



HAL
open science

Oxydes sans plomb pour la détection de gaz : OSPÉGAZ

Mohamad Ali El Romh

► **To cite this version:**

Mohamad Ali El Romh. Oxydes sans plomb pour la détection de gaz : OSPÉGAZ. Electronique. Université du Littoral Côte d'Opale, 2016. Français. NNT : 2016DUNK0448 . tel-02170499

HAL Id: tel-02170499

<https://theses.hal.science/tel-02170499v1>

Submitted on 2 Jul 2019

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 DU LITTORAL CÔTE D'OPALE

École doctorale SMRE

Unité de recherche **Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires**

Thèse présentée par **Mohamad Ali EL ROMH**

Soutenue le **1^{er} juillet 2016**

En vue de l'obtention du grade de docteur de l'UNIVERSITÉ DU LITTORAL CÔTE D'OPALE

Discipline **Electronique**

Titre de la thèse

Oxydes Sans Plomb Pour La Détection De Gaz OSPÉGAZ

Thèse dirigée par Didier FASQUELLE Directeur
Manuel MASCOT Co-encadrant

Composition du jury

<i>Rapporteurs</i>	Maryline GILLOUX-VIRY	Professeur à l'ISCR de l'Université de Rennes 1	
	Franck BERGER	MCF HDR au LCE de l'Université de Franche-Comté	
<i>Examineurs</i>	Denis REMIENS	Professeur à l'IEMN de l'Université des Sciences et Technologies de Lille	Président du jury
	Mimoun EL MARSSI	Professeur au LPMC de l'Université de Picardie	
<i>Invités</i>	Stéphanie DÉPUTIER	MCF à l'ISCR de l'Université de Rennes 1	
	Nicolas USCHANOFF	Responsable R&D à l'Entreprise SIMTRONICS	
<i>Directeurs de thèse</i>	Didier FASQUELLE	MCF HDR à l'ULCO	
	Manuel MASCOT	MCF à l'ULCO	

UNIVERSITÉ DU LITTORAL CÔTE D'OPALE

École doctorale SMRE

Unité de recherche **Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires**

Thèse présentée par **Mohamad Ali EL ROMH**

Soutenue le **1^{er} juillet 2016**

En vue de l'obtention du grade de docteur de l'UNIVERSITÉ DU LITTORAL CÔTE D'OPALE

Discipline **Electronique**

Titre de la thèse

Oxydes Sans Plomb Pour La Détection De Gaz OSPÉGAZ

Thèse dirigée par Didier FASQUELLE Directeur
Manuel MASCOT Co-encadrant

Composition du jury

<i>Rapporteurs</i>	Maryline GILLOUX-VIRY	Professeur à l'ISCR de l'Université de Rennes 1	
	Franck BERGER	MCF HDR au LCE de l'Université de Franche-Comté	
<i>Examineurs</i>	Denis REMIENS	Professeur à l'IEMN de l'Université des Sciences et Technologies de Lille	Président du jury
	Mimoun EL MARSSI	Professeur au LPMC de l'Université de Picardie	
<i>Invités</i>	Stéphanie DÉPUTIER	MCF à l'ISCR de l'Université de Rennes 1	
	Nicolas USCHANOFF	Responsable R&D à l'Entreprise SIMTRONICS	
<i>Directeurs de thèse</i>	Didier FASQUELLE	MCF HDR à l'ULCO	
	Manuel MASCOT	MCF à l'ULCO	

UNIVERSITÉ DU LITTORAL CÔTE D'OPALE

Doctoral School SMRE

University Department **Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires**

Thesis defended by **Mohamad Ali EL ROMH**

Defended on **1st July, 2016**

In order to become Doctor from UNIVERSITÉ DU LITTORAL CÔTE D'OPALE

Academic Field **Electronic**

Thesis Title

Lead-Free Oxides For Gas Detection OSPÉGAZ

Thesis supervised by Didier FASQUELLE Supervisor
Manuel MASCOT Co-monitor

Committee members

<i>Referees</i>	Maryline GILLOUX-VIRY	Professor at ISCR de l'Université de Rennes 1	
	Franck BERGER	HDR Lecturer at LCE de l'Université de Franche-Comté	
<i>Examiners</i>	Denis REMIENS	Professor at IEMN de l'Université des Sciences et Technologies de Lille	Committee President
	Mimoun EL MARSSI	Professor at LPMC de l'Université de Picardie	
<i>Guests</i>	Stéphanie DÉPUTIER	Lecturer at ISCR de l'Université de Rennes 1	
	Nicolas USCHANOFF	R&D Manager at SIMTRONICS Company	
<i>Supervisors</i>	Didier FASQUELLE	HDR Lecturer at ULCO	
	Manuel MASCOT	Lecturer at ULCO	

Mots clés : couches épaisses, sérigraphie, capteur de gaz, oxyde pérovskite, électrodes interdigitées

Keywords: thick film, screen-printing, gas sensor, perovskite oxide, interdigital electrodes

Cette thèse a été préparée au

Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires

Maison de la Recherche Blaise Pascal
50, rue Ferdinand Buisson
62228 Calais Cedex
France

Site <http://udsmm.univ-littoral.fr/>



It always seems impossible until
it's done

Nelson MANDELA

**OXYDES SANS PLOMB POUR LA DÉTECTION DE GAZ
OSPÉGAZ****Résumé**

La détection de gaz, qui utilise aujourd'hui principalement des capteurs optiques, des capteurs électrochimiques à base de plomb et des capteurs catalytiques est un marché très porteur (estimé à 3 milliards d'euros) et doté d'une forte croissance (10% par an). La nécessité de développer de nouveaux systèmes d'instrumentation dédiés à la surveillance de la qualité de l'air intérieur et à la détection de substances dangereuses implique l'étude et le développement de nouveaux capteurs élaborés à partir de produits compatibles avec les enjeux environnementaux (RoHs, REACH) et économiques (matériaux à faible coût, techniques de réalisation fiables, durée de vie élevée). Le projet ANR OSPÉGAZ (Oxydes sans plomb pour la détection de gaz) vise à développer des systèmes d'instrumentations intégrés innovants dédiés à la caractérisation des différentes expositions environnementales en lien notamment avec les actions recommandées dans le cadre du PNSE2 pour les impacts sanitaires avérés. Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit fait partie du projet OSPÉGAZ. L'objectif du travail a été, d'une part, de mettre au point un nouveau procédé d'élaboration d'encre au sein du laboratoire UDSMM pour l'élaboration et la caractérisation de films épais poreux, et d'autre part, de réaliser des capteurs de gaz à base de ces films.

Nous avons choisi d'utiliser le matériau $BaTiO_3$, bien connu de la littérature, comme matériau de départ afin de mettre au point le procédé d'élaboration de couches épaisses. Par la suite, nous avons choisi le $BaSrTiFeO_3$ comme matériau sensible au gaz, et nous avons étudié deux compositions correspondant à deux taux de fer : $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ (BSTF 10%) et $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ (BSTF 2%). Ces matériaux ont été caractérisés dans une large gamme de fréquence (100 Hz à 1 MHz) et de température (25 °C à 500 °C). Les propriétés diélectriques en fonction de la fréquence et de la température ont été étudiées sur deux structures différentes d'électrodes : capacité parallèle (MIM) et capacité interdigitée (CID). Enfin, des démonstrateurs de capteurs de gaz basés sur le principe des capteurs semi-conducteurs, ont été réalisés à partir de films épais poreux (BT, BST, BSTF 10% et 2%). Ces démonstrateurs ont été testés dans les locaux de la société SIMTRONICS sous différents gaz comme le monoxyde de carbone CO (200 ppm), le sulfure d'hydrogène H_2S (50 ppm) et le dioxyde de soufre SO_2 (20 ppm) à 400 °C et 450 °C. Sous H_2S (50 ppm), ils ont montré une plus grande sensibilité relative du BSTF(10%) (55.4 %) par rapport au BSTF(2%) (48%) à 450 °C. La bonne sensibilité relative et la réponse dynamique très intéressante montrent que le matériau BSTF dispose d'un potentiel très intéressant pour la détection des gaz. L'optimisation de la géométrie des capteurs, du taux de fer et de la température de fonctionnement devrait nous permettre d'améliorer les performances de nos démonstrateurs.

Mots clés : couches épaisses, sérigraphie, capteur de gaz, oxyde pérovskite, électrodes interdigitées

Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires

Maison de la Recherche Blaise Pascal – 50, rue Ferdinand Buisson – 62228
Calais Cedex – France

**LEAD-FREE OXIDES FOR GAS DETECTION
OSPÉGAZ****Abstract**

Today gas detection, which now mainly uses optical sensors, electrochemical sensors based on lead, and catalytic sensors, is a very promising market (estimated at 3 billion euros) with a strong growth (10% per year). The need for new instrumentation systems dedicated to the monitoring of the air quality and to the detection of hazardous substances, requires the study and development of new sensors compatible with the European environmental standards: Restriction of the use of Hazardous Substances (RoHS); Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals (REACH).

The OSPÉGAZ project aims to develop innovative integrated instrumentation systems for the characterization of different environmental exposures linked to the actions recommended by the PNSE2 for proven health impacts. Our research project aims to develop innovating and cost-effective gas sensors containing lead-free oxides and dedicated to the detection of flammable gases and protection against toxic risks. The works of the thesis presented in this manuscript is a part of this project. The objectives were, firstly, to develop a new process for ink preparation in UDSMM laboratory, for the elaboration, electrical and physicochemical characterizations, of thick porous films, and secondly to make gas sensors based on these films. We chose to use the BaTiO₃ (well-known material in literature) material as a first material in order to develop the process of thick films elaboration. After that, we chose the $BaSrTiFeO_3$ as gas-sensitive material, and we studied two compositions of $Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Fe_yO_3$ with two different concentrations of iron: $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ (BSTF 10%) and $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ (BSTF 2%). Electrical characterizations were made in a wide range of frequency (100 Hz to 1 MHz) and temperature (25°C to 500°C). The dielectric properties as a function of temperature and frequency were studied using two different structures of capacitance: metal-insulator-metal (MIM) and interdigital electrodes (CID). Finally we have developed semi-conductor gas sensors based on BT, BST and BSTF (10%; 2%) thick films. All our sensors were tested under different gases such as carbon monoxide CO (200ppm), hydrogen sulphide H₂S (50ppm) and sulfur dioxide SO₂ (20ppm), at various temperature, in the laboratory of SIMTRONICS SAS. We have measured the greatest relative sensitivity under H₂S (50ppm) gas; 55.4% and 48% respectively for BSTF (10%) and BSTF (2%), at 450°C. Good relative sensitivity and very interesting dynamic responses of BSTF show that the material has a great potential for the detection of gas. The optimization of the sensor geometry, iron rate and operating temperature should allow us to improve the performance of our demonstrators.

Keywords: thick film, screen-printing, gas sensor, perovskite oxide, interdigital electrodes

Remerciements

Le travail de recherche et développement, présenté dans ce manuscrit de thèse a été effectué au sein de du laboratoire Unité de Dynamique et Structure de Matériaux Moléculaires (UDSMM) équipe MOFA, de l'Université du Littoral Côte d'Opale, dans le cadre du projet OSPÉGAZ financée par l'Agence Nationale de la Recherche.

Je voudrais tout d'abord exprimer ma profonde reconnaissance au Professeur Abdelhak HADJ SAHRAOUI, Directeur de l'UDSMM de m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Je le remercie également pour ses conseils, son agréable sourire, ainsi que de me transmettre beaucoup de son expérience très enrichissante lors des diverses discussions.

Le travail de thèse à été dirigé par Didier FASQUELLE, auquel j'adresse mes vives et sincères remerciements d'avoir dirigé ma thèse en étant toujours à l'écoute de mes questions mais également pour son investissement à la fois dans les diverses réflexions sur les sujets de mes travaux.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance du plus fond de mon cœur à Manuel MASCOT, d'avoir encadré les travaux de ma thèse. Merci, pour ton soutien, pour ton aide pour l'enseignement, la recherche et la rédaction qui est effectivement un travail qui ne peut pas se faire seul, pour tes discussions scientifiques et non-scientifiques, pour les jolies moments au labo et en dehors du labo...Merci...c'est un mot trop simple. Ce que je souhaiterais exprimer est au dessus de cela...

Je tiens à adresser ma reconnaissance à Redouane DOUALI pour m'avoir permis de découvrir le monde de l'enseignement lors de mon monitorat et de m'avoir soutenu pour le poste ATER. Je lui remercie également pour ces échanges scientifiques et humains.

Je remercie Madame Maryline GILLOUX-VIRY, professeur à l'ISCR de l'Université de Rennes 1 et Monsieur Franck BERGER, MCF-HDR au LCE de l'Université de Franche-Comté, de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de mes travaux de thèse.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur Denis REMIENS Professeur à l'Université de Lille 1 d'avoir accepté d'être président de mon jury de thèse ainsi qu'envers Monsieur Mimoun EL MARSSI, professeur au LPMC de l'Université

de Picardie, qui m'a fait l'honneur de participer au jury en tant qu'examineur.

Je remercie vivement Monsieur Nicolas USCHANOFF Responsable R&D de la société SIMTRONICS et Madame Stéphanie DEPUTIER MCF à l'ISCR de l'Université de Rennes 1 d'avoir accepté de faire partie des membres du Jury en tant qu'invités.

Un grand merci à Nathalie VERBRUGGHE et Kevin BINET, tous deux membres de la plateforme technologique de l'IUT de Calais, pour leurs aides dans la réalisation de masques et des cartes électroniques utilisés pour la constitution des capteurs de gaz.

J'exprime ma gratitude aux collègues de l'IUT (Fred, Bertrand, Nico, Freddy, Redwane, Christian, Joël) et aux collègues de l'EILCO (Nico W., Gérard, Manu). Merci pour leurs conseils et aides dans la préparation de mes enseignements lors de ces quatre années de thèse.

Je remercie Patrick Ropa pour sa bonne humeur, sa présence et son soutien.

Mes remerciements vont également aux occupants du bureau B013, Manu, Yoyo, Kévin, Chris, Makhoul, Frédo, Yao, Gabi, Ali, Hisham, Houda, Léo, Mohamed, Paul, Fathi, Aymen..., pour leur bonne humeur, pour leur magnifique ambiance et leur soutien. Ce travail n'aurait pas vu le jour sans l'aide de ma femme Hamsa. Je la remercie également d'avoir accepté mes moments de doutes et mes sautes d'humeur. Grâce à toi, j'ai pu finir et fêter ma thèse dans les meilleures conditions.

Pour finir, je tiens à remercier grandement toute ma famille pour leur confiance et leur soutien dont ils ont fait preuve tout au long de cette thèse. Une pensée spéciale à ma grand-mère.

Table des matières

Résumé	xiii
Remerciements	xv
Table des matières	xvii
Sommaire	xxiii
Liste des tableaux	xxv
Table des figures	xxvii
Introduction générale	1
1 CAPTEURS DE GAZ : Principe physique. Matériaux et État de l'art	5
1.1 Contexte général du projet ANR OSPÉGAZ	5
1.2 Généralités	7
1.2.1 Capteurs semi-conducteurs	11
1.3 Matériaux étudiés pour les capteurs de gaz	15
1.3.1 Etat de l'art sur les matériaux $BaTiO_3$, $BaSrTiO_3$, $BaSrTiFeO_3$	16
1.4 Techniques d'élaboration associées à la réalisation de capteurs de gaz	20
1.4.1 Sérigraphie	21
1.4.1.1 Principe	21
1.4.1.2 Préparation de l'encre	21
1.4.1.3 Dépôt sur substrat et traitement thermique	23
1.4.2 Spin Coating (tournette)	23
1.5 Caractérisations	24
1.5.1 Caractérisations physico-chimiques	24
1.5.1.1 Diffraction de rayons X (DRX)	24
1.5.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	25

1.5.2	Caractérisations électriques	26
1.5.2.1	Mesures diélectriques en structure MIM	26
1.5.2.2	Mesures diélectriques sur capacité interdigitée CID	28
1.6	Banc de mesures développé au laboratoire pour contrôler la température	33
1.7	Principe de réalisation de nos capteurs de gaz	34
1.8	Conclusion	36
2	Élaboration et Caractérisation de couches épaisses de $BaTiO_3$	37
2.1	Contexte	37
2.2	Préparation des échantillons	38
2.2.1	Choix des substrats	38
2.2.2	Choix des électrodes	40
2.2.2.1	Structure MIM	40
2.2.2.2	Structure des électrodes interdigitées	40
2.3	Élaboration de couches épaisses	43
2.3.1	Mise au point de l'encre	43
2.3.1.1	Nature de la poudre	43
2.3.1.2	Concentration de la poudre dans l'encre	43
2.3.1.3	Mélange	44
2.3.2	Traitement thermique	45
2.3.3	Réalisation de couches épaisses	46
2.4	Analyses physico-chimiques	47
2.4.1	La poudre $BaTiO_3$	48
2.4.2	Etude de la durée de frittage	48
2.4.2.1	Dépôt sur Al_2O_3	48
2.4.2.2	Dépôt sur SiO_2/Si	51
2.4.3	Influence de la température de frittage sur le substrat $Pt/Ti/SiO_2/Si$	53
2.4.4	Choix de substrats et des électrodes pour des mesures diélectriques en structure MIM	56
2.5	Mesures électriques	58
2.5.1	Mesures diélectriques	58
2.5.2	Mesures ferroélectriques	63
2.6	Procédure de réalisation de nos capteurs	65
2.6.1	Contrôle et étalonnage de la température de l'élément chauffant	65
2.6.2	Réalisation du capteur de gaz à base de film épais de BT	67
2.7	Conclusion	69

3 Couches épaisses de $Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Fe_yO_3$	71
3.1 Contexte	71
3.2 Film épais de BST	73
3.2.1 DRX et MEB de la poudre et film du BST	73
3.2.2 Réalisation d'un capteur à base d'un film BST	75
3.3 Préparation de poudre $Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Fe_yO_3$ par voie solide	76
3.4 Elaboration de couches de $Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Fe_yO_3$	77
3.4.1 Film épais déposés par sérigraphie	79
3.5 Caractérisation physico-chimiques	80
3.5.1 Structure cristalline et morphologique	80
3.5.1.1 Poudre $Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Fe_yO_3$	80
3.5.1.2 Films épais déposés sur $Ag - Pd - Pt/Al_2O_3$	81
3.6 Mesures électriques	83
3.6.1 Mesures diélectriques	83
3.6.1.1 Structure à condensateur plan (MIM)	83
3.6.1.2 Structure à condensateur interdigité (électrodes interdigitées)	89
3.6.1.3 Discussion sur l'origine des différences entre les résultats obtenus sur les deux structures de condensateur (MIM et CID)	94
3.6.2 Mesure ferroélectrique	97
3.6.3 Mesure en DC appliquée aux capteurs de gaz	99
3.7 Conclusion	100
4 Mesures sous gaz	101
4.1 Contexte	101
4.2 Principe généraux	102
4.2.1 Modélisation des phénomènes électriques mis en jeux lors de la mesure de conductance dans un matériau	102
4.2.2 Connaissances de l'interaction Gaz/Oxyde	103
4.3 Rappel des principales caractéristiques des capteurs de gaz	104
4.3.0.1 Sélectivité	105
4.3.0.2 Sensibilité	105
4.3.0.3 Stabilité	106
4.3.0.4 Temps de réponse et de recouvrement	106
4.3.0.5 Reproductibilité	107
4.3.0.6 Réversibilité	107
4.4 Banc de mesure	107
4.4.1 Détecteur SIMTRONICS	107
4.4.2 Adaptation du conditionnement aux capteurs	109
4.4.3 Logiciel Telecapteur	110

4.4.4	Description du dispositif utilisé	111
4.4.5	Protocole de mesure	111
4.4.6	Validité des mesures sous gaz	112
4.5	Essais sous gaz des capteurs "couches épaisses"	113
4.5.1	Mesure sous gaz H_2S de deux démonstrateurs à base d'un film BSTF(10) et BSTF(2) à 400°C	113
4.5.2	Mesure sous gaz d'un démonstrateur à base du film BSTF(10) à 450°C	114
4.5.2.1	Gaz H_2S (50ppm)	115
4.5.2.2	Gaz SO_2 (20ppm)	116
4.5.2.3	Gaz CO (200ppm)	117
4.5.2.4	Synthèse sur le BSTF(10%)	117
4.5.3	Mesure sous gaz d'un démonstrateur à base du film BSTF(2) à 450°C	118
4.5.3.1	Gaz H_2S (50ppm)	119
4.5.3.2	Gaz SO_2 (20ppm)	119
4.5.3.3	Gaz CO (200ppm)	119
4.5.3.4	Synthèse sur le BSTF(2%)	119
4.5.4	Mécanismes mis en jeu dans la réaction au gaz 'test'	120
4.6	Comparaison des résultats	121
4.6.1	Comparaison entre les démonstrateurs BSTF(10) et BSTF(2) à 450°C	121
4.6.2	Comparaison de nos résultats par rapport aux oxydes à structure pérovskite de la littérature	123
4.6.3	Comparaison avec des capteurs commerciaux	123
4.6.4	Comparaison entre les démonstrateurs BSTF(10) film épais et mince et capteur BST épais	124
4.7	Conclusion	126
	Conclusion générale et perspectives de travail	129
	Bibliographie	133
	A Validité de mesures sous gaz	143
A.1	Influence de la température	143
A.2	Influence de l'humidité	144
	B Films minces de BSTF	149
	C Diagramme de RX avec fichiers JCPDS	151
C.1	$BaTiO_3$	151

C.2	$Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.9}Fe_{0.1}O_3$	152
C.3	$Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.98}Fe_{0.02}O_3$	152
D	Publications et communications personnelles	153
D.1	Publications	153
D.2	Article en préparation	153
D.3	Communications	153
D.3.1	Communications Orales	153
D.3.2	Présentations Posters	154

Sommaire

Résumé	xiii
Remerciements	xv
Table des matières	xvii
Sommaire	xxiii
Liste des tableaux	xxv
Table des figures	xxvii
Introduction générale	1
1 CAPTEURS DE GAZ : Principe physique. Matériaux et État de l'art	5
2 Élaboration et Caractérisation de couches épaisses de $BaTiO_3$	37
3 Couches épaisses de $Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Fe_yO_3$	71
4 Mesures sous gaz	101
Conclusion générale et perspectives de travail	129
Bibliographie	133
A Validité de mesures sous gaz	143
B Films minces de BSTF	149
C Diagramme de RX avec fichiers JCPDS	151
D Publications et communications personnelles	153

Liste des tableaux

1.1	Comparaison de différents types de capteurs de gaz	9
1.2	Principales réalisations industrielles des capteurs à semi-conducteur	10
1.3	Paramètres d'influence sur les conditions de performance d'un capteur de gaz	14
1.4	Liste des principaux oxydes métalliques	15
1.5	Tableau résumant les performances des matériaux (cités dans le paragraphe précédent) testés sous gaz	16
1.6	Tableau résumant les différentes études sur le <i>BT</i> et <i>BST</i> pour la détection de gaz	19
1.7	Tableau résumant les différentes études sur le <i>BSTF</i>	20
2.1	Tableau résumant les principales caractéristiques des substrats utilisés	38
2.2	Pourcentage en masse des constituants pour la formulation de l'encre BT	44
2.3	Relation tension/température des résistances chauffantes	67
3.1	Pourcentage en masse des constituants pour la formulation de l'encre BSTF	78
3.2	Tableau résumant les résultats obtenus pour BSTF(10%) en struc- ture MIM et CID pour les films déposés par tournette et sérigraphie	96
3.3	Tableau résumant les résultats obtenus pour BSTF(2%) en struc- ture MIM et CID pour les films déposés par tournette et sérigraphie	97
4.1	Sensibilité relative (S_r), temps de réponse ($t_{90\%}$) et de recouvre- ment $tr_{90\%}$ pour BSTF(10) et BSTF(2) 400 °C	114
4.2	Sensibilité relative (S_r), temps de réponse ($t_{90\%}$) et de recouvre- ment $tr_{90\%}$ pour BSTF(10%) 450 °C	118
4.3	Sensibilité relative (S_r), temps de réponse ($t_{90\%}$) et de recouvre- ment $tr_{90\%}$ pour BSTF(2%) 450 °C	120

4.4	Sensibilité relative (S_r), temps de réponse ($t_{90\%}$) et de recouvrement $tr_{90\%}$ pour BSTF(10%) et BSTF(2%) à 450°C	122
4.5	Sensibilité relative (S_r), temps de réponse ($t_{90\%}$) et de recouvrement $tr_{90\%}$ pour BSTF(10%) film épais et mince et BST	125

Table des figures

1.1	Nombre d'articles sur les capteurs de gaz uniquement sur la base de donnée «Sensors»	7
1.2	Marché des capteurs de gaz dans le monde ; source : Transparency Market Research	8
1.3	Maille pérovskite cubique du $BaSrTiFeO_3$	17
1.4	Constante diélectrique en fonction de la température pour un matériau ferroélectrique	18
1.5	Récapitulatif des composants organiques	22
1.6	Mélangeur tricylindre	22
1.7	Sérigraphieuse semi-automatique	23
1.8	Schéma de principe d'un dépôt d'une couche mince ou épaisse par Spin Coating	24
1.9	Démonstration de la condition de Bragg	25
1.10	Schéma simple d'un condensateur plan (structure MIM)	26
1.11	Modèle équivalent du condensateur plan	27
1.12	Deux électrodes interdigitées déposées sur un film déposé sur substrat	28
1.13	Distribution des champs électriques entre différents doigts	29
1.14	Résultats dans la littérature	32
1.15	Résultats obtenus par notre méthode	32
1.16	Organigramme d'extraction des propriétés électriques d'un film épais à partir de mesures sur capacité interdigitée	33
1.17	Dispositif pour contrôler la température développé au laboratoire	34
1.18	Schéma fonctionnel d'un capteur de gaz semi-conducteur	35
1.19	Capteur SnO_2 de la Société Figaro(type TGS 831)	35
2.1	Dimensions des électrodes pour nos capteurs de gaz	41
2.2	Etapes du procédé lithographique	42
2.3	Agitateur à rouleaux pour la conservation des encres	45
2.4	Profil de température pour les couches épaisses	46

2.5	Procédé d'élaboration d'une couche épaisse pour une mesure en structure MIM	47
2.6	Procédé d'élaboration d'une couche épaisse pour une mesure sous gaz ou diélectrique entre deux électrodes interdigitées	47
2.7	Diffraction de RX de poudre BT	48
2.8	Diffraction de RX des films de BT déposés par tournette sur Al_2O_3	49
2.9	Photographies MEB de film de BT déposés sur Al_2O_3 par tournette, recuit à 1100°C pendant 1,2,3,4 h	50
2.10	Diffraction de RX des films de BT déposés par tournette sur SiO_2/Si	51
2.11	Photographies MEB d'un film BT déposé sur SiO_2/Si par tournette recuit à 1100°C pendant 1,2,3, et 4 h	52
2.12	Diffraction de RX de film de BT déposé par tournette sur $Pt/Ti/SiO_2/Si$ recuit à 1100°C pendant 2h	54
2.13	Photographie MEB d'une couche de Pt recuit à 1100°C pendant (2 h)	54
2.14	Photographie MEB d'un film BT déposé sur $Pt/Ti/SiO_2/Si$ par tournette recuit à 1100°C pendant (2 h)	55
2.15	Diffraction de RX de film de BT déposé par tournette sur $Ag-Pd-Pt/Al_2O_3$ recuit à 1100°C pendant 2h	56
2.16	Photographie MEB d'une couche d'Ag-Pd-Pt recuit à 1100°C pendant 2 h	57
2.17	Photographie MEB d'un film BT déposé sur $Ag-Pd-Pt/Al_2O_3$ par tournette recuit à 1100°C pendant 2 h	57
2.18	Variation de la constante diélectrique ϵ' et la tangente des pertes $\tan\delta$ en fonction de la fréquence à l'ambiante	59
2.19	Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence à plusieurs températures	60
2.20	Variation de la constante diélectrique en fonction de la température à plusieurs fréquences	61
2.21	Variation de la conductivité en fonction de $1000/T$ à plusieurs fréquences	62
2.22	Variation de la résistivité en fonction de la température à plusieurs fréquences	63
2.23	Variation de la capacité en fonction du champ électrique E pour un film de BT déposé sur l'Ag-Pd-Pt/ Al_2O_3	64
2.24	P-E Cycle d'hystérésis mesurés à 1kHz	65
2.25	Photo d'un capteur pour l'étalonnage de la température	66

2.26	Capteur intégrant un film épais de BT déposé par tournette et recuit à 1100°C	68
2.27	Variation de la résistance en DC d'un film épais de BT déposé par tournette et recuit à 1100°C	69
3.1	Diffractionogramme de RX de la poudre $Ba_{0.85}Sr_{0.15}TiO_3$	73
3.2	Diffractionogramme de RX du film de BST déposé sur Ag-Pd-Pt/ Al_2O_3	74
3.3	Photographies MEB d'un film BST déposé sur Ag-Pd-Pt/ Al_2O_3	74
3.4	Capteur intégrant un film épais de BST déposé sur Al_2O_3	75
3.5	Variation de la résistance en DC du capteur présentée dans la figure 3.4	76
3.6	Synthèse de poudre BSTF par voie solide	77
3.7	Film épais déposés par sérigraphie	79
3.8	Diffractionogramme de RX de poudre $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.9}Fe_{0.1}O_3$	80
3.9	Diffractionogramme de RX de poudre $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.98}Fe_{0.02}O_3$	80
3.10	Diffractionogramme de RX du film de $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ déposé par tournette sur Ag-Pd-Pt/ Al_2O_3 recuit à 1100°C pendant 2h	81
3.11	Photographies MEB d'un film BSTF(10%) déposé sur Ag-Pd-Pt/ Al_2O_3 par tournette recuit à 1100°C pendant 2h	82
3.12	Photographies MEB d'un film BSTF(2%) déposé sur Ag-Pd-Pt/ Al_2O_3 par tournette recuit à 1100°C pendant 2h	83
3.13	Variation de la constante diélectrique ϵ' et la tangente des pertes $\tan\delta$ en fonction de la fréquence à l'ambiante pour BSTF(10%)	84
3.14	Variation de la constante diélectrique ϵ' et la tangente des pertes $\tan\delta$ en fonction de la fréquence à l'ambiante BSTF(2%)	84
3.15	Variation de la constante diélectrique en fonction de la température à plusieurs fréquences pour BSTF(10%)	85
3.16	Variation de la constante diélectrique en fonction de la température à plusieurs fréquences pour BSTF(2%)	86
3.17	Variation de la conductivité en fonction de 1000/T à plusieurs fréquences pour BSTF(10%)	87
3.18	$\ln(f_r)$ vs 1/T(K) à l'aide du modèle d'Arrhenius	88
3.19	Variation de la conductivité en fonction de 1000/T à plusieurs fréquences pour BSTF(2%)	89
3.20	Variation de la constante diélectrique ϵ' et la tangente des pertes $\tan\delta$ en fonction de la fréquence à l'ambiante pour BSTF(10%)	90
3.21	Variation de la constante diélectrique ϵ' et la tangente des pertes $\tan\delta$ en fonction de la fréquence à l'ambiante pour BSTF(2%)	91
3.22	Variation de la constante diélectrique en fonction de la température à plusieurs fréquences pour BSTF(10%)	92

3.23	Variation de la constante diélectrique en fonction de la température à plusieurs fréquences pour BSTF(2%)	92
3.24	Variation de la conductivité en fonction de 1000/T à plusieurs fréquences pour BSTF(10%)	93
3.25	Variation de la conductivité en fonction de 1000/T à plusieurs fréquences pour BSTF(2%)	94
3.26	Variation de ε' et $\tan\delta$ en fonction de la fréquence à l'ambiante pour BSTF(10%) en structure MIM et CID	95
3.27	Variation de ε' et $\tan\delta$ en fonction de la fréquence à l'ambiante pour BSTF(2%) en structure MIM et CID	96
3.28	Variation de la capacité en fonction du champ électrique E pour un film de BSTF(2%) déposé sur l'Ag-Pd-Pt/ Al_2O_3	97
3.29	P-E Cycle d'hystérésis mesurés à 1kHz pour BSTF(10%) et BSTF(2%)	98
3.30	Variation de la résistance en DC d'un film épais de BSTF(10%) et BSTF(2%) déposé par tournette sur Al_2O_3 et recuit à 1100°C . .	99
4.1	Schéma représentatif de la détection d'un gaz	103
4.2	Température des changements physiques dans le matériau SnO_2	104
4.3	Variation de la réponse du capteur en fonction du temps, permettant de déduire le temps de réponse $t_{90\%}$ et le temps de recouvrement $tr_{90\%}$	106
4.4	MultiTox DG-TT7-S : Détecteur de gaz toxiques à semi-conducteur	107
4.5	Présentation du détecteur	108
4.6	Adaptation de la carte de pont de Wheatstone à nos capteurs . .	109
4.7	Intégration du capteur dans la cartouche du détecteur	110
4.8	Logiciel utilisé "Télécapteur"	110
4.9	Vue schématique du banc de test électrique sous gaz	111
4.10	Réponse du capteur à base du film BSTF(10%) sous H_2S (50ppm) à 400°C	113
4.11	Réponse du capteur à base du film BSTF(2%) sous H_2S (50ppm) à 400°C	114
4.12	Réponse du capteur à base du film BSTF(10%) sous H_2S (50ppm) à 450°C	115
4.13	Réponse du capteur à base du film BSTF(10%) sous H_2S (50ppm) à 450°C	116
A.1	Variation de la réponse du démonstrateur BSTF(10%) et la température sous SO_2 (20 ppm) à 450°C	143
A.2	Variation de la réponse du démonstrateur BSTF(10%) et hygrométrie sous H_2S (50ppm) à 450°C	144

A.3	Variation de la réponse du démonstrateur BSTF(10%) et hygrométrie sous SO_2 (20ppm) à $450^\circ C$	145
A.4	Vue schématique du banc de test sous humidité réalisé au laboratoire	146
A.5	Variation de la résistance du démonstrateur à base du film BSTF(10%) sous l'humidité	147
A.6	Variation relative d'humidité du capteur Senirion	147
B.1	Diffractionogramme de RX d'un film mince BSTF(10%) déposé par Spin coating sur substrat SiO_2/Si	149
B.2	Images AFM d'un film mince BSTF(10%) déposé par Spin coating sur substrat SiO_2/Si	150
B.3	Image AFM d'un film mince BSTF(10%) déposé par Spin coating sur substrat SiO_2/Si	150
C.1	Diffractionogramme de RX d'un film épais BT déposé par Spin coating sur substrat $Pt/Ti/SiO_2/Si$	151
C.2	Diffractionogramme de RX d'un film épais BSTF(10%) déposé par Spin coating sur substrat Al_2O_3	152
C.3	Diffractionogramme de RX de la poudre BSTF(2%)	152

Introduction générale

Ces dernières années, les problèmes liés à la pollution de l'air et aux changements climatiques ont permis d'éveiller les consciences de la population. En effet de nos jours, on entend dans les médias, les problèmes environnementaux liés à la pollution engendrée par l'homme. Les rejets de gaz à effet de serre et de gaz polluant, dûs à l'industrialisation, sont de plus en plus importantes au fil des années. Pour pallier aux problèmes liés à la pollution, et permettre un contrôle des différents gaz émis dans l'atmosphère, l'utilisation des capteurs adaptés est devenue indispensable. Au début des années 60, une recrudescence des accidents dûs à des explosions de bouteilles de gaz et réseaux de gazoducs, a poussé le Japon à développer un marché sur les capteurs de gaz. Les Japonais ont été les précurseurs, dans l'utilisation de capteurs à base d'oxyde métallique avec le modèle Figaro TGS (Taguchi Gas Sensors). En 1968, Taguchi fonda la première entreprise de capteurs de gaz (Figaro Engineering Inc.).

Plus tard, plusieurs types de détecteurs de gaz (électrochimiques, infrarouges et à photo-ionisation...) sont apparus sur le marché. Leurs principaux défauts sont leur coût, leur consommation en puissance de l'ordre du Watt ainsi que la complexité de l'électronique qui leur est associée. Aujourd'hui, la technologie basée sur l'utilisation des capteurs de gaz semi-conducteurs présentent de nombreux avantages (prix, bonne sensibilité, temps de réponse...). Depuis de nombreux travaux de recherche ont été menés aussi bien sur la technologie du capteur (morphologie des couches sensibles) que sur son utilisation (à large gamme de température), toujours dans le but d'améliorer les performances de ces capteurs. À l'heure actuelle, leurs principaux défauts, sont la faible sélectivité, la non stabilité et un manque de reproductibilité.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre d'un projet ANR intitulé OS-PÉGASZ visant à évaluer les performances d'un large panel d'oxydes simples et composés appliqués aux capteurs de gaz de type semi-conducteur. Ce projet regroupe trois partenaires :

- l'UDSMM (Site de Calais) est le laboratoire d'électronique de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO) ;
- l'équipe Chimie du Solide et Matériaux (CSM) de l'Institut des Sciences

Chimiques de Rennes (Unité Mixte de Recherche CNRS/Université Rennes 1);

- SIMTRONICS SAS, société du groupe TYCO-Scott Safety, située à Aubagne.

Les travaux qui vous sont présentés dans cette thèse concernent uniquement l'étude d'oxydes pérovskites. Le laboratoire UDSMM a décidé dans le cadre du projet, d'utiliser la sérigraphie pour le dépôt de couches épaisses, car ce procédé est peu coûteux, facilement industrialisable et permet le dépôt de la couche d'oxyde en une seule opération de très courte durée. Notre étude a pour objectifs :

- le développement et la mise au point d'un nouveau procédé de réalisation de films épais d'oxydes pérovskites par sérigraphie ;
- le développement d'un banc de mesure permettant la caractérisation électrique de couches épaisses sur une large gamme de température qui varie de 25°C à 500°C ;
- le développement d'une technique de caractérisation diélectrique de couches d'oxyde à partir d'électrodes interdigitées ;
- le test sous gaz des premiers démonstrateurs de capteurs de gaz à base de films épais réalisés pendant la thèse.

La thèse est divisée en quatre chapitres.

Le premier chapitre présente l'intérêt des travaux de recherche et développement sur les capteurs de gaz, côté recherche et côté industriel. Après une définition générale et une comparaison entre différents systèmes de détection de gaz, notre choix se porte sur l'utilisation du capteur de gaz à base d'oxyde semi-conducteur, puis nous exposons son principe de fonctionnement. Nous présentons un état de l'art sur les matériaux étudiés pour les capteurs de gaz, puis nous examinons les différentes techniques d'élaboration associées à la réalisation de ces matériaux. Comme la méthode de dépôt envisagée impose la fabrication d'une encre d'impression, nous avons longuement étudié la nature, le rôle et la compatibilité des divers constituants, puis pour obtenir une couche épaisse possédant des propriétés intéressantes, le film épais subit un traitement thermique. Nous avons rappelé les différentes grandeurs physiques mesurées ainsi que les bancs de mesures déjà existants au laboratoire mais également les bancs développés durant ma thèse. Nous avons défini le principe de réalisation de nos capteurs de gaz, et de ce fait, nous avons choisi d'utiliser le boîtier d'un capteur commercial de la société Figaro (type TGS 831) pour l'intégration de nos couches d'oxyde.

Le premier objectif de cette thèse étant de développer au laboratoire une base de compétences en sérigraphie de couches épaisses, le deuxième chapitre est entièrement consacré à la mise au point du procédé d'élaboration de couches

épaisses ainsi qu'à leurs caractérisations. La difficulté majeure de cette technique est le couplage mécanique de la couche avec le substrat. De plus, les températures de frittage étant relativement élevées, nous avons rencontré des problèmes de compatibilité du processus de dépôt avec certains substrats. Au début de cette étude, il nous est apparu utile d'utiliser une poudre commerciale de $BaTiO_3$ comme matériau de départ afin d'examiner l'influence de différents facteurs : nature et concentration de la poudre dans l'encre, traitement thermique à des températures élevées, durée de frittage, choix de substrats et des électrodes compatibles avec les mesures électriques envisagées... Les principaux paramètres ont été analysés dans le détail de façon à mettre en place toute la base scientifique nécessaire à la maîtrise du procédé de façon « générique » pour pouvoir à l'avenir déposer de nombreux matériaux avec un bon contrôle de leurs performances mécaniques et électriques. Enfin, la dernière partie de ce deuxième chapitre présente la conception et les différentes parties de réalisation de nos démonstrateurs de capteurs de gaz étudiés ici.

Le troisième chapitre présente l'étude des films épais de $Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Fe_yO_3$, en vue d'applications aux capteurs de gaz. Des poudres sont élaborées par voie solide à partir de ces compositions. Ensuite, nos procédés d'élaboration et de caractérisation sont décrits. En ce qui concerne l'élaboration, nous détaillons la formulation de l'encre, les différents substrats et électrodes. Une comparaison des résultats obtenus sur les films épais entre deux méthodes de mesure diélectrique est présentée.

Le dernier chapitre constituera la partie la plus "innovante" de la thèse, avec la réalisation des premiers démonstrateurs de capteurs de gaz à base de films épais. Nous présentons la mise en place du banc de test adapté à nos démonstrateurs. Les difficultés liées à l'adaptation de la résistance de nos démonstrateurs au système de détection de notre partenaire SIMTRONICS sont également détaillées. Ensuite nous présentons les premiers résultats d'essais sous gaz sur des couches épaisses. Par soucis de comparaison, des démonstrateurs à base de films minces $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ ont été réalisés par D. Fasquelle, et les résultats de leurs essais sous gaz sont présentés en fin de ce dernier chapitre. Un démonstrateur à base de couches épaisses de $Ba_{0.85}Sr_{0.15}TiO_3$ a également été réalisé pour la mise en évidence du dopage au fer.

CAPTEURS DE GAZ : Principe physique. Matériaux et État de l'art

1.1 Contexte général du projet ANR OSPÉGAZ

La surveillance de notre environnement et la réalisation de systèmes d'instrumentation compatible avec la directive RoHs (restriction de substances dangereuses) font partie des objectifs de la société SIMTRONICS SAS (basée à Aubagne, France). Cette entreprise, qui est une filiale du groupe TYCO au travers de la société Scott Safety, fait partie des leaders européens en matière de détection de gaz sur site industriel. Le domaine de la détection de gaz, qui utilise aujourd'hui principalement des capteurs optiques, des capteurs électrochimiques à base de plomb et des capteurs catalytiques, à base platine/palladium est un marché très porteur (estimé à 3 milliards d'euros) et doté d'une forte croissance (10%). Les tensions à moyen terme sur le marché du platine et la nécessité de développer de nouveaux systèmes d'instrumentations dédiés à la surveillance de la qualité de l'air intérieur et à la détection de substances dangereuses impliquent l'étude et le développement de nouveaux capteurs élaborés à partir de produits compatibles avec les jeux environnementaux (RoHs, REACH) et économiques (matériaux à faible coût, techniques de réalisation fiables, durée de vie élevés). Le projet OSPÉGAZ vise à développer des systèmes d'instrumentations intégrés innovants dédiés à la caractérisation des différentes expositions environnementales en lien notamment avec les actions recommandées dans le cadre du PNSE2 pour les impacts sanitaires avérés. Ces appareils qui intégreront de nouveaux capteurs de gaz à base d'oxydes sans plomb seront dédiés à la détection de gaz explosifs, à la protection contre les risques toxiques et la surveillance de la qualité de l'air. Nos travaux préliminaires nous ont permis d'optimiser les conditions d'élaboration

de films minces sans plomb et ont montré que les propriétés pyroélectriques de ces oxydes ferroélectriques autorisent d'autres applications telle que la détection de gaz par cellule optoélectronique. Des démonstrateurs semi-conducteurs réalisés à partir de films $BaSrTiO_3$ ont donné quelques résultats très encourageants. Ces oxydes sans plomb nous permettront donc de développer une nouvelle génération de capteurs de gaz innovants de différentes technologies (capteurs passifs semi-conducteurs et catalytiques, cellules optoélectroniques intégrant un capteur pyroélectrique). Ces technologies nous ouvrent un champ d'étude et d'investigation plus vaste pour un même matériau de base, incluant la possibilité de détecter un panel de gaz également plus vaste. Pour les capteurs de gaz proposés, les impératifs (faible coût, composition des films ajustable, dépôt sur des substrats de nature différente, transfert vers l'industrie, épaisseur et structure variables) nous ont amenés à utiliser plusieurs techniques de dépôt pour la réalisation de films minces et épais.

