à haute température

- Echantillons déposés sur alumine, épaisseur = 23 nm (A-023)



Annexe 3 : Série d'échantillons de CuO déposés sur alumine et traités à haute température

- Echantillons déposés sur alumine, épaisseur = 1296 nm (A-1296)



Auteur : Imane EL YOUNSI

Titre : Elaboration et caractérisation de nouvelles couches sensibles pour la réalisation de capteurs de CO₂

Directeurs de thèse : Antoine BARNABE et Lionel PRESMANES

Lieu et date de soutenance : Université Toulouse 3 Paul Sabatier, le 24 novembre 2015

Résumé :

La mesure du taux de CO₂ est un besoin relativement récent. Les travaux sur l'utilisation de nouveaux matériaux pour la réalisation de capteurs de gaz, efficaces et peu chers, suscitent des intérêts scientifique et technologique croissants. L'objectif de ces travaux de thèse est l'élaboration et la caractérisation de nouvelles couches sensibles obtenues par pulvérisation cathodique radiofréquence pour la réalisation de capteurs de CO₂.

Les films minces ont été déposés à partir d'une cible céramique de CuO, dans diverses conditions de dépôt, en variant la pression d'argon dans l'enceinte et la puissance RF appliquée.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé la structure et la microstructure des films bruts et recuits sous air par DRX, MEB, AFM et spectroscopie Raman. Nous avons également étudié les propriétés physiques des films minces ainsi que leur surface accessible par adsorption de gaz krypton (méthode de Brunauer, Emmett et Teller). Le traitement thermique à 450°C n'affecte pas la structure cristalline des couches, en revanche il tend à faire chuter fortement la surface accessible entre les colonnes.

Après l'optimisation des paramètres de fonctionnement de la cellule de mesure, nous avons caractérisé les performances des films de CuO pour la détection du CO₂. La meilleure réponse ($\Delta R/R=51\%$) a été obtenue pour une couche élaborée à 2 Pa avec une puissance RF de 30W. De plus, la température optimale de mesure est relativement basse ($T=250^\circ\text{C}$). Le contrôle de la microstructure et plus particulièrement de la taille des grains s'est avéré être le paramètre principal qui impacte la réponse sous CO₂. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des tailles de grains proches d'une vingtaine de nanomètres de diamètre. Une bonne modélisation de la réponse électrique en fonction de la taille des grains a pu être réalisée en prenant en compte un circuit électrique équivalent comportant une zone enrichie en porteur de type trous à la surface des grains et dont l'épaisseur est de l'ordre de la longueur de Debye.

Mots-Clés : couches minces, pulvérisation cathodique rf, CuO, oxyde semiconducteur de type p, capteur de gaz, CO₂.

Discipline : Sciences et Génie des Matériaux

Laboratoire : Institut Carnot CIRIMAT – Université de Toulouse

Bât. CIRIMAT, 118 route de Narbonne 31062 Toulouse Cedex 09