Dans le cadre du projet OSPÉGAZ l'équipe UDSMM s'intéresse à l'étude et la caractérisation des films d'oxydes ferroélectriques de la famille des titanates de baryum dopés ou non ($BaTiO_3$ (BT), $BaSrTiO_3$ (BST), $BaSrTiFeO_3$ (BSTF)). D'autre part notre partenaire, l'équipe Chimie du Solide et Matériaux (CSM) à Rennes s'intéresse à l'élaboration des films de la famille des niobates de potassium ($KNbO_3$) dopés (KTN), du niobate de strontium et bismuth $SrBi_2Nb_2O_9$ (SBN), ainsi que des oxydes simples (ZnO , TiO_2).

Le travail de la thèse présenté dans ce manuscrit fait partie du projet OSPÉGAZ. Il s'agit de mettre en œuvre un nouveau procédé de réalisation de films épais d'oxydes sans plomb (BT, BST, BSTF) par sérigraphie, de caractériser les propriétés physico-chimiques et électriques des films réalisés ainsi que de réaliser des démonstrateurs de type capteurs passifs (semi-conducteurs) adaptés au système de détection de la société SIMTRONICS SAS.

1.2 Généralités

L'une des applications pour laquelle, les capteurs chimiques (au sens large) sont utilisés, est la détection de gaz. Ils sont bien développés depuis plus de 50 ans, et sont toujours aujourd'hui en plein développement. Le réchauffement climatique et la pollution sont parmi les problèmes mondiaux les plus préoccupants, ce qui exige la réalisation de capteurs miniatures, économiques et fiables pour contrôler l'émission des gaz polluants comme le monoxyde de carbone CO et le dioxyde de carbone CO_2 , provenant pour la plupart de la pollution industrielle, de la pollution automobile, des incendies et de la production biologique. De façon générale, un capteur de gaz est un composant qui convertit une information quantitative ou qualitative en un signal électrique représentant une interaction chimique ou un mécanisme entre le gaz analysé et le composant. Côté recherche, le nombre d'articles augmente de façon constante depuis les années 2004 comme le montre la figure 1.1 qui représente, non pas la totalité des articles publiés, mais simplement ceux répertoriés sur «Sensors», ce qui reste néanmoins tout à fait représentatif.

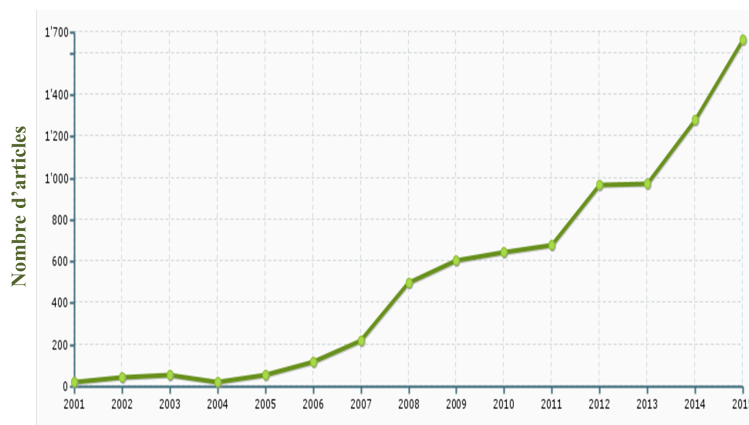


FIGURE 1.1 – Nombre d'articles sur les capteurs de gaz uniquement sur la base de donnée «Sensors»

De nombreux travaux ont été réalisés et le sont encore à ce jour pour améliorer les performances de capteurs de gaz. Nous allons citer par exemple :

- Capteur de gaz basé sur la détection à large bande micro-onde[1].
- Capteur de gaz IR basé sur l'effet pyroélectrique[2].
- Les polymères pour la détection de gaz [3].
- Les résonateurs piézoélectriques pour la détection de gaz[4].

Côté industriel, le marché global des capteurs de gaz connaît une très forte progression depuis les années 2010 et devrait atteindre 2.32 milliards de dollars

en 2018 (Figure 1.2). L'Europe a été le plus grand acteur du marché mondial des capteurs de gaz en 2012. Ce qui représente une part autour de 30% du marché global[5]. Ces capteurs offrent éventuellement des applications dans les principaux domaines qui sont l'industrie, l'environnement, l'agroalimentaire, la santé et le transport. Les préoccupations actuelles de protection de l'environnement se focalisent sur la qualité de l'air dans l'industrie, les villes et foyers domestiques. Ces préoccupations croissantes sont des facteurs importants qui stimulent la demande pour la fabrication des capteurs de gaz, la création de réseaux d'observations et de mesures des gaz polluants et nocifs les plus abondants dans l'atmosphère tels que les oxydes d'azote NO_x , le monoxyde de carbone CO et les hydrocarbures(par exemple le propane). Par exemple, pour déterminer les taux de toxicité des gaz domestiques, de nouvelles normes européennes ont été créées telles que la norme EN50291 pour le gaz CO.

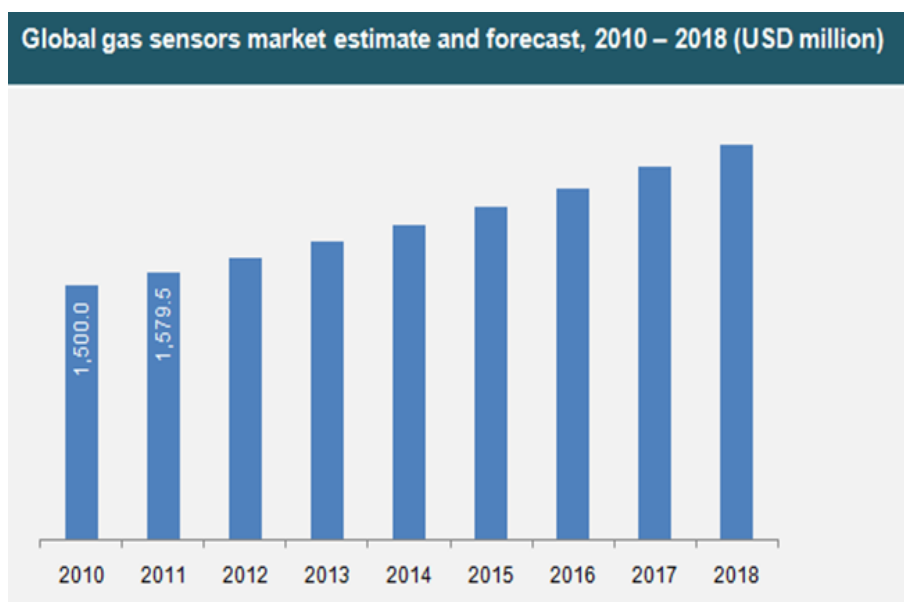


FIGURE 1.2 – Marché des capteurs de gaz dans le monde ; source : Transparency Market Research

La pollution est à l'origine de 6% de la mortalité annuelle dans les pays comme la France, l'Autriche ou la Suisse. Cette information est basée sur une étude récente réalisée par l'Organisation Mondiale de la santé (OMS). Il y aura donc un contrôle rigoureux par les normes européennes en matière de la qualité d'air et de pollution atmosphérique.

Afin de bien répondre aux enjeux environnementaux et aux futures réglementations, il est indispensable de développer des compétences au niveau de la détection des gaz toxiques dangereux pour l'environnement et la santé. Le tableau 1.1

(Référence [6]) montre une comparaison des principales caractéristiques des différents types de capteurs de gaz les plus répandus. Nous pouvons constater les défauts de détecteurs de gaz actuels commercialisés tels que les principes basés sur la détection électrochimiques, infrarouge et à photo-ionisation... Leurs principaux défauts sont leur coût, leur consommation en puissance de l'ordre du Watt ainsi que la complexité de leur électronique associée.

Paramètres	Type de capteurs de gaz						
	Semi-conducteur	Combustion catalytique (Pellistors CC)	Piézoélect. (SAW)	Electro chimique	Conduction thermique (Pellistors CT)	Absorption infrarouge (IR, NDIR)	Photoionisation (PID)
Coût	E	E	F	B	B	M	F
Robustesse	B	B	F	M	B	E	B
Sensibilité	E	B	E ⁺	B	M	E ⁺	E
Précision	B	B	E	B	B	E ⁺	E
Consommation énergie	E	F	F	F	F	M	M
Intégrabilité pour un système portable	E	B	B	F	B	M	F
Sélectivité	F	M	F	B	M	E	F
Temps de réponse	E	B	B	F	B	F	B
Stabilité	F	F	B	M	F	B	B

Mauvais (M) ; Faible (F) ; Bien (B) ; Excellent (E)
 Remarque : Pour le coût, la lettre E signifie que le coût est faible (quelque euros à quelque 10 €). La lettre M signifie que le coût est élevé (quelque 100€)

TABLEAU 1.1 – Comparaison de différents types de capteurs de gaz

En conséquence, parmi les capteurs développés à ce jour, les capteurs de gaz semi-conducteurs répondent le mieux encore aujourd'hui à ces besoins avec un coût de fabrication modéré (d'autant plus faible que le nombre fabriqué sera grand) ; ils sont en effet non seulement très bien adaptés aux techniques de la microélectronique mais intègrent également une grande diversité de matériaux tels que les oxydes métalliques, les polymères semiconducteurs et autres composites. Les premiers capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques commercialisés ont été développés par Seiyama et Taguchi dans les années 60 [7]. Les matériaux utilisés comme couche sensible pour détecter des gaz de pétrole liquéfiés (LPG : liquid petroleum gases) étaient le ZnO puis le SnO_2 . A l'heure actuelle, le marché mondial du capteur de gaz est dominé par les produits japonais et surtout par ceux de la Société Figaro Engineering, et autres sociétés comme Microsens, Sochinor et USTSensor...Le Tableau 1.2 (Référence [8]) présente plusieurs types

Applications	Gamme de concentration	Sociétés	Domaines
Gaz combustibles	0 à LIE ¹ (5 % vol. pour CH ₄)	Figaro, Capteur	Industrie
Gaz toxiques	NH ₃ : 0 à 100 ppm vol. H ₂ S : 0 à 100 ppm vol.	Figaro, Capteur, UST	Environnement, Industrie
Monoxyde de carbone (CO)	0 à 1 % vol. ou 0 à 1000 ppm vol.	Figaro, Microsens, Capteur	Industrie, Automobile, Environnement, Habitat
Contrôle de combustion	-	Sochinor, Steinel	Industrie
Incendie et protection électrique	-	Sochinor	Industrie
NOx dans les combustions	0 à 100 ppm vol.	UST, Sochinor	Environnement, Automobile
Ozone dans l'air ambiant	0 à 1 ppm vol.	Capteur, UST, Steinel, MiCS, Sochinor	Environnement
Ethanol	0 à 10 000 ppm vol.	MiCS, Capteur, Figaro, Sochinor	Industrie
Détection d'Oxygène	0 à 5 % vol.	Steinel, Sochinor	Industrie, Médical
¹ LIE : Limite Inférieure d'Explosibilité			

TABLEAU 1.2 – Principales réalisations industrielles des capteurs à semi-conducteur

de capteurs semi-conducteurs, avec quelques constructeurs et les domaines concernés. Il y a beaucoup d'applications possibles, de domaines concernés et les entreprises sont de plus en plus nombreuses compte tenu du fort enthousiasme pour la détection, le contrôle et la mesure des gaz environnants. D'après le tableau 1.1 simplifié, nous pouvons constater que certains paramètres tels que la stabilité, la consommation d'énergie, la sensibilité et le coût, sont des facteurs importants pour la plupart des technologies. Les capteurs de gaz semi-conducteurs réagissent non seulement à leur gaz cible mais aussi à un grand nombre d'autres

gaz, d'où un manque de sélectivité. Malgré leur manque de sélectivité, et la dérive de leur caractéristiques (due au vieillissement, à l'humidité ambiante...), ce type de capteur présente beaucoup d'avantages (prix, bonne sensibilité, temps de réponse...). Cependant c'est le seul type de capteur commercialisé depuis 1968, qui est sensible à un large panel de gaz, particulièrement à ceux provenant de la combustion et de la pollution. Pour ces mêmes avantages, ce type de capteur a fait l'objet de plusieurs études approfondies aussi bien en recherche qu'au niveau industriel. Néanmoins, quelques points restent problématiques (comme la sélectivité) et limitent les performances souhaitées avec ces systèmes. En conséquence, malgré ces problématiques, de nombreux travaux sont en cours pour tenter de développer de nouveaux capteurs toujours plus performants à faible encombrement et à faible coût.

1.2.1 Capteurs semi-conducteurs

Les propriétés électriques des oxydes métalliques sont couramment liées à des défauts dans le réseau cristallin. En effet, la majorité des oxydes métalliques simples présentent un gap important (SnO_2 (3.6 eV), ZnO (3.37 eV), In_2O_3 (3 eV)...) et sont donc isolants à l'état de cristal parfait. La cause de ces défauts est, d'une part, l'incorporation d'impuretés et d'autre part, la relation non stœchiométrique qu'il peut exister entre les cations et les anions [9][10][11]. Par exemple, dans le cas d'un semi-conducteur de type p ou n, respectivement les trous et les électrons sont responsables de la conductivité électrique. À plus haute température, les lacunes et les atomes en position interstitielle peuvent se mouvoir et participer au déplacement de charges, compliquant considérablement les phénomènes de conductivité [12]. Dans les applications en détection de gaz, nous nous situons le plus souvent à moyenne température (moins de 500°C). Dans ce domaine, nous pourrions avoir plusieurs phénomènes associés à la conductivité.

De façon générale, un capteur de gaz est un dispositif composé d'un élément sensible, à plusieurs gaz présents dans l'atmosphère environnante. Le principe de capteur semi-conducteur repose sur la variation de la conductivité électrique du film (élément sensible), due à l'adsorption d'un gaz sur sa surface. Cette interaction conduit à une modification des propriétés physico-chimiques du film. Les matériaux à base d'oxydes semi-conducteurs sont les plus utilisés dans le domaine de la détection de gaz.

Dans la conception classique de la théorie des bandes, les défauts (quels qu'ils soient) introduisent des niveaux d'énergie discrets (si la quantité de défauts reste faible) supplémentaires dans la structure en bandes du matériau. Ces niveaux peuvent être donneurs ou accepteurs selon la nature du défaut. On introduit

donc par ces défauts (souvent involontaires) des porteurs de charges, électrons ou trous libres. Ces porteurs introduits conditionnent en majeure partie les propriétés électriques et optiques du matériau.

En effet, le retrait ou le don par un gaz adsorbé d'un porteur de charge modifie le nombre de ceux-ci et donc la conductivité. La simple mesure de conductivité d'une couche du matériau semi-conducteur permet donc la détection du gaz, c'est le principe de base des capteurs décrits ici.

Rappelons que le nombre de porteurs (électrons ou trous) dépend de la position du niveau de Fermi et de la température suivant les relations :

$$n = N_c \cdot \exp \frac{-(E_f - E_c)}{K_B \cdot T} \quad (1.1)$$

$$p = N_v \cdot \exp \frac{-(E_f - E_v)}{K_B \cdot T} \quad (1.2)$$

Avec :

- T : la température absolue (K),
- K_B : la constante de Boltzmann,
- E_f : l'énergie de Fermi (qui dépend du taux de dopage éventuel et faiblement de la température) (J),
- E_c et E_v : l'énergie respectivement du bas de la bande de conduction et du haut de la bande de valence (J),
- N_c et N_v : respectivement les densités d'états dans les bandes de conduction et de valence (J),

La conductivité des semi-conducteurs (S/m) est donnée par :

$$\sigma = pe\mu_p + ne\mu_n \quad (1.3)$$

Avec :

- p et n : respectivement les concentrations en trous ou électrons,
- μ_p et μ_n : les mobilités des trous et des électrons,
- e : la charge élémentaire de l'électron,

La génération des porteurs de charge est un processus activé. La conductivité peut s'exprimer dans un domaine de température par une loi du type Arrhénius :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp \frac{-(E_a)}{K_B \cdot T} \quad (1.4)$$

Avec :

- σ_0 : la conductivité à température infinie (S/m),
- E_a : l'énergie d'activation (J),

— T : la température absolue(K),

Le plus souvent, les films de semi-conducteurs utilisés en détection de gaz sont constitués de cristallites jointives. Dans le cas d'un oxyde de type n, la densité de porteurs à la surface diminue. Aux joints de grains, la couche de déplétion et la barrière de potentiel ainsi apparues vont faire en sorte que ces grains soient reliés par une zone de grande résistance. Cette résistance en surface va donc dominer celle de masse et conduire à une diminution de la conductivité de l'ensemble de l'agglomérat.

Pour les semi-conducteurs de type n, on écrit généralement que la conductance d'une couche sensible est de la forme [13] :

$$G=A.\sigma_b.\exp\left(\frac{-eV_s}{K_B T}\right) \quad (1.5)$$

Avec :

- G : la conductance de la couche sensible (S),
- A : un facteur géométrique (m),
- σ_b : la conductivité de cœur des grains (S/m),
- V_s : la courbure de bande en surface du grain (V),

Pour l'établissement de cette loi, on suppose que la conduction par les électrons est limitée par une barrière d'énergie à traverser de hauteur eV_s . Cette barrière d'énergie correspond à la courbure des bandes à la surface de grains jointifs. On suppose en effet pour ce type de capteurs, que la résistance dans l'air est essentiellement due à la résistance de contact aux joints de grain, le cœur du grain lui-même étant conducteur. Les gaz adsorbés modifient V_s et donc la conductance de la couche de semi-conducteur.

D'une manière générale, pour les semi-conducteurs de type n, les gaz accepteurs d'électrons, c'est-à-dire à caractère oxydant (NO_2 , SO_2 , CO_2 , O_3 ...) diminuent la conductivité, et les gaz réducteurs (CO , H_2 , CH_4 , H_2S ...) augmentent la conductivité. Pour les semi-conducteurs de type p, on a l'effet inverse. En plus, on modélise la couche sensible par une couche poreuse constituée de grains d'oxydes se touchant. Étant donné sa morphologie, cette couche peut être le siège de nombreux phénomènes vis-à-vis des gaz :

- adsorption compétitive à la surface des grains.
- réaction avec les gaz et les molécules préadsorbées.
- diffusion entre les grains par les porosités.

De manière à classer les performances de capteurs, on définit des paramètres qui permettent de les sélectionner en fonction de l'application. Les principales caractéristiques d'un capteur de gaz sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Caractéristiques d'un capteur de gaz	Paramètres d'influences intrinsèques	Paramètres externes
Sensibilité au gaz	Film sensible : -Matériau (propriétés physiques électriques) -Structure (porosité, taille de grains) Température de fonctionnement : -Sensibilité maximale	-Température et humidité (vapeur d'eau) ambiante -Conditionnement -Gaz interférents, flux
Réversibilité	Nature du matériau : -Capacité à revenir à l'état initial (Air ambiant en l'absence de gaz) -Déformation de la structure	-Variation de la quantité d'oxygène à la surface - Adsorption de molécule sur la surface
Stabilité	Absence de dérive dans le temps : -Élément chauffant (Déformation thermo-mécanique à haute température) -Coefficient d'expansion thermique entre le substrat et la couche sensible	Composition de l'atmosphère (Influence de la température ambiante et le taux d'humidité)
Reproductibilité	Réponse capteur : -Incertitude de mesure -Méthode de dépôt de l'élément sensible -Stabilité des propriétés du film sensible	Variation de conditions de mesure (environnement)
Sélectivité	Couche sensible -Capacité à isoler un gaz Dopage	-Filtrage -Compensation
Temps de réponse et de recouvrement	Couche : -Porosité, structure, épaisseur -Types d'électrodes de mesure - Température de fonctionnement	Packaging, positionnement du capteur, volume de la cellule de mesure

TABLEAU 1.3 – Paramètres d'influence sur les conditions de performance d'un capteur de gaz

1.3 Matériaux étudiés pour les capteurs de gaz

Après une présentation générale, des différentes applications liées à la détection de gaz, nous allons citer les oxydes métalliques couramment utilisés pour les capteurs de gaz (Tableau 1.4) [6][14][15].

Oxydes métalliques	Gaz détectés	Température de fonctionnement
SnO ₂	O ₂ , CO, CH ₄ , H ₂ , NH ₃ , C ₃ H ₈ , SO ₂ , Cl ₂	200-400°C
WO ₃	O ₂ , O ₃ , CO, H ₂ , C ₃ H ₈ , NO ₂ , H ₂ S	300-500°C
ZnO	CO, CH ₄ , H ₂ , NO _x , NH ₃	200-470°C
TiO ₂	O ₂ , CO, C ₃ H ₈ , H ₂ , SO ₂ , H ₂ S	500°C 450°C
In ₂ O ₃	O ₂ , CO, CH ₄ , NH ₃ , H ₂ , Ethanol O ₃ , NO _x	200-350°C 200-400°C
Ga ₂ O ₃	O ₂ , CH ₄ , NH ₃ , H ₂	550-900°C
BaTiO ₃	CO	300°C
SrTiFeO ₃	O ₂ CH ₄	700-1100°C 650°C

TABLEAU 1.4 – Liste des principaux oxydes métalliques

Nous présentons une liste des matériaux récemment étudiés dans la littérature pour les capteurs de gaz (Tableau 1.5) :

- Film épais de Ba_xWO_y déposé par sérigraphie (Gaz testé : CO₂) [16]
- Film épais de $In_2O_3 - Pt$ déposé par sérigraphie (Gaz testé : NO₂) [17]
- Film épais de $SrTiO_3$ (Gaz testé : CO₂) [18]
- Film mince de ZnO déposé par spin-coating (Gaz testé : H₂S) [19]
- Nanopoudres de Zn_2SnO_4 (Gaz testé : éthanol) [20]
- Film mince de SnO₂ déposé par sputtering (Gaz testé : H₂S) [21]
- Film mince de $SrFe_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$ déposé par ablation laser (Gaz testé : O₂) [22]
- Nanocônes de NiO-ZnO (Gaz testé : NH₃) [23]

Matériau étudié	Épaisseur	Température de fonctionnement	Sensibilité	Temps de réponse ($t_{rép}$) / recouvrement (t_{rec})	Concentration (ppm)
Ba _x WO _y [16]	120 μm	450 °C	$S=R_g/R_0=5.2$	-	2500
In ₂ O ₃ -Pt [17]	-	250 °C	$S=R_g/R_0=1940$	$t_{rép}=643$ s $t_{rec}=255$ s	5
SrTiO ₃ [18]	-	600 °C	$S=\Delta C/C_0=30\%$	-	10000
ZnO [19]	90 nm	90 °C	$S=R_g/R_0=567$	-	68.5
Zn ₂ SnO ₄ [20]	-	180 °C	$S=R_g/R_0=23.4$	$t_{rép}=55$ s $t_{rec}=24$ s	100
SnO ₂ [21]	100 nm	400 °C	86%	-	1
SrFe _{1-x} Ti _x O ₃ [22]	10 nm	425 °C	-	$t_{rép}=5$ s $t_{rec}=15$ s	-
NiO-ZnO [23]	-	Température ambiante	$S=\Delta G/G_0=30\%$	$t_{rép}=27$ s $t_{rec}=150$ s	50

TABLEAU 1.5 – Tableau résumant les performances des matériaux (cités dans le paragraphe précédent) testés sous gaz

1.3.1 État de l'art sur les matériaux $BaTiO_3$, $BaSrTiO_3$, $BaSrTiFeO_3$

Dans cette partie, nous présentons l'état de l'art sur des matériaux choisis pour notre étude ($BaTiO_3$ (BT), $BaSrTiO_3$ (BST), $BaSrTiFeO_3$ (BSTF)). En effet, l'équipe Matériaux Oxydes Fonctionnels pour Applications du laboratoire UD-SMM travaille depuis de nombreuses d'années sur les oxydes ferroélectriques. De solides compétences ont été acquises dans les techniques d'élaboration et de caractérisations électriques pour cette catégorie de matériaux. Compte tenu de cette expérience, nous avons choisi de développer des capteurs de gaz à base d'oxydes pérovskites, basés sur le principe de capteurs semi-conducteurs. Dans cette dynamique, l'objectif est double : il s'agit d'une part de valoriser notre savoir faire en l'exploitant pour une application donnée jusqu'au transfert industriel, et d'autre part, de trouver des structures innovantes pour améliorer toujours la sensibilité pour un gaz dans un milieu complexe. Les oxydes pérovskites (ABO_3) ont été utilisés comme matériaux dans les capteurs de gaz, pour leur stabilité thermique et chimique en atmosphère variée. Au cours de la dernière décennie, des oxydes comme le BT et BST [24] [25] [26], ont montré un certain potentiel pour les capteurs chimiques. Les capteurs basés sur les

matériaux (à base de terres rares) de type oxydes complexes de type- ABO_3 , ont une valeur de sensibilité remarquable et présente une bonne sélectivité. Ces caractéristiques peuvent être contrôlées par une sélection adaptée des atomes A et B ou par un dopage chimique par d'autres éléments A' et B' afin d'obtenir un composé $AA'BB'O_3$ [27] [28]. Les matériaux pérovskites classiques présentent des résistances élevées en raison de leur faible conductivité, ce qui induit une difficulté de détection (mesure de R) pour les systèmes d'instrumentations et les circuits de conditionnement en particulier. Nous avons donc décidé de doper le site B avec du fer (Fe) tandis que le site A est déjà dopé avec du Strontium (Sr) afin d'étudier le matériau BSTF. Notre objectif était double : augmenter la conductivité et améliorer la sensibilité par l'utilisation d'un métal de transition faible coût à propriété catalytique. Notre but était aussi d'augmenter la conductivité de notre matériau, en vue d'atteindre une résistance adaptée au système de détection employé et cela dans une gamme de température comprise entre 25°C et 500°C. Les matériaux que nous étudions ont une structure de maille de type pérovskite ABO_3 dont la maille est schématisée ci-dessous :

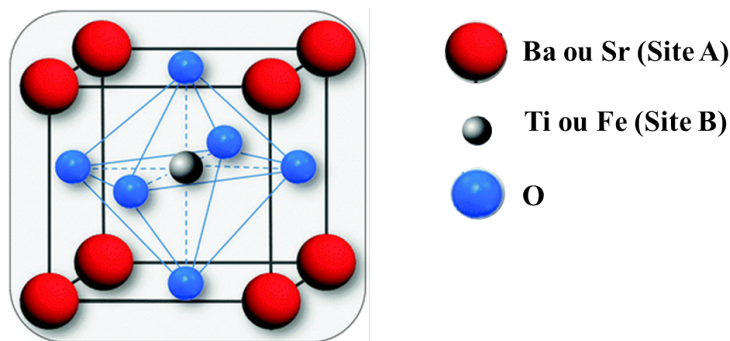


FIGURE 1.3 – Maille pérovskite cubique du $BaSrTiFeO_3$

La formule ABO_3 : elle peut être représentée par un cube dont les sommets sont occupés par le cation A, le centre par le cation B et les centres des faces par les anions oxygène. Les ions oxygène forment un octaèdre au centre duquel se trouve l'ion B. On rappelle le rayon ionique des différents éléments : $Ba^{2+}=1.61\text{Å}$, $Sr^{2+}=1.44\text{Å}$, $Ti^{4+}=0.60\text{Å}$, $Fe^{2+,3+,4+}=0.78, 0.64, 0.72\text{Å}$.

La maille cristalline est le motif élémentaire qui, reproduit à l'infini, constitue le cristal. Selon la cristallographie géométrique, il peut y avoir quatorze types de mailles différentes. Lorsque ces cristaux sont orientés dans les mêmes directions suivant l'espace, nous avons un monocristal. Dans notre cas, la céramique ferroélectrique comporte un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains) le tout constituant un polycristal. Comme le montre la figure 1.4, la structure de la maille change

en fonction de la température. Par exemple, au dessus de la température de transition aussi appelée température de Curie (T_c), la maille passe de la structure tétragonale à la structure cubique.

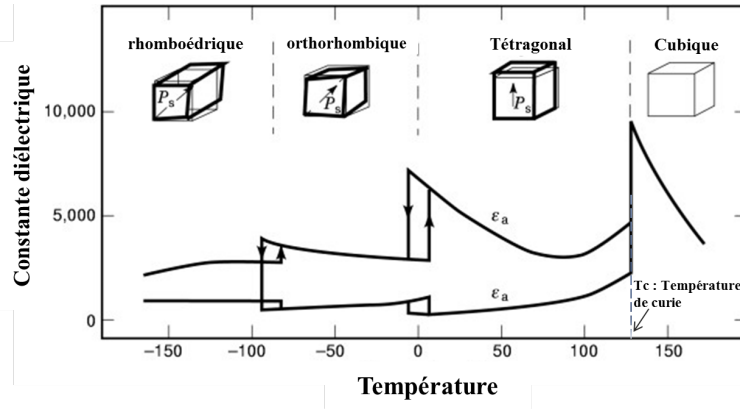


FIGURE 1.4 – Constante diélectrique en fonction de la température pour un matériau ferroélectrique

La conductivité ionique des oxydes pérovskites [29][30][31] dont la stœchiométrie en oxygène dépend de plusieurs paramètres tels que la température ou la pression partielle en oxygène, peut généralement être exprimée par :

$$\sigma \propto \exp\left(\frac{-(E_a)}{k_B \cdot T}\right) \cdot pO_2^m \quad (1.6)$$

Avec :

- pO_2 est la pression d'oxygène partielle.
- m est une constante qui dépend de type de défaut dominant dans le matériau.

La conductivité ionique augmente lorsque la concentration de lacunes d'oxygène augmente en fonction de la température. En effet, l'interaction entre les espèces oxygénées de l'atmosphère et le matériau entraîne des variations de la concentration en lacunes d'oxygène ionisées ($V_o^{\circ\circ}$). Ces interactions sont classiquement traduites par les équations suivantes faisant intervenir les éléments de structure du solide.



Avec :

- O_o^x est l'oxygène du réseau.
- $V_o^{\circ\circ}$ est la lacune d'oxygène.

Nous allons également présenter leurs performances étudiés dans la littérature pour la détection de gaz. Nous présentons tout d'abord les études sur le *BT* et *BST* (Tableau 1.6) :

- Pastille de $BaTiO_3$ (Gaz testé : Humidité) [32]
- Pastille de $La - BaTiO_3$ (Gaz testé : CO) [33]
- Nanofibres de $BaTiO_3$ déposé par électrospinning (Gaz testé : Humidité) [34]
- Film épais de nanocristal de $BaTiO_3$ mélangé avec un polymère RMX, déposé par sérigraphie (Gaz testé : Humidité) [35]
- Film mince de $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ déposé par Spin coating (Gaz testé : NH_3) [36]
- Film épais de $Ba_{0.87}Sr_{0.13}TiO_3$ déposé par sérigraphie (Gaz testé : H_2S) [26]
- Film épais de $(Ba_{0.8}Sr_{0.2})(Sn_{0.8}Ti_{0.2}O_3)$ déposé par sérigraphie (Gaz testé : SO_2) [37]
- Film épais de $Ba_{0.67}Sr_{0.33}TiO_3$ déposé par sérigraphie (Gaz testé : H_2S) [38]

Matériau étudié	Epaisseur	Température de fonctionnement	Sensibilité	Temps de réponse ($t_{rép}$) / recouvrement (t_{rec})	Concentration (ppm)
$BaTiO_3$ [32]	1 mm	25 °C	$S = \epsilon_g / \epsilon_o = 4000\%$	$t_{rép} = 10-100$ s	20-80 % humidité relative
La- $BaTiO_3$ [33]	1 mm	300 °C	$S = (R_g - R_o) / R_o$ $S_{CO} = 97\%$	$t_{rép} = 600$ s	10000
$BaTiO_3$ [34]	0.1 mm	25 °C	$S = \text{Impédance}_g / \text{Impédance}_o$ $S = 80\%$	$t_{rép} = 5$ s $t_{rec} = 4$ s	11-95 % humidité relative
$BaTiO_3$ + Polymère RMX [35]	-	15 °C	$S = \Delta R$ $S = 100 \Omega$	$t_{rép} = 15$ s $t_{rec} = 120$ s	33-98 % humidité relative
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ [36]	480 nm	270 °C	$S = (R_g - R_o) / R_o$ $S = 20\%$	$t_{rép} = 120$ s $t_{rec} = 80$ s	160
$Ba_{0.87}Sr_{0.13}TiO_3$ [26]	33 μm	300 °C	$S = (G_g - G_o) / G_o$ $S = 26$	$t_{rép} = 5$ s $t_{rec} = 20$ s	300
$(Ba_{0.8}Sr_{0.2})(Sn_{0.8}Ti_{0.2}O_3)$ [37]	15-20 μm	400 °C	$S = (G_g - G_o) / G_o$ $S = 40\%$	$t_{rép} = 6$ s $t_{rec} = 1200$ s	100
$Ba_{0.67}Sr_{0.33}TiO_3$ [38]	65-70 μm	350 °C	$S = (G_g - G_o) / G_o$ $S = 45$	$t_{rép} = 3$ s $t_{rec} = 9$ s	100

TABLEAU 1.6 – Tableau résumant les différentes études sur le *BT* et *BST* pour la détection de gaz

Pour le BSTF (Tableau 1.7) :

- Film mince de *Fe – doped BST* déposé par spin coating (Phase : pérovskite) [39]
- Pastille de $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Ti_{1-x}Fe_xO_3$ $0.05 \leq x \leq 0.40$ déposé (Phase : tetragonale) [40]
- Film mince de $(Ba_{0.6}Sr_{0.4})(Sn_{0.99}Ti_{0.01})O_3$ déposé par ablation laser (Phase : cubique) [41]

Matériau étudié	Epaisseur	Substrat	f=1 kHz			f=100 kHz		
			ϵ'	$tg\delta$	$\sigma(s/m)$	ϵ'	$tg\delta$	$\sigma(s/m)$
Fe-doped BST 1% Fe 2% Fe [39]	300 nm	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	240	1.65	$2.2 \cdot 10^{-7}$	215	1.89	$2.26 \cdot 10^{-5}$
			195	1.5	$1.6 \cdot 10^{-7}$	185	1.89	$1.94 \cdot 10^{-5}$
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Ti_{1-x}Fe_xO_3$ [40]	-	-	93	0.07	$3.7 \cdot 10^{-7}$	13	0.03	$2.1 \cdot 10^{-5}$
$Ba_{0.6}Sr_{0.4}Ti_{0.99}Fe_{0.01}O_3$ [41]	320 nm	Pt/Si	532	0.05	$1.4 \cdot 10^{-6}$	470	0.02	$4.9 \cdot 10^{-5}$

TABLEAU 1.7 – Tableau résumant les différentes études sur le *BSTF*

1.4 Techniques d'élaboration associées à la réalisation de capteurs de gaz

Les oxydes peuvent être sous forme de poudre, de film mince ou épais, de céramiques... Deux démarches sont utilisées pour les méthodes de synthèse :

- Les procédés "bottom-up" : Cette technique consiste à condenser des molécules, atomes ou ions. Tous ces derniers sont en phase gazeuse ou liquide.
- Les procédés "top-down" : des techniques physiques appliquées sur un solide pour le décomposer.

L'oxyde peut être synthétisé puis déposé sur un substrat afin d'élaborer l'élément (film mince ou épais) sensible au gaz. On peut citer trois grandes familles des techniques d'élaboration associées à la réalisation de capteurs de gaz [42] (les techniques sont cités en langue anglaise) :

Collage (slurry deposition)

- Spray deposition

- Drop deposition
 - Screen printing
 - Dip coating
- Chemical Vapor Deposition(CVD)
- Electroless plating
 - Thermal CVD
 - Plasma activated CVD
 - Laser induced CVD
- Physical Vapor Deposition
- Sputtering
 - Evaporation

Le choix de la technique de synthèse et de la méthode de dépôt détermine la morphologie et la structure du matériau ainsi que les propriétés de détection. Les différents procédés d'élaboration de couches épaisses sont : dépôt par projection d'un aérosol, dépôt électrophorétique, Microstéréolithographie, méthodes sol-gel et dérivés, coulage en bande, sérigraphie. Parmi ces méthodes citées ci-dessus, nous nous sommes également limités à déposer des films épais par Spin Coating (tournette) et Sérigraphie. Nous allons présenter les techniques de dépôt utilisées pendant la thèse.

1.4.1 Sérigraphie

1.4.1.1 Principe

La sérigraphie est un procédé d'impression qui consiste à faire passer de l'encre à travers les mailles très fines d'un écran à l'aide d'une raclette pour être déposée sur le support à imprimer. La forme et l'épaisseur des dépôts sont imposées respectivement par la géométrie de la fenêtre (taille des mailles des tamis) et par l'épaisseur du masque, ainsi que par la force, l'angle d'appui et la dureté de la raclette. Dans ce travail, la sérigraphie a été choisie pour ses propriétés intéressantes à l'échelle industrielle (Coût, facilité, ajustement des épaisseurs et des surfaces de dépôt...)

1.4.1.2 Préparation de l'encre

La sérigraphie exige la mise en suspension du matériau actif (poudre) dans un véhicule organique. Pour l'élaboration de cette poudre en suspension appelée encres, nous utilisons trois types d'oxydes (*BT*, *BST* et *BSTF*). Les principaux produits utilisés dans l'encre de sérigraphie sont : le solvant, le liant, le dispersant, le plastifiant. Chaque élément possède un rôle spécifique et influe sur la viscosité, l'homogénéité et la dispersion de l'encre. Les composants organiques utilisés

pendant la thèse dans les encres de sérigraphie sont présentés dans la figure ci-dessous. Ces produits n'ont aucun effet toxicologique.

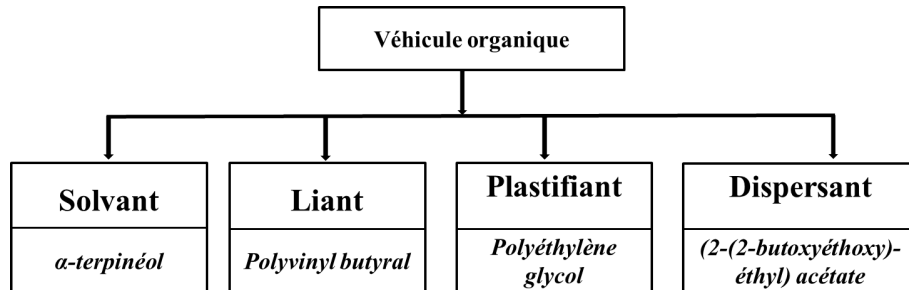


FIGURE 1.5 – Récapitulatif des composants organiques

La combinaison des différents composants de l'encre a fait l'objet d'une étude approfondie. Le choix de la composition organique joue un rôle très important pour assurer la dispersion de la poudre dans l'encre et pour garantir la viscosité de cette dernière. La première étape consiste à dissoudre le liant (PVB) dans le solvant (α -terpinéol) sous température pendant quelques minutes puis à ajouter le mélange poudre-dispersant. Le plastifiant est ajouté en dernier. La qualité de l'encre dépend de la taille et de l'agglomération des particules de la poudre ainsi que de sa composition chimique. Afin de casser les agglomérats et d'obtenir une encre homogène, on la passe plusieurs fois entre les rouleaux du tricylindre.



FIGURE 1.6 – Mélangeur tricylindre

Enfin, l'encre est conservée dans un flacon en rotation pour assurer l'homogénéité du mélange et pouvoir conserver l'encre plusieurs jours sans qu'il y ait de sédimentation.

1.4.1.3 Dépôt sur substrat et traitement thermique

Le dépôt a été effectué par Sérigraphie (Figure 1.7) et Spin Coating (Figure 1.8) sur des substrats (SiO_2/Si , $Pt/Ti/SiO_2/Si$, Al_2O_3). La principale condition à respecter pour avoir une bonne tenue du film sur le substrat est l'élimination des constituants organiques, pour cela il faut maîtriser le séchage et le déliantage. Un séchage des films est donc réalisé à $80^\circ C$ pour éliminer le solvant (α -terpinéol) puis un déliantage est effectué à $200^\circ C$ et $500^\circ C$ pour éliminer les autres éléments organiques. Après ces deux étapes, un frittage est réalisé à haute température autour de $1100^\circ C$ sous air ambiant afin d'obtenir des couches épaisses et denses. Nous avons décrit dans cette partie, l'élaboration des films épais à partir de poudre et d'un véhicule organique par sérigraphie ou tournette sur un substrat puis frittage. Les différents substrats qui seront utilisés ainsi que les différentes électrodes seront présentés et discutés au chapitre 2. Nous discutons également les problèmes rencontrés avec les contraintes mise en jeu pendant le frittage et dues aux substrats et électrodes.



FIGURE 1.7 – Sérigraphieuse semi-automatique

1.4.2 Spin Coating (tournette)

Le Spin Coating est une technique utilisée couramment pour déposer des films de polymères, de résines et de suspensions diverses. C'est une technique de dépôt économique et simple. Elle permet la réalisation des films minces et épais.

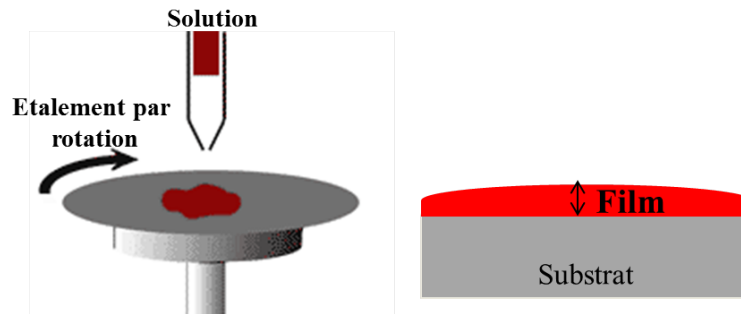


FIGURE 1.8 – Schéma de principe d'un dépôt d'une couche mince ou épaisse par Spin Coating

Le Spin Coating (Figure 1.8) consiste à déposer la solution ou de l'encre sur un substrat en rotation sur une tournette. La rotation engendre une force centrifuge qui provoque l'étalement. L'épaisseur de la couche peut varier de dizaines de nanomètres (nm) à plusieurs dizaines de micromètres (μm). Le film obtenu est fonction de la concentration et de la viscosité de la solution ou de l'encre ainsi que le temps et la vitesse de rotation de la tournette.

1.5 Caractérisations

Après avoir présenté l'état de l'art, nous exposons les différentes méthodes de caractérisation (Physico-chimiques et électriques) utilisées dans le cadre de cette étude.

1.5.1 Caractérisations physico-chimiques

Il est nécessaire de déterminer les caractéristiques du matériau élaboré en vue de l'application visée. Pour cela, nous allons détailler dans cette partie les différents dispositifs expérimentaux utilisés pour caractériser les propriétés physiques et chimiques des couches élaborées lors de ce travail. Les caractérisations physico-chimiques (MEB et DRX) ont été réalisées par l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes de l'Université Rennes 1.

1.5.1.1 Diffraction de rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Elle permet de déterminer la structure cristalline des films et des poudres. Lorsqu'un faisceau de rayons X est diffracté

par une famille de plans cristallographiques, il s'en suit un phénomène d'interférences constructives et destructives en fonction de la structure cristallographique considérée, de la longueur d'onde et de l'angle du faisceau incident.

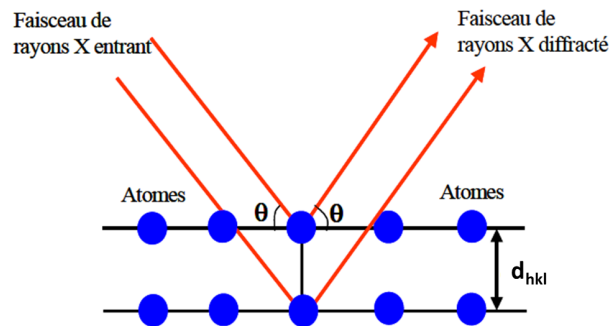


FIGURE 1.9 – Démonstration de la condition de Bragg

1.5.1.1.1 Principe de la mesure Le réseau cristallin est constitué de plans parallèles et équidistants appelés plans réticulaires. Nous pouvons définir les paramètres de maille en nous appuyant sur la loi de Bragg (Equation 1.8).

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1.8)$$

où n est l'ordre du faisceau diffracté, λ la longueur d'onde du faisceau, d_{hkl} les distances interréticulaires, i.e. les distances entre les plans d'une même famille (hkl) avec h, k, l les indices de Miller, caractéristiques du cristal considéré et θ l'angle d'incidence du faisceau des Rayons X [43]. Dans ce travail, nous avons utilisé un diffractomètre D8 Advance Brüker AXS (θ - 2θ configuration) avec une radiation monochromatique $CuK_{\alpha 1}$.

1.5.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode de microscopie électronique qui repose sur le principe des interactions électrons-matière. Elle est basée sur les travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon analyser qui, en réponse, réémet différents types de particules. Le principal avantage du MEB est son pouvoir de résolution. Les photographies effectuées au MEB nous permettent de connaître la taille des grains et l'épaisseur du film étudié. Ces deux grandeurs sont à la fois intéressantes pour remonter aux propriétés intrinsèques du matériau (permittivité, conductivité...) mais également indispensables pour les mesures sous gaz (influence de la taille

de grains sur la sensibilité [44]). Dans ce travail, nous avons utilisé un MEB JEOL JSM 6310F.

1.5.2 Caractérisations électriques

L'objectif de ce travail étant d'étudier les caractéristiques électriques de couches épaisses de *BT*, *BST*, *BSTF* sur une large gamme de température qui varie de 25°C à 500°C des capteurs de gaz ne contenant pas du plomb. Nous présentons dans cette partie, les différentes grandeurs mesurées ainsi que les méthodes de caractérisations utilisées dans le laboratoire.

1.5.2.1 Mesures diélectriques en structure MIM

Pour étudier les propriétés diélectriques dans le domaine des basses fréquences, on utilise une méthode en capacité de plaques parallèles. La bande de fréquence exploitée est de 100 Hz jusqu'à 1 MHz. Le matériau à caractériser est placé entre deux électrodes métalliques qui constituent la cellule de mesure (Figure 1.10). L'électrode inférieure est constituée par une couche épaisse d'Argent-Palladium-Platine (Ag-Pd-Pt) recouvrant le substrat d'alumine Al_2O_3 .

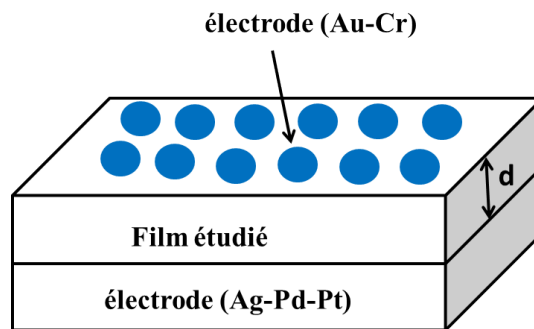


FIGURE 1.10 – Schéma simple d'un condensateur plan (structure MIM)

L'électrode supérieure est constituée d'une couche mince ($<1\mu\text{m}$) Or-Chrome (Au-Cr) de forme de plots circulaires de diamètre variable de $150\mu\text{m}$ à $500\mu\text{m}$. Cette technique est basée sur l'hypothèse d'un champ électrique uniforme le long de l'échantillon à caractériser. Le principe de la méthode consiste à mesurer à l'aide d'un analyseur d'impédances HP 4284A, piloté par un programme réalisé par M. Mascot sous Labview, la capacité C_p et la conductance G_p . Nous en extrayons la constante diélectrique ϵ' , la tangente des pertes $\tan\delta$ et la conductivité σ .

Considérons les circuits représentés sur la figure 1.11. Ils correspondent respectivement au cas où le condensateur est à vide (Figure 1.11a) et avec le matériau à étudier (Figure 1.11b).

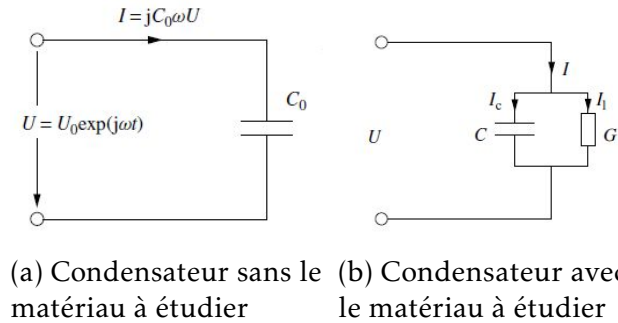


FIGURE 1.11 – Modèle équivalent du condensateur plan

L'admittance équivalente de la capacité à vide est :

$$Y_0 = 1/Z = jC_0 \omega \quad (1.9)$$

avec

$$C_0 = \epsilon_0 \cdot S/d \quad (1.10)$$

où S est la surface du plot et d l'épaisseur du film ferroélectrique.

L'admittance équivalente de la capacité remplie par le matériau :

$$Y = 1/Z = j\epsilon^* C_0 \omega \quad (1.11)$$

$$Y = j(\epsilon' - j\epsilon'') C_0 \omega = \epsilon'' \omega C_0 + j\epsilon' \omega C_0 \quad (1.12)$$

Ce modèle est équivalent à une résistance en parallèle avec une capacité :

$$Y = G_p + jC_p \omega$$

Finalement, on peut écrire les paramètres diélectriques sous la forme suivante :

$$\epsilon'_r = \frac{C_p}{C_0} \quad \epsilon''_r = \frac{G_p}{\omega C_0} \quad \sigma = \epsilon'' \cdot \omega \cdot \epsilon_0 \quad \tan \delta = \frac{1}{\omega R_p C_p} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (1.13)$$

1.5.2.2 Mesures diélectriques sur capacité interdigitée CID

Dans cette partie nous présentons une méthode de caractérisation diélectrique basée sur une structure de capacité interdigitée (Gevorgian et al. 1996a, 1996b)[45]. Nous avons utilisé cette méthode dans le but d'évaluer les propriétés de nos films, dans une gamme de fréquence qui varie de 100 Hz jusqu'à 1 MHz. L'avantage de faire des mesures sur des structures interdigitées, est que nous avons la même structure d'électrodes lors de nos mesures diélectriques que celle utilisées pour les mesures sous gaz en continu. En général, le principe de cette technique consiste à mesurer la capacité (C_m) et la conductance G_m entre deux électrodes interdigitées pour remonter aux propriétés intrinsèques du matériau étudié. Le modèle[46] de mesure est présenté dans les figures 1.12 et 1.13. Les schémas des figures 1.12 et 1.13 sont extraits de la référence [46]. Le modèle consiste à déposer un film sur un substrat isolant (SiO_2/Si , Al_2O_3), et à réaliser des électrodes interdigitées sur le film. La figure 1.12b présente une vue en coupe de notre échantillon. Le substrat des ces deux électrodes est composé de deux couches : le film diélectrique de constante diélectrique ϵ_2 déposé sur un substrat de constante diélectrique ϵ_1 . L'épaisseur total est h_1 (film et substrat) et l'épaisseur du film est h_2 . Dans la plupart des cas, le nombre des doigts n est supérieure à 3.

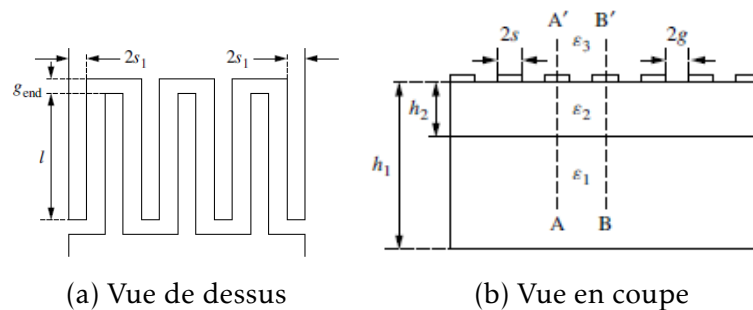


FIGURE 1.12 – Deux électrodes interdigitées déposées sur un film déposé sur substrat

La figure 1.13 présente les distributions des lignes de champs électriques dans la couche et le substrat. On peut constater une symétrie du condensateur qui nous permet de faire une analyse pour la capacité des doigts séparément (C_2 et C_3).

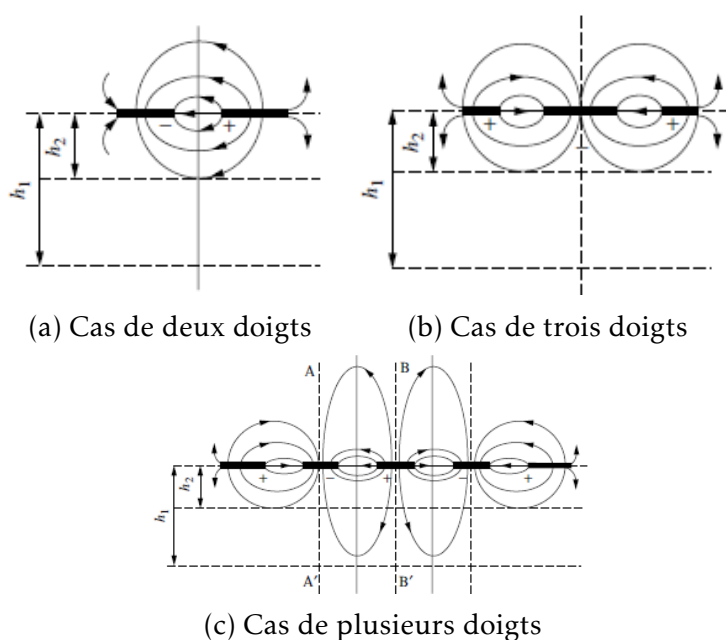


FIGURE 1.13 – Distribution des champs électriques entre différents doigts

Par conséquent, la capacité totale de plusieurs doigts est sous la forme suivante :

$$C = C_3 + C_n + C_{end} \quad (1.14)$$

Avec :

- C_3 est la capacité du condensateur à 3 doigts.
- C_n est la capacité du condensateur des sections périodiques ($n-3$).
- C_{end} est le terme de correction des champs au bord des doigts.

La capacité des 3 doigts est donnée par l'équation suivante :

$$C_3 = 4 \cdot \epsilon_0 \epsilon_{e3} \frac{K(\kappa_{03})}{K(\kappa'_{03})} \cdot l \quad (1.15)$$

Ainsi, ϵ_{e3} est la permittivité diélectrique effective.

$$\epsilon_{e3} = 1 + q_{13} \frac{\epsilon_1 - 1}{2} + q_{23} \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{2} \quad (1.16)$$

l est le longueur de doigt, q_{i3} est le facteur de remplissage et $K(\kappa)$ est la fonction de Bessel.

$$q_{i3} = \frac{K(\kappa_{i3})}{K(\kappa'_{i3})} \cdot \frac{K(\kappa'_{03})}{K(\kappa_{03})} \quad (i=1, 2) \quad (1.17)$$

$$\kappa_{03} = \frac{s}{s+2g} \cdot \sqrt{\frac{1 - \left(\frac{s+2g}{s+2g+2s_1}\right)^2}{1 - \left(\frac{s}{s+2g+2s_1}\right)^2}} \quad (1.18)$$

$$\kappa_{i3} = \frac{\sinh\left(\frac{\pi \cdot s}{2h_i}\right)}{\sinh\left(\frac{\pi \cdot (s+2g)}{2h_i}\right)} \cdot \frac{\sqrt{\frac{\sinh^2\left(\frac{\pi \cdot (s+2g)}{2h_i}\right)}{1 - \left[\frac{\sinh^2\left(\frac{\pi \cdot (s+2g+2s_1)}{2h_i}\right)}{\sinh^2\left(\frac{\pi \cdot (s+2g+2s_1)}{2h_i}\right)}\right]}}{\sqrt{\frac{\sinh^2\left(\frac{\pi \cdot s}{2h_i}\right)}{1 - \left[\frac{\sinh^2\left(\frac{\pi \cdot (s+2g+2s_1)}{2h_i}\right)}{\sinh^2\left(\frac{\pi \cdot (s+2g+2s_1)}{2h_i}\right)}\right]}}} \quad (1.19)$$

$$\kappa'_{i3} = \sqrt{1 - \kappa_{i3}^2} \quad (1.20)$$

La capacité du condensateur des sections périodiques ($n-3$) est donnée par l'équation suivante :

$$C_n = (n-3) \varepsilon_0 \varepsilon_{en} \frac{K(\kappa_0)}{K(\kappa'_0)} \cdot l \quad (1.21)$$

Où :

$$\varepsilon_{en} = 1 + q_{1n} \frac{\varepsilon_1 - 1}{2} + q_{2n} \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2} \quad (1.22)$$

$$q_{in} = \frac{K(\kappa_{in})}{K(\kappa'_{in})} \cdot \frac{K(\kappa'_0)}{K(\kappa_0)} \quad (i=1, 2) \quad (1.23)$$

$$\kappa_0 = \frac{s}{s+g} \quad (1.24)$$

$$\kappa'_0 = \sqrt{1 - \kappa_0^2} \quad (1.25)$$

$$\kappa_{in} = \frac{\sinh\left(\frac{\pi \cdot s}{2h_i}\right)}{\sinh\left(\frac{\pi \cdot (s+g)}{2h_i}\right)} \cdot \sqrt{\frac{\cosh^2\left[\frac{\pi \cdot (s+g)}{2h_i}\right] + \sinh^2\left[\frac{\pi \cdot (s+g)}{2h_i}\right]}{\cosh^2\left[\frac{\pi \cdot s}{2h_i}\right] + \sinh^2\left[\frac{\pi \cdot (s+g)}{2h_i}\right]}} \quad (i=1, 2) \quad (1.26)$$

$$\kappa'_{in} = \sqrt{1 - \kappa_{in}^2} \quad (1.27)$$

La capacité de l'extrémité doigt (terme de correction) peut être calculée approximativement par :

$$C_{end} = 4ns(2 + \pi)\epsilon_0\epsilon_{end} \frac{K(\kappa_{0,end})}{K(\kappa'_{0,end})} \quad (1.28)$$

$$\epsilon_{end} = 1 + q_{1,end} \frac{\epsilon_1 - 1}{2} + q_{2,end} \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{2} \quad (1.29)$$

$$q_{i,end} = \frac{K(\kappa_{i,end})}{K(\kappa'_{i,end})} \cdot \frac{K(\kappa'_{0,end})}{K(\kappa_{0,end})} \quad (i=1, 2) \quad (1.30)$$

$$\kappa_{0,end} = \frac{x}{x + 2g_{end}} \quad (1.31)$$

$$\kappa_{i,end} = \frac{\sinh\left(\frac{\pi \cdot x}{2h_i}\right)}{\sinh\left(\frac{\pi \cdot (x + g_{i,end})}{2h_i}\right)} \quad (1.32)$$

$$\kappa'_{i,end} = \sqrt{1 - \kappa_{i,end}^2} \quad (1.33)$$

Le paramètre x prend en compte le champ au bord de l'extrémité du doigt. La valeur la plus raisonnable de x est 0.5s.

Les équations utilisées dans la méthode analytique basée sur une structure de capacité interdigitée (Gevorgian et al. 1996a, 1996b) ont été implémentées sous Matlab afin de calculer C . En comparant, les résultats de la mesure et de calcul, nous extrayons la constante diélectrique. Puis à partir de l'équation 1.34, on peut extraire toutes les autres propriétés.

$$\tan\delta = \frac{G_m}{\omega C_m} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (1.34)$$

Pour valider notre méthode, on a utilisé les résultats obtenus dans la littérature [45]. Les résultats obtenus sont comparés sur les figures 1.14(Référence [45]) et 1.15. Les résultats sont concordants et valident ainsi notre approche.

L'organigramme appliqué pour la caractérisation des matériaux à l'étude est présenté sur la figure 1.16, dans le cas de mesure de matériaux aux propriétés non connues. En pratique, des électrodes sont réalisées sur les matériaux à caractériser. Ces électrodes sont mesurées à l'aide d'un analyseur d'impédances dans la bande de fréquence étudiée dans notre travail. Les paramètres mesurés

(G_m et C_m) sont ensuite importés sous Matlab.

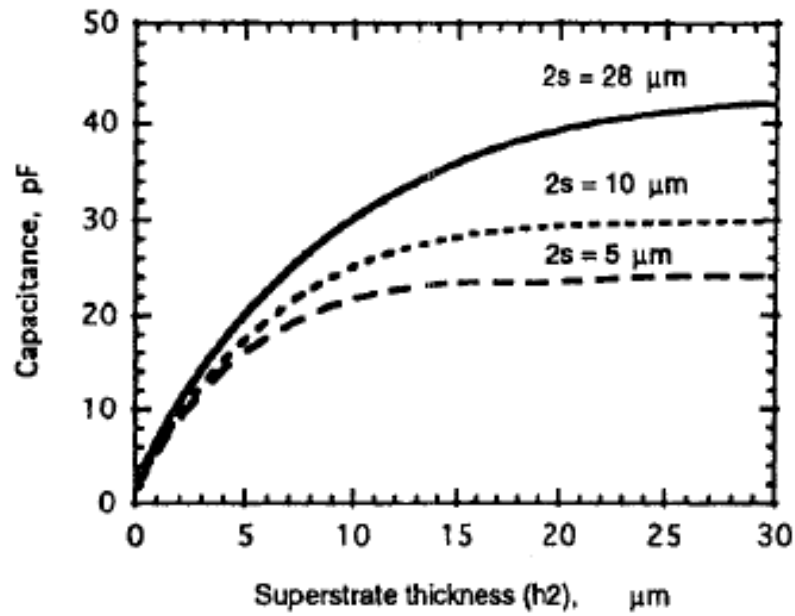


FIGURE 1.14 – Résultats dans la littérature

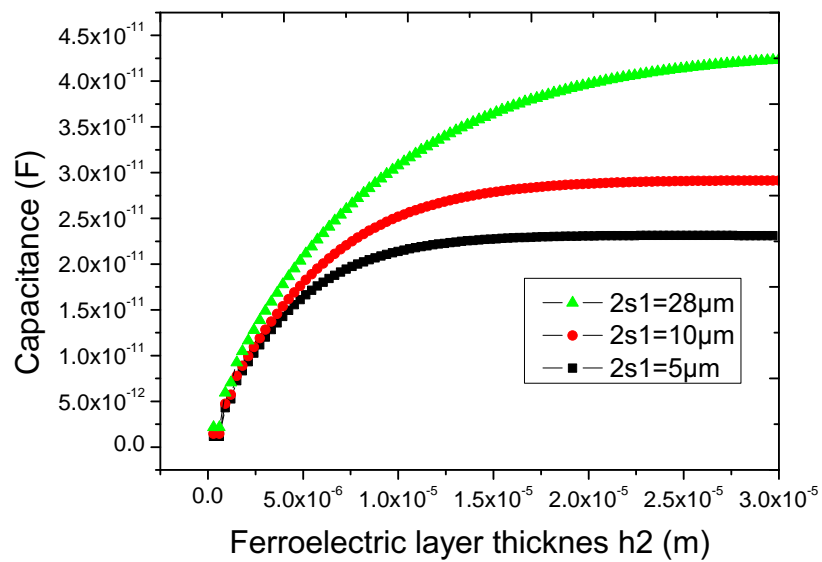


FIGURE 1.15 – Résultats obtenus par notre méthode

1.6. Banc de mesures développé au laboratoire pour contrôler la température 33

La routine Matlab développée lors de ma thèse permettra de remonter aux paramètres calculés (G_c et C_c) qui permettront alors, par l'approche présentée avant, de remonter aux propriétés du matériau.

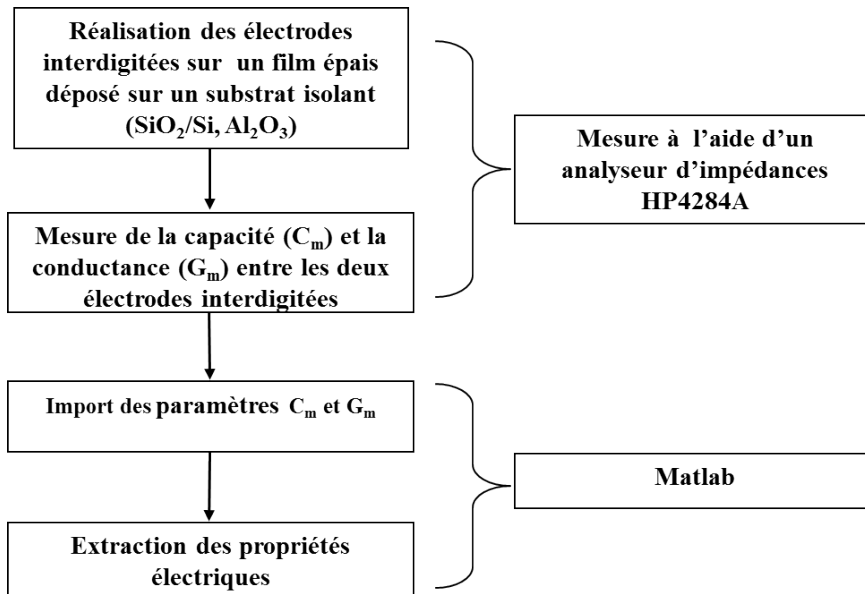


FIGURE 1.16 – Organigramme d'extraction des propriétés électriques d'un film épais à partir de mesures sur capacité interdigitée

1.6 Banc de mesures développé au laboratoire pour contrôler la température

La mesure en fonction de la température est nécessaire pour extraire les propriétés des matériaux. Il est donc important de créer un dispositif qui permet de contrôler la température. Ce travail a été réalisé en collaboration avec le doctorant Christian FREDDY NAA au laboratoire UDSMM. Nous avons développé un système pour contrôler les températures afin de mesurer les propriétés électriques de couches épaisses en fonction de la température. Ce système a été développé en utilisant la carte ARDUINO UNO. Le dispositif est présenté à la figure 1.17. Pour cela nous avons utilisé des composants à bas coût présentés ci-dessous :

- Thermocouple Type-K.
- Amplificateur thermocouple MAX31855.
- Relais statique(Crydom AC-240V).

- 16x2 LCD alphanumérique.
- Platine enfichable.
- Disjoncteur.

Le tout est placé dans un boîtier de protection en bois. Cet ensemble formant le contrôleur de température est relié à la plaque chauffante afin de contrôler la température. Avec ce dispositif nous plaçons notre échantillon sur la plaque chauffante afin d'étudier les propriétés électriques en fonction de la température.

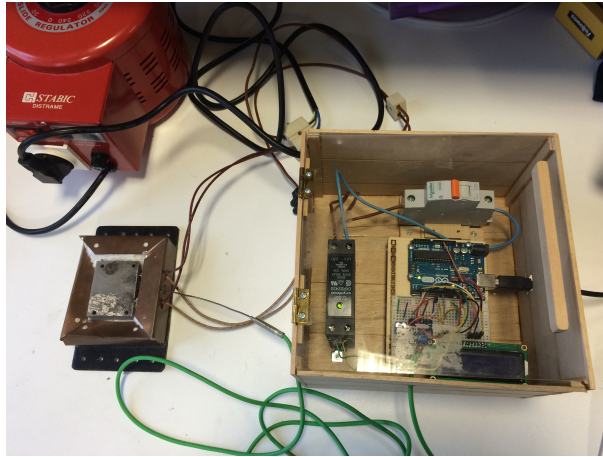


FIGURE 1.17 – Dispositif pour contrôler la température développé au laboratoire

1.7 Principe de réalisation de nos capteurs de gaz

Les capteurs de gaz à base de semi-conducteur sont donc composés de :

- Une couche sensible (film épais ou mince), constituant la partie qui va interagir avec le gaz.
- Des électrodes pour la mesure électrique de cette couche sensible.
- Un élément chauffant pour amener le film sensible à sa température de fonctionnement.

Le schéma fonctionnel du capteur est présenté sur la figure 1.18. Quatre éléments technologiques sont nécessaires à la fabrication d'un capteur : les trois parties décrites ci-dessus, plus une couche isolante (substrat du film). Afin de réaliser des démonstrateurs de type capteurs passifs adaptés aux systèmes de détection de la société SIMTRONICS, nous avons choisi d'utiliser le boîtier du capteur de la société Figaro (utilisé par notre partenaire SIMTRONICS SAS) : le capteur type TGS 831, dédié à la détection de gaz toxiques comme le Sulfure d'hydrogène. Ce type de capteur utilise la variation de la résistance en DC de la couche sensible

en présence de gaz(Figure 1.19). La couche sensible est constituée de dioxyde d'étain SnO_2 qui est semi-conducteur de type n. La réaction du gaz sur cette couche étant dépendante de la température, il est donc nécessaire de pourvoir ces capteurs d'une résistance chauffante.

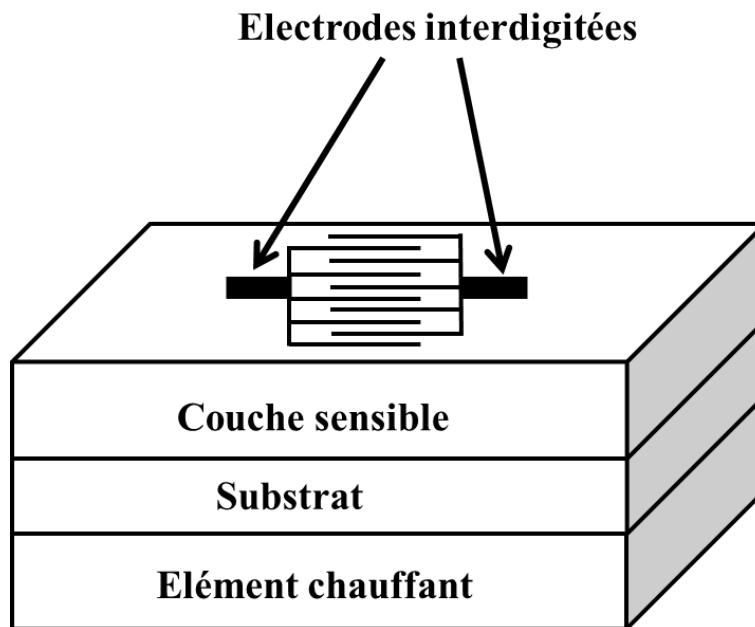


FIGURE 1.18 – Schéma fonctionnel d'un capteur de gaz semi-conducteur

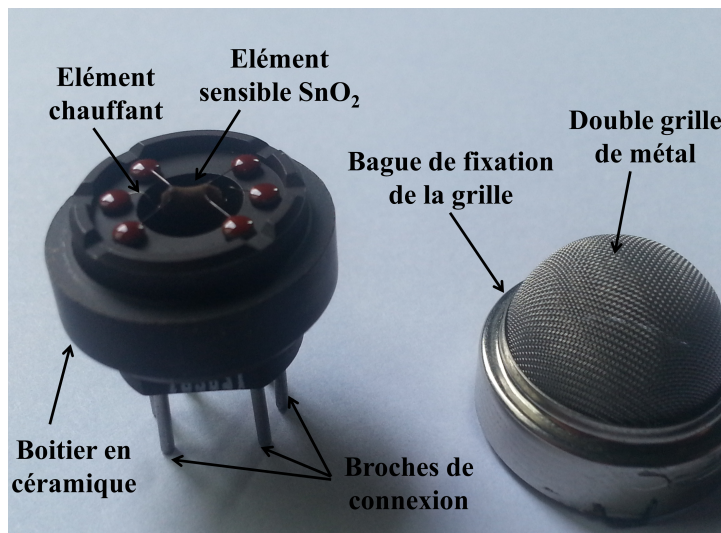


FIGURE 1.19 – Capteur SnO_2 de la Société Figaro(type TGS 831)

Le capteur se présente sous la forme d'un composant à six broches, dont les rôles sont les suivants :

- Quatre broches permettent de mesurer la résistance en DC de l'élément sensible.
- Deux broches permettent d'appliquer la tension de chauffage.

1.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu des généralités sur les différents types de capteurs de gaz. Nous avons également présenté les différents matériaux couramment utilisés dans la fabrication des capteurs de gaz ainsi que les différents procédés d'élaboration liés à ces matériaux trouvés dans la littérature. Ce chapitre nous a permis de faire une synthèse sur le choix de matériaux utilisés dans ce travail. Nous avons vu par la suite, les différents méthodes de caractérisation (Physico-chimiques et électriques) utilisées dans le cadre de cette étude. Nous avons développé un dispositif qui permet de contrôler la température, afin d'étudier les propriétés électriques de couches épaisses sur une large gamme de température qui varie de 25°C à 500°C. Nous avons également adapté la technique de caractérisation diélectrique en structure de capacité interdigitée aux mesures faites sur des couches épaisses. Dans le chapitre suivant nous présenterons l'élaboration des films épais à partir d'une poudre commerciale de titanate de baryum ($BaTiO_3$) afin d'optimiser et améliorer le procédé de réalisation des couches.

Élaboration et Caractérisation de couches épaisses de $BaTiO_3$

2.1 Contexte

Ce chapitre est consacré à la mise au point du procédé d'élaboration de couches épaisses ainsi que leurs caractérisations. L'objectif de ce chapitre est de présenter la mise au point d'un nouveau procédé de réalisation des films épais d'oxydes sans plomb par sérigraphie au laboratoire, de caractériser les propriétés physico-chimiques et électriques des films réalisés. Dans un premier temps, nous avons utilisé une poudre commerciale de $BaTiO_3$ (BT) comme matériau de départ afin d'étudier l'influence de différents facteurs, notamment la tenue au substrat. Des films épais de BT ont été déposés sur différents types de substrats ($Pt/Ti/SiO_2/Si$, Al_2O_3 , SiO_2/Si , $Ag - Pd - Pt/Al_2O_3$) par Spin Coating. Cette technique déjà utilisée au laboratoire pour déposer des couches minces, a été employée ici afin d'étudier les propriétés des différents films, de vérifier leur adhésion aux substrats et d'obtenir une couche poreuse. Nous avons commencé l'étude des couches épaisses avec la technique Spin Coating car la machine de sérigraphie n'était pas encore installée.

Pour mesurer les propriétés électriques en structure condensateur plan (MIM), des électrodes circulaires en Au/Cr sont déposés par évaporation thermique sous vide. Plusieurs traitements thermiques ont été réalisés à 750°C, 900°C, 1100°C afin de déterminer la température de recuit optimale. Par la suite des travaux, la température optimale (1100°C) a été retenue et nous avons varié le temps de recuit entre 1,2,3 et 4h. Cette étude a permis d'étudier l'influence des temps de recuit sur les propriétés physiques, électriques ainsi que la tenue mécanique des électrodes d'Au/Cr sur la couche poreuse. Nous présentons tout d'abord

les résultats MEB et DRX des couches épaisses déposées sur différents types de substrats. Nous présentons ensuite les propriétés diélectriques des films épais mesurés de 100Hz à 1MHz sur une gamme de température variant de 25 °C à 500 °C. Les propriétés ferroélectriques sont quant à elles mesurées à température ambiante.

Enfin, nous présentons les mesures de conductivité(AC/DC) obtenues pour différents types d'électrodes (structure interdigitée et MIM).

2.2 Préparation des échantillons

2.2.1 Choix des substrats

Contrairement aux matériaux massifs, la fabrication de couches épaisses ou de couches minces nécessite l'utilisation de substrats supports de natures variées tels que l'alumine, le silicium, l'inox, etc. Pour un film épais, le choix de substrat est conditionné par :

- une bonne résistance aux chocs thermiques ;
- un coefficient de dilatation thermique (TEC : Thermal Expansion Coefficient) proche de celui du film pour faciliter l'adhérence du film sur le substrat ;
- une bonne tenue en température.

Les différents substrats que nous avons utilisés dans ce travail sont présentés dans le Tableau 2.1.

	Al_2O_3	SiO_2/Si	Pt/Ti/ SiO_2/Si
Origine	IMPAK	Neyco	Neyco
Coefficient Dilatation ($10^{-6} K^{-1}$)	10.9	13.37	-
Point de fusion	2052 °C	1700 °C	-
Epaisseur (mm)	0.4	0.4	0.46
Densité ($g.cm^{-3}$)	3.98	2.65	-

TABLEAU 2.1 – Tableau résumant les principales caractéristiques des substrats utilisés

Plusieurs films ont été déposés sur différents types de substrats (SiO_2/Si , Al_2O_3 , $Pt/Ti/SiO_2/Si$, $Ag - Pd - Pt/Al_2O_3$) dans le but d'étudier les propriétés des films et de vérifier leur adhésion aux substrats. Dans ce cadre, nous avons étudié trois températures différentes de recuit : $750^\circ C$, $900^\circ C$, $1100^\circ C$. La caractérisation d'une couche épaisse déposée sur un substrat peut être difficile, et largement influencée par la méthode d'élaboration. Une des difficultés que nous avons rencontrée, a été le dépôt d'électrodes métalliques sur une couche poreuse. En effet la couche ayant une porosité importante, elle a engendré des problèmes de tenue de l'électrode métallique. Une étude de la température de recuit a été menée afin d'obtenir les propriétés requises, telles que la tenue mécanique sur le substrat ainsi que la densification de la couche. Nous avons constaté que la température optimale était de $1100^\circ C$. Les raisons suivantes expliquent pourquoi nous avons fait ce choix :

- le film recuit à $750^\circ C$ était mal fritté et donc fragilisé. Un film fragilisé entraîne un problème d'adhérence des électrodes supérieure et inférieure (Structure MIM) ;
- le film recuit à $900^\circ C$ n'était pas assez dense. Sa tenue mécanique sur les substrats n'était pas assez solide, et suffisante pour tenir lors des étapes du procédé lithographie pour les électrodes interdigitées. D'autre part, pour les mesures en structure (MIM), les électrodes ne s'accrochent pas correctement à la surface des films à cause de la présence de porosité importante ;
- le film recuit à $1100^\circ C$ présente la meilleure densification et adhérence sur le substrat. Le frittage à des températures élevées, entraîne un décollement du film, lorsque ce dernier est déposé sur le substrat de $Pt/Ti/SiO_2/Si$.

Dans ces travaux, nous avons utilisé des substrats de silicium (100) métallisés : $300\mu m$ Si/ $1\mu m$ SiO_2 / $40nm$ Ti/ $200nm$ Pt afin d'utiliser la couche de platine comme électrode inférieure. Compte tenu des différents essais réalisés sur ce type de substrat, nous avons constaté que la couche mince de platine se dégradait à haute température. En fait, pour un frittage à $1100^\circ C$ sous air, le film a un aspect normal mais il se décollait et un changement de couleur apparaissait pour la couche de platine. L'inconvénient majeur de substrat $Pt/Ti/SiO_2/Si$ est la diffusion de platine à haute température ainsi qu'un problème d'adhérence des films. Un substrat compatible doit présenter un coefficient de dilatation thermique proche de celui du film. Pour cela, l'utilisation de substrats ayant un coefficient légèrement inférieur à celui de la couche épaisse est conseillé. Les substrats SiO_2/Si et Al_2O_3 utilisés dans notre étude, ont montré une bonne compatibilité avec les matériaux utilisés. Leurs coefficients de dilatation sont assez proches avec ceux qui figurent dans la littérature pour $BaTiO_3$ (varie de $10.8.10^{-6}/^\circ C$ à $350^\circ C$ à $17.5.10^{-6}/^\circ C$ à $1050^\circ C$) et $BaSrTiO_3$ (varie de $7.8.10^{-6}/^\circ C$ à $25^\circ C$ à

$11.10^{-6}/^{\circ}C$ à $700^{\circ}C$) [47][48]. Après différents essais notre choix s'est porté sur les substrats de SiO_2/Si et Al_2O_3 . Les résultats obtenus sur ce type de substrats seront présentés par la suite.

2.2.2 Choix des électrodes

Le dépôt d'une électrode sur une couche épaisse doit répondre à différents critères. Les électrodes doivent être bonnes conductrices et rester stables au cours du temps et cela à la température de fonctionnement élevée ($25^{\circ}C$ à $500^{\circ}C$).

2.2.2.1 Structure MIM

L'optimisation de contact électrode supérieure/couche sensible/électrode inférieure/Substrat a fait l'objectif d'une étude spécifique.

Electrode inférieure :

Compte tenu des problèmes liés aux substrats $Pt/Ti/SiO_2/Si$, une couche d'Ag-Pd-Pt a été déposée par tournette sur le substrat Al_2O_3 . Du fait de leurs performances et de leur coût modéré, les pâtes d'Argent-Palladium sont les plus répandues pour la métallisation des substrats d'Alumine [49] [50]. Elles sont conçues pour éviter que le retrait, engendré par la densification de la couche épaisse pendant le frittage, perturbe l'adhérence de la couche. Nous avons donc utilisé de pâte à base d'un alliage Argent-Palladium-Platine (TR2960 : Ag-Pd-Pt composition massique (72/26/2), viscosité 300 Pa.s)[51], car il est compatible avec des températures de frittage jusqu'à $1100^{\circ}C$. Après le dépôt de la pâte sur le substrat, une étape de frittage a été effectuée à $1100^{\circ}C$ pendant une heure. Les épaisseurs obtenues après frittage sont comprises entre 2 et 3 μm .

Electrode supérieure :

Des électrodes circulaires en Or(Au) sont déposées sur le film épais par évaporation thermique. Leur épaisseur est de l'ordre 250 nm. Dans le soucis d'obtenir une meilleure adhérence, une couche d'accrochage (250 nm) de Chrome(Cr) a été déposée sur le film avant le dépôt de l'Or.

2.2.2.2 Structure des électrodes interdigitées

Comme nous l'avons vu sur la Figure 1.18, un capteur de gaz à base de semi-conducteur est composé d'une partie mesure et d'un système de chauffage pour permettre des mesures à différentes température. La partie « Mesure » concerne les électrodes en contact avec la couche sensible. Ces électrodes permettent la mesure des propriétés électriques du film (résistance, conductance, impédance ...). La géométrie des électrodes détermine la distribution des lignes de courant (les chemins possibles pour les porteurs) dans le film. Il existe dans la littérature

différentes géométries adaptées pour des mesures entre deux électrodes (mesure entre deux électrodes perpendiculaires, parallèles, et interdigitées, ...). Des études existantes dans la littérature [52] montrent que la géométrie et la position des électrodes ont une influence très importante sur la sensibilité et le temps de réponse du capteur. Tout d'abord, l'utilisation d'électrodes interdigitées permet d'abaisser très fortement l'impédance mesurée en fonction de la géométrie des doigts. De même, plus la surface de contact électrode/film sensible est grande, plus la résistance mesurée est faible (ce qui est intéressant pour les matériaux à forte résistivité). Les paramètres de conception pour ce type d'électrodes sont la forme, la surface, l'espacement inter-électrode et la position (c'est-à-dire au dessus ou au dessous de l'élément sensible). Nous avons choisi dans notre étude de réaliser la configuration dans laquelle les électrodes sont positionnées au dessus de la couche sensible. Cette configuration n'est possible que quand la densité de la couche d'oxyde permet une bonne tenue mécanique de l'électrode supérieure. Les dimensions des électrodes utilisées dans notre étude sont présentées sur la Figure 2.1.

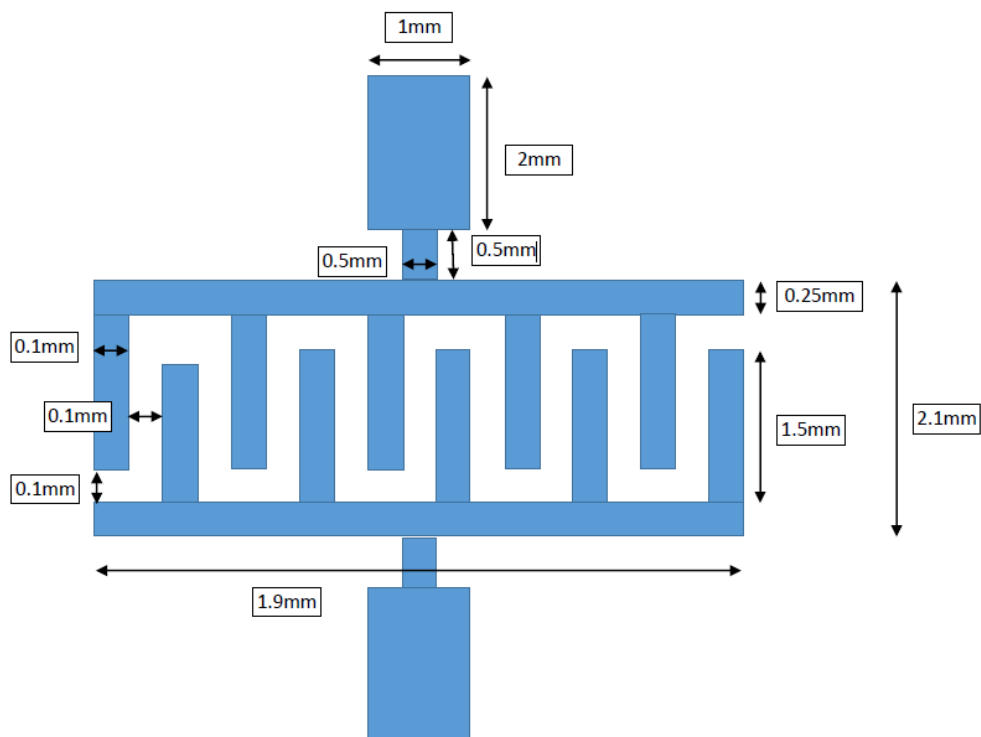


FIGURE 2.1 – Dimensions des électrodes pour nos capteurs de gaz

Les électrodes interdigitées ont été réalisés par lithographie optique. La Figure 2.2 décrit les étapes du procédé lithographique. Les étapes de ce procédé

commencent par l'application d'une résine photosensible sous forme d'un film sur la surface de la couche sensible (épaisse ou mince) par Spin Coating. L'exposition aux rayons ultra-violet (lithographie optique par contact) du film de résine à partir d'un masque (structure définie sur la Figure 2.1) permet le transfert des structures de ce dernier sur le film après développement. L'étape suivante consiste à déposer du métal sur la totalité de la surface de l'échantillon. Les principales techniques de dépôt métallique utilisées dans notre étude sont la pulvérisation cathodique et l'évaporation thermique sous vide. Enfin, le trempage dans un bain de solvant spécifique permet d'enlever la résine des zones protégées. Cette dernière étape est généralement définie par le terme anglophone « Lift-Off ».

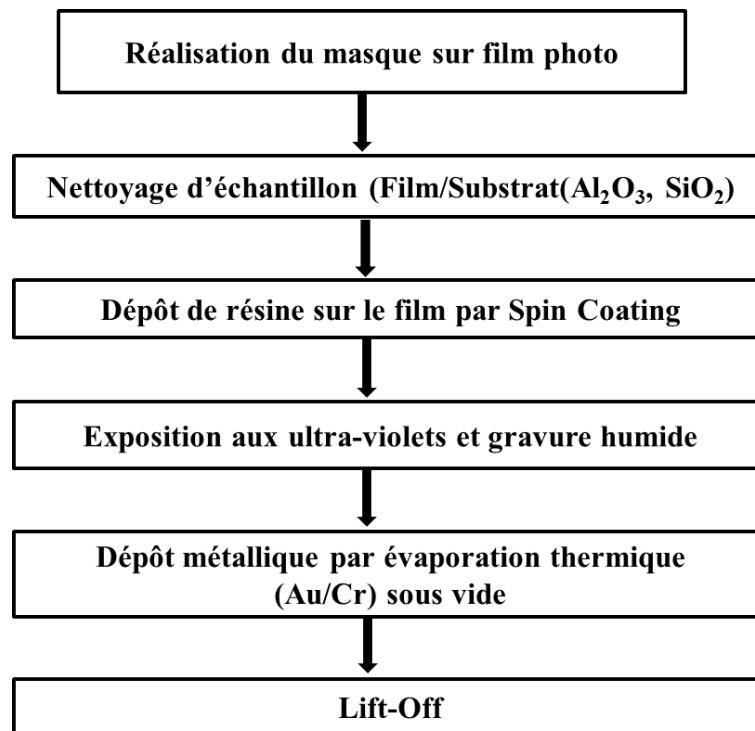


FIGURE 2.2 – Etapes du procédé lithographique

Le développement du procédé Lithographie optique a été développé au laboratoire par D. Fasquelle, assisté par N. Verbrughe (Plateforme technologique IUT du Littoral, Calais)

2.3 Élaboration de couches épaisses

2.3.1 Mise au point de l'encre

L'adhérence sur le substrat et l'homogénéité du dépôt sont les principales préoccupations pour la formulation de l'encre. Après avoir défini les principaux composés organiques entrant dans la composition de l'encre, nous précisons son comportement suivant :

- la nature de la poudre (voie solide ou liquide) ;
- la concentration de la poudre dans l'encre ;
- la manière dont la poudre est dispersée (manuellement ou mécaniquement).

Nous expliquerons ensuite l'influence de la formulation et de la concentration de la poudre dans l'encre sur la qualité et les propriétés du film épais.

2.3.1.1 Nature de la poudre

La poudre commerciale de $BaTiO_3$ a été utilisée comme matériau de départ afin de mettre en évidence le procédé d'élaboration de couches épaisses. La synthèse de la poudre BT a été préparée par voie solide. Ce procédé simple à mettre en œuvre et le plus souvent utilisé dans l'industrie consiste à faire réagir à haute température un mélange d'oxydes et/ou de carbonates des différentes espèces à introduire. Le type de poudre influe sur la viscosité de l'encre. En effet, l'utilisation d'une poudre obtenue par voie liquide au lieu d'une poudre fabriquée par voie solide influence la viscosité de l'encre. Cette variation est liée aux différentes tailles des grains obtenues suivant la méthode d'élaboration choisie. La voie liquide présente des grains plus petits, ce qui modifie la dispersion de la poudre dans l'encre [53]. Compte tenu de la simplicité du procédé de fabrication de poudre par voie solide, nous avons choisi d'étudier et d'utiliser cette méthode.

2.3.1.2 Concentration de la poudre dans l'encre

La combinaison des différents composants de l'encre n'est pas faite au hasard. La dispersion de la poudre dans l'encre et sa mouillabilité doivent être améliorées par le choix des constituants organiques. Une autre condition est la compatibilité 'correspondance' des constituants entre eux pour garantir la stabilité et l'homogénéité de l'encre. En se basant sur la littérature, le choix des produits organiques ainsi que la formulation de l'encre a été choisi en tenant compte des résultats de la littérature [54]. Le pourcentage en masse des constituants pour la formulation de l'encre est présenté dans le Tableau 2.2. Afin d'obtenir une encre avec de bonnes propriétés d'étalement, il faut ajuster

le pourcentage de poudre à introduire selon la distribution granulométrique (taille des grains). Au départ le pourcentage utilisé dans la littérature n'était pas assez adapté à la poudre utilisée dans notre étude. Pour cela, des essais complémentaires sont donc réalisés pour trouver le bon pourcentage.

	Formulation littérature % masse	Formulation A % masse	Formulation B % masse	Formulation C % masse
Poudre ($BaTiO_3$)	70	50	60	70
Dispersant (BEEA)	7.324	14.33	11.47	8.60
Solvant (α -terpinéol)	15.054	26.55	21.36	16.02
Liant (PVB)	3.138	3.79	3.06	2.29
Plastifiant (PEG)	4.484	5.33	4.09	3.06

TABLEAU 2.2 – Pourcentage en masse des constituants pour la formulation de l'encre BT

Après différents essais, nous avons optimisé l'homogénéité et la viscosité de l'encre en diminuant le pourcentage de poudre et en augmentant celui des produits organiques (surtout le dispersant et le solvant). La formulation A a été choisie car elle présente l'étalement et la viscosité recherchés pour l'encre de BT. Afin de densifier les couches le plus possible, l'encre (formulation A) a été formulée pour employer une proportion de véhicule organique faible (formulation B) et très faible (formulation C). En effet, la couche épaisse réalisée dans le cas de formulation B, n'a pas bien tenue sur le substrat après frittage à haute température. Cet effet est peut être du à la forte quantité de poudre dans l'encre. De plus, la quantité de la poudre dans l'encre de formulation C était importante. La viscosité n'était pas convenable et a apporté un problème de dispersion de la poudre dans l'encre. Suite aux différents essais la formulation A a été retenue pour l'élaboration de l'encre du BT.

2.3.1.3 Mélange

Après avoir évoqué les différentes étapes pour le procédé d'élaboration de l'encre, nous présenterons l'influence du mélange sur la qualité de l'encre. L'étape

préliminaire consiste à dissoudre le liant dans le solvant. La poudre et le dispersant sont ensuite ajoutés. Puis, la préparation est homogénéisée manuellement, à l'aide d'un agitateur magnétique. En pratique, il est difficile d'assurer l'homogénéité rapidement. Le plastifiant est ajouté au mélange après 2 heures d'agitation sous température. Les conditions d'élaboration de l'encre ont dû être optimisées plusieurs fois en raison de plusieurs paramètres. Le temps de mélange, les températures extérieures peuvent faire varier la viscosité de l'encre. Afin de casser les derniers agglomérats et d'assurer une bonne homogénéité, l'utilisation d'un tricylindre (Figure 1.6) s'est avérée indispensable où l'encre est écrasée entre 3 rouleaux. En effet, les poudres utilisées possèdent une densité importante et l'encre a tendance à sédimenter. Afin de pouvoir conserver l'encre plusieurs jours sans qu'il n'y ait de sédimentation, les flacons sont placés sur un agitateur à rouleaux (Figure 2.3).



FIGURE 2.3 – Agitateur à rouleaux pour la conservation des encres

2.3.2 Traitement thermique

Après dépôt de l'encre sur le substrat, un traitement thermique est effectué. Il a deux phases essentielles. Une première phase du séchage et de déliantage à basse et moyenne température permettent d'éliminer les produits organiques. Une deuxième phase de recuit sous air à plus haute température permet de densifier la couche épaisse. Le choix du traitement thermique est très délicat et dépend d'un grand nombre de critères [55] tels que les constituants de l'encre. Les paramètres du traitement thermique (température, rampe de montée et descente, durée et atmosphère) peuvent modifier la microstructure du matériau étudié et par conséquent, ils peuvent jouer un rôle important sur les propriétés électriques du film étudié et les performances finales du film sensible dans les

capteurs.

Le traitement thermique de nos couches épaisses a été réalisé dans un four tubulaire. Après différents essais ayant pour but d'optimiser les propriétés physiques et électriques de nos couches épaisses, nous présentons les étapes de ce traitement :

- De la température ambiante à 80 °C : Séchage préliminaire.
- De 80 °C à 200 °C : élimination de PVB.
- De 200 °C à 500 °C : élimination de PEG, BEEA et α -terpinéol.
- De 500 °C à 1100 °C : solidification et frittage de la couche active.
- De 1100 °C à l'ambiante : refroidissement de la couche.

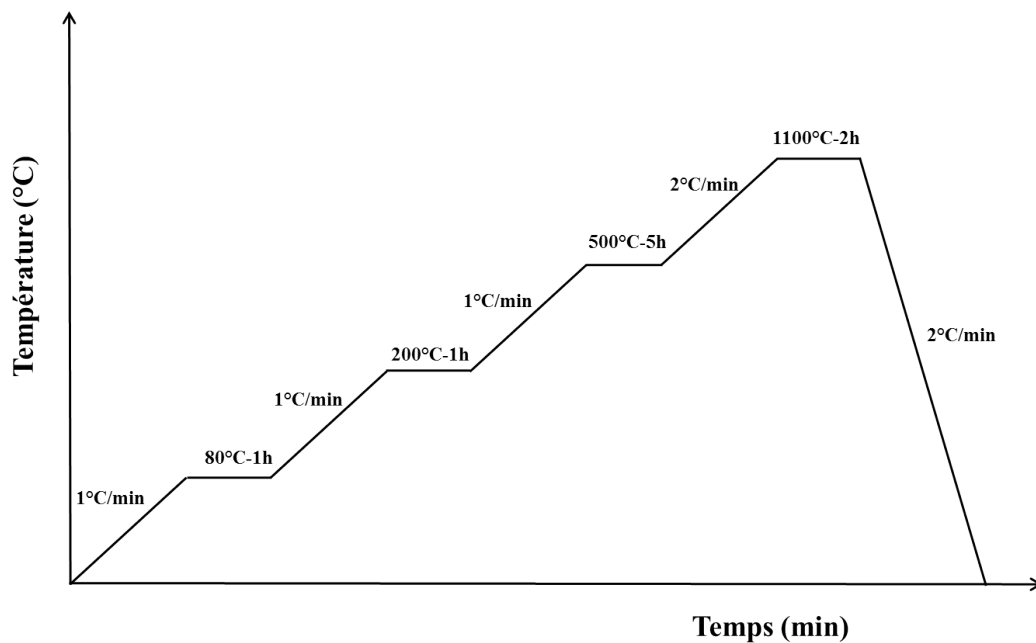


FIGURE 2.4 – Profil de température pour les couches épaisses

2.3.3 Réalisation de couches épaisses

Les figures 2.5 et 2.6 rappellent respectivement les étapes de fabrication de couches épaisses pour une mesure en structure MIM et pour une mesure sous gaz.

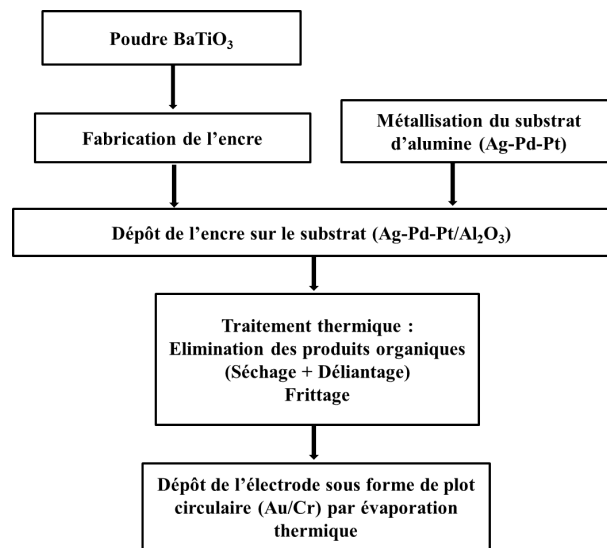


FIGURE 2.5 – Procédé d'élaboration d'une couche épaisse pour une mesure en structure MIM

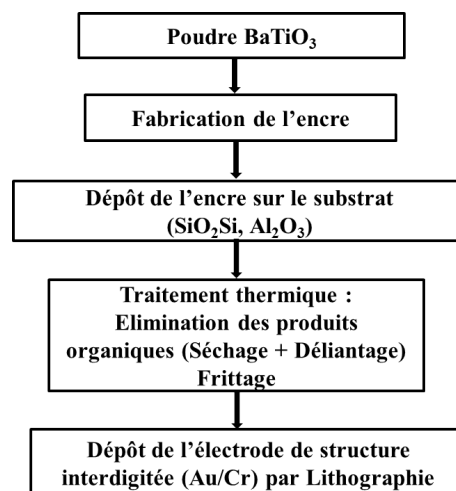


FIGURE 2.6 – Procédé d'élaboration d'une couche épaisse pour une mesure sous gaz ou diélectrique entre deux électrodes interdigitées

2.4 Analyses physico-chimiques

Le but des ces analyses est de montrer l'influence de la température de frittage sur le choix de substrats ainsi que les électrodes. Nous discuterons également

des problèmes rencontrés par les contraintes mises en jeu pendant le frittage.

2.4.1 La poudre $BaTiO_3$

La figure 2.7 montre le DRX de la poudre commerciale BT. La structure identifiée ici est polycristalline et de phase tétragonale (Identification avec fichier JCPDS Fig.C.1 en annexeC. Le DRX montre une phase pure pour le BT.

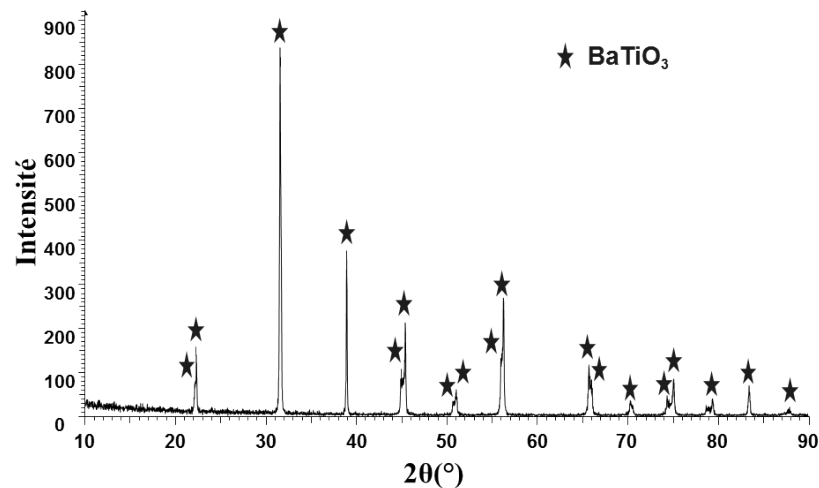


FIGURE 2.7 – Diffractogramme de RX de poudre BT

2.4.2 Etude de la durée de frittage

Dans cette partie nous avons effectué le recuit à la température optimale de 1100°C et nous avons fait varier la durée de recuit. Nous avons étudié quatre films ayant été recuits pendant 1,2,3, et 4h. Cette étude a été effectuée sur SiO_2/Si et Al_2O_3 .

2.4.2.1 Dépôt sur Al_2O_3

La figure 2.8 présente les DRX des films de BT déposés sur Al_2O_3 . Les résultats obtenus sur ces films montrent qu'il n'y a pas de différence significative sur la micro-structure pour les différentes durées. On remarque aussi que les DRX des films correspondent bien au DRX de la poudre de BT. Nous avons corrélé les DRX des films recuit durant différentes durées au DRX de la poudre, on peut constater qu'on obtient une phase identique (tétragonale) pour les films. Les diagrammes de diffraction RX nous ont permis aussi d'évaluer la taille des

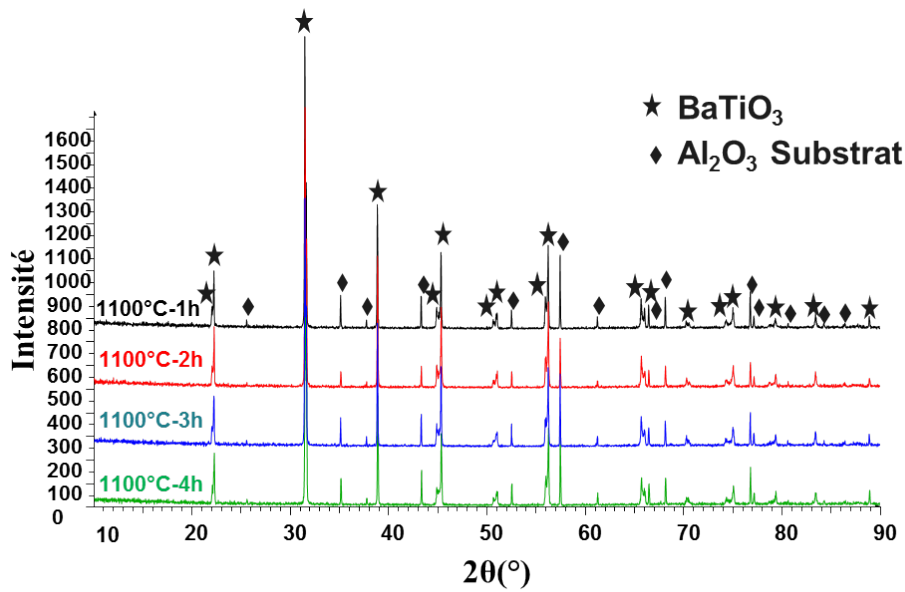


FIGURE 2.8 – Diffractogramme de RX des films de BT déposés par tournette sur Al_2O_3

cristallites de la poudre de BT. En effet, la taille D de la cristallite peut-être calculée à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur (ω =FWHM) du pic de diffraction à l'aide de la formule de Scherrer :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\omega \cos\theta} \quad (2.1)$$

où λ : est la longueur d'onde du faisceau (1.54056Å), et θ est l'angle d'incidence.

La taille de cristallite pour le pic à 38.839° pour la durée pendant 1 et 4h est respectivement 150 nm et 100 nm. Le temps de frittage a une légère influence sur la taille des cristallites. Il faudrait néanmoins faire une analyse plus fine, en prenant en compte plus d'orientations. Après avoir étudié la structure cristalline des films, nous allons dans cette partie étudier leur microstructure. Cette étude permet de visualiser la morphologie de la couche, de déterminer la présence éventuelle de défauts internes ainsi que la tenue mécanique sur les substrats. Après différents essais ayant pour but d'améliorer le procédé de couches épaisses, le principal problème rencontré pendant notre travail a été la tenue mécanique sur les substrats. Il est à noter que ce phénomène a déjà été très étudié dans la littérature [55][56]. Plusieurs solutions ont été étudiées afin d'optimiser l'adhérence sur le substrat. La première solution se concentre sur

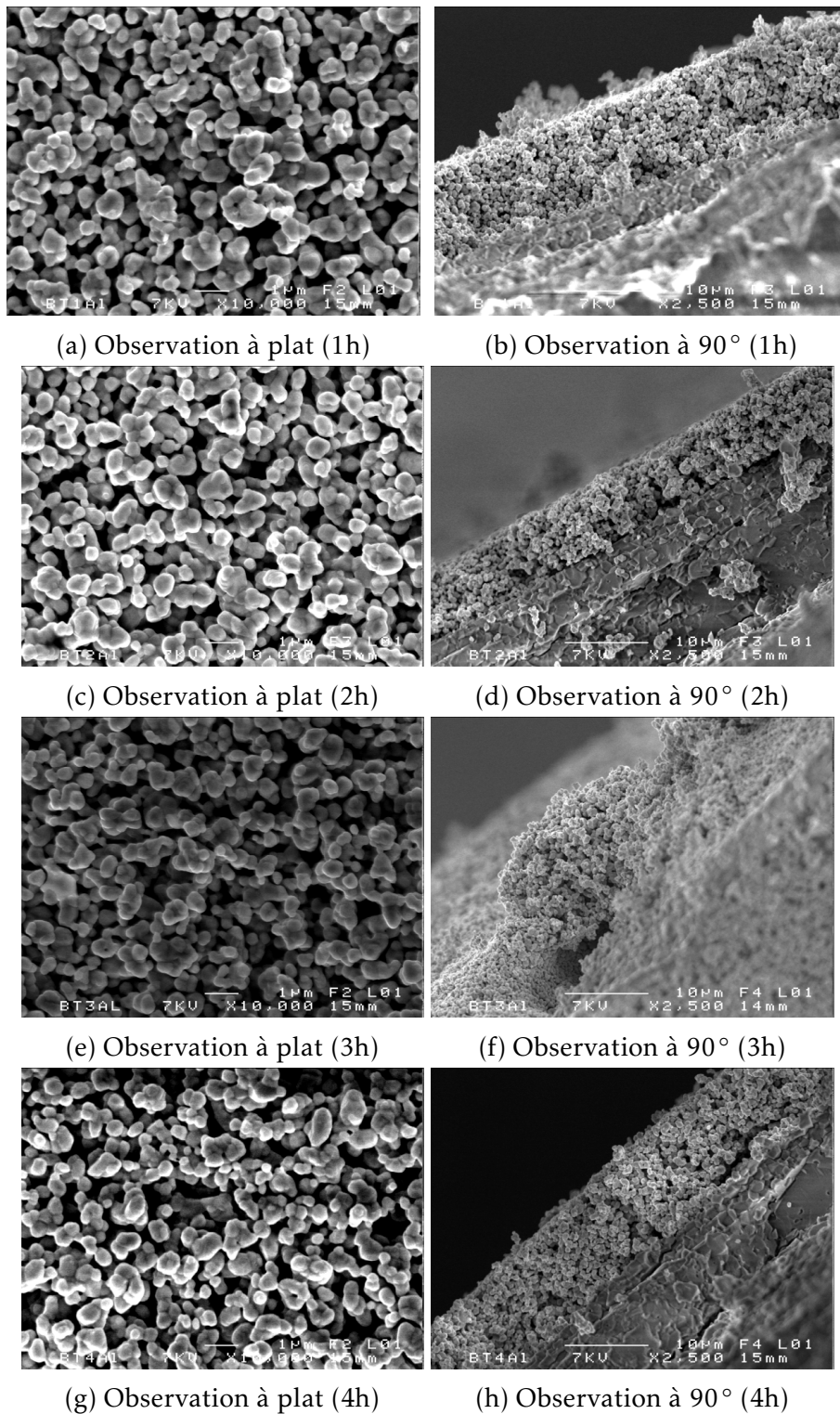


FIGURE 2.9 – Photographies MEB de film de BT déposés sur Al_2O_3 par tournette, recuit à 1100°C pendant 1,2,3,4 h

l'ajout d'un liant minéral (verre) dans l'encre. Une deuxième solution pour améliorer la tenue mécanique sans mélanger le verre à l'élément actif est la réalisation d'une sous-couche (couche d'accrochage) entre le substrat et la couche sensible. Cependant, ces études n'ont pas été menées dans l'objectif de développer des capteurs où les électrodes interdigitées sont déposées au-dessus de l'élément sensible. Par conséquent, ces solutions ne sont pas envisageables dans notre étude. La figure 2.9 montre les photos MEB des films. On remarque qu'il y a une bonne adhérence sur le substrat. L'épaisseur de la couche est de l'ordre $10\mu\text{m}$ et la taille moyenne des grains agglomérés est comprise entre 200 nm et 600 nm pour les différentes durées de recuit. Ces photos montrent des pores de dimension importante comprise entre $1\mu\text{m}$ et $3\mu\text{m}$. La variation de la durée de recuit n'a donc eu aucun effet notable sur les différents paramètres (porosité, taille des grains, épaisseur). On constate néanmoins que le frittage à 1100°C est effectif puisque les gros grains résultent bien de l'assemblage de plus petits.

2.4.2.2 Dépôt sur SiO_2/Si

La figure 2.10 présente les DRX des films de BT déposés sur SiO_2/Si pendant 1,2,3, et 4h. Quelle que soit la durée de recuit, seule la phase BT de symétrie tétragonale a été mise en évidence, sans phase secondaire.

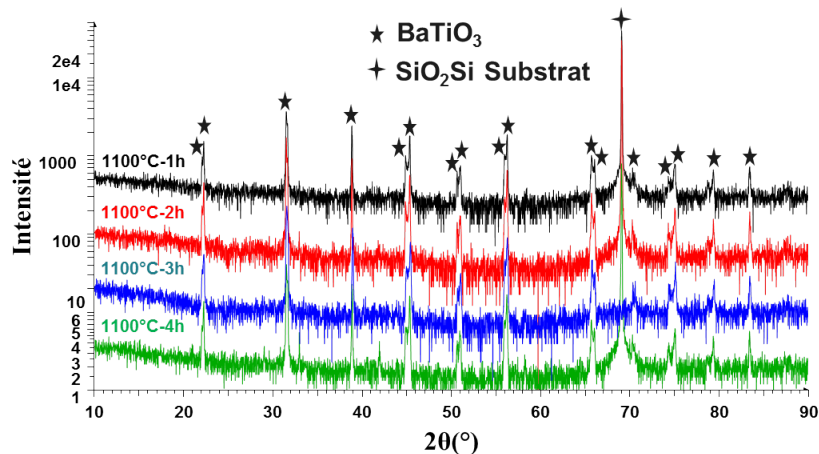


FIGURE 2.10 – Diffractogramme de RX des films de BT déposés par tournette sur SiO_2/Si

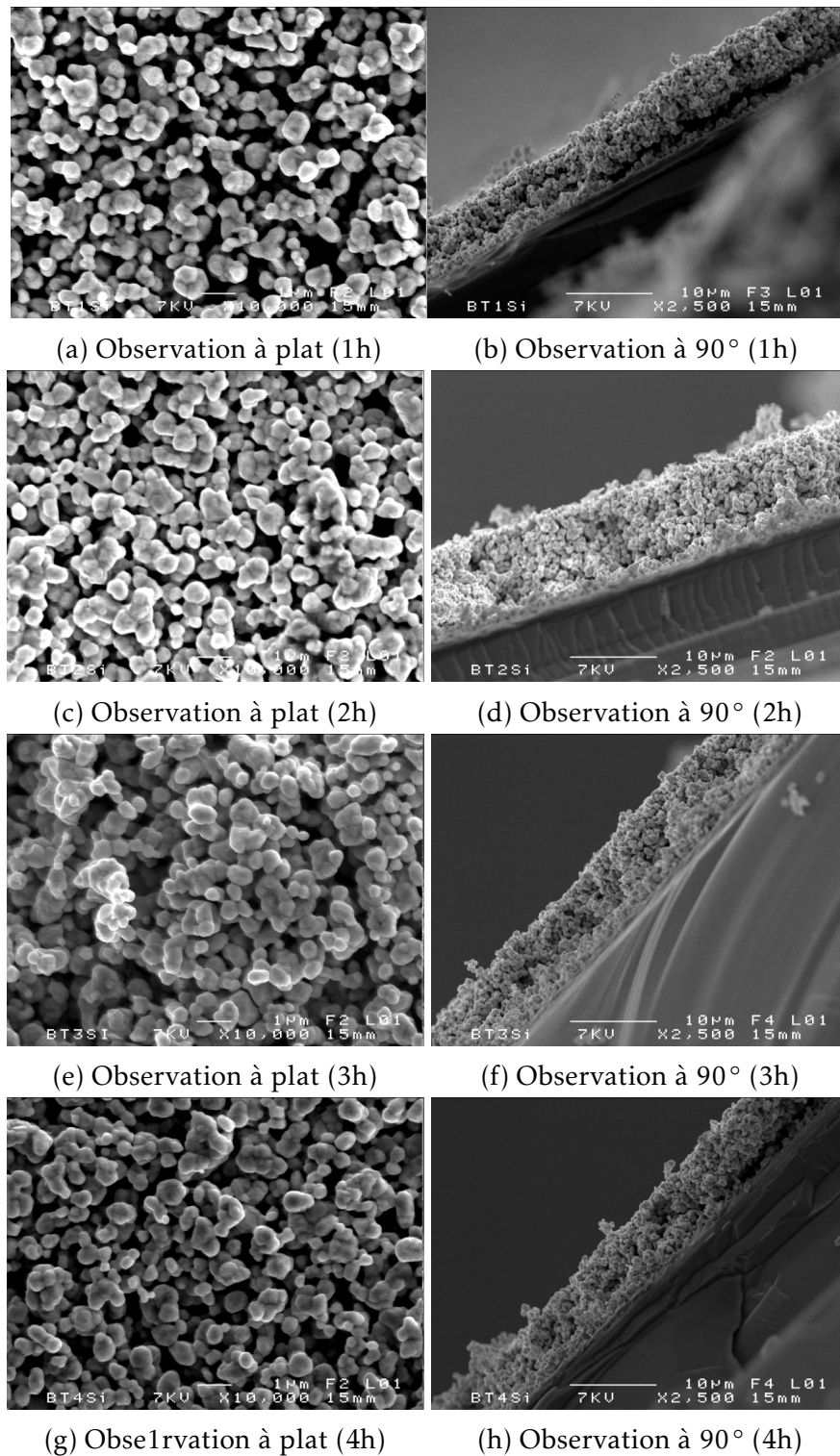


FIGURE 2.11 – Photographies MEB d'un film BT déposé sur SiO_2/Si par tournette recuit à 1100°C pendant 1,2,3, et 4 h

On remarque aussi que le DRX des films correspond bien au DRX de poudre BT. On obtient la phase cristalline tetragonale recherchée pour les films après le recuit à 1100°C. Pour notre étude, nous avons fait réaliser des substrats Silicium recouverts par une épaisse couche d'oxyde de Silicium (1µm) afin d'éviter les problèmes d'inter-diffusion lors des traitements à haute température. La figure 2.11 montre les photos MEB des films de BT déposés sur SiO_2/Si . On remarque qu'il y a une bonne adhérence sur le substrat. Pour le film recuit durant 1h et 4h, on remarque un décollement d'une partie du film sur le substrat. On suppose alors que cet effet est dû à la découpe de l'échantillon pour l'analyse de la tranche au MEB. L'épaisseur de la couche est de l'ordre 10µm et la taille moyenne des grains agglomérés est comprise entre 200 et 700 nm. Ces photos montrent des pores de dimension importante comprise entre 0.6µm et 1.9µm. Il est à noter que les agglomérats sont composés de particules élémentaires collées les unes contre les autres et de diamètres inférieurs à 100 nm. Ces agrégats forment un réseau tridimensionnel et les porosités ouvertes sont parfaitement visibles. L'homogénéité de la couche est recherchée, une densité forte et uniforme sur l'épaisseur du film optimise la tenue mécanique ainsi que la tenue des électrodes interdigitées sur le film épais.

2.4.3 Influence de la température de frittage sur le substrat $Pt/Ti/SiO_2/Si$

Comme nous l'avons évoqué, un substrat compatible avec les couches épaisses doit présenter une bonne tenue en température, un coefficient de dilatation proche de celui du film et une bonne résistance aux chocs thermiques. Les substrats SiO_2/Si et Al_2O_3 utilisés dans notre étude, ont montré une bonne compatibilité avec les matériaux utilisés pendant la thèse. Le traitement thermique et le choix d'électrodes compatibles avec le procédé sont notamment très importants. Les différents essais présentés dans les pages précédentes nous ont permis de déterminer les conditions optimales de frittage de nos couches épaisses : 1100°C/2h. D'autre part, une électrode compatible avec le procédé couches épaisses doit présenter en premier lieu une bonne adhérence sur le substrat et une bonne stabilité à la température de frittage. La figure 2.12 montre le DRX du film BT. L'analyse montre une structure polycristalline et la structure pérovskite de type tetragonale est clairement identifiée et nous observons l'apparition d'une phase secondaire de type orthorhombique Ba_2TiO_4 . Après la sélection des substrats pour la réalisation des capteurs de gaz, et le choix de température de frittage optimale, le dépôt des films a été réalisé sur des substrats de $Pt/Ti/SiO_2/Si$ afin d'utiliser le Pt en électrode inférieure pour les mesures électriques en structure MIM. La figure 2.13 montre la surface d'une couche de

platine recuit à 1100°C . La couche de platine est abimée, et a été partiellement détruite par le traitement thermique à 1100°C .

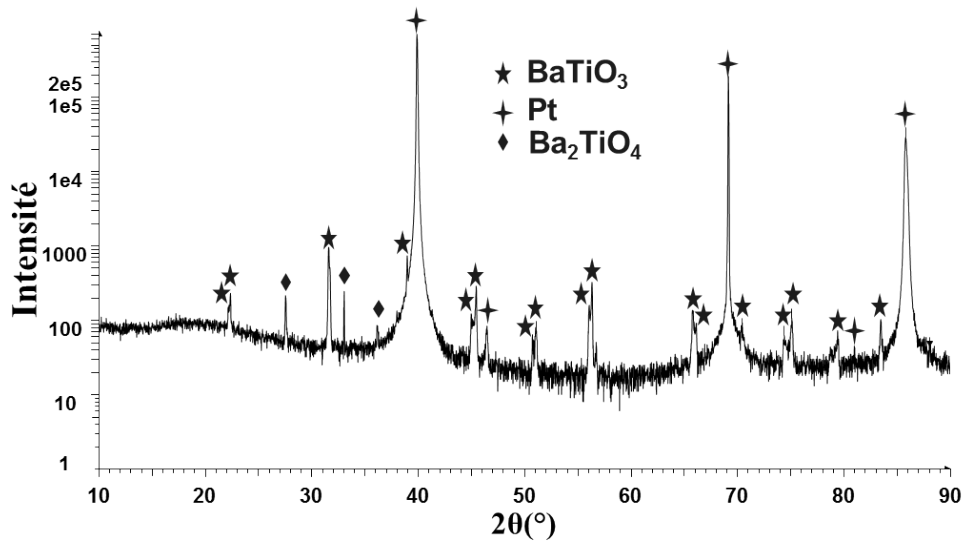
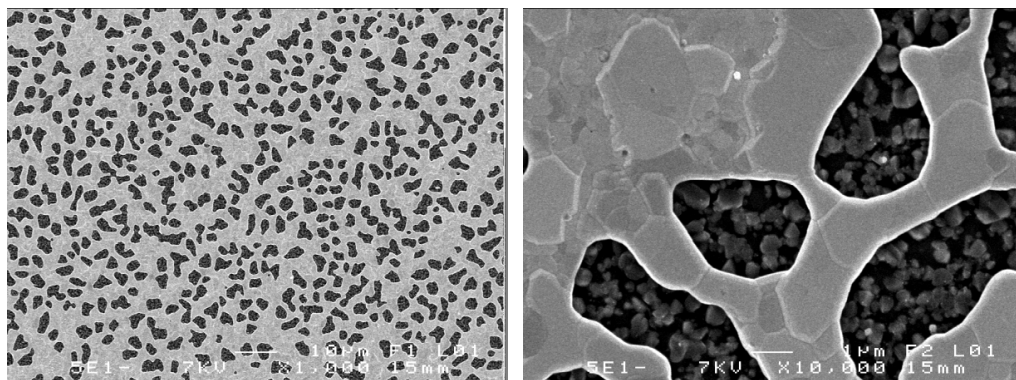


FIGURE 2.12 – Diffractogramme de RX de film de BT déposé par tournette sur $Pt/Ti/SiO_2/Si$ recuit à 1100°C pendant 2h



(a) Observation à plat (2h)

(b) Observation à plat (2h)

FIGURE 2.13 – Photographie MEB d'une couche de Pt recuit à 1100°C pendant (2 h)

La figure 2.14 présente les photos MEB d'un film épais de BT déposé par tournette sur $Pt/Ti/SiO_2/Si$ recuit à 1100°C pendant 2h. On peut observer que l'adhérence est très faible. La surface de la couche présente une bonne densité des grains mais avec fissures. On peut penser que ces décollements sont liés aux

importantes fissures apparues à la surface des couches au cours du traitement thermique. La coexistence de ces défauts pose problèmes lors de la fabrication et aussi pendant la caractérisation du film épais.

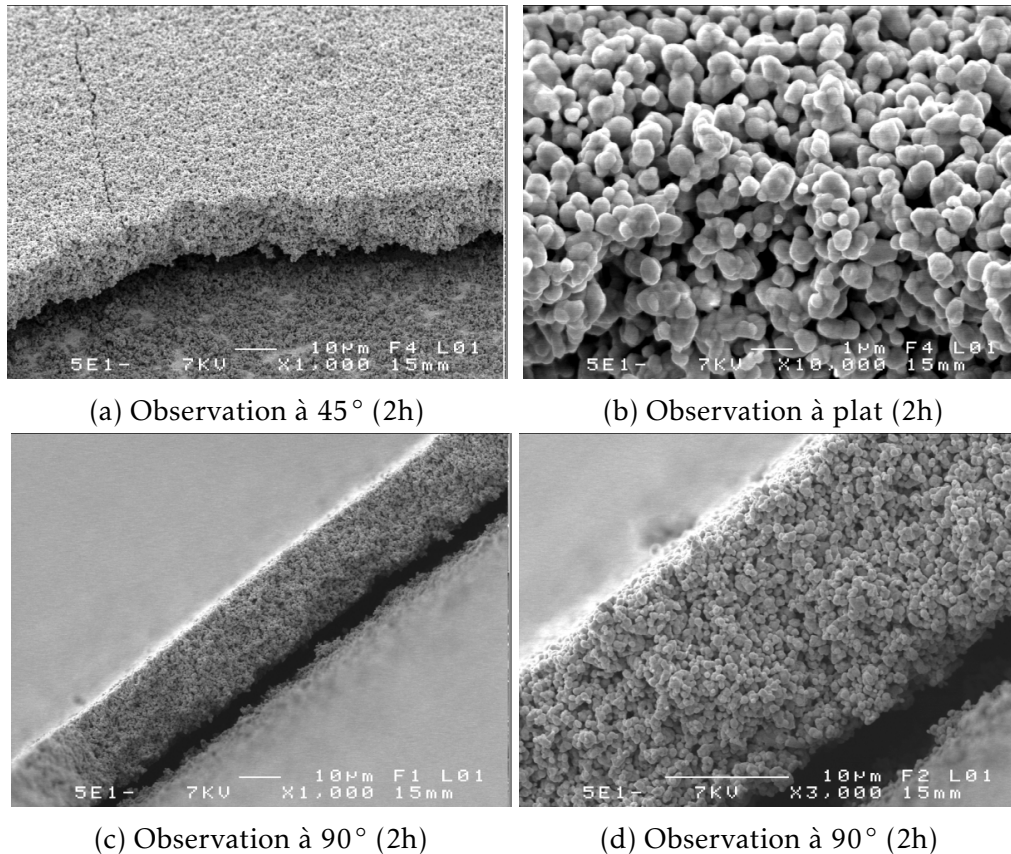


FIGURE 2.14 – Photographie MEB d'un film BT déposé sur *Pt/Ti/SiO₂/Si* par tournette recuit à 1100°C pendant (2 h)

Les problèmes rencontrés sont :

- le décollement de la couche d'oxyde ;
- des fissures dans la couche d'oxyde ;
- la destruction de la couche mince(200 nm) de Pt.

Pour résoudre ces problèmes, nous avons :

- optimisé la composition de l'encre ;
- optimisé le profil de traitement thermique notamment toute la partie avant le palier de frittage final 1100°C ;
- abandonné l'utilisation des substrats *Pt/Ti/SiO₂/Si* car la couche Pt ne résiste pas à 1100°C (Voir Figure. 2.13) ;

— réalisé des électrodes inférieures par dépôt d'une couche épaisse d'encre Ag-Pd-Pt (quelque μm).

2.4.4 Choix de substrats et des électrodes pour des mesures diélectriques en structure MIM

Afin d'éviter tous ces problèmes liés aux substrats, nous avons décidé de remplacer les substrats $Pt/Ti/SiO_2/Si$ par des substrats d' Al_2O_3 recouvert par une couche d'Ag-Pd-Pt. Ces métaux sont conçus pour éviter que le retrait, engendré par la densification de la couche épaisse pendant le frittage, perturbe l'adhérence de la couche. Il a fallu par conséquent déposer une pâte d'Ag-Pd-Pt par tournette sur un substrat d' Al_2O_3 . L'échantillon est ensuite fritté à 1100°C afin que la couche métallique soit dense. Le film BT a été déposé ensuite par tournette, puis fritté à 1100°C pendant 2h. Nous présentons sur la figure 2.15 le DRX du film BT déposé par tournette sur Ag-Pd-Pt/ Al_2O_3 recuit à 1100°C pendant 2h.

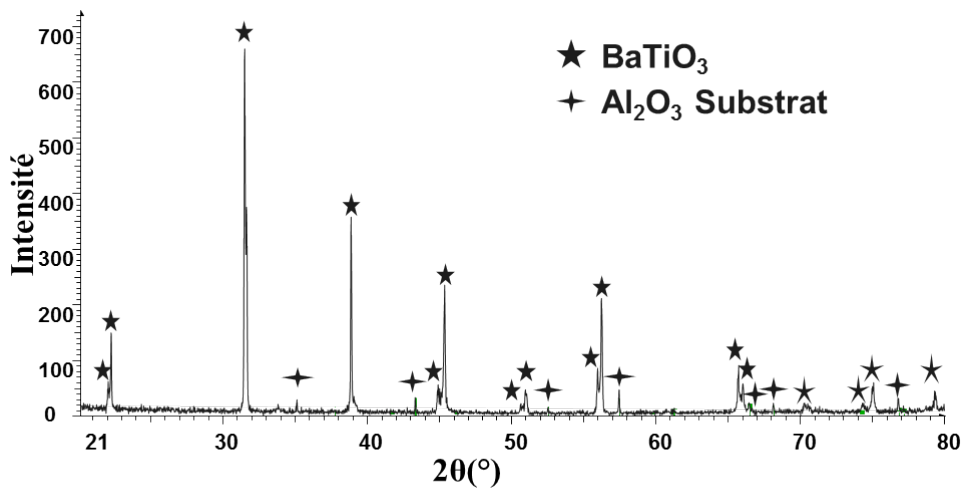


FIGURE 2.15 – Diffractogramme de RX de film de BT déposé par tournette sur Ag-Pd-Pt/ Al_2O_3 recuit à 1100°C pendant 2h

La couche d'Ag-Pd-Pt déposée par Spin-coating est beaucoup plus épaisse qu'une couche Pt sur substrat commercial (meilleure conductivité et non destruction à haute température lors du frittage du film d'oxyde). On remarque ici que le DRX du film correspond bien au DRX de poudre BT. On peut constater qu'on a la bonne phase (tetragonale) pour les films même après le recuit à 1100°C .

Nous n'observons pas les pics d'Ag-Pd-Pt au DRX. Une étude supplémentaire est nécessaire pour expliquer ce phénomène.

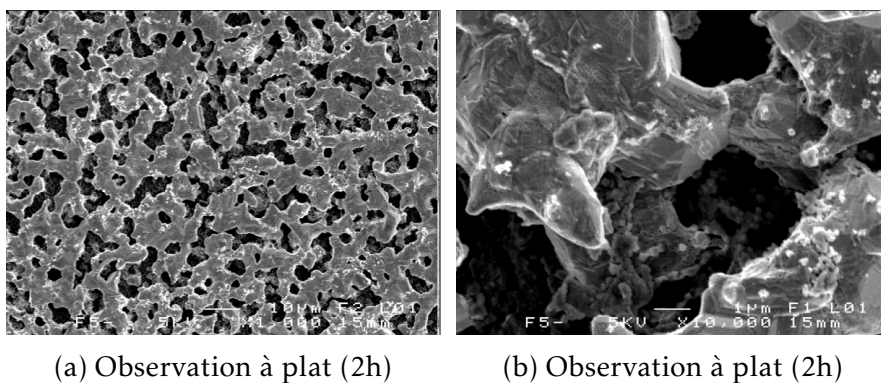


FIGURE 2.16 – Photographie MEB d'une couche d'Ag-Pd-Pt recuit à 1100°C pendant 2 h

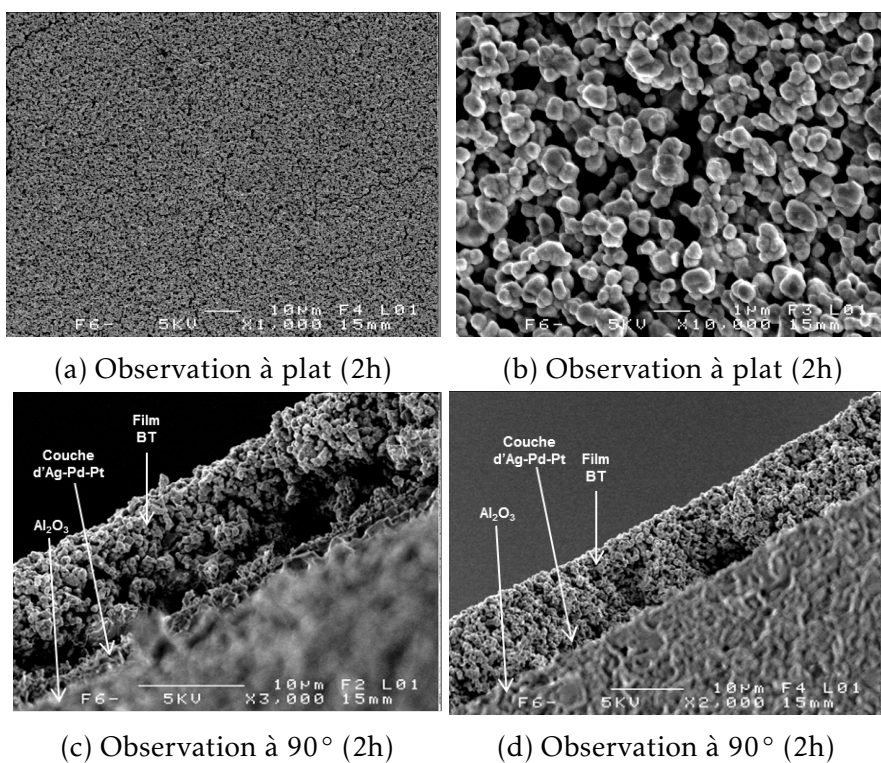


FIGURE 2.17 – Photographie MEB d'un film BT déposé sur Ag-Pd-Pt/ Al_2O_3 par tournette recuit à 1100°C pendant 2 h

La figure 2.16 montre la surface d'une couche d'Ag-Pd-Pt recuite à 1100°C. La couche présente une porosité importante comprise entre 1 μm et 4 μm . Cependant malgré la présence de ces porosités, la couche d'Ag-Pd-Pt a montré une bonne tenue mécanique ainsi que de bonnes propriétés électriques (forte conductivité). La porosité permet également un meilleur accrochage entre le substrat et la couche épaisse. On peut observer sur la figure 2.16 que la couche est homogène sur toute la surface. L'épaisseur de cette couche est de l'ordre de 2-3 μm . Le film d'Ag-Pd-Pt a montré une bonne résistance à la température. Il présente une résistance mécanique suffisante pour manipuler et couper les substrats.

La figure 2.17 montre les photos MEB d'un film de BT déposé par tournette sur Ag-Pd-Pt/ Al_2O_3 recuit à 1100°C pendant 2h. La couche est homogène sur l'ensemble de la surface mais présente quelques petites fissures. La taille des grains agglomérés est comprise entre 100nm et 700nm, et l'épaisseur du film reste toujours de l'ordre de 10 μm . Finalement, le substrat et l'électrode inférieure étudiés par la suite de l'étude sont l'Ag-Pd-Pt/ Al_2O_3 pour les mesures diélectriques en structure MIM. Le substrat d'alumine recouvert d'une couche d'Ag-Pd-Pt a donné de bien meilleurs résultats que le substrat de Pt/Si. Nous avons donc choisi de le conserver pour l'ensemble des dépôts sur lesquels des mesures en structure MIM seront nécessaires.

2.5 Mesures électriques

L'objectif de la thèse étant d'étudier les caractéristiques fondamentales de matériaux sans plomb afin d'évaluer au final leur aptitude à la réalisation des capteurs de gaz, nous allons maintenant présenter dans cette partie les différents résultats obtenus sur les films de BT déposés sur l'Ag-Pd-Pt/ Al_2O_3 recuit à 1100°C pendant 2h. Ces résultats nous serviront donc à évaluer les propriétés électriques et physiques des couches épaisses poreuses. Comme nous venons de le voir dans la partie précédente, la connaissance des caractéristiques physico-chimiques du matériau est indispensable. Effectivement ces propriétés influent directement sur les propriétés électriques du film. En effet la maille cristalline du matériau, sa composition, son orientation cristalline, l'épaisseur du dépôt sont autant de paramètres indispensables à l'interprétation et à la précision des grandeurs électriques mesurées.

2.5.1 Mesures diélectriques

Les mesures diélectriques présentées dans cette partie sur les films de BT, sont réalisées par la méthode en capacité de plaques parallèles (MIM). Les mesures sont effectuées en utilisant les plots circulaires de diamètre 500 μm pour

l'électrode supérieure. L'électrode inférieure est constituée par l'Ag-Pd-Pt. Le film a une épaisseur de $10\mu\text{m}$.

La figure 2.18 montre la variation de la constante diélectrique et la tangente des pertes en fonction de la fréquence à l'ambiante.

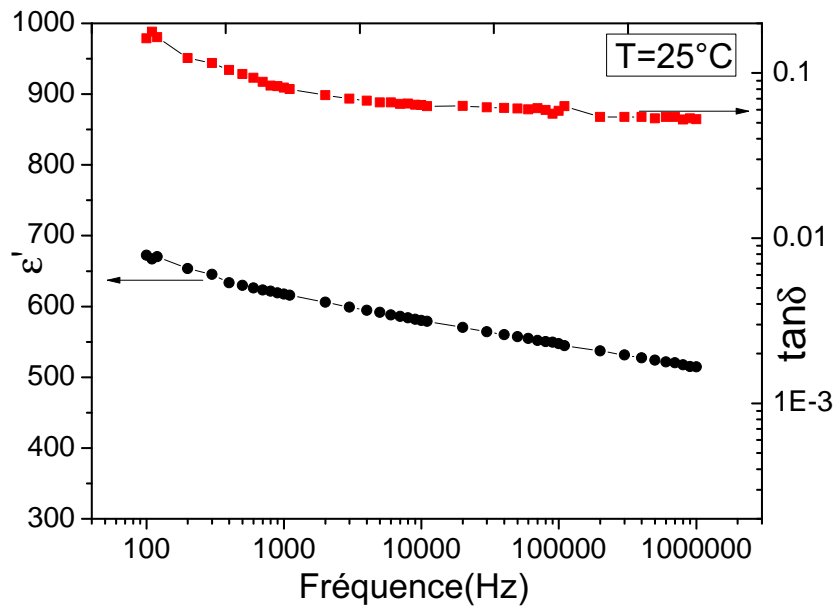


FIGURE 2.18 – Variation de la constante diélectrique ϵ' et la tangente des pertes $\tan\delta$ en fonction de la fréquence à l'ambiante

On peut remarquer qu'il y a une dispersion de ϵ' qui passe de 672 à 100 Hz à 514 à 1 MHz. On peut observer aussi que la valeur de $\tan\delta$ varie de 0.16 à 100 Hz à 0.052 à 1 MHz. La tangente de pertes se stabilise au delà de 10kHz. Cette dispersion peut être liée à la porosité de notre film épais et aussi aux effets d'interfaces aux électrodes [57] et à la différence entre la taille des grains agglomérés.

La Figure 2.19 montre la variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence à plusieurs températures. On remarque qu'il y a peu de dispersion de ϵ' quelle que soit la température de mesure sur toute la gamme de fréquence. Nous constatons bien une augmentation de la permittivité ϵ' avec la température jusqu'à 150°C . Puis au delà de cette température, ϵ' diminue avec l'augmentation de la température. Comme nous le verrons par la suite, cet effet est lié à la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique. Malgré la présence de la porosité dans notre couche, notre matériau montre une constante diélectrique

élevée à 150°C qui varie de 902 à 795 entre 100Hz et 1MHz.

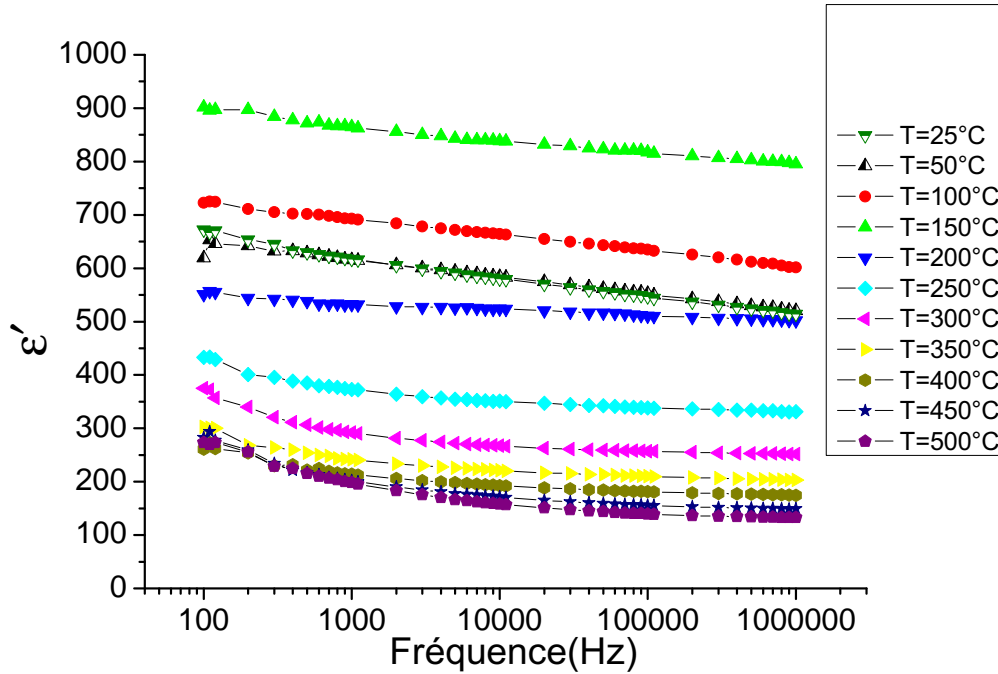


FIGURE 2.19 – Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence à plusieurs températures

Afin de déterminer la température de transition de phase ferroélectrique-paraélectrique, nous présentons sur la Figure 2.20 l'évolution de la constante diélectrique à 4 fréquences de mesures différentes en fonction de la température pour le film de BT recuit à 1100°C durant 2heures. Nous constatons bien une augmentation de la permittivité avec la température et ce jusqu'à un maximum pour une de température $T_m=138^\circ\text{C}$ où la tendance s'inverse. On peut remarquer que le maximum de la constante diélectrique apparaît clairement à la même température quelle que soit la fréquence. La position de la T_c est décalée de 6°C par rapport à la T_c d'un cristal de $BaTiO_3$ [58]. Cette différence peut être liée à la taille des grains et aux contraintes dues au substrat d'alumine. La présence de domaines de dimensions variables et les tensions internes inhomogènes participent aussi à élargir le domaine de température dans lequel se produit la transition de phase. La précision de notre mesure de la température peut également conduire à une erreur de $\pm 2^\circ\text{C}$.

La valeur de la constante diélectrique à 100 kHz est d'environ 864 à la température de Curie. Il faut noter que cette valeur est concordante avec les valeurs qui

sont obtenues dans la littérature[59].

La figure insérée dans la Figure 2.20 montre la variation de $1/\varepsilon'$ en fonction de la température. Comme nous venons de le voir, au delà de la température de Curie le matériau devient paraélectrique. De ce fait, la polarisation spontanée disparaît, et la permittivité diélectrique ε' suit la loi de Curie-Weiss [60] :

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{(T_0 - T)}{K} \quad (2.2)$$

Avec :

- K est la constante de Curie.
- T_0 est la température de Curie-Weiss.

La température de Curie-Weiss $T_0=90^\circ\text{C}$ est inférieure à la température de Curie $T_c=138^\circ\text{C}$.

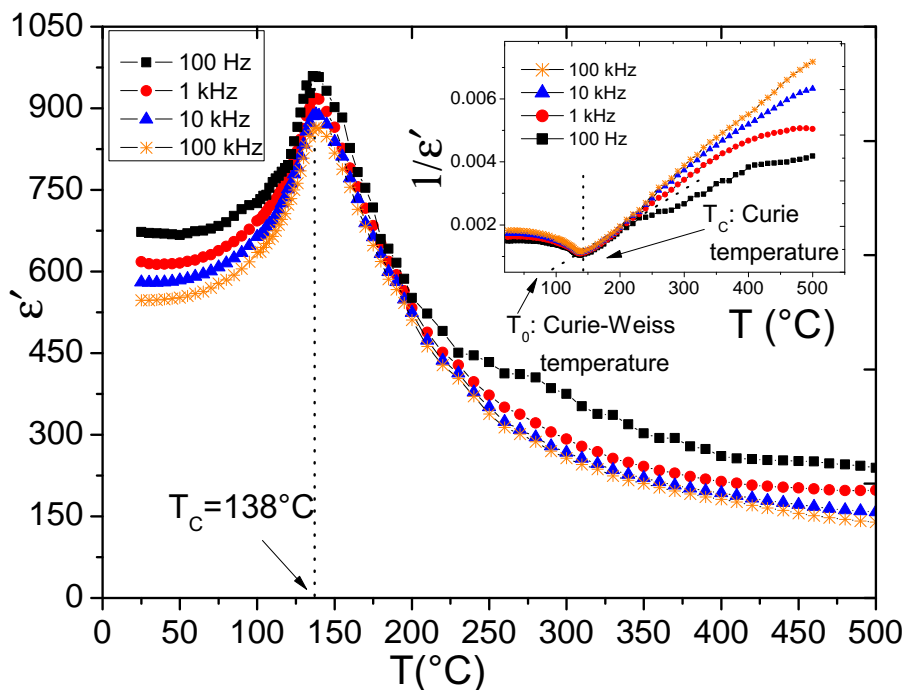


FIGURE 2.20 – Variation de la constante diélectrique en fonction de la température à plusieurs fréquences

On peut constater que la transition de phase est du premier ordre, ce qui signifie que la polarisation s'annule subitement de façon discontinue lors de la

transition.

Nous présentons à la figure 2.21 l'évolution de la conductivité en fonction de $1000/T(K)$ à plusieurs fréquences. On remarque que la conductivité varie faiblement lorsque la température varie de l'ambiante à $500^\circ C$. Il est à noter que la conductivité diminue après la température de Curie à $T_c=138^\circ C$ pour toutes les fréquences.

Néanmoins une faible augmentation de la conductivité est constatée à partir de $250^\circ C$. Cette variation de conductivité est semblable à celle obtenue dans la littérature[61].

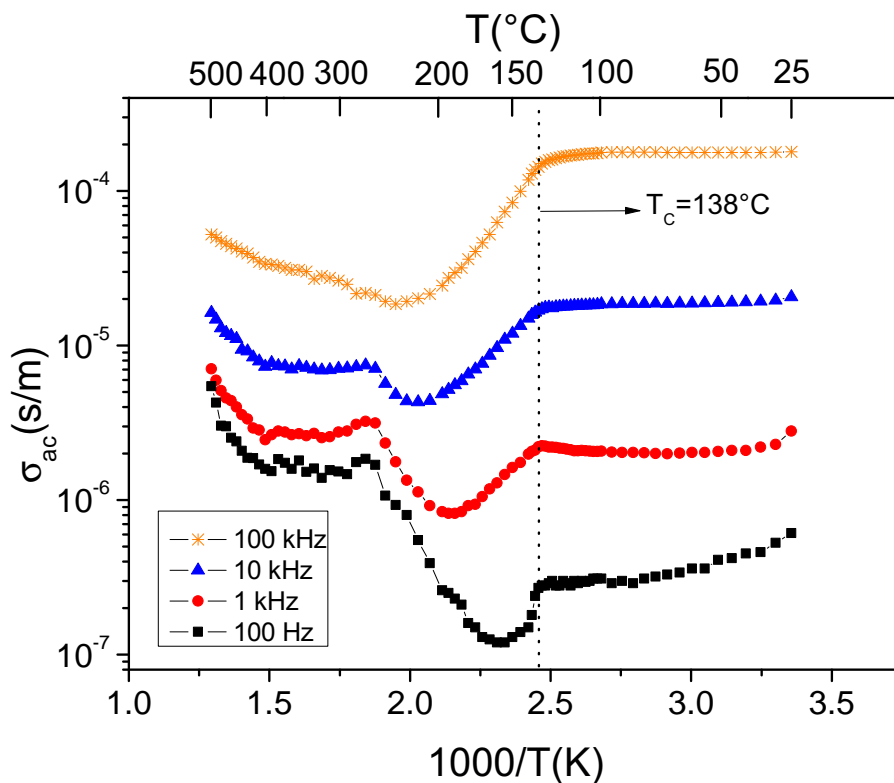


FIGURE 2.21 – Variation de la conductivité en fonction de $1000/T$ à plusieurs fréquences

La figure 2.22 présente la variation de la résistivité en fonction de la température à plusieurs fréquences. Cette courbe a pour but d'expliquer le mécanisme de conduction dans le film BT. On peut remarquer qu'il y a une faible augmentation de la résistivité quand la température est inférieure à la température de Curie, ce qui peut être lié à la polarisation spontanée dans le matériau. Au delà de T_c , nous constatons bien une augmentation de la résistivité avec la température et

ce jusqu'à un maximum pour une température $T=160^{\circ}\text{C}$ pour $f=100\text{Hz}$ où la tendance s'inverse. Ces variations semblent indiquer que nous avons bien un mécanisme de conduction lié à l'effet PTCR (Positive Temperature Coefficients Resistors) décrit dans la littérature [62][63].

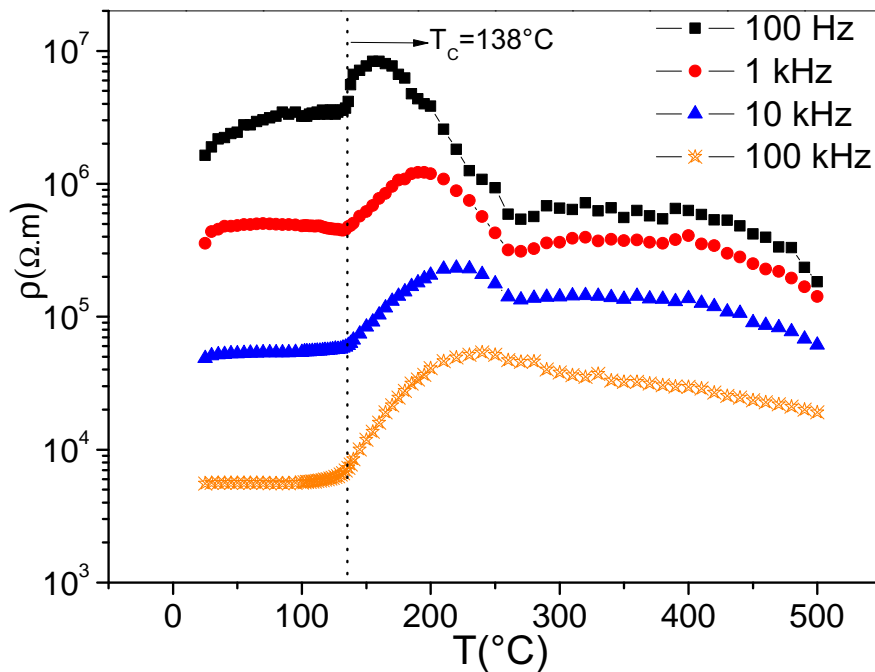


FIGURE 2.22 – Variation de la résistivité en fonction de la température à plusieurs fréquences

2.5.2 Mesures ferroélectriques

La Figure 2.23 montre l'évolution à 10kHz de la capacité du film BT en fonction d'un champ électrique statique appliqué à ses bornes allant de -40kV/cm à $+40\text{kV/cm}$. On constate une évolution en forme d'ailes de papillon typique des matériaux dans l'état ferroélectrique. La courbe présente une variation non symétrique par rapport à l'axe 0 Volt. Il faut noter ici que la limitation de la tension appliquée n'a pas donc permis de dépasser un champ 40kV/cm pour notre film de $10\mu\text{m}$ d'épaisseur.

Nous pouvons également observer une différence entre la valeur maximale de la capacité $C(\text{F})$ pour le champ négatif et positif. Ces différences peuvent être

attribuées, aux différentes natures entre l'électrode inférieure ($Ag - Pd - Pt$) et supérieure (Au/Cr).

La Figure insérée dans la Figure 2.23 montre la variation de l'accordabilité en fonction du champ appliqué définie par :

$$accordabilit = \frac{C(0) - C(E_{max})}{C(0)} \cdot 100\% \quad (2.3)$$

Nous avons relevé une accordabilité maximale de 43.3% et 45.9% respectivement sous un champ de 38 kV/cm et -38 kV/cm. Le cycle ferroélectrique présenté à la Figure 2.24, présente la polarisation P en fonction du champ électrique E .

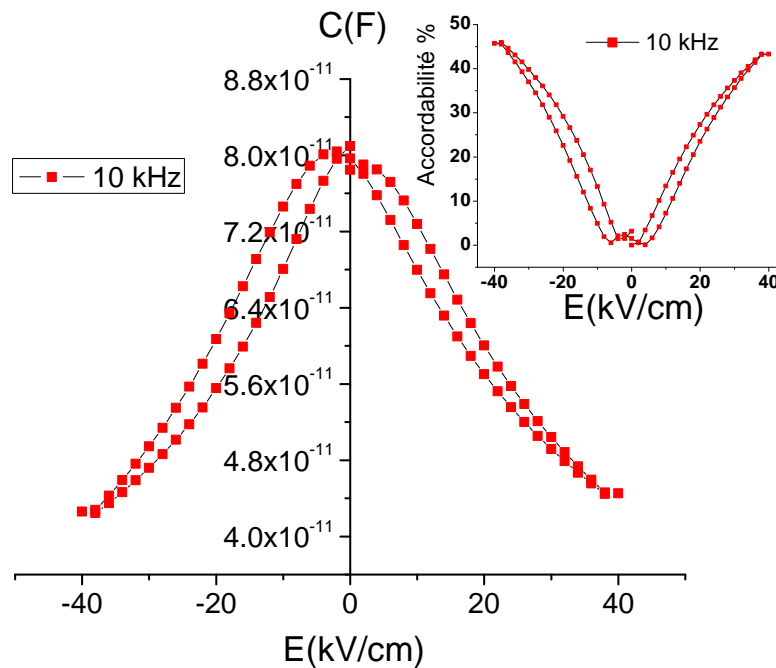


FIGURE 2.23 – Variation de la capacité en fonction du champ électrique E pour un film de BT déposé sur l'Ag-Pd-Pt/ Al_2O_3

Il confirme l'état ferroélectrique de notre matériau BT. On remarque une polarisation maximale P_s et rémanente P_r . Nous avons une polarisation rémanente $2P_r = P_r^+ + P_r^-$ de $1 \mu C/cm^2$ et champs coercitifs $2E_c = E_c^+ + E_c^-$ de 22 kV/cm. Ces faibles valeurs sont liées à la porosité de la couche et aussi à la différence entre la taille des grains agglomérés. Il est à noter que ces valeurs sont meilleures que celles publiées dans la littérature pour les couches épaisses de BT [64]. Comme pour les courbes présentés à la Figure 2.23 nous pouvons constater des dissymétries entre les polarisations P_r^+ et P_r^- qui peut être attribuée à la différence entre

la nature des électrodes.

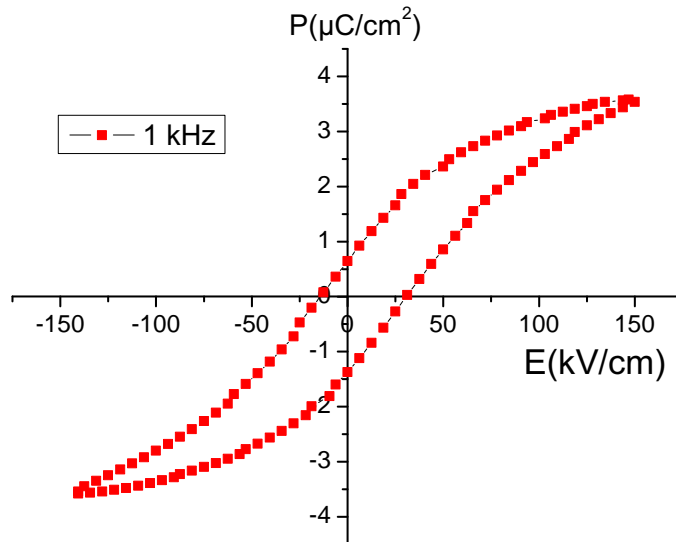


FIGURE 2.24 – P-E Cycle d’hystérésis mesurés à 1kHz

2.6 Procédure de réalisation de nos capteurs

Après avoir présenté les résultats obtenus, sur le film épais de BT, nous allons présenter la conception et les différentes parties du capteur de gaz étudié dans notre travail.

2.6.1 Contrôle et étalonnage de la température de l’élément chauffant

Les matériaux sensibles sont généralement des oxydes métalliques et leurs performances optimales pour la détection de gaz sont obtenus à température élevée ($>200^\circ\text{C}$). Les capteurs sont donc constitués d’un élément chauffant. À ce titre, il existe deux possibilités pour la commande de la partie chauffante :

- le mode dynamique : Commande à température modulée ou variable grâce à l’application aux bornes de la résistance chauffante de signaux variables périodiques ;

— le mode isotherme : Commande à température constante.

L'utilisation des capteurs de gaz à oxyde métallique en mode isotherme (Commande à température constante) est par sa simplicité le mode le plus répandu (capteurs commerciaux et en R&D). Il s'agit d'appliquer sur l'élément chauffant une tension constante. Compte tenu du fait que la température de la résistance chauffante dépend linéairement de la puissance appliquée, il faudrait effectuer une commande en puissance rigoureusement constante. Pour des raisons de facilité de mise en œuvre dans un circuit, la commande se fait généralement (capteurs commerciaux) en tension, et assez peu en courant. Dans ce cas, grâce à un étalonnage, cette valeur de tension est associée à une puissance et donc à une température équivalente.

Le système d'étalonnage de la température à l'intérieur de nos capteurs est présenté sur la Figure 2.25.

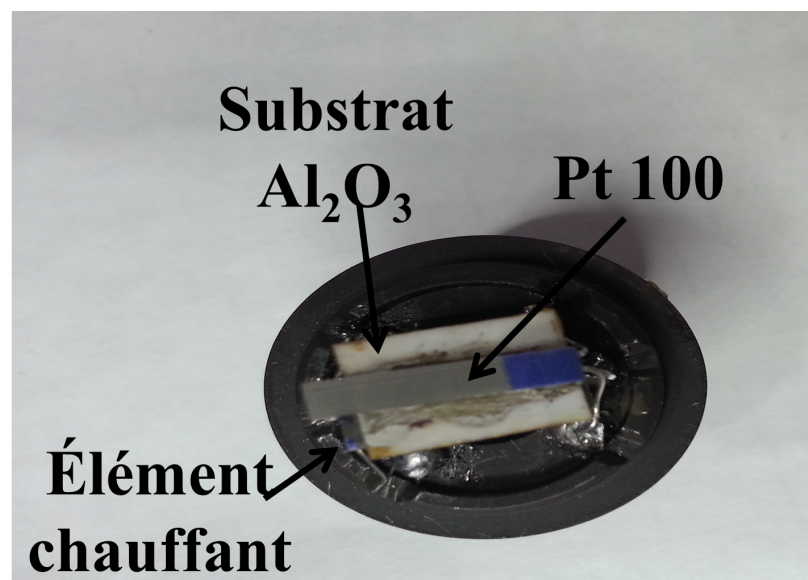


FIGURE 2.25 – Photo d'un capteur pour l'étalonnage de la température

Pour l'élément chauffant que nous avons utilisé dans nos capteurs est le micro-élément chauffant en platine (Pt 6,8 M 1020 fabriqué par Heraeus Sensor Technology). Il est constitué d'une résistance métallique de platine déposée sur un substrat d'alumine. L'élément chauffant est collé en dessous d'un substrat d'alumine (Al_2O_3). Nous avons ensuite collé une sonde au platine Pt100 sur le substrat d' Al_2O_3 afin de mesurer la température. Le tout est placé dans le boîtier du capteur Figaro. Après la réalisation de ce dispositif, une série de test d'étalonnage des systèmes de chauffage a été réalisée pour estimer la tension à

appliquer aux bornes de la résistance de platine pour obtenir les températures de consigne (Tableau 2.3).

Tension appliquée	Température de chauffage
1V	50°C
1.65V	100°C
2.3V	150°C
2.9V	200°C
3.6V	250°C
4.3V	300°C
5V	350°C
5.8V	400°C
6.7V	450°C
7V	470°C
7.5V	500°C

TABLEAU 2.3 – Relation tension/température des résistances chauffantes

2.6.2 Réalisation du capteur de gaz à base de film épais de BT

Pour notre étude nous avons réalisé le premier démonstrateur à base d'un film BT de $10\mu\text{m}$ d'épaisseur, déposé par tournette et recuit à 1100°C pendant 2h (Figure 2.26). L'échantillon présenté sur la figure 2.26, mesure 8mm sur 4mm. Nous avons déposé des électrodes interdigitées en Or-Chrome (Au-Cr) par évaporation sous vide. Ces électrodes nous ont permis de mesurer la résistance en DC du film sensible en fonction d'un gaz dans une large gamme de température. Chacune des électrodes est collée à un fil de cuivre avec une pâte d'Ag-Pd-Pt, puis chacun de ces fils est soudé sur les broches de connexion qui serviront à la mesure de résistance en DC. L'échantillon est chauffé au moyen de l'élément chauffant en platine. La résistance chauffante est reliée à un générateur de tension. La température de chauffage varie de 25°C à 500°C suivant la puissance fournie par le générateur. Enfin, la grille permet la diffusion du gaz à l'intérieur du boîtier. Les capteurs de gaz réalisés dans cette étude sont des capteurs passifs dont les variations ne sont mesurables qu'en intégrant le capteur dans un circuit de conditionnement (Pont de Wheatstone), afin d'évaluer leurs aptitudes pour les mesures sous gaz. Avant toute utilisation ou mesure sous gaz, nous leur avons

fait subir une période de préchauffage et nous avons mesuré leur résistance à l'air. Cela permet d'étudier la stabilité de capteur en fonction de la température. De plus, ces mesures permettent d'évaluer l'adaptation de la résistance mesurée des capteurs dans la gamme de température étudiée, aux systèmes de détection de notre partenaire SIMTRONICS SAS. Nous avons mesuré la résistance de ce démonstrateur en fonction de la température à l'aide d'un pico-ampèremètre Keithley 6487.

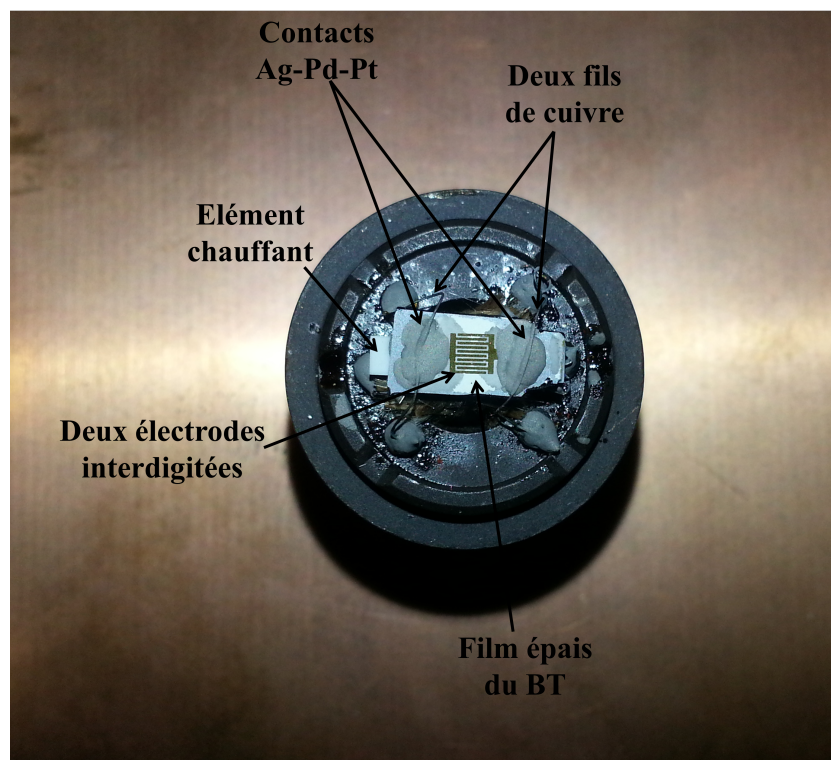


FIGURE 2.26 – Capteur intégrant un film épais de BT déposé par tournette et recuit à 1100°C

La figure 2.27 montre la variation de la résistance en DC d'un film épais de BT déposé par tournette et recuit à 1100°C.

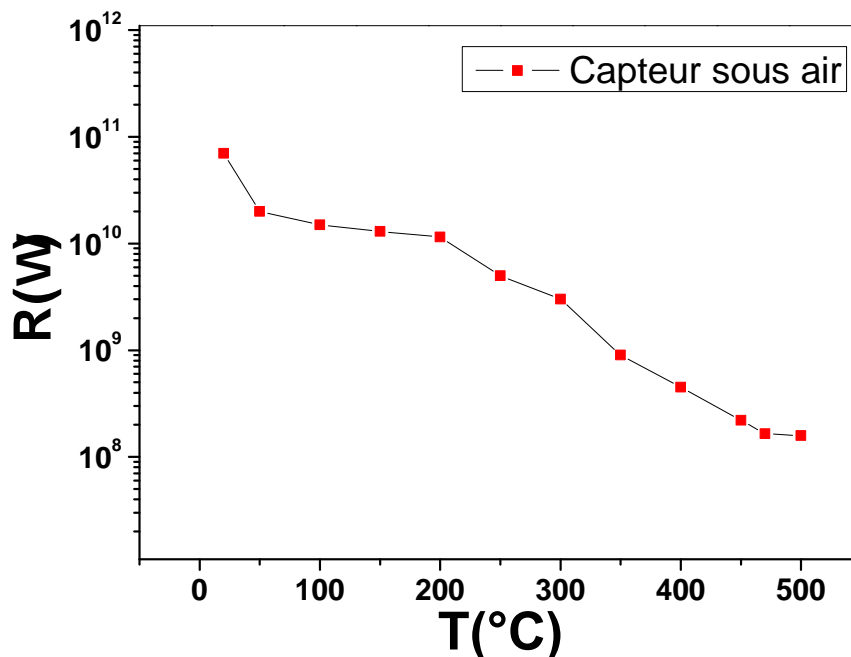


FIGURE 2.27 – Variation de la résistance en DC d'un film épais de BT déposé par tournette et recuit à 1100°C

On peut constater que le film présente une résistance très élevée sur toute la gamme de température mesurée. Cette faible conductivité (forte résistivité) obtenue en DC est semblable à celle obtenue en AC, ce qui provoque une difficulté pour l'adaptation de ces démonstrateurs au pont de Wheatstone. Des cartes de conditionnements ont été développées par D. Fasquelle, N. Verbrugge et K. Binet (Plate forme technologique IUT Calais) spécifiquement pour ces résistances de capteurs très élevées.

2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré la mise au point d'un nouveau procédé d'élaboration de films épais d'oxydes ferroélectriques sans plomb au laboratoire. En effet grâce à ce travail sur l'élaboration de films épais de $BaTiO_3$ et particulièrement en travaillant sur les paramètres de frittage, nous avons réussi à déposer des couches épaisses. Comme nous pouvons le constater, il existe beaucoup de paramètres à maîtriser dans la réalisation d'une couche épaisse, pour obtenir de dépôts de bonne qualité. Les relations entre les propriétés électriques et le

traitement thermique apparaissent donc complexes, car au cours de la préparation de la couche épaisse, plusieurs paramètres sont mis en jeu, choix des substrats, des électrodes, produits organiques et la microstructure (porosité, taille des grains). Nous avons déterminé les propriétés du matériau élaboré en vue de l'application visée en tenant compte du cahier des charges établi. Pour cela, nous avons détaillé dans ce chapitre les différentes étapes pour l'élaboration d'une couche épaisse ainsi que pour la réalisation de mesures diélectriques ou de mesures sous gaz. Les mesures diélectriques sur le matériau $BaTiO_3$ sont au niveau de l'état de l'art. De plus, on a observé que la porosité du film influence grandement les propriétés électriques. Cette étude préliminaire a mis en évidence la possibilité d'utiliser le boîtier du capteur Figaro TGS 831 fournie par notre partenaire industriel SIMTRONICS, en vue d'applications avec nos matériaux, dans la détection de gaz.

Couches épaisses de $Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Fe_yO_3$

3.1 Contexte

Dans ce chapitre nous nous intéresserons à l'étude du $Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Fe_yO_3$ (BSTF), en vue d'applications aux capteurs de gaz. Le laboratoire a beaucoup travaillé sur l'étude des propriétés physiques et électriques du $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ en vue d'applications dans le domaine microonde (déphaseurs, filtres accordables, antennes reconfigurables, etc). Compte tenu de cette expérience nous avons choisi de développer des capteurs semi-conducteurs à partir de ce matériau. Dans la littérature on trouve de nombreux auteurs qui ont étudié des compositions de BST avec différentes méthodes de dépôt et conditions de préparation. La substitution ionique sur le site A ou B de la structure pérovskite de forme ABO_3 pour améliorer les propriétés diélectriques de matériaux ferroélectriques pérovskite a été largement étudiée [65][66]. La substitution de l'ion Ba^{2+} par l'ion Sr^{2+} sur le site A peut modifier les propriétés du BST. En fonction du taux de strontium (représenté par la variable x de la formule brute $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$), la température de Curie du BST varie. Plus la quantité du Sr augmente, plus la température de Curie diminue [67]. Il est à noter que plusieurs compositions ont été étudiées dans notre laboratoire et nous avons choisi de travailler sur la composition $Ba_{0.85}Sr_{0.15}TiO_3$. D'après la littérature[26], une étude sur des couches épaisses de $Ba_{0.87}Sr_{0.13}TiO_3$ pour la détection de gaz de H_2S et NH_3 a montré des résultats encourageants. Dans le domaine haute fréquence, on substitue l'ion Ti^{4+} du BST(film ou céramique) afin de diminuer dans ce cas les pertes. Les dopants souvent utilisés dans la littérature, sont les suivants : $Fe^{2+,3+}$ [68][69], Mn^{3+} [70], Al^{3+} [71], Mg^{2+} [72][73], Co^{3+} [74]. Dans la littérature, la

concentration de dopant est généralement choisie pour obtenir des pertes faibles, et pour éviter un déséquilibre de charge qui aurait pour but d'augmenter le taux des lacunes d'oxygène, et donc d'augmenter le facteur de dissipation. L'étude du dopage étant très vaste, nous avons choisi d'utiliser un dopant de type "métal de transition" afin d'augmenter spécifiquement la conductivité de notre oxyde sans plomb. Parmi les métaux, pour un impératif de coût modéré nous avons choisi le fer. De plus, il est aussi montré dans la littérature que le fer est un bon dopant pour $SrTiO_3$ utilisé dans le cadre des capteurs d'oxygène[75][15][30][76]. Elle permet d'étendre la plage de fonctionnement en abaissant la pression partielle d'oxygène [77], en réduisant la dépendance en température de la conductivité [30][78] et en améliorant le temps de réponse[79]. Le fer peut avoir trois états de valence ($Fe^{2+,3+,4+}$), qui conduisent à la réduction de la largeur de bande interdite, et augmente ainsi la conductivité[31]. En fonction du taux de fer, la conductivité varie [31][80]. Il est à noter qu'une étude récente [81] a montré que le BSTF est un conducteur mixte électronique-ionique. De ce fait, nous avons décidé d'étudier deux compositions de BSTF avec deux taux de fer différents. Les deux compositions étudiées dans notre travail sont le $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ et le $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.98}Fe_{0.02}O_3$, et sont appelées dans la suite de cette thèse respectivement BSTF(10%) et BSTF(2%). Dans ce chapitre, nous nous intéressons dans un premier temps à la synthèse de la poudre BSTF par voie solide et à l'élaboration de l'encre afin de réaliser des couches épaisses. Des films épais de BSTF ont été déposés sur le substrat d'alumine(Al_2O_3 , Ag-Pd-Pt/ Al_2O_3) par Spin coating et sérigraphie. Le choix du substrat a été fait suite à l'étude menée sur les films épais du BT au chapitre 2. Un traitement thermique a été réalisé à 1100°C pendant 2 heures. Nous présentons les résultats MEB et DRX. Ensuite les propriétés diélectriques mesurées de 100Hz à 1MHz pour une température variant de 25°C à 500°C. Dans un premier temps, les mesures diélectriques ont été faites en structure MIM, puis dans un deuxième temps entre deux électrodes interdigitées. Pour terminer les propriétés ferroélectriques sont mesurées à l'ambiante.

3.2 Film épais de BST

Les analyses (MEB et DRX) sur les films épais de BST ont été faites par le doctorant Aymen SELMI pendant ses travaux de thèse dans le cadre de collaboration entre l'UDSMM et la Tunisie (co-direction avec M. Mascot). Ces films ont été élaborés au sein de notre laboratoire.

3.2.1 DRX et MEB de la poudre et film du BST

La figure 3.1 présente le DRX de la poudre BST. L'analyse montre une structure polycristalline. La structure pérovskite de type tétragonale est clairement identifiée et nous avons une asymétrie de pics. Les figures 3.2 et 3.3 montrent respectivement le DRX et le MEB du film BST déposé par tournette sur Ag-Pd-Pt/ Al_2O_3 recuit à $1100^\circ C$ pendant 2h. On remarque que le DRX du film est identique au DRX de poudre BST.

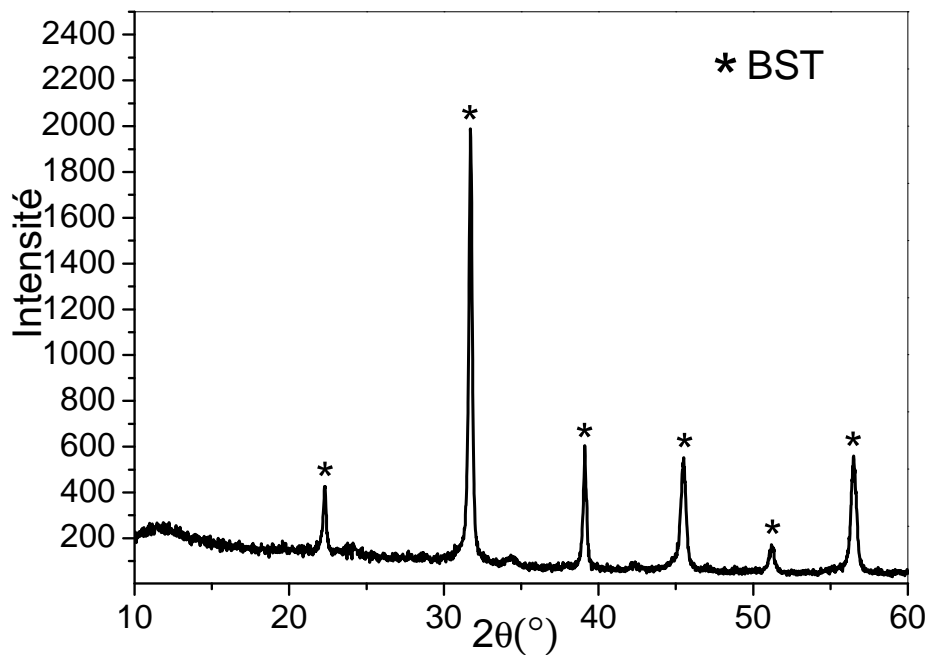
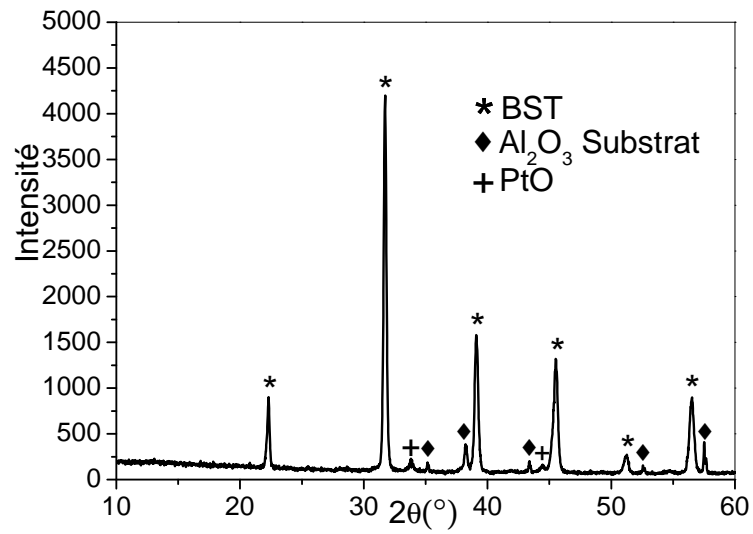
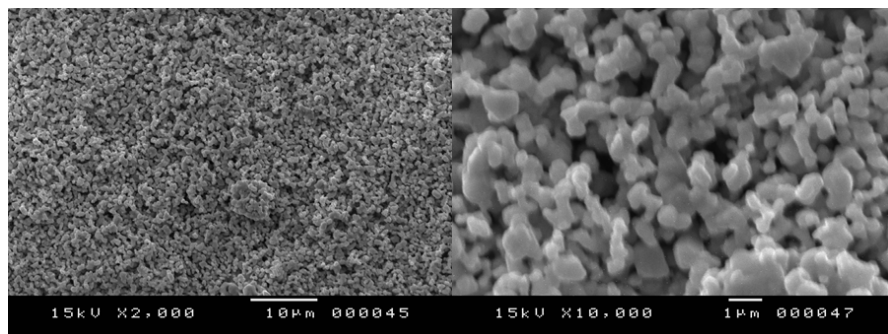
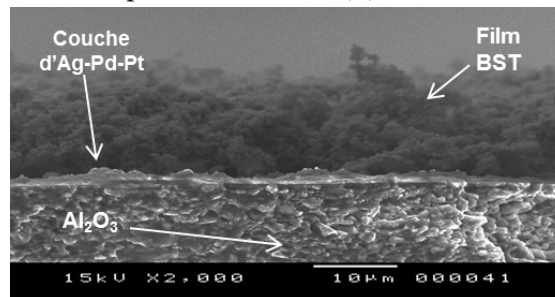


FIGURE 3.1 – Diffractogramme de RX de la poudre $Ba_{0.85}Sr_{0.15}TiO_3$

FIGURE 3.2 – Diffractogramme de RX du film de BST déposé sur Ag-Pd-Pt/ Al_2O_3 

(a) Observation à plat 2h

(b) Observation à plat 2h



(c) Observation à 90° 2h

FIGURE 3.3 – Photographies MEB d'un film BST déposé sur Ag-Pd-Pt/ Al_2O_3

En observant les photos MEB, on constate que la couche épaisse a une bonne adhérence sur le substrat. L'épaisseur de la couche est de l'ordre de $10\mu\text{m}$ et la taille moyenne des grains agglomérés est comprise entre 100 et 300 nm. Ces photos montrent des pores de dimension très variables comprise entre 100 nm et $2\mu\text{m}$.

3.2.2 Réalisation d'un capteur à base d'un film BST

Dans cette partie, nous présentons la réalisation d'un démonstrateur de capteur de gaz (Figure 3.4) à base d'un film de BST.

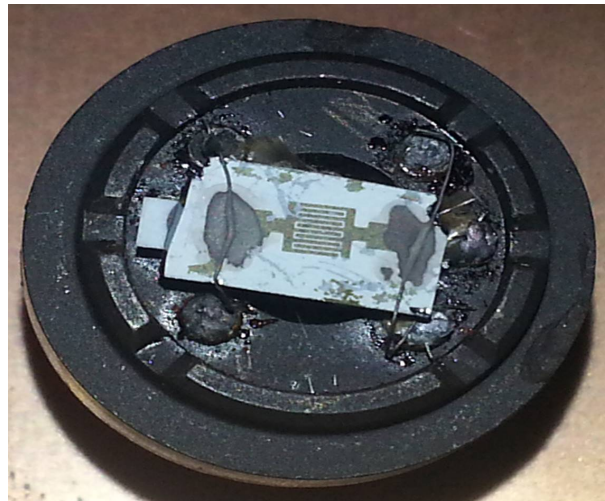


FIGURE 3.4 – Capteur intégrant un film épais de BST déposé sur Al_2O_3

Comme nous l'avons évoqué au premier chapitre, avant toute utilisation ou mesure sous gaz, le capteur est étalonné sous air ambiant. Pour se faire on chauffe le film épais et on mesure sa résistance afin d'étudier la performance et la stabilité du capteur en fonction de la température (de 25°C à 500°C). La figure 3.5 montre la variation de la résistance en DC du capteur. On peut constater que le capteur présente une résistance très élevée sur toute la gamme de température mesurée. Cette faible conductivité (forte résistivité) obtenue en DC a nécessité la réalisation de cartes de conditionnement spécifiques pour l'adaptation de ce capteur au système de détection de notre partenaire SIMTRONICS.

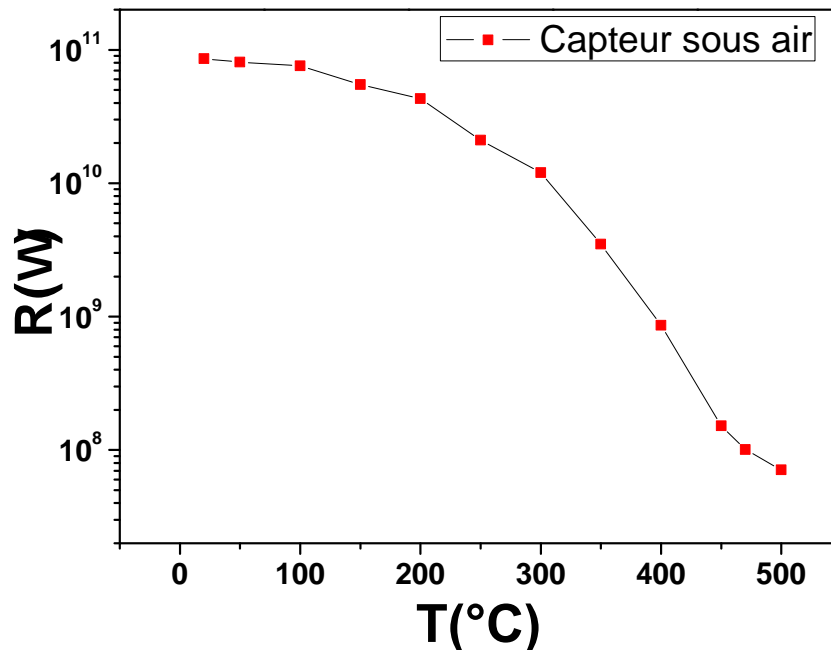


FIGURE 3.5 – Variation de la résistance en DC du capteur présentée dans la figure 3.4

3.3 Préparation de poudre $Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Fe_yO_3$ par voie solide

La synthèse de la poudre de BSTF a été réalisée par voie solide. Ce procédé de fabrication de poudre présente l'avantage d'être rapide, simple à mettre en œuvre et le plus souvent utilisé dans l'industrie.

La figure 3.6 résume le mode opératoire de la synthèse de la poudre par voie solide. La préparation de la poudre BSTF, est constituée d'un mélange de plusieurs précurseurs sous forme solide. Le mélange est calculé suivant les proportions stochiométriques. Les précurseurs utilisés dans la fabrication de poudre sont : oxyde de baryum (BaO), oxyde de strontium (SrO), dioxyde de titane (TiO_2), hématite de fer (Fe_2O_3). Le mélange des oxydes s'effectue en milieu alcoolique (éthanol) dans un bol de broyage en rotation. Dans ce travail, nous avons utilisé un broyeur planétaire (PM 100-RETSCH). Le mélange subit un traitement thermique à $1100^\circ C$ pendant 2 heures. La poudre obtenue après

calcination présente parfois des grains agglomérés de taille relativement grande avec une distribution assez large c'est pourquoi un broyage est effectué après le traitement thermique. De plus, le dernier broyage assure une distribution granulométrique homogène.

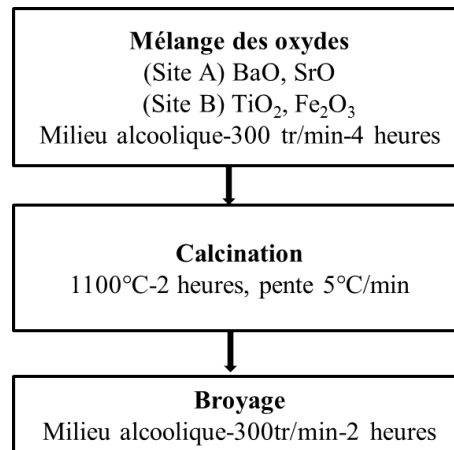


FIGURE 3.6 – Synthèse de poudre BSTF par voie solide

3.4 Elaboration de couches de $Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Fe_yO_3$

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, l'élaboration de l'encre est complexe et fait intervenir beaucoup de facteurs. La rhéologie des encres est une des caractéristiques les plus importantes, car c'est elle qui permet de contrôler l'aptitude de l'encre à être sérigraphiée [82]. Le mélange réalisé à partir de la poudre commerciale de $BaTiO_3$ nous a permis de mettre au point la procédure d'élaboration de nos encres. Les résultats obtenus sur l'encre du BT nous ont permis de comprendre le rôle et les effets des composants organiques. Ils permettent non seulement d'ajuster les propriétés rhéologiques de l'encre pour la phase de dépôt, mais aussi de modifier les propriétés physico-chimiques des couches finales. Nous retiendrons qu'une augmentation du pourcentage en masse des constituants organiques conduit à :

- une faible viscosité de l'encre ;
- une diminution de l'épaisseur du film après recuit ;
- une augmentation de leur porosité.

Pour l'application aux capteurs de gaz, il est nécessaire de minimiser la quantité du composant organique tout en gardant une bonne viscosité de l'encre afin d'obtenir des dépôts de bonne qualité et des films poreux. Il est à noter que la

présence d'une porosité importante dans une couche épaisse va apporter un problème lors de la réalisation des électrodes interdigitées. Afin de répondre à ces critères, la formulation B (Tableau 3.1) présente les propriétés rhéologiques les plus adaptées à notre application.

	Formulation A % masse	Formulation B % masse	Formulation C % masse
Poudre (BaSrTiFeO ₃)	50	60	70
Dispersant (BEEA)	14.33	11.47	8.60
Solvant (α -terpinéol)	26.55	21.36	16.02
Liant (PVB)	3.79	3.06	2.29
Plastifiant (PEG)	5.33	4.09	3.06

TABLEAU 3.1 – Pourcentage en masse des constituants pour la formulation de l'encre BSTF

Après une étude approfondie, nous avons déterminé le pourcentage optimal de poudre BSTF (10% et 2%) à incorporer à l'encre : il est de 60%. Pour l'encre avec la formulation A, la couche présente une porosité importante et conduit à une mauvaise tenue des électrodes interdigitées sur le film. La quantité de poudre dans l'encre de formulation C était importante, ce qui induit un problème de dispersion de la poudre dans l'encre. De plus, pour un dépôt par la sérigraphie, l'encre trop visqueuse traverse difficilement le tamis de l'écran et le dépôt est de moins bonne qualité. Des films épais de BSTF ont été déposés sur substrat d'alumine par Spin coating et sérigraphie. Le choix du substrat est basé sur les résultats obtenus sur les films épais du BT. Les films ont subi le même traitement thermique réalisé pour les couches épaisses de BT présentées en deuxième chapitre. Ceci a permis de stabiliser la couche sensible et d'obtenir une bonne adhésion entre la couche et le substrat.

Dans le chapitre 2 (Figure 2.5 et 2.6), nous avons présenté les étapes de fabrication de couches épaisses pour des mesures en structure MIM ou entre deux électrodes interdigitées (AC ou DC). De ce fait, nous avons fait une comparaison des propriétés du même film déposé sur un substrat d' Al_2O_3 sans et avec couche d'Ag-Pd-Pt. Nous avons aussi comparé les propriétés des films de BSTF avec les deux taux de dopage en Fer. La caractérisation d'une couche épaisse sur substrat est rendue complexe par suite de facteurs inhérents au mode d'élaboration. Tout

d'abord le choix du substrat et des électrodes est délicat et doit être compatible avec le procédé de couches épaisses. Au cours du traitement thermique pour une couche épaisse réalisée avec une structure MIM, il peut avoir une diffusion des électrodes métalliques dans la couche sensible.

Le film déposé sur le substrat d' Al_2O_3 a été caractérisé, par la méthode de mesure entre deux électrodes interdigitées (IDC) dans le but d'étudier l'influence de l'Ag-Pd-Pt sur les propriétés de nos films. Afin de pouvoir évaluer cette influence, nous avons réalisé des électrodes interdigitées par lithographie optique et évaporation sous vide des couches de Chrome et d'Or. Enfin, afin de réaliser des démonstrateurs directement utilisables sur les stations de test de notre partenaire industriel, un élément chauffant a également été associé au film d'oxyde afin de porter l'ensemble dans la gamme de température où l'oxyde est le plus sensible. Les ensembles (capteur ; élément chauffant) ont ensuite été montés dans le boîtier commercial du capteur Figaro.

3.4.1 Film épais déposés par sérigraphie

Dans cette partie, nous présentons à la figure 3.7 des films épais de BSTF(10%) et BSTF(2%) déposés par sérigraphie sur des substrats d' Al_2O_3 .

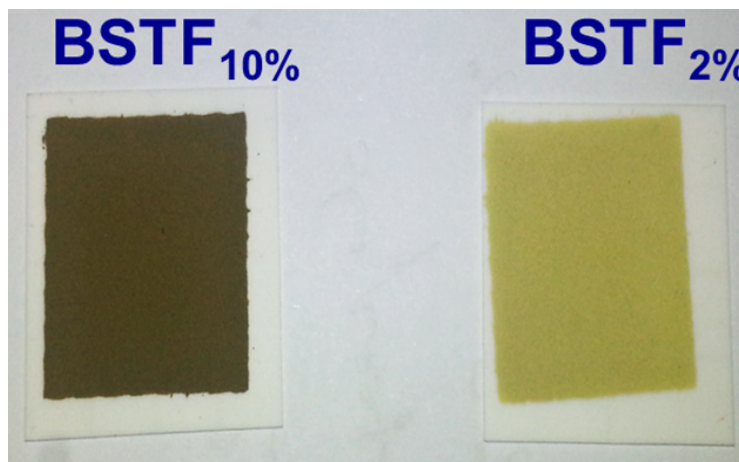


FIGURE 3.7 – Film épais déposés par sérigraphie

Il n'est apparu aucune différence du point de vue de la qualité de la surface entre les films déposés par sérigraphie et tournette. En effet la couche déposée par sérigraphie présente une bonne adhérence sur substrat et une bonne homogénéité de surface.

3.5 Caractérisation physico-chimiques

3.5.1 Structure cristalline et morphologique

3.5.1.1 Poudre $Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Fe_yO_3$

Les figures 3.8 et 3.9 montrent le DRX de poudre $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ et $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.98}Fe_{0.02}O_3$, respectivement.

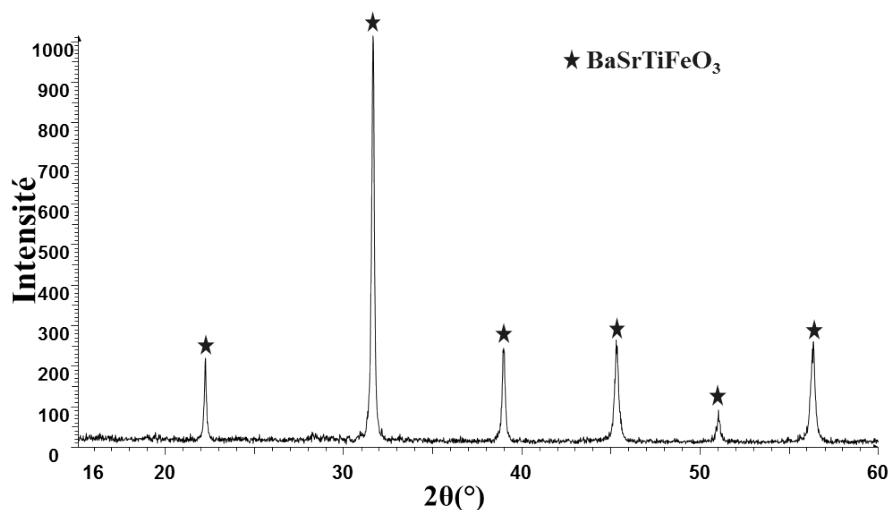


FIGURE 3.8 – Diffractogramme de RX de poudre $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.9}Fe_{0.1}O_3$

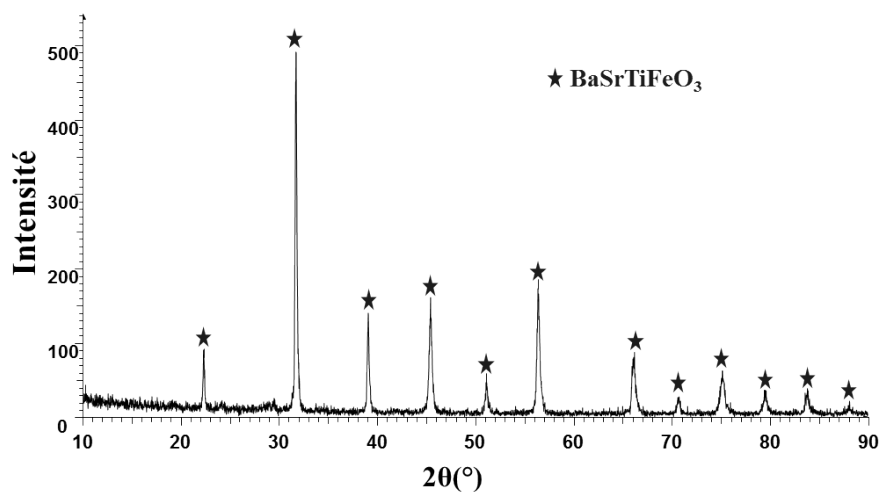


FIGURE 3.9 – Diffractogramme de RX de poudre $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.98}Fe_{0.02}O_3$

La structure identifiée ici est polycristalline et de phase cubique (Identification avec fichier JCPDS FigureC.2 et C.3 en annexeC). La structure pérovskite est clairement identifiée et aucune phase secondaire n'est observée.

3.5.1.2 Films épais déposés sur $Ag - Pd - Pt/Al_2O_3$

La figure 3.10 présente le DRX du film épais de $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ déposé sur $Ag-Pd-Pt/Al_2O_3$ par tournette. L'analyse montre une structure pérovskite polycristalline de phase cubique. On remarque ici que le DRX du films correspond bien au DRX de poudre BSTF. Une analyse faite sur un film BSTF déposé sur alumine a permis de calculer les tailles des cristallites, comprises entre 80 et 90 nm.

La figure 3.11 présente les analyses de surface et en tranche des films épais de $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ déposé sur $Ag-Pd-Pt/Al_2O_3$ par tournette. La couche est homogène sur l'ensemble mais présente des fissures qui peuvent être dues au profil de température du traitement thermique pour les couches épaisses. Nous remarquons une taille moyenne des grains agglomérés comprise entre 100nm et 400nm. Ces figures montrent des pores de dimensions importantes comprises entre 300 nm et $2\mu m$. On peut remarquer aussi que la couche est homogène sur toute la surface et présente une épaisseur de l'ordre de $40\mu m$.

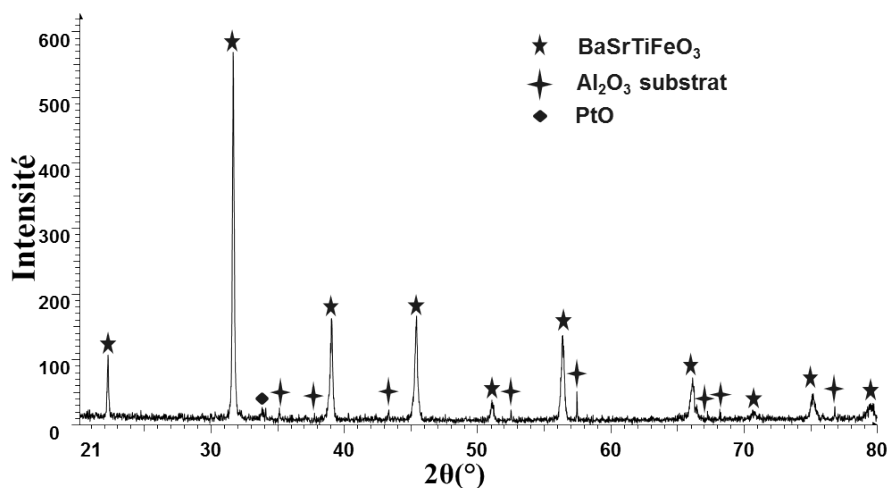


FIGURE 3.10 – Diffractogramme de RX du film de $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ déposé par tournette sur $Ag-Pd-Pt/Al_2O_3$ recuit à $1100^\circ C$ pendant 2h

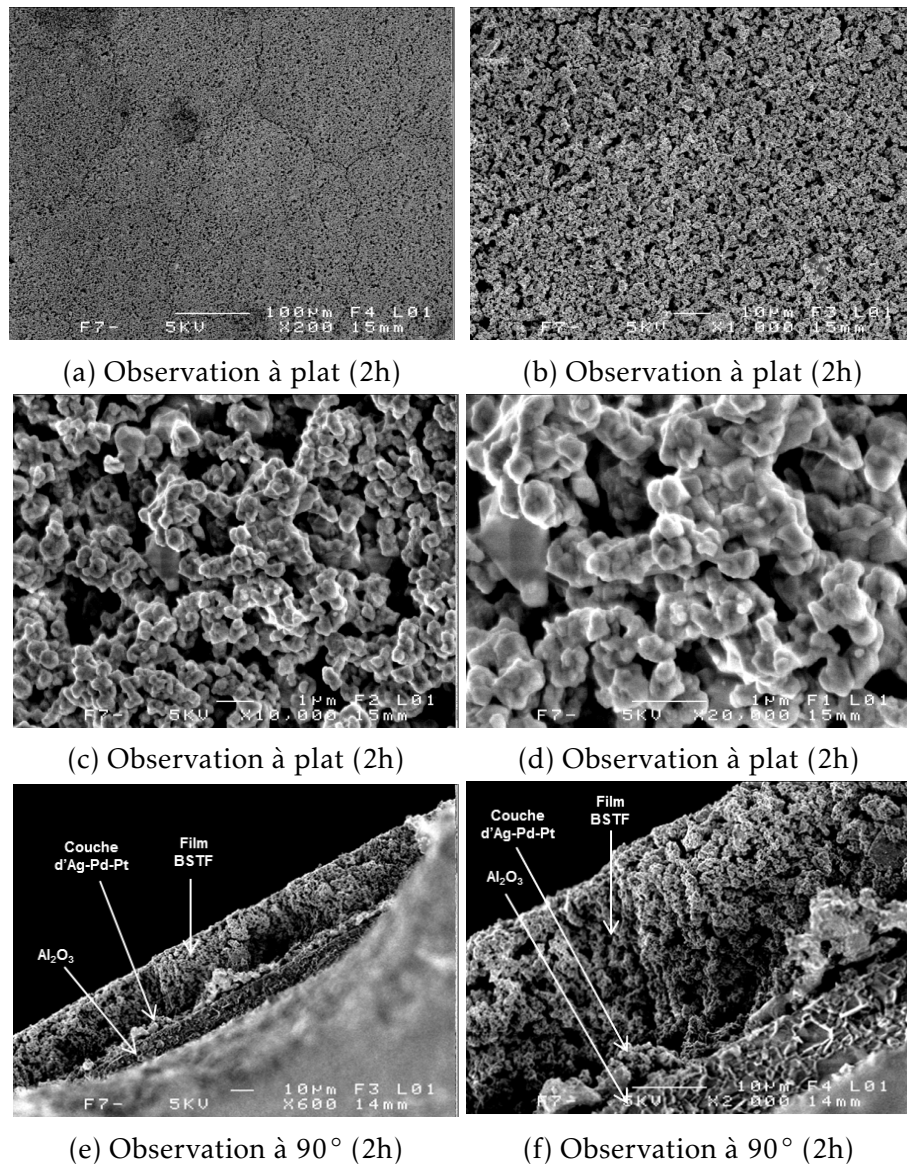
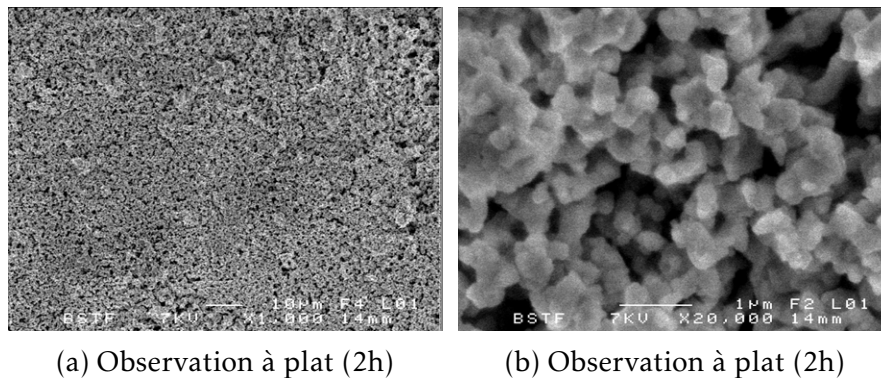


FIGURE 3.11 – Photographies MEB d'un film BSTF(10%) déposé sur Ag-Pd-Pt/ Al_2O_3 par tournette recuit à $1100^\circ C$ pendant 2h

La figure 3.12 montre les photos MEB du film BSTF(2%) déposé par tournette sur Ag-Pd-Pt/ Al_2O_3 recuit à $1100^\circ C$ pendant 2h. On peut observer que la surface de la couche présente une bonne densité des grains avec des pores de dimensions comprises entre 500nm et $1.5 \mu m$. Nous pouvons remarquer que ces pores sont plus petits que ceux présentés dans la couche du film BSTF(10%). Cela peut être liée à la différence de taille de grains.



(a) Observation à plat (2h)

(b) Observation à plat (2h)

FIGURE 3.12 – Photographies MEB d'un film BSTF(2%) déposé sur Ag-Pd-Pt/ Al_2O_3 par tournette recuit à $1100^\circ C$ pendant 2h

3.6 Mesures électriques

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence de deux taux de dopage de fer sur les propriétés électriques. Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus sur les films du BSTF(10%) et BSTF(2%) déposés par tournette et sérigraphie sur Ag-Pd-Pt/ Al_2O_3 et Al_2O_3 recuit à $1100^\circ C$ pendant 2h. Il est à noter que les courbes présentées ici, correspondent **aux films déposés par tournette**. D'autre part, les résultats obtenus sur les films épais déposés par sérigraphie seront regroupés dans un tableau dans les parties suivantes. On peut remarquer que pour deux compositions différentes mais pour une même méthode de mesure, les propriétés électriques varient. On peut également dire que pour une seule composition mais pour deux méthodes de mesure différentes, les propriétés électriques varient également.

3.6.1 Mesures diélectriques

3.6.1.1 Structure à condensateur plan (MIM)

Les mesures diélectriques présentées dans cette partie sur les films de BSTF(10%) et BSTF(2%), sont réalisées sur une capacité parallèle(MIM). Les mesures sont effectuées en utilisant des plots circulaires de diamètre $500\mu m$ pour l'électrode supérieure. L'électrode inférieure est constituée par l'Ag-Pd-Pt. Les films ont une épaisseur de $40\mu m$. Les figures 3.13 et 3.14 représentent la variation de la constante diélectrique et la tangente de pertes en fonction de la fréquence à l'ambiante respectivement pour BSTF(10%) et BSTF(2%).

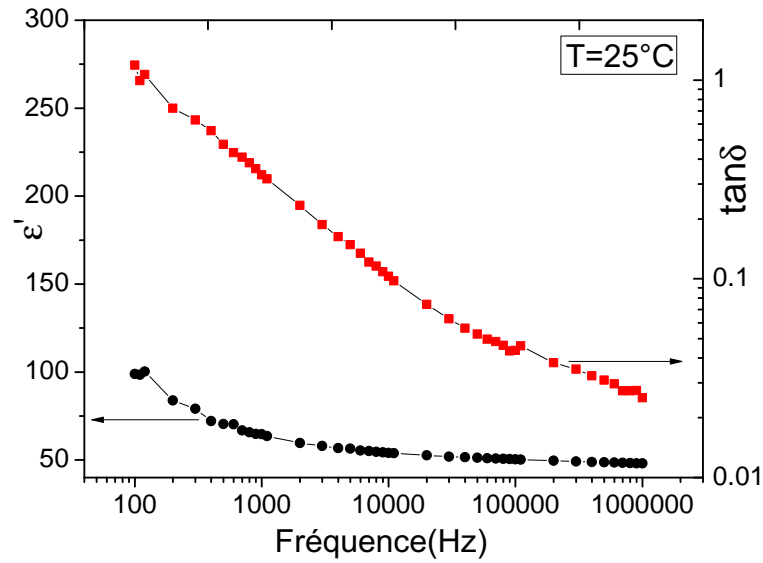


FIGURE 3.13 – Variation de la constante diélectrique ϵ' et la tangente des pertes $\tan\delta$ en fonction de la fréquence à l'ambiante pour BSTF(10%)

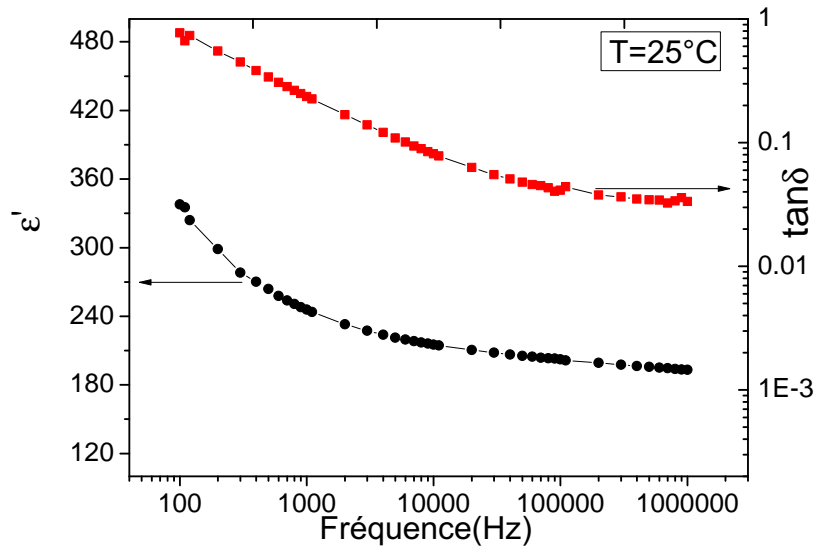


FIGURE 3.14 – Variation de la constante diélectrique ϵ' et la tangente des pertes $\tan\delta$ en fonction de la fréquence à l'ambiante BSTF(2%)

A 1 kHz, les valeurs de ϵ' et $\tan\delta$ sont 65 et 0.33 ; 246 et 0.23 respectivement pour BSTF(10%) et BSTF(2%). On peut remarquer que ϵ' augmente et que $\tan\delta$ diminue avec la diminution du taux de fer. Du point de vue de la tangente des pertes, nous avons comme pour la constante diélectrique une dispersion avec la fréquence. Cette dispersion a déjà été observée sur le matériau BT au chapitre 2 et peut être attribuée à la porosité de la couche (pores remplis d'air) mais aussi aux lacunes en oxygène, aux interfaces film-électrode et aux impuretés [83][84]. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus dans la littérature dans le cas d'une couche mince et céramique de BSTF [85] [86]. Dans notre gamme de fréquence, nous avons la $\tan\delta$ qui passe de 1.2 à 0.03 et 0.77 à 0.03 respectivement pour BSTF(10%) et BSTF(2%). On peut constater que la $\tan\delta$ du BSTF(10%) est plus élevée que celle de BSTF(2%). De plus, la variation importante de la $\tan\delta$ du BSTF par rapport au BT. La variation relative est de 98% et 96% respectivement pour les films de BSTF(10%) et BSTF(2%), tandis qu'il est de 68% pour le films de BT.

Les figures 3.15 et 3.16 montrent la variation de la constante diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences pour les films BSTF(10%) et BSTF(2%).

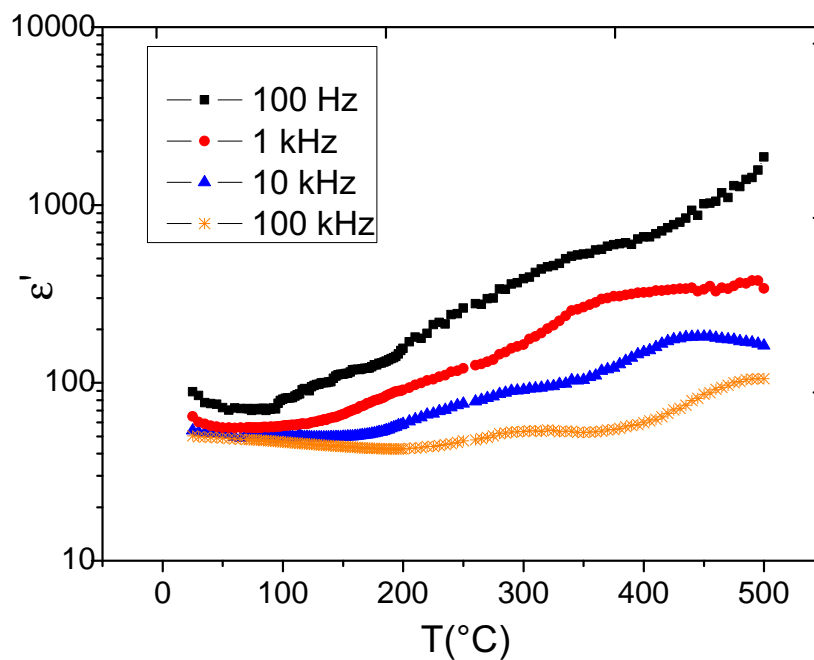


FIGURE 3.15 – Variation de la constante diélectrique en fonction de la température à plusieurs fréquences pour BSTF(10%)

On remarque que quelle que soit la fréquence, ϵ' diminue légèrement lorsque la température augmente de 25°C à 100°C pour BSTF(10%). De même, ϵ' diminue légèrement lorsque la température augmente de 25°C à 150°C pour BSTF(2%). Ce comportement peut être lié à l'évolution de notre matériau dans la phase paraélectrique, et est similaire aux résultats publiés dans la littérature [87]. Nous avons vu précédemment que le DRX de la figure 3.8 nous indique que le matériau se trouve une phase cubique à l'ambiante. Nous supposons donc que notre matériau est dans la phase paraélectrique au delà de l'ambiante. A partir de 100°C on remarque que ϵ' augmente avec la température quelque soit la fréquence. Ce mécanisme est plus prononcé à basse fréquence (100 Hz) lorsque la température est élevée. Cela peut être lié à l'effet de polarisation de charge d'espace à l'interface des matériaux [88] [89].

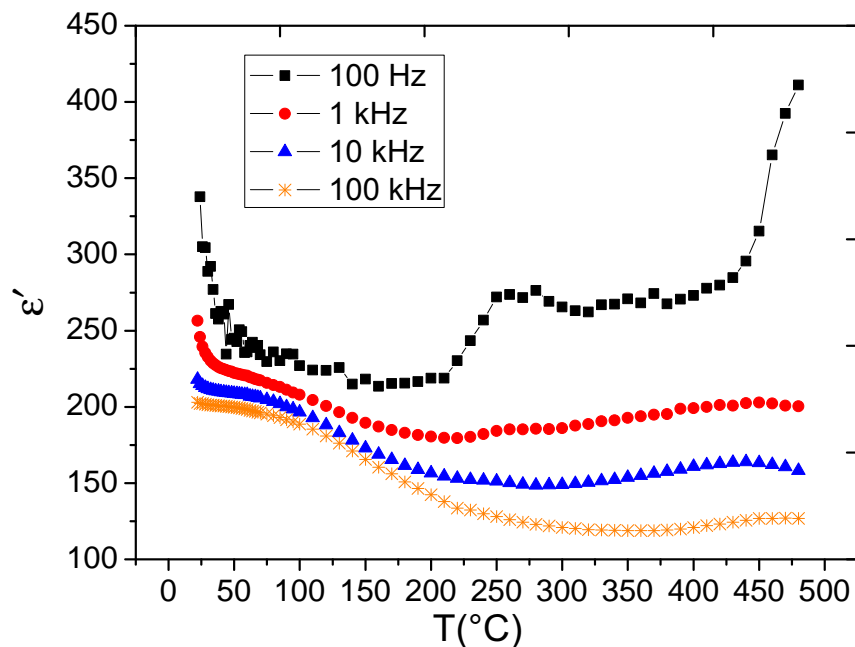


FIGURE 3.16 – Variation de la constante diélectrique en fonction de la température à plusieurs fréquences pour BSTF(2%)

La variation de la conductivité en fonction de $1000/T$ à plusieurs fréquences pour BSTF(10%) est présentée à la figure 3.17. On peut voir que lorsque la température augmente la conductivité augmente, et que cette variation est accompagnée d'un phénomène de relaxation, visible entre 120°C et 300°C, dépendant de la fréquence.

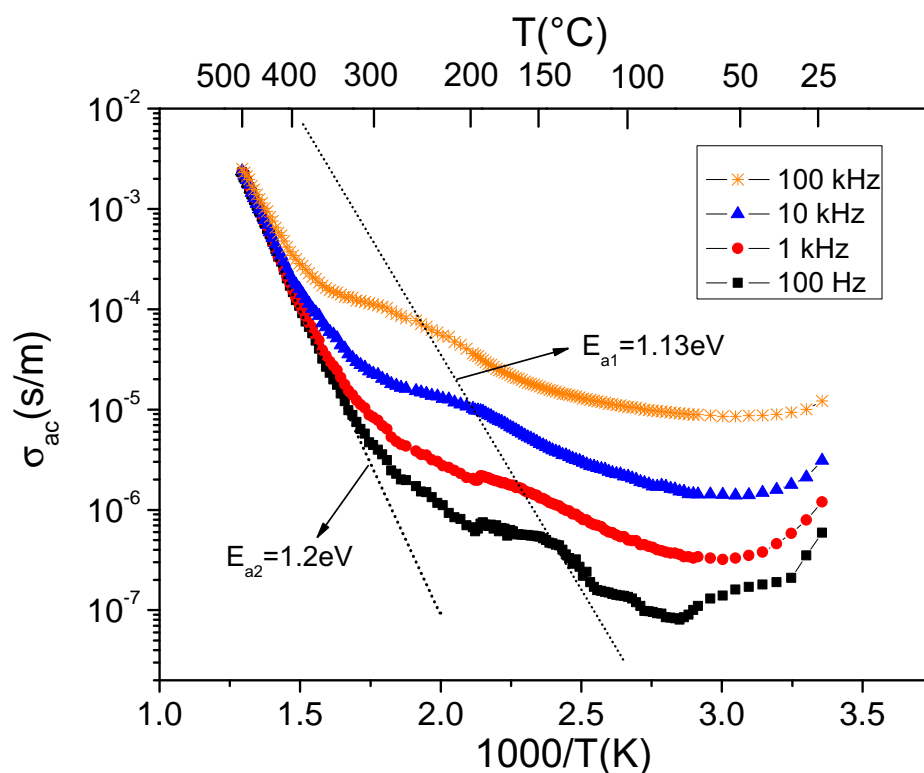


FIGURE 3.17 – Variation de la conductivité en fonction de $1000/T$ à plusieurs fréquences pour BSTF(10%)

Afin d'expliquer ce phénomène, nous avons fait appel au modèle d'Arrhenius, suivant l'équation :

$$fr = f_0 \exp(-E_{a1}/k_B T) \quad (3.1)$$

avec k_B : est la constante de Boltzmann (J/K), E_{a1} : est l'énergie d'activation (eV), et T est la température absolue (K).

Avec ce modèle nous avons tracé sur la figure 3.18, la relation entre la fréquence de relaxation fr , et la température dont la valeur est obtenue à la valeur maximale de la conductivité. Nous avons une énergie d'activation $E_{a1} = 1.13$ eV et une fréquence de relaxation $f_0 = 1.46 \cdot 10^{16}$ Hz lorsque la température tend vers l'infini. Ces résultats indiquent que le phénomène de relaxation peut être attribué au mouvement des lacunes d'oxygènes et thermiquement activé [90] [91] [92]. A titre de comparaison, nous avons fait appel au modèle d'Arrhenius suivant l'équation 3.2, pour caractériser la partie quasi-linéaire de l'évolution de la conductivité à basse fréquence pour les températures supérieures à 300°C .

$$\sigma_{ac} = \sigma_0 \exp(-E_{a2}/k_B T) \quad (3.2)$$

La valeur calculée pour l'énergie d'activation est $E_{a1}=1.2$ eV. Il est donc à noter que la valeur de l'énergie d'activation calculée suivant l'évolution linéaire de la conductivité à haute température est très proche de celle précédemment trouvée pour le phénomène de relaxation.

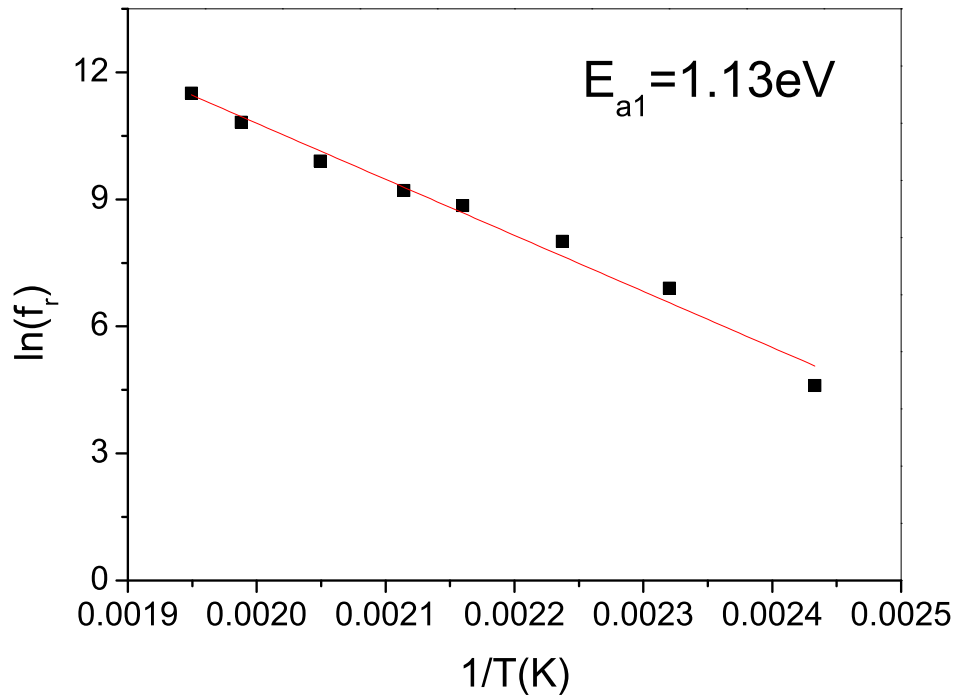


FIGURE 3.18 – $\ln(f_r)$ vs $1/T(K)$ à l'aide du modèle d'Arrhenius

L'évolution de la conductivité (a.c.) de BSTF(10%) peut être attribuée à la migration des lacunes d'oxygène. On peut constater que la variation de la conductivité est importante. A basse fréquence, elle varie de 8.10^{-8} S/m à $2.5.10^{-3}$ S/m dans notre gamme de température. Nous observons également que toutes les courbes de la conductivité se rejoignent à haute température pour toutes les fréquences. Cela indique que ce comportement est lié à la conductivité (d.c.) σ_0 présentée dans l'équation 3.2.

La figure 3.19 montre la variation de la conductivité en fonction de $1000/T$ à plusieurs fréquences pour BSTF(2%). On remarque que la conductivité varie assez faiblement lorsque la température varie de l'ambiante à 480°C . La variation de la conductivité pour le film BSTF(2%) est plus faible que celle de BSTF(10%). Cela indique que le taux de dopage influe sur la conductivité. Nos résultats sont

en accord avec des études faites dans la littérature [31] [80] sur l'effet du dopage pour diminuer l'énergie de bande interdite des oxydes.

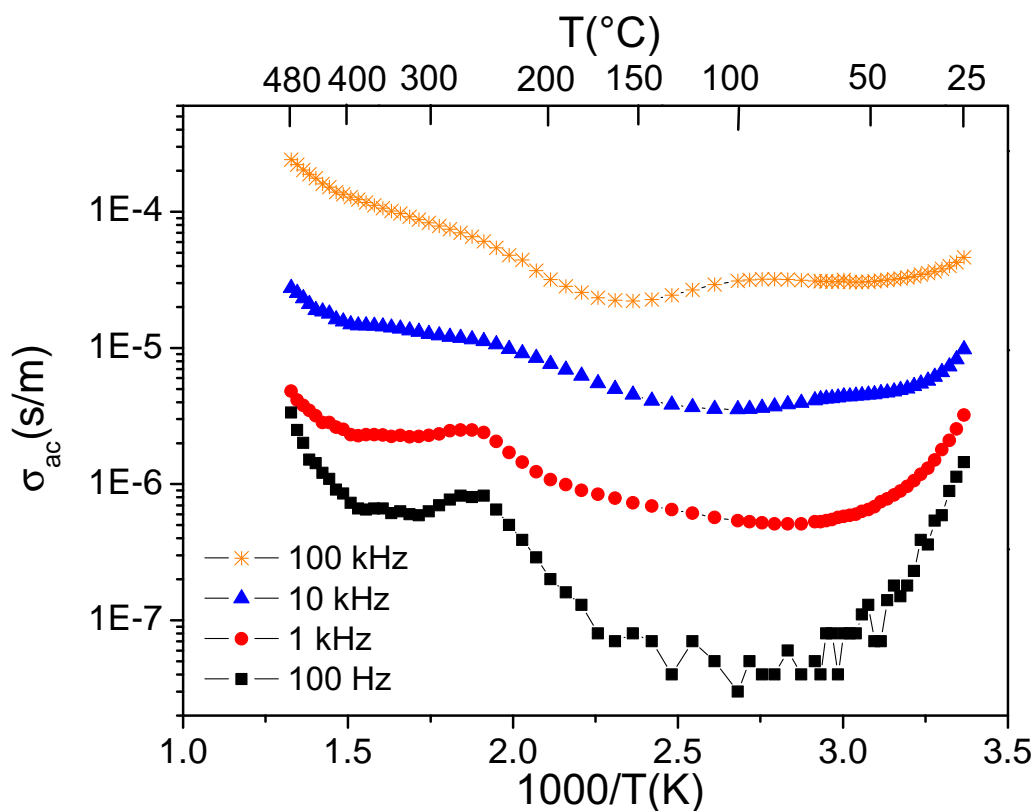


FIGURE 3.19 – Variation de la conductivité en fonction de $1000/T$ à plusieurs fréquences pour BSTF(2%)

Comme indiqué au début de ce chapitre, notre objectif était de réduire la résistance de nos capteurs de gaz par dopage avec le fer, soit une substitution sur le site B de la structure pérovskite. Et cela est exactement ce qui est arrivé dans nos échantillons : la conductivité des films de BSTF augmente en fonction de la température.

3.6.1.2 Structure à condensateur interdigité (électrodes interdigitées)

Les mesures diélectriques présentées dans cette partie sur les films de BSTF(10%) et BSTF(2%), sont réalisées avec des électrodes interdigitées (CID). Les mesures sont effectuées sur des capteurs à base de films épais de BSTF. Les mesures sont réalisées entre deux électrodes interdigitées déposées sur le film. Nous calcu-

lons la tangente de pertes à partir de l'équation 1.34, en prenant les données mesurées par le pont d'impédance (G_m et C_m). La valeur de la constante diélectrique est issue du modèle présenté dans le chapitre 1. Les valeurs de ϵ'' sont calculées à partir des valeurs de $\tan\delta$ et de ϵ' ($\epsilon'' = \tan\delta \cdot \epsilon'$). Ensuite les valeurs de la conductivité sont calculées à partir de l'équation $\sigma = \epsilon'' \cdot \omega \cdot \epsilon_0$. Les films ont une épaisseur de $40\mu\text{m}$. Les figures 3.20 et 3.21 représentent la variation de la constante diélectrique et de la tangente de perte en fonction de la fréquence à l'ambiante respectivement pour BSTF(10%) et BSTF(2%).

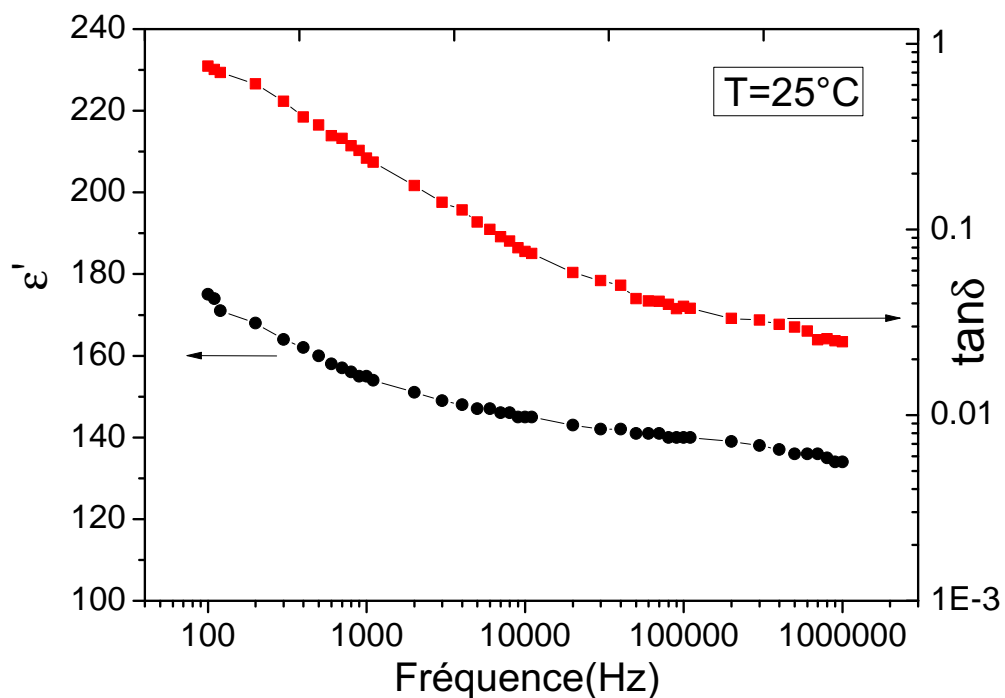


FIGURE 3.20 – Variation de la constante diélectrique ϵ' et la tangente des pertes $\tan\delta$ en fonction de la fréquence à l'ambiante pour BSTF(10%)

A 1 kHz, les valeurs de ϵ' et $\tan\delta$ sont 200 et 0.12 ; 282 et 0.20 respectivement pour BSTF(10%) et BSTF(2%). On peut remarquer que ϵ' augmente et que $\tan\delta$ diminue avec la diminution du taux de fer. Du point de vue des pertes, nous avons comme pour la constante diélectrique une dispersion avec la fréquence. Cet effet a été expliqué dans la partie précédente. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus dans la littérature dans le cas d'une couche mince et d'une céramique de BSTF [85] [86]. Dans notre gamme de fréquence, nous avons

$\tan\delta$ qui passe de 0.5 à 0.01 et 0.53 à 0.01 respectivement pour BSTF(10%) et BSTF(2%). On peut constater que la $\tan\delta$ du BSTF(10%) est plus élevée que celle de BSTF(2%). De plus, une variation très importante de la $\tan\delta$ du BSTF est observée. La variation relative est de 98% et 97% respectivement pour les films de BSTF(10%) et BSTF(2%). Cet effet est lié à la porosité importante dans nos couches.

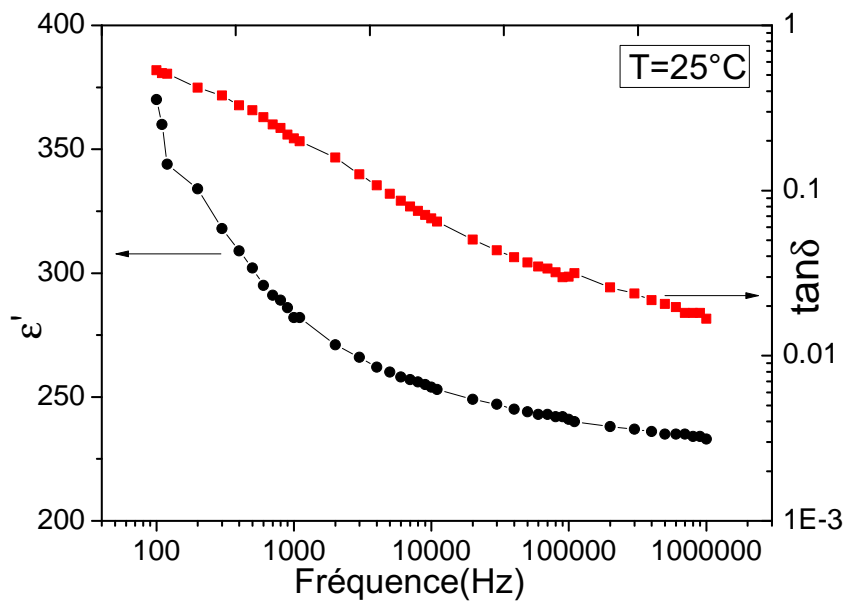


FIGURE 3.21 – Variation de la constante diélectrique ϵ' et la tangente des pertes $\tan\delta$ en fonction de la fréquence à l'ambiante pour BSTF(2%)

Les figures 3.22 et 3.23 montrent la variation de la constante diélectrique en fonction de la température à plusieurs fréquences respectivement pour BSTF(10%) et BSTF(2%). On remarque que pour les fréquences supérieures à 100 Hz, ϵ' diminue légèrement lorsque la température augmente de 25°C à 50°C pour BSTF(10%). D'autre part on remarque que quelle que soit la fréquence, ϵ' diminue légèrement lorsque la température augmente de 25°C à 200°C pour BSTF(2%). Au dessus de 200°C, on voit que ϵ' augmente avec la température quelle que soit la fréquence. La variation de ϵ' est plus importante à 100 Hz (basse fréquence) lorsque la température est élevée. Cela peut être liée à un effet de polarisation de charge d'espace à l'interface des matériaux [88] [89].

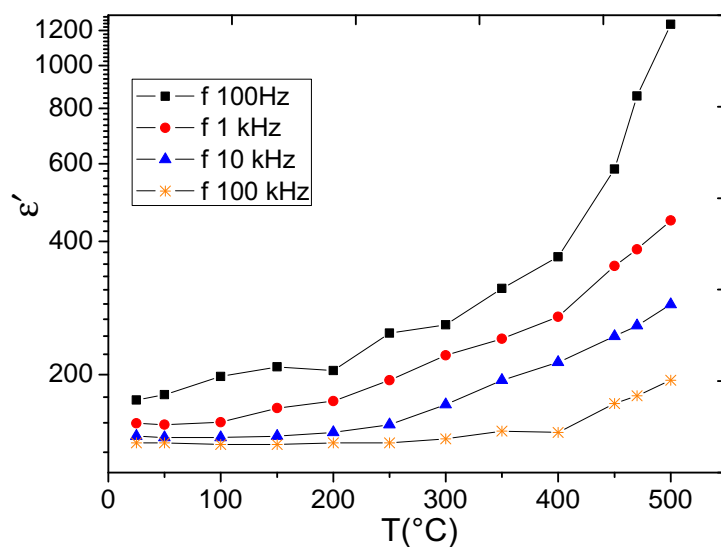


FIGURE 3.22 – Variation de la constante diélectrique en fonction de la température à plusieurs fréquences pour BSTF(10%)

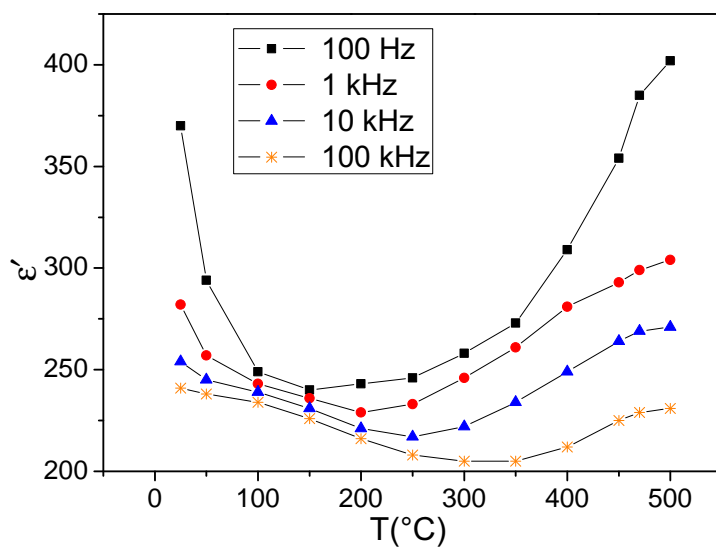


FIGURE 3.23 – Variation de la constante diélectrique en fonction de la température à plusieurs fréquences pour BSTF(2%)

Les figures 3.24 et 3.25 représentent la variation de la conductivité en fonction de $1000/T$ à plusieurs fréquences respectivement pour BSTF(10%) et BSTF(2%).

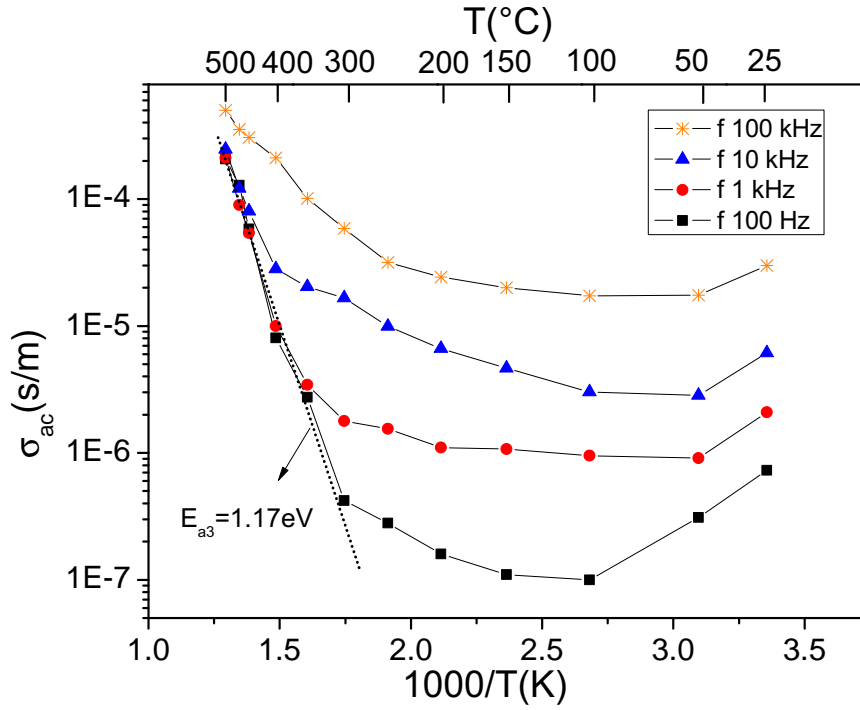


FIGURE 3.24 – Variation de la conductivité en fonction de $1000/T$ à plusieurs fréquences pour BSTF(10%)

On remarque que lorsque la température augmente la conductivité augmente quelque soit la fréquence. Il est à noter que la variation de la conductivité pour BSTF(10%) est plus élevée que celle de BSTF(2%) lorsque la température varie de 25°C à 500°C . Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans la structure MIM. Afin de calculer l'énergie d'activation pour BSTF(10%), nous avons fait appel au modèle d'Arrhenius suivant l'équation 3.3, pour tracer l'évolution linéaire de la conductivité à basse fréquence pour les températures supérieures à 300°C (Figure 3.24).

$$\sigma_{ac} = \sigma_0 \exp(-E_{a3}/k_B T) \quad (3.3)$$

La valeur calculée pour l'énergie d'activation est $E_{a1} = 1.17 \text{ eV}$. Il est donc à noter que la valeur de l'énergie d'activation calculée suivant l'évolution linéaire de la conductivité à haute température est très proche de celle précédemment dans la partie structure MIM.

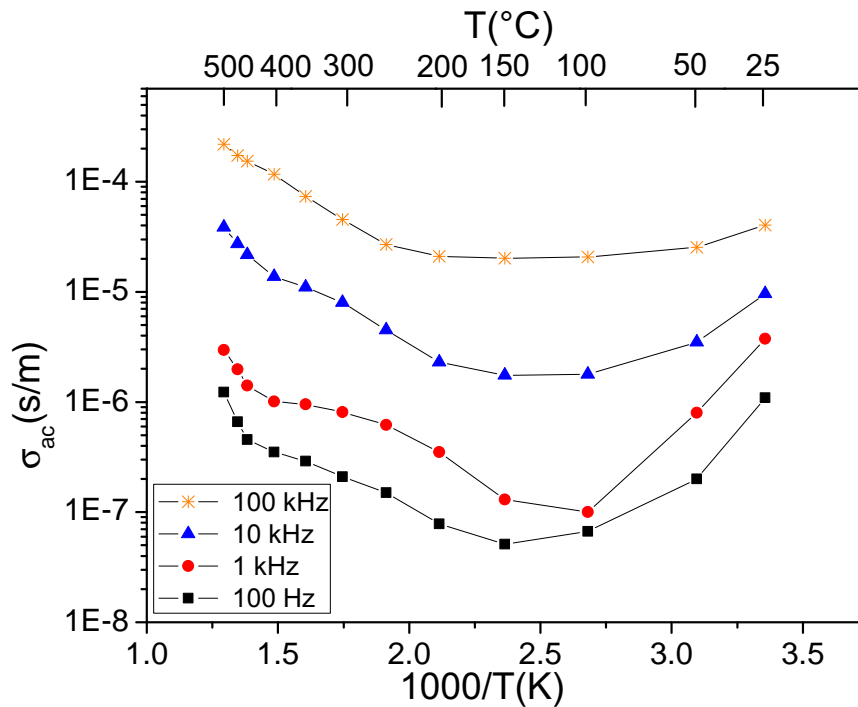


FIGURE 3.25 – Variation de la conductivité en fonction de $1000/T$ à plusieurs fréquences pour BSTF(2%)

3.6.1.3 Discussion sur l'origine des différences entre les résultats obtenus sur les deux structures de condensateur (MIM et CID)

Les figures 3.26 et 3.27 représentent la variation de la constante diélectrique et la tangente de perte en fonction de la fréquence à l'ambiante en structure MIM et CID respectivement pour les films de BSTF(10%) et BSTF(2%) déposés sur Al_2O_3 par tournette. Le tableau 3.2 et 3.3 résume la différence des résultats obtenus pour BSTF(10%) et BSTF(2%) respectivement. Nous pouvons remarquer pour les deux compositions de BSTF que :

- les valeurs de ϵ' en CID sont plus élevées qu'en MIM (par exemple pour le film BSTF(2%) déposé par tournette, nous avons un écart de 10% à 100 Hz) ;
- les valeurs de σ en CID sont proches de celles mesurées en MIM à la température ambiante (par exemple pour le film BSTF(10%) déposé par sérigraphie, nous avons un écart de 18% à 100 Hz).

Ces écarts peuvent être attribués en première approximation aux erreurs liées au modèle de calcul employé avec la méthode CID mais aussi aux incertitudes de la méthode elle-même. Nous pouvons énumérer d'autres sources :

- l'influence de la microstructure (porosité, densité);
- l'influence du substrat;
- l'influence de la routine de calcul (5% d'erreur);
- l'influence des électrodes (dimensions).

En sérigraphie, l'épaisseur est mieux maîtrisée qu'en Spin coating. De fait l'écart à 100 kHz est moindre. En effet, la force centrifuge entraîne une variation d'épaisseur entre le centre de l'échantillon et les bords. L'écart type pour une couche (déposée par Spin coating) de 40 μm est d'environ 42%. Au final, on peut seulement conclure que le calcul de la constante diélectrique comporte moins de sources d'erreurs en structure parallèle (MIM) pour les couches déposées par sérigraphie.

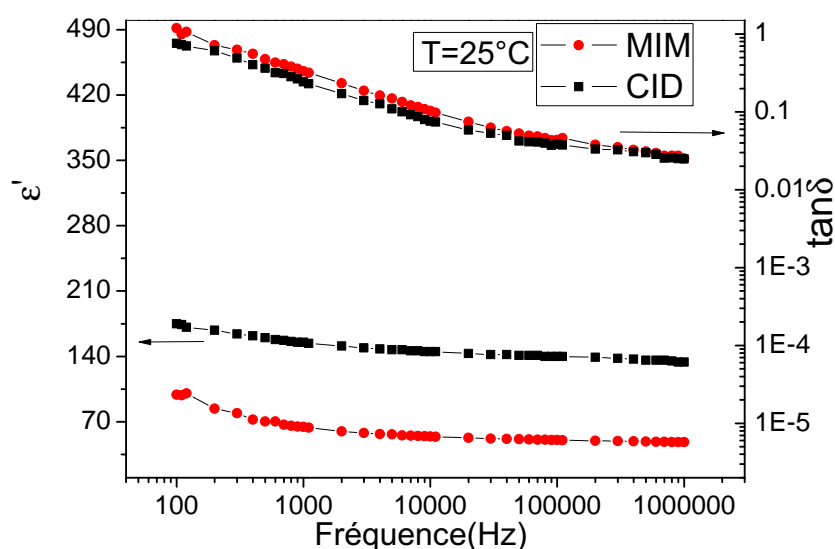


FIGURE 3.26 – Variation de ε' et $\tan\delta$ en fonction de la fréquence à l'ambiante pour BSTF(10%) en structure MIM et CID

Pour la $\tan\delta$, ces écarts MIM/CID sont assez faibles à 100 kHz. Comme $\tan\delta$ est indépendante de la géométrie des électrodes, les valeurs légèrement élevées en MIM peuvent être liées à la diffusion d'éléments métalliques Ag-Pd-Pt (électrode inférieure) dans la couche d'oxyde lors de l'étape de frittage à 1100°C. Il est intéressant de noter que des études [93] [94] [95] ont montré que le phénomène de diffusion d'Ag-Pd dans la couche épaisse provoque des changements des propriétés diélectriques.

Les écarts entre les valeurs CID/MIM de la conductivité sont liés entre autre à

la méthode de calcul en CID où la valeur de ϵ' est utilisée pour le calcul de la valeur de σ . De fait l'erreur faite sur ϵ' se reporte sur σ .

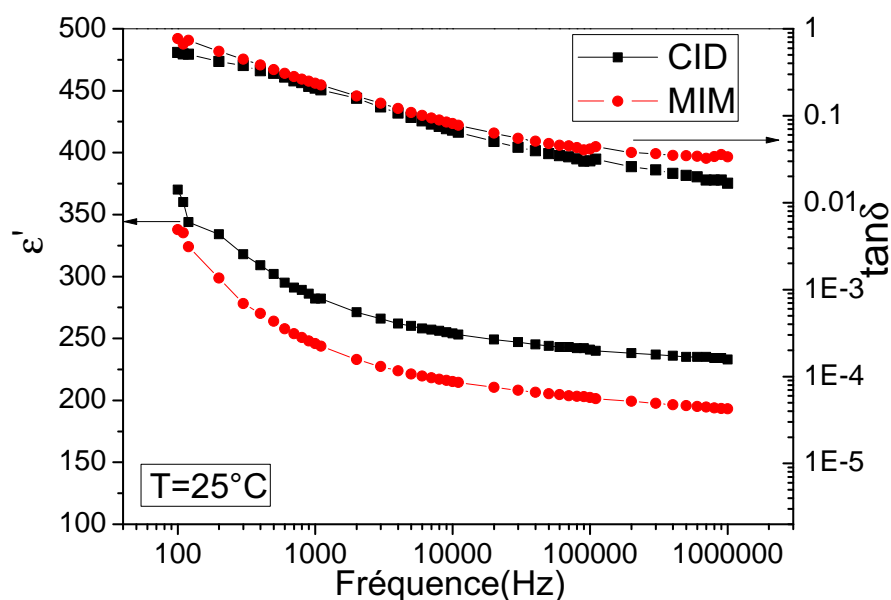


FIGURE 3.27 – Variation de ϵ' et $\tan\delta$ en fonction de la fréquence à l'ambiante pour BSTF(2%) en structure MIM et CID

BSTF(10%)		Tournette		Sérigraphie	
		MIM	CID	MIM	CID
f=100 Hz à T=25°C	ϵ'	99	175	106	162
	$\tan\delta$	1.189	0.757	1.092	0.6
	σ (s/m)	$5,9 \cdot 10^{-7}$	$7,3 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-7}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$
f=100 kHz à T=25°C	ϵ'	50	140	62	128
	$\tan\delta$	0.0436	0.0385	0.0401	0.0332
	σ (s/m)	$1,22 \cdot 10^{-5}$	$2,403 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$	$2,36 \cdot 10^{-5}$
Modèle d'Arrhenius	Ea (eV)	1.2	1.17	1.24	1.15

TABLEAU 3.2 – Tableau résumant les résultats obtenus pour BSTF(10%) en structure MIM et CID pour les films déposés par tournette et sérigraphie

BSTF(2%)		Tournette		Sérigraphie	
		MIM	CID	MIM	CID
f=100 Hz à T=25°C	ϵ'	337	370	345	363
	$\text{tg}\delta$	0.771	0.534	0.912	0.604
	$\sigma(\text{s/m})$	$1,45 \cdot 10^{-6}$	$1,09 \cdot 10^{-6}$	$1,75 \cdot 10^{-6}$	$1,22 \cdot 10^{-6}$
f=100 kHz à T=25°C	ϵ'	202	241	216	231
	$\text{tg}\delta$	0.041	0.03	0.035	0.044
	$\sigma(\text{s/m})$	$4,634 \cdot 10^{-5}$	$4,029 \cdot 10^{-5}$	$4,29 \cdot 10^{-5}$	$5,65 \cdot 10^{-5}$
Modèle d'Arrhenius	Ea (eV)	1.02	0.95	1.06	0.89

TABLEAU 3.3 – Tableau résumant les résultats obtenus pour BSTF(2%) en structure MIM et CID pour les films déposés par tournette et sérigraphie

3.6.2 Mesure ferroélectrique

La figure 3.28 montre l'évolution à 10 kHz de la capacité en fonction d'un

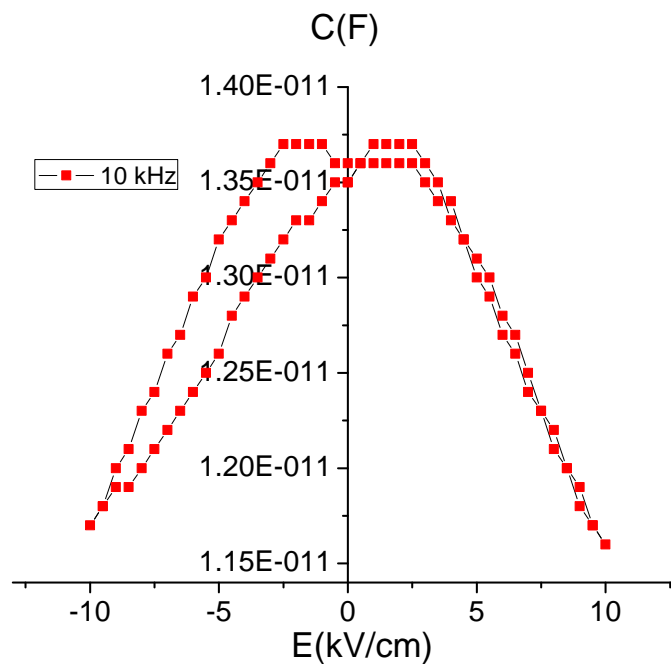


FIGURE 3.28 – Variation de la capacité en fonction du champ électrique E pour un film de BSTF(2%) déposé sur l'Ag-Pd-Pt/ Al_2O_3

champ électrique statique allant -40kV/cm à $+40\text{kV/cm}$ pour le film de BSTF(2%) déposé par tournette. La mesure a été réalisée à l'ambiante. Le cycle en Figure 3.28 ne fait pas apparaître de comportement ferroélectrique pour les tensions positives. En revanche, une forme d'aile (hystérésis) est observée pour les tensions négatives. Étant donné, que le BSTF(2%) ne fait pas apparaître de transition ferroélectrique-paraélectrique au delà de l'ambiante, que le DRX révèle une phase cubique, nous pouvons dire que le matériau se trouve dans l'état paraélectrique à l'ambiante. De fait, l'hystérésis observé sur la courbe $C(V)$ serait plutôt dû à des accumulations de charges locales. Ce comportement n'a pas été observé dans le cas du film BSTF(10%). La courbe présente une variation non symétrique par rapport à l'axe 0 Volt. Nous pouvons également observer une différence entre la valeur maximale de C pour le champ négatif et positif. Ces différences peuvent être attribuées, aux différentes natures entre l'électrode inférieure ($Ag - Pd - Pt$) et supérieure (Au/Cr). La figure 3.29 présente la polarisation P en fonction du champ électrique E pour les films BSTF(10%) et BSTF(2%).

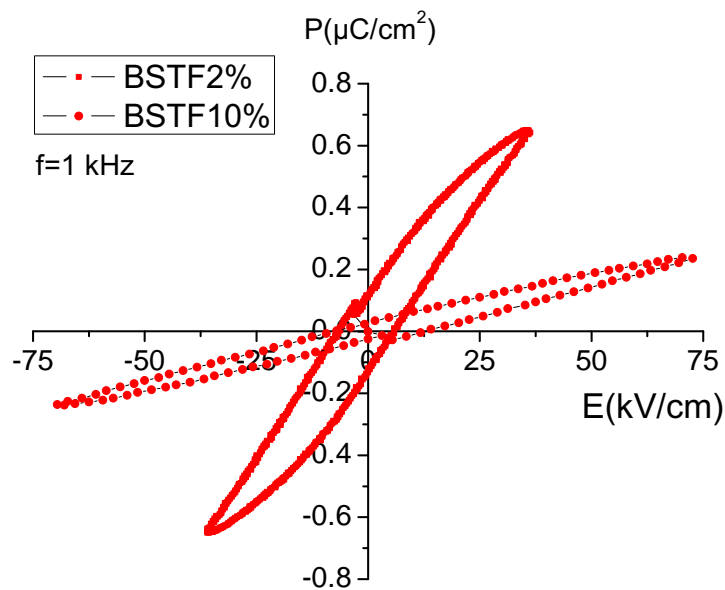


FIGURE 3.29 – P-E Cycle d'hystérésis mesurés à 1kHz pour BSTF(10%) et BSTF(2%)

La courbe de BSTF(10%) confirme aussi l'état paraélectrique de ce matériau. Pour le BSTF(2%), on remarque une polarisation maximale P_s et rémanente P_r .

Nous avons une polarisation rémanente $2P_r = P_r^+ + P_r^-$ de $0.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ et champs coercitifs $2E_c = E_c^+ + E_c^-$ de $6 \text{ kV}/\text{cm}$. Ces très faibles valeurs peuvent être liées à la porosité de la couche qui facilite les accumulations de charges locales mais également au fait que nous avons appliqué des champs relativement faibles. La polarisation rémanente peut être liée à la présence des dipôles ferroélectriques dans la couche.

3.6.3 Mesure en DC appliquée aux capteurs de gaz

Dans cette partie, nous présentons des mesures en DC sur des démonstrateurs de capteurs à base des films BSTF. Comme nous l'avons indiqué au début de chapitre, avant toute utilisation ou mesure sous gaz les capteurs subissent un test de mesure en fonction de la température sous air afin d'étudier la stabilité de la résistance de chaque capteur. De plus, ces mesures permettent l'adaptation de la résistance des capteurs dans la gamme de température aux systèmes de détection de notre partenaire SIMTRONICS SAS. La figure 3.30 montre la variation de la résistance en fonction de la température pour les capteurs à base de films de BSTF(10%) et BSTF(2%).

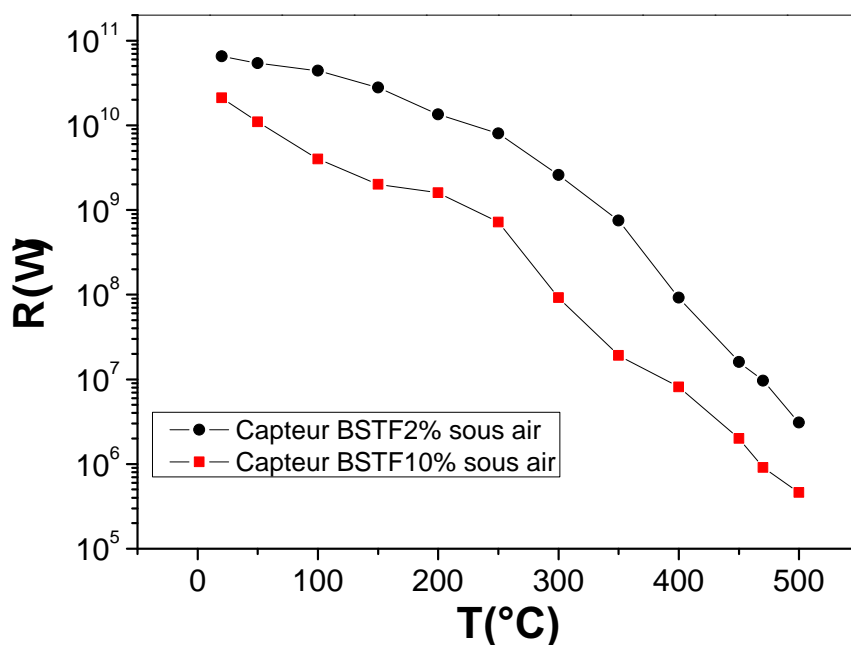


FIGURE 3.30 – Variation de la résistance en DC d'un film épais de BSTF(10%) et BSTF(2%) déposé par tournette sur Al_2O_3 et recuit à 1100°C

A 450°C les valeurs de résistance sont de 2 MΩ et 16 MΩ respectivement pour BSTF(10%) et BSTF(2%). On peut observer que l'allure de la résistance diminue en fonction de la température. Nous pouvons aussi affirmer que l'augmentation du taux de fer permet la diminution de la résistance en DC comme en AC. L'évolution de la résistance avec l'augmentation de la température n'est pas linéaire.

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet du dopage en fer sur les propriétés de notre matériau. L'étude a été développée selon plusieurs étapes. La première a consisté à étudier deux compositions $Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Fe_yO_3$ avec deux taux de fer (10% et 2%) afin d'étudier leurs propriétés physiques et électriques. Dans la seconde, nous avons réalisé des mesures sur des films épais pour BSTF(10%) et BSTF(2%) déposés par tournette sur Ag-Pd-Pt/ Al_2O_3 et Al_2O_3 recuit à 1100°C pendant 2h. Les mesures diélectriques ont été réalisées de 100Hz jusqu'à 1MHz pour des températures variant de 25°C à 500°C. Ces mesures ont été effectuées sur deux structures différentes : condensateur plan (MIM) et condensateur interdigté (CID). Pour les 2 compositions en fer (2 et 10%) la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique n'a pas été observée, ce qui est à rapprocher de la diffraction des rayons X qui a révélé une phase cubique. L'état ferroélectrique devrait donc être dans la gamme des températures négatives. Des mesures électriques sous azote liquide devraient nous confirmer cette possibilité. Dans le même esprit, des mesures ferroélectriques ont été faites à l'ambiante. Elles n'ont pas révélées de comportement ferroélectrique. Un léger effet d'hystérésis a néanmoins été observé mais il est probablement dû à l'accumulation locale de charges électriques (charges d'espace inter-grains, entre les grains et les électrodes).

Finalement, des mesures de résistances en DC sous air pour des capteurs à base de films épais de BSTF ont été réalisées dans la gamme de température comprise entre 25°C et 500°C. Ce chapitre nous a permis de mettre en évidence l'effet du dopage en fer sur l'augmentation de la conductivité de nos films. Nous avons également pu constater que la technique de Spin coating n'est adaptée du dépôt de couches épaisses. En effet avec la viscosité importante de l'encre, le dépôt par tournette fait apparaître une non homogénéité d'épaisseur de la couche. De ce fait, un dépôt par sérigraphie devra être favorisé mais cette technique a été mise en place en fin de thèse.

Mesures sous gaz

4.1 Contexte

Dans ce chapitre, nous allons présenter des mesures sous gaz dans le but d'étudier la sensibilité des capteurs que nous avons réalisés. Pour se faire nous avons initié une collaboration avec la société SIMTRONICS qui est spécialisée dans la détection de gaz. Cette collaboration a permis un rapprochement bénéfique de la recherche académique et du service R&D d'une société. Dans un premier temps, nous avons dû réaliser des démonstrateurs de capteurs de gaz à base des matériaux (couches épaisses) développés au laboratoire, compatible avec le système de détection de SIMTRONICS. Dans un deuxième temps, nous avons effectué des mesures de résistance sous différents gaz. Ce chapitre constitue à la fois une étude préliminaire, mais également une perspective très encourageante pour la suite des travaux au laboratoire. L'intégration d'une couche épaisse dans un boîtier de capteur commercial a constitué la première difficulté. En effet nous avons dû travailler sur la miniaturisation de l'ensemble (élément sensible, électrode de mesure et élément chauffant) du démonstrateur. Comme nous l'avons évoqué au chapitre 2, nous avons également réalisé des cartes de conditionnement spécifiques qui permettent l'adaptation de la résistance de nos démonstrateurs au système de détection de notre partenaire. Nous avons choisi d'étudier des oxydes de titanate de baryum dopés dans une gamme de température 400°C-500°C. Avec les éléments chauffants commerciaux utilisés ici, la température maximale est de 500°C. Afin d'augmenter la durée de vie de l'élément chauffant, nous avons décidé de faire nos tests à 450°C. Ce chapitre débute par un rappel sur les principales caractéristiques d'un capteur de gaz puis nous présenterons le développement des outils électroniques réalisés dans notre étude. Nous détaillons ensuite le banc de mesure et le protocole de mesure sous gaz. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus sous gaz pour deux

capteurs à base de films BSTF(10%) et BSTF(2%). Ces films épais ont été déposés sur Al_2O_3 par Spin Coating et recuit à $1100^\circ C$ pendant 2h. Les gaz testés sont le monoxyde de carbone CO (200ppm), le sulfure d'hydrogène H_2S (50 et 100ppm) et le dioxyde de soufre SO_2 (20ppm). Des mesures complémentaires au laboratoire ont été effectuées, afin d'étudier l'influence de l'humidité sur la réponse de nos capteurs. Enfin nous présenterons une étude comparative avec des capteurs à base des films minces BSTF, réalisés par D. Fasquelle, et un capteur à base d'un film BST épais. Des analyses physico-chimiques pour le film mince de BSTF sont présentées dans l'Annexe B.

4.2 Principe généraux

Pour la bonne compréhension de nos résultats, nous allons faire quelques rappels sur les principes de base concernant le fonctionnement, les performances ainsi que les caractéristiques d'un capteur de gaz de type semi-conducteur.

4.2.1 Modélisation des phénomènes électriques mis en jeux lors de la mesure de conductance dans un matériau

Comme nous l'avons précisé auparavant, la détection des gaz se fait en mesurant la variation de résistance électrique du matériau sensible. Cette mesure électrique globale du matériau met en jeu des phénomènes physico-chimiques liés aux réactions entre la couche sensible et le gaz. D'après la littérature, les différents mécanismes mis en jeu dans la conduction du film sensible d'oxyde métallique exposé aux gaz peuvent être schématisés par la figure 4.1 ([96]). On peut les classer en trois contributions principales : Conduction à l'intérieur des grains, aux joints de grains, et à l'interface oxyde/métal. Les réactions entre le matériau sensible et le gaz sont donc très complexes. Pour améliorer la compréhension de ces mécanismes, de nombreux travaux se basent sur la modélisation de ces comportements par des circuits équivalents qui offrent une description de l'impédance du capteur[97][98][99].

Enfin, la morphologie du matériau joue un rôle très important sur la transduction globale ; elle définit la surface spécifique et les propriétés de transport à l'intérieur du matériau sensible, qu'il soit compact, poreux ou encore nanostructurés[100][101].

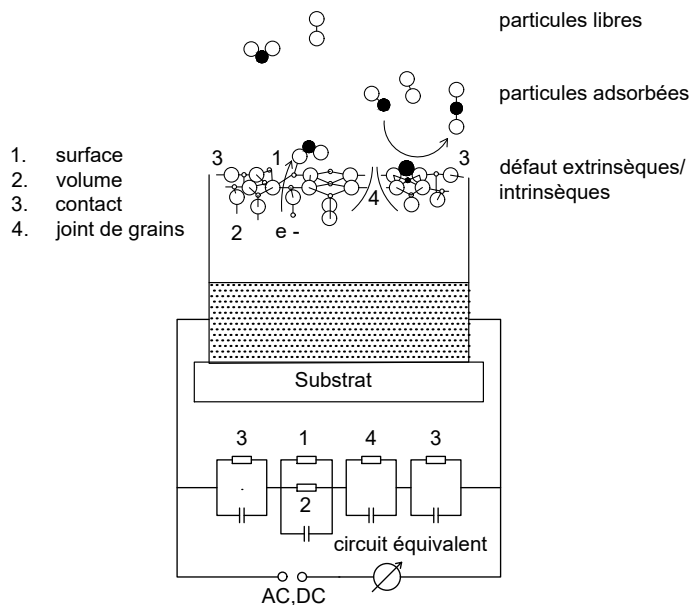


FIGURE 4.1 – Schéma représentatif de la détection d'un gaz

4.2.2 Connaissances de l'interaction Gaz/Oxyde

D'une manière générale [102][103][8], dans les capteurs de gaz à semiconducteurs, l'adsorption d'un gaz sur un solide est l'accumulation à la surface de celui-ci de molécules provenant de l'atmosphère gazeuse environnante. Le gaz qui s'adsorbe est appelé « adsorbat » et le solide « adsorbant ». L'information chimique est traduite à travers la structure du matériau et engendre par exemple un changement de conductivité. Ce processus est toujours exothermique et on peut faire une distinction entre deux types d'adsorption. La physisorption et la chimisorption, en fonction des valeurs des chaleurs d'adsorption dégagées et du type d'interaction entre adsorbat et adsorbant.

Lors de physisorption (l'adsorption physique), la molécule se lie à la surface avec des forces du type Van Der Waals [103] et les liaisons sont donc faibles. Ce phénomène est de très peu d'intérêt pour notre application. Le second type d'adsorption est la chimisorption, les interactions sont principalement des réactions chimiques qui font intervenir des échanges d'électrons entre le gaz et le matériau sensible. Pour un capteur de gaz à base d'oxydes, les mécanismes sont très nombreux. Une molécule gazeuse peut également s'adsorber, formant des

liaisons avec plusieurs atomes de surface. Suivant la molécule gazeuse et le site d'adsorption (endroits précis de la surface), les mécanismes et les probabilités de réaction sont différents[104].

Dans un oxyde de type pérovskite, les sites d'adsorption sont des atomes, soit des cations du site A ou B, soit d'oxygène, soit des lacunes d'oxygène. Dans le cas des oxydes métalliques, la présence d'oxygène est indispensable pour que le gaz cible puisse réagir. Les gaz réagissent préférentiellement avec les oxygènes chimisorbés et rarement avec le matériau directement[105][106]. Les sites métalliques ne sont que des intermédiaires de réaction avec les espèces oxygénées. L'oxygène est donc le précurseur de la réaction de détection. Il peut exister sous plusieurs formes (et avec différentes réactivités) à la surface de la couche sensible, suivant la température de fonctionnement. Par exemple, dans le cas du SnO_2 [107], les espèces principalement présentes en surface sont O_{2ads}^- et O_{ads}^- (sous air) et HO^- (en présence d'humidité). Leur adsorption est le mécanisme précurseur des réactions catalytiques de surface. L'évolution de ces espèces à la surface du SnO_2 peut se résumer par la Figure 4.2(Référence [108]).

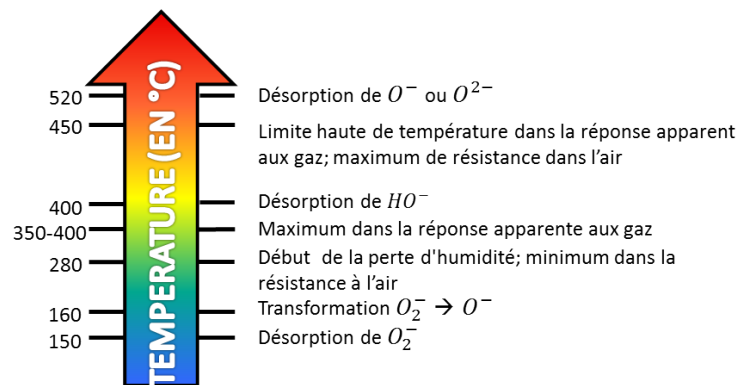


FIGURE 4.2 – Température des changements physiques dans le matériau SnO_2

4.3 Rappel des principales caractéristiques des capteurs de gaz

Avant d'aborder l'étude des capteurs de gaz à base de films épais de BSTF, il nous semble nécessaire de préciser les termes couramment rencontrés dans le domaine des capteurs de gaz. Les performances d'un capteur de gaz [109] s'évaluent grâce à ses six principales caractéristiques qui sont : Sensibilité, Sélectivité, Stabilité, la réversibilité, les temps de réponse et de recouvrement, et la

reproductibilité. Ce sont ces performances que nous tentons de caractériser tout au long de notre étude.

4.3.0.1 Sélectivité

La sélectivité d'un capteur de gaz, est sa capacité à ne réagir qu'à un seul gaz. D'une manière générale, un capteur est sélectif si sa sensibilité à un gaz est très peu affectée par la présence d'autres gaz (dits interférents). Mais n'ayant pas effectué des mesures à différents gaz en même temps, nous ne pouvons pas déterminer ce paramètre dans notre étude.

4.3.0.2 Sensibilité

La première qualité que l'on cherche pour un capteur est sa sensibilité aux gaz. La sensibilité est une grandeur qui exprime la variation de la réponse du capteur en fonction de la variation du mesurande (concentration de gaz). Un capteur de gaz est dit sensible si une petite variation de concentration entraîne une importante variation du signal de sortie. La définition générale de la sensibilité est donc :

$$S_n = \frac{\Delta s}{\Delta [C]_n} \quad (4.1)$$

Avec

- S_n est la sensibilité au gaz n.
- Δs , est la réponse du capteur (la sortie du capteur, résistance ou conductance, ...).
- $\Delta [C]_n$, est la concentration du gaz n.

La réponse des capteurs de gaz est généralement fortement non linéaire, la sensibilité n'est donc pas constante. Pour pouvoir comparer les sensibilités de capteurs très différents, des calculs différentiels et relatifs sont utilisées comme « Réponse relative » :

$$r_{relative} = \frac{R_{air} - R_{gaz}}{R_{air}} \quad (4.2)$$

Cette définition de la réponse présente un certain nombre d'inconvénients tel que la réelle évolution de la sensibilité du matériau lorsque la valeur de la conductance sous air varie beaucoup. Mais n'ayant pas effectué des mesures de résistance en fonction de différentes concentrations en gaz, nous ne pouvons pas utiliser la réelle définition de la sensibilité (notée "S") exprimée par l'équation 4.1. Pour cela, dans notre étude nous utiliserons l'équation 4.2 pour calculer la sensibilité relative (notée " $S_r = r_{relative}$ ") pour nos capteurs de gaz.

4.3.0.3 Stabilité

Elle représente la variation de réponse du capteur obtenue pour des conditions identiques. Autrement dit, un capteur est dit stable quand, pour des conditions fixes, il fournit une valeur de ligne de base constante. La notion de manque de stabilité est liée aux dérives de la réponse du capteur au cours du temps. La dérive est de deux types : la dérive de la sensibilité à un gaz donné et la dérive de "l'offset" (dérive de réponse sous air ou gaz).

4.3.0.4 Temps de réponse et de recouvrement

C'est une caractéristique pratique fondamentale. Il s'agit de quantifier le temps nécessaire au capteur pour passer de la valeur initiale à 90% de la valeur finale quand celui-ci est soumis à une certaine concentration de gaz (temps de réponse). De la même manière, le temps de recouvrement est le temps mis, pour revenir à 90% dans la configuration initiale une fois que le gaz à détecter a disparu (Figure 4.3)[110].

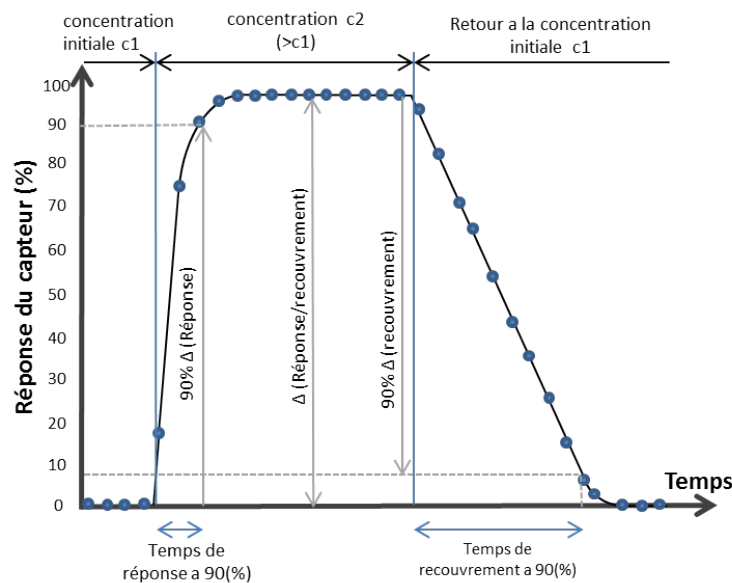


FIGURE 4.3 – Variation de la réponse du capteur en fonction du temps, permettant de déduire le temps de réponse $t_{90\%}$ et le temps de recouvrement $tr_{90\%}$

Les temps, de réponse et de recouvrement seront notés dans la suite de ce chapitre, respectivement, $t_{90\%}$ et $tr_{90\%}$.

4.3.0.5 Reproductibilité

C'est la capacité à produire une même réponse pour un même gaz et une même concentration. La réponse du capteur est répétable si elle répond à un gaz de la même façon quel que soit le nombre de mesures et le temps entre les mesures. La répétabilité prend en compte le temps de réponse (et de recouvrement) et encore la sensibilité.

4.3.0.6 Réversibilité

Elle est caractérisée par le retour à l'état initial de la réponse, après disparition du gaz cible. Il est à noter que nous devons, dans toutes nos mesures, vérifier cette réversibilité, car dans le cas contraire nous parlons de la contamination du capteur.

4.4 Banc de mesure

Dans ce paragraphe, nous allons présenter le dispositif utilisé pour les mesures sous gaz. Nous abordons les problèmes rencontrés lors des étapes d'adaptation des cartes de conditionnement aux capteurs.

4.4.1 Détecteur SIMTRONICS

Le DG-TT7-S (Figure 4.4) est un détecteur de gaz toxiques à semi-conducteurs permettant la détection de l'hydrogène sulfuré (H_2S).



FIGURE 4.4 – MultiTox DG-TT7-S : Détecteur de gaz toxiques à semi-conducteur

Son principe de mesure s'appuie sur des réactions d'oxydation et d'adsorption à la surface de films de semi-conducteurs chauffés. Le DG-TT7 peut aussi être configuré pour détecter d'autres gaz. Dans ce cas, c'est un détecteur s'appuyant sur un transducteur à cellule électrochimique. Les photos 4.4 et 4.5 sont extraits de la notice technique du détecteur Mulitox de l'entreprise SIMTRONICS.

Le détecteur DG-TT7 est composé (Figure 4.5) :

- d'un socle de fixation maintenu par trois vis et permettant le montage de presse-étoupes (fourniture en option). Ces derniers sont au format M20, il y a deux entrées en standard et une troisième en option ;
- d'un boîtier antidéflagrant (acier inoxydable 316L) constitué :
 - d'un jeu de cartes électroniques tropicalisées,
 - d'une carte électronique d'affichage et de communication infra-rouge ; elle permet la communication avec la télécommande de maintenance (TLU).
- d'une cartouche équipée d'une étiquette, de couleur orange pour les toximètres à semi-conducteurs(DG-TT7-S). Le capteur de gaz à base de semiconducteur est placé dans la cartouche ;
- d'une élingue (option) métallique raccordant socle et boîtier, de manière à faciliter la maintenance.

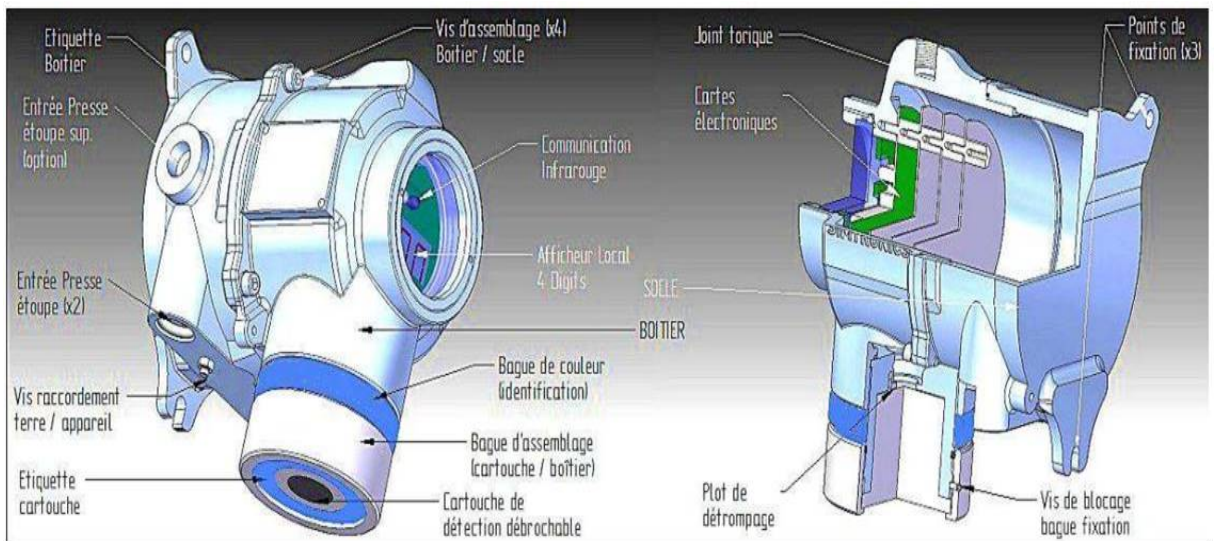


FIGURE 4.5 – Présentation du détecteur

Comme nous l'avons évoqué, un capteur de gaz à semi-conducteur est un capteur passif dont la variation de conductivité (ou résistivité) n'est mesurable qu'en intégrant le capteur dans un circuit de conditionnement (pont de Wheatstone). Les résistances du pont utilisées par l'entreprise sont fixes et de l'ordre du

k Ω , afin d'être adaptés au capteur commercial Figaro TGS 831 à base de SnO_2 . Des cartes de conditionnement ont été développées spécifiquement pour nos capteurs et seront présentées dans le paragraphe suivant.

4.4.2 Adaptation du conditionnement aux capteurs

La figure 4.6 montre une carte de conditionnement sans (à gauche) et avec (à droite) un démonstrateur à base de films épais de BSTF. Pour adapter nos capteurs aux systèmes de détection SIMTRONICS, des cartes électroniques spécifiques ont été développées. Les modifications ont essentiellement concerné le pont de mesure (pont de Wheatstone) et la partie commande de l'élément chauffant (convertisseur à découpage).

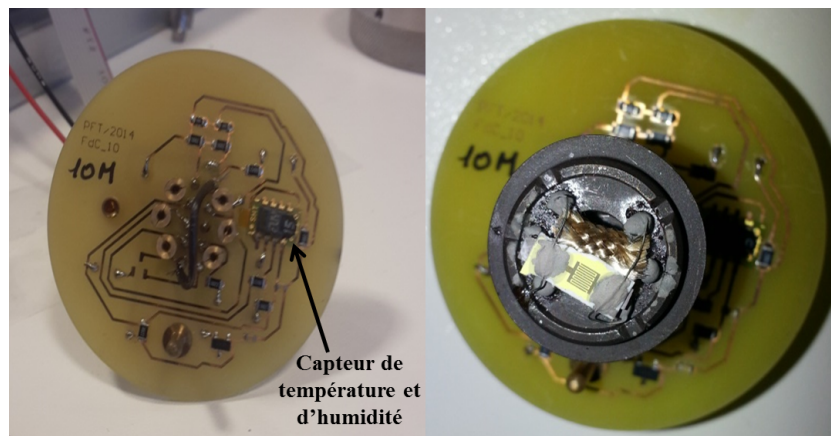


FIGURE 4.6 – Adaptation de la carte de pont de Wheatstone à nos capteurs

Après différentes modifications du convertisseur à découpage permettant d'alimenter l'élément chauffant, il s'est avéré qu'il n'était pas possible d'atteindre 500°C. L'alimentation pour les mesures hautes températures a alors été faite via une alimentation externe. Nous pouvons remarquer au dos de la carte la présence d'un capteur d'humidité et de température.

La figure 4.7 montre les étapes d'intégration du capteur dans la cartouche du détecteur. La cartouche est séparée du détecteur pour permettre son remplacement, et son démontage facilement et rapidement sans nécessité de toucher au reste de l'appareillage. Malgré les problèmes rencontrés lors de la modification, l'optimisation et l'assemblage, nous avons réussi à réaliser l'adaptation des cartes de conditionnement aux démonstrateurs fabriqués pendant ma thèse.



FIGURE 4.7 – Intégration du capteur dans la cartouche du détecteur

4.4.3 Logiciel Telecapteur

Nous avons utilisé un logiciel développé par la société SIMTRONICS et nommé "Télécapteur". Le logiciel est présenté à la figure 4.8.

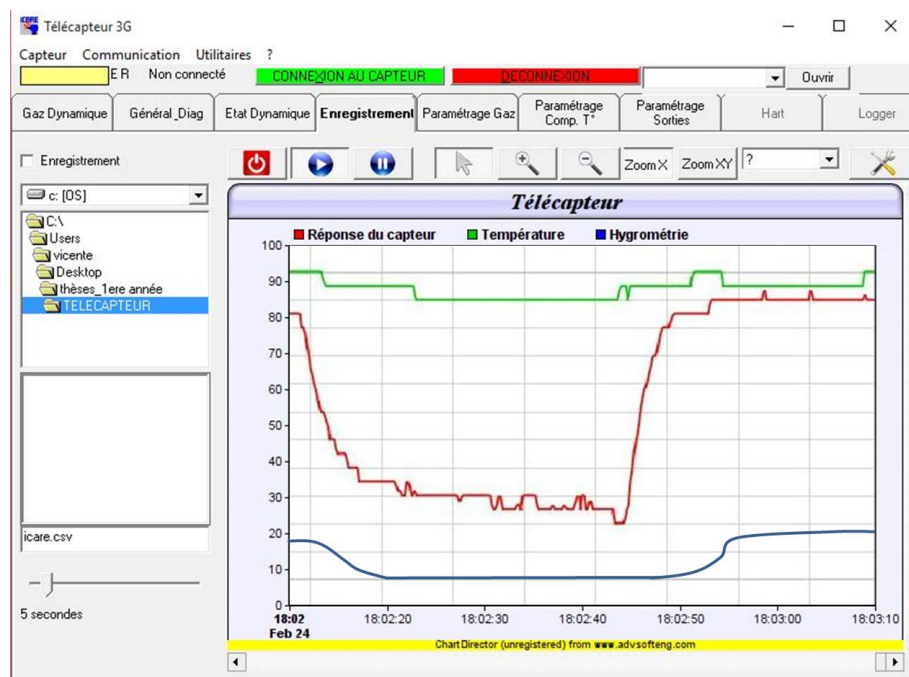


FIGURE 4.8 – Logiciel utilisé "Télécapteur"

Ce logiciel regroupe un ensemble d'outils pour l'analyse des données et

l'acquisition des données de mesures sous gaz. Pour la validité des mesures sous gaz, le système fait aussi l'acquisition de la température et de l'hygrométrie dans la cartouche.

4.4.4 Description du dispositif utilisé

La figure 4.9 présente notre dispositif de test électrique sous gaz. Le banc de test est composé de :

- une alimentation (Basetech BT-305) en courant continu permettant de contrôler la température de résistance chauffante ;
- un multimètre (Agilent 34405A) utilisé pour la mesure du courant consommé par l'élément chauffant ;
- une bouteille de gaz, avec un détendeur régulateur de débit à 0.5 l/min ;
- un détecteur DG-TT7-S contenant un démonstrateur à base de nos films épais BSTF ;
- un ordinateur qui permet l'acquisition des données à partir d'une communication infra-rouge.

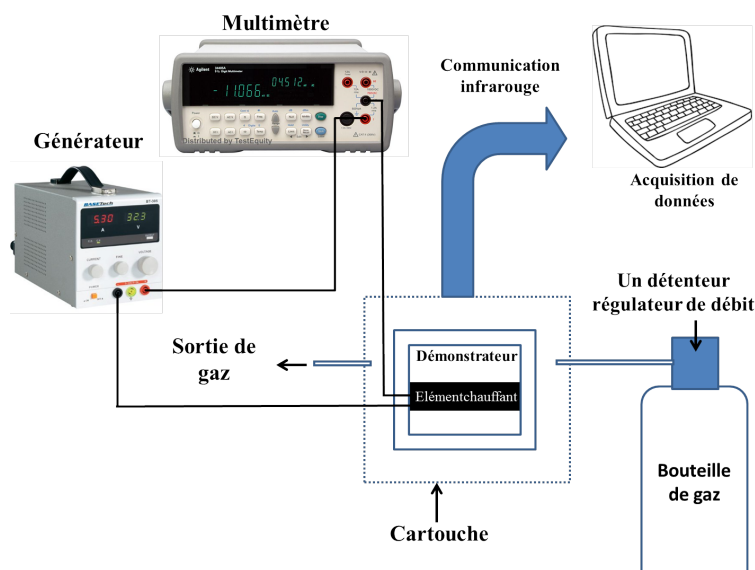


FIGURE 4.9 – Vue schématique du banc de test électrique sous gaz

4.4.5 Protocole de mesure

La caractérisation des capteurs étant d'un intérêt primordial pour leur utilisation ultérieure, il est nécessaire que cela se fasse avec beaucoup de rigueur. Nous avons vu dans le chapitre 2, que chaque capteur subit une période de test sous

air ambiant afin d'étudier la stabilité du capteur en fonction de la température et de connaître son comportement vis-à-vis de paramètres pouvant influencer la mesure. A ce titre, nous allons présenter les conditions expérimentales de nos mesures sous gaz :

- tension de chauffage fixée aux valeurs préconisées par l'étalonnage du capteur en température présenté au chapitre 2 ;
- utilisation d'un débit de gaz fixé à 0.5l/min ;
- une durée de préchauffage de deux heures sous conditions initiales. Ici l'air ambiant, avant chaque mesure ce qui permet à la résistance du capteur de se stabiliser ;
- utilisation de la même chambre test durant toutes les expériences ;
- retour à l'état initial sous l'air ambiant, en conservant la même condition de départ ;
- mesure de la température et l'hygrométrie (Cartouche) ;
- le temps de réponse et de recouvrement des capteurs dans toute l'étude sont exprimés heure, minute et seconde (hh :mm :ss).

4.4.6 Validité des mesures sous gaz

Le comportement d'un oxyde poreux est fortement influencé par la présence de vapeur d'eau, même en faible quantité[32][111]. Non seulement, la résistance s'en voit changée mais également sa sensibilité. Cela aura beaucoup de conséquences lors de l'utilisation de ces capteurs. D'après la littérature[112][113], si on prend l'exemple des capteurs à base de matériaux semiconducteurs comme le SnO_2 , la sensibilité au monoxyde de carbone est fortement accrue en présence d'humidité. Il est donc important d'étudier l'influence de l'humidité sur la réponse de notre démonstrateur. Nous avons vu dans le chapitre précédent que la résistance de notre matériau varie en fonction de la température. Pour cela nous avons étudié l'effet du débit de gaz sur la température de fonctionnement du démonstrateur. Cette étude est présentée à l'Annexe A.

Des études de la littérature[114][115], ont montré qu'un refroidissement de la couche sensible dû par l'effet de l'injection de gaz, provoque une modification de la cinétique des réactions chimiques. Comme nous l'avons évoqué avant, des capteurs de température et d'humidité (Figure 4.6) sont placés sur la carte de conditionnement et nous permettent de connaître les valeurs de l'humidité et la température à l'intérieur de la cartouche. Des explications complémentaires sur l'influence de l'humidité et la température lors des mesures sous gaz sont présentées dans l'Annexe A. Cette étude a montré que la variation de la résistance de la couche sensible du capteur soumis à un gaz n'est pas en relation avec la variation de l'humidité dans l'enceinte.

4.5 Essais sous gaz des capteurs "couches épaisses"

4.5.1 Mesure sous gaz H_2S de deux démonstrateurs à base d'un film BSTF(10) et BSTF(2) à 400 °C

Comme nous l'avons indiqué dans le contexte, la température minimale d'étude est de 400 °C. Nous présentons sur les figures 4.10 et 4.11 la réponse du démonstrateur respectivement à base de BSTF(10) et BSTF(2), en fonction du temps sous 50 ppm de gaz de H_2S à 400 °C. À cette température, les capteurs ont montré une sensibilité relative assez faible (environ 20%) et des temps de réponse longs. Cela montre que la température de 400 °C ne permet pas une détection optimale. Le tableau 4.1 liste les valeurs de S_r , $t_{90\%}$ et $tr_{90\%}$ pour les deux démonstrateurs à base de films BSTF. Les deux démonstrateurs ont montré une faible variation relative et leur résistance augmente en présence du gaz. Compte tenu des différents essais sous autres gaz (CO et SO_2), nous n'avons pas relevé de changement notable de la résistance de nos démonstrateurs à cette température qui nous permette de déterminer la sensibilité relative. Nous avons donc pour la suite, étudié la réponse de nos démonstrateurs à 450 °C.

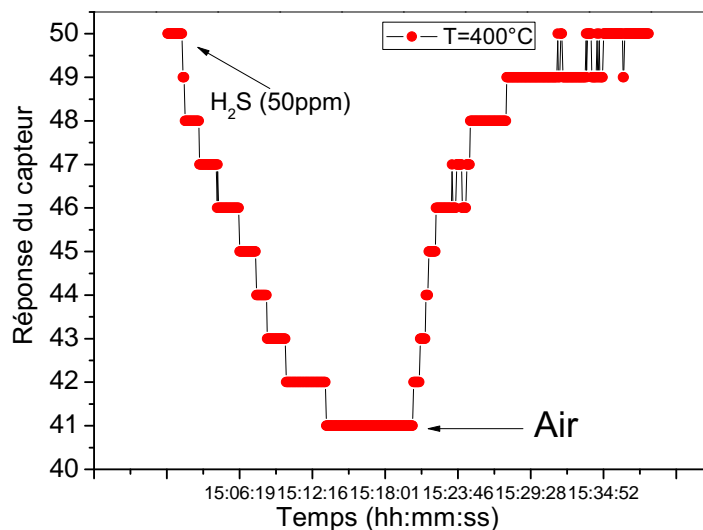


FIGURE 4.10 – Réponse du capteur à base du film BSTF(10%) sous H_2S (50ppm) à 400 °C

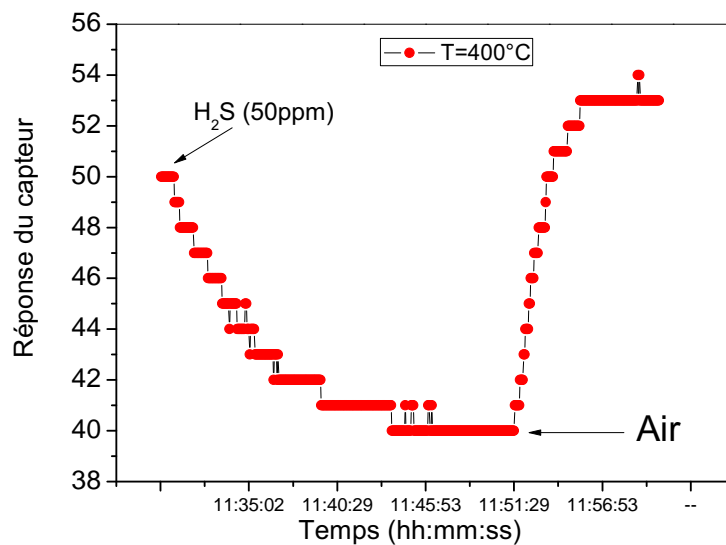


FIGURE 4.11 – Réponse du capteur à base du film BSTF(2%) sous H_2S (50ppm) à 400°C

		S_r (%)	$t_{90\%}$ (mm:ss)	$tr_{90\%}$ (mm:ss)
BSTF(10%) à T=400°C	H_2S (50 ppm)	18	08:33	08:15
BSTF(2%) à T=400°C	H_2S (50 ppm)	20	09:01	03:15

TABLEAU 4.1 – Sensibilité relative (S_r), temps de réponse ($t_{90\%}$) et de recouvrement $tr_{90\%}$ pour BSTF(10) et BSTF(2) 400°C

4.5.2 Mesure sous gaz d'un démonstrateur à base du film BSTF(10) à 450°C

Pour cette partie nous allons présenter les mesures sous gaz (H_2S , SO_2 , CO) à 450°C, d'un démonstrateur à base d'un film BSTF(10) : 40 μ m d'épaisseur recuit à 1100°C, 2h.

4.5.2.1 Gaz H_2S (50ppm)

Sur les figures 4.12 et 4.13, nous avons reporté la réponse du démonstrateur en fonction du temps sous 50 ppm de gaz H_2S . La figure 4.12 montre la saturation de la réponse du capteur pour une injection de gaz H_2S pendant 20 min. Les différentes caractéristiques déduites de cette courbe sont : la sensibilité relative (S_r), le temps de réponse ($t_{90\%}$) et de recouvrement ($tr_{90\%}$) ainsi que la réversibilité. La mesure de ces paramètres nous permet de déterminer la performance de la couche sensible BSTF. Ces valeurs seront regroupées dans le tableau 4.2. À partir de la courbe de réponse du capteur (Figure 4.12), nous pouvons constater que le capteur montre une bonne performance en termes de $S_r = 55.4\%$, $t_{90\%} = 5$ minutes et $tr_{90\%} = 8$ minutes.

Par contre, la réponse du capteur tend à ne pas retourner à sa valeur initiale sous air. Il est possible que l'interaction gaz-solide conduise à une réaction chimique irréversible. Ce phénomène a été beaucoup observé dans la littérature sur des films minces et épais de BST [36][26]. Néanmoins il est à souligner que l'écart départ-retour en air reste assez faible.

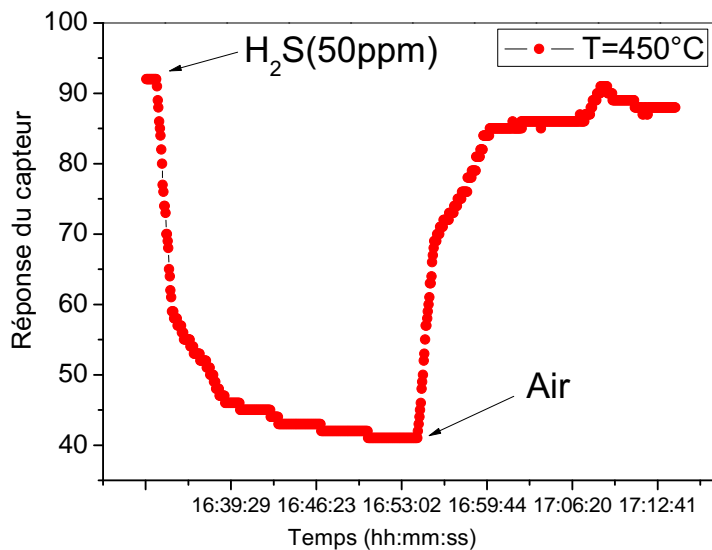


FIGURE 4.12 – Réponse du capteur à base du film BSTF(10%) sous H_2S (50ppm) à 450°C

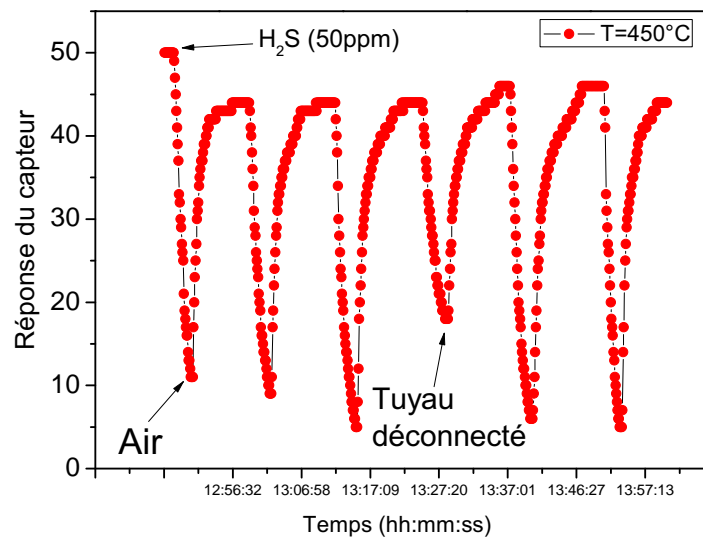


FIGURE 4.13 – Réponse du capteur à base du film BSTF(10%) sous H_2S (50ppm) à $450^\circ C$

Afin d'étudier la répétabilité de réponse du démonstrateur à un gaz donné pour une condition fixe, nous avons réalisé plusieurs cycles de mesures sous le même gaz pour la même concentration 50 ppm. La réponse du démonstrateur en fonction du temps, est illustrée par la figure 4.13. Les courbes présentent la même variation relative, malgré le problème de retour de la réponse à la valeur initiale. Il est à noter que le tuyau est déconnecté de la bouteille de gaz pendant la mesure, ce qui entraîne un changement de l'allure de courbe au 4ème cycle. Nous pouvons néanmoins souligner que la reproductibilité (répétabilité) est bonne sous H_2S à $450^\circ C$.

4.5.2.2 Gaz SO_2 (20ppm)

Comme pour le H_2S , la réponse de notre démonstrateur a été mesurée en fonction du temps sous 20 ppm de gaz de dioxyde de soufre SO_2 . Nous avons trouvé que le maximum de sensibilité relative est atteint pour une injection de gaz pendant 15 min. À partir de l'observation des courbes (non données car similaires à celles obtenues sous H_2S) de la réponse du capteur, nous pouvons dire que :

- le capteur montre une bonne performance en termes de $S_r = 30.4\%$, $t_{90\%} = 6$ minutes et $tr_{90\%} = 4$ minutes.

- la résistance de la couche épaisse augmente rapidement lors de la réaction entre le gaz et le film BSTF ;
- la diminution de la résistance lors du retour sous air est en revanche beaucoup plus rapide ;
- la variation de la réponse du capteur pour plusieurs cycles sous SO_2 a été la même.

Nous avons remarqué aussi que la réponse du capteur montre le même sens de variation de résistance ; la résistance augmente lorsque on injecte le gaz. Les courbes de réponse en fonction du temps présentent les mêmes tendances quel que soit le gaz.

4.5.2.3 Gaz CO (200ppm)

Nous avons étudié, la réponse du démonstrateur en fonction du temps sous 200 ppm de CO. La réponse du capteur a montré le même sens de variation de résistance comme les autres gaz testés (H_2S et SO_2) ; la résistance augmente lorsqu'on injecte le gaz. À partir de l'observation de courbe de la réponse du capteur, nous pouvons dire que :

- le capteur montre une bonne performance en termes de $S_r = 27.4\%$, $t_{90\%} = 3$ minutes et $tr_{90\%} = 57$ secondes.
- le capteur a présenté moins de sensibilité par rapport aux autres gaz étudiés (H_2S et SO_2) ;
- le capteur a montré un temps de réponse et de recouvrement plus rapide qu'avec les autres gaz étudiés (H_2S et SO_2).

4.5.2.4 Synthèse sur le BSTF(10%)

Le tableau 4.2 liste les valeurs de la sensibilité relative ainsi que les temps de réponse et de recouvrement pour le démonstrateur à base de film BSTF(10) sous H_2S , SO_2 et CO à $450^\circ C$. Le démonstrateur a été testé sous H_2S (100 ppm) et les valeurs S_r , $t_{90\%}$ et $tr_{90\%}$ à $450^\circ C$ sont regroupés dans le tableau 4.2.

		$S_r(\%)$	$t_{90\%}$ (mm:ss)	$tr_{90\%}$ (mm:ss)
BSTF(10%) à T=450°C	H ₂ S (50 ppm)	55.4	05:06	08:03
	H ₂ S (100 ppm)	61.1	04:55	08:25
	SO ₂ (20 ppm)	30.4	06:18	03:51
	CO(200ppm)	27.4	02:51	00:57

TABLEAU 4.2 – Sensibilité relative (S_r), temps de réponse ($t_{90\%}$) et de recouvrement $tr_{90\%}$ pour BSTF(10%) 450°C

On remarque que le démonstrateur montre plus de sensibilité relative sous H₂S par rapport au SO₂ et au CO. Les temps de réponses en fonction de H₂S et SO₂ sont légèrement différents, tandis que sous CO $t_{90\%}$ est le plus rapide. Nous notons que le temps de recouvrement sous CO est beaucoup plus rapide que ceux obtenus sous H₂S et SO₂. Comme nous le verrons par la suite, toutes ces différences sont liées à la réaction chimique entre le gaz étudié et le matériau ainsi qu'entre le gaz et les molécules adsorbées à la surface de la couche sensible. Il est à noter que nous n'avons pas remarqué de variation de température de l'élément chauffant en présence du gaz. En effet la consommation de puissance de l'élément chauffant étant restée constante avant et après injection du gaz, cela confirme bien que la température est restée stable. De plus, l'influence de l'humidité sur le fonctionnement du démonstrateur sera étudiée dans la partie suivante. On peut également remarquer que le capteur BSTF(10) est plus sensible sous H₂S (50 ppm et 100 ppm). Par exemple, pour H₂S (50 ppm), le capteur est plus sensible à 450°C (18% à 400°C ; 55% à 450°C). Son temps de réponse est également plus court lorsqu'on augmente la température de fonctionnement à 450°C.

4.5.3 Mesure sous gaz d'un démonstrateur à base du film BSTF(2) à 450°C

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats sous gaz obtenus pour le démonstrateur BSTF(2) à 450°C.

4.5.3.1 Gaz H_2S (50ppm)

Nous avons étudié la réponse du capteur en fonction du temps sous 50 ppm de gaz H_2S . D'après les résultats obtenus :

- le capteur a montré : $S_r = 48\%$, $t_{90\%} = 5$ minutes et $tr_{90\%} = 6$ minutes.
- Nous avons observé le retour à l'état initial de la réponse, après évacuation du gaz de test. Nous pouvons dire que le capteur n'est pas empoisonné par le gaz, et l'environnement qui entoure le capteur est le même que la condition initiale.

La réponse du démonstrateur en plusieurs cycles sous H_2S a été étudiée et présente la même variation relative.

4.5.3.2 Gaz SO_2 (20ppm)

La réponse de démonstrateur à base de BSTF(2) a été mesurée en fonction du temps sous 20 ppm de gaz de dioxyde de soufre SO_2 . Nous avons vu que le maximum de sensibilité relative est atteint pour une injection de gaz pendant 13 min. Nous avons remarqué que la réponse sous plusieurs cycles présente la même tendance que dans le cas du H_2S . Le capteur a montré les performances suivantes : $S_r = 36\%$, $t_{90\%} = 8$ minutes et $tr_{90\%} = 12$ minutes.

4.5.3.3 Gaz CO (200ppm)

Comme pour H_2S et SO_2 la réponse du démonstrateur sous 200 ppm de CO a été étudiée. Nous avons trouvé que le maximum de sensibilité relative est atteint pour une injection de gaz pendant 10 min. La réponse du capteur a montré le même sens de variation qu'avec les autres gaz testés (H_2S et SO_2); la résistance augmente lorsqu'on injecte le gaz. À partir de l'observation de courbe de la réponse du capteur, nous pouvons dire que :

- le capteur montre les performances suivantes : $S_r = 26\%$, $t_{90\%} = 4$ minutes et $tr_{90\%} = 6$ minutes.
- le capteur a présenté moins de sensibilité par rapport aux autres gaz étudiés (H_2S et SO_2);
- le capteur a montré un temps de réponse et de recouvrement rapide par rapport aux autres gaz étudiés (H_2S et SO_2).

4.5.3.4 Synthèse sur le BSTF(2%)

Le tableau 4.3 liste les valeurs de la sensibilité relative ainsi que les temps de réponse et de recouvrement pour le démonstrateur à base de film BSTF(2) sous H_2S et SO_2 à $450^\circ C$. Le démonstrateur a été testé sous H_2S (100 ppm) et les valeurs S_r , $t_{90\%}$ et $tr_{90\%}$ à $450^\circ C$ sont regroupés dans le tableau 4.3. On peut

également remarquer que le capteur BSTF(10) est plus sensible sous H_2S (50 ppm) à 450 °C qu'à 400 °C (20% à 400 °C ; 48% à 450 °C). Son temps de réponse est également plus court lorsqu'on augmente la température de fonctionnement à 450 °C.

		S_r (%)	$t_{90\%}$ (mm:ss)	$tr_{90\%}$ (mm:ss)
BSTF(2%) à T=450°C	H ₂ S (50 ppm)	48	05:37	06:15
	H ₂ S (100 ppm)	52.5	05:04	06:34
	SO ₂ (20 ppm)	36	07:51	12:27
	CO(200ppm)	26	04:12	05:55

TABLEAU 4.3 – Sensibilité relative (S_r), temps de réponse ($t_{90\%}$) et de recouvrement $tr_{90\%}$ pour BSTF(2%) 450 °C

4.5.4 Mécanismes mis en jeu dans la réaction au gaz 'test'

Le but de cette partie est de réunir suffisamment d'informations physiques, électroniques et chimiques pour être capable d'interpréter les résultats expérimentaux en s'appuyant sur la littérature. Le processus de détection d'un gaz [102][116] se résume en deux contributions :

- La réception du gaz en surface (adsorption).
- La transduction de la chimie de surface en variations d'électrons dans le matériau.

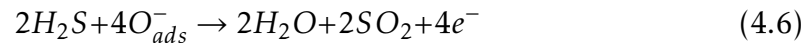
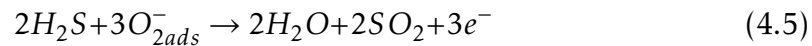
Dans un premier temps, nous supposons que lorsque notre démonstrateur à base du film pérovskite BSTF est en contact avec l'oxygène de l'air, celui-ci est adsorbé et provoque la formation d'une zone de charge d'espace ainsi qu'une barrière de potentiel au niveau des joints de grains dont la hauteur est fonction de la concentration d'oxygène adsorbé. De ce fait, tout phénomène tendant à faire varier le taux d'oxygène adsorbé provoquera un changement de résistance. En effet, l'interaction du gaz avec les molécules adsorbées et le matériau a pour effet de bloquer le flux des électrons lors du passage d'un grain à l'autre et de faire varier la concentration en lacunes d'oxygène. Ces interactions provoquent une augmentation de la résistance de la couche sensible. Comme nous l'avons vu au chapitre 3, l'évolution de la conductivité de notre matériau est liée fortement aux lacunes d'oxygène. Ce qui confirme bien l'augmentation de la résistance en

présence du gaz. Cependant, d'autres phénomènes peuvent rendre ambiguë la variation de la résistance. Les molécules de gaz ou d'oxygène peuvent réagir avec les atomes du réseau de notre pérovskite et cela rend l'interprétation beaucoup plus complexe. En plus de ces phénomènes, de nombreux mécanismes réactionnels, à la surface de nos oxydes et à l'interface oxyde/métal, pourraient être étudiés plus en détail par des mesures complémentaires telles que des mesures en régime sinusoïdal.

Après avoir expliqué la variation de la résistance de la couche sensible en étudiant son interaction avec le gaz, nous allons étudier la différence de la réponse du démonstrateur suivant le gaz injecté. D'après la littérature[113][117], nous pouvons représenter les réactions chimiques pour le CO et SO₂ avec les molécules adsorbées à la surface de notre matériau par les équations suivantes :



Pour le gaz H₂S, les références [118][119] proposent les réactions chimiques possibles entre le gaz et les molécules adsorbées (O_{2ads}⁻ et O_{ads}⁻) de la façon suivante :



D'après les équations 4.5 et 4.6, nous pouvons remarquer l'apparition d'humidité à l'intérieur de la couche sensible. Ceci a pour effet d'augmenter la variation de la réponse du démonstrateur sous H₂S par rapport aux autres gaz. Pour cela, notre démonstrateur montre une plus grande sensibilité relative au H₂S, d'où cet effet lié à la présence d'humidité pendant l'interaction de gaz avec la surface de notre matériau. Nous pouvons observer aussi l'apparition de SO₂S, mais sous flux continu la production d'un nouveau gaz comme le SO₂S n'entraîne pas de nouvelles recombinaisons.

4.6 Comparaison des résultats

4.6.1 Comparaison entre les démonstrateurs BSTF(10) et BSTF(2) à 450 °C

Le tableau 4.4 résume la différence des résultats obtenus pour les démonstrateurs BSTF(10%) et BSTF(2%) à 450 °C. Nous pouvons remarquer que :

- pour le gaz H_2S les valeurs de S_r et $tr_{90\%}$ pour BSTF(10%) sont plus élevées que ceux pour BSTF(2%), donc meilleure sensibilité mais recouvrement plus long. La valeur de $t_{90\%}$ pour BSTF(10%) est moins élevée que pour le BSTF(2%);
- pour le gaz CO la valeur de S_r pour BSTF(10%) est plus élevée que celle pour BSTF(2%). Les valeurs de $t_{90\%}$ et $tr_{90\%}$ pour BSTF(10%) sont moins élevées que ceux pour BSTF(2%). Donc meilleure sensibilité et temps de réponse plus court pour le BSTF(10).

En premier lieu, nous pouvons attribuer les meilleures performances du BSTF(10) au taux de fer élevé. Il faut noter également la différence de porosité des deux couches et leur différente taille de grains agglomérés(100nm à 400nm BSTF(10); 160nm à 500nm BSTF(2)), mais ces différences sont plutôt de nature à modifier les temps de réponse. Nous pouvons observer sur les figures 3.11 et 3.12, que les pores dans la couche de BSTF(2%) (500 nm à 1.5 μ m) sont plus petits que ceux de la couche de BSTF(10%) (300 nm à 2 μ m).

Films épais		S_r (%)	$t_{90\%}$ (mm:ss)	$tr_{90\%}$ (mm:ss)
BSTF(10%) à T=450°C	H ₂ S (50 ppm)	55.4	05:06	08:03
	H ₂ S (100 ppm)	61.1	04:55	08:25
	SO ₂ (20 ppm)	30.4	06:18	03:51
	CO(200ppm)	27.4	02:51	00:57
BSTF(2%) à T=450°C	H ₂ S (50 ppm)	48	05:37	06:15
	H ₂ S (100 ppm)	52.5	05:04	06:34
	SO ₂ (20 ppm)	36	07:51	12:27
	CO(200ppm)	26	04:12	05:55

TABLEAU 4.4 – Sensibilité relative (S_r), temps de réponse ($t_{90\%}$) et de recouvrement $tr_{90\%}$ pour BSTF(10%) et BSTF(2%) à 450 °C

Il est à noter que le démonstrateur à base de BSTF(2%) a présenté plus de sensibilité relative que celle de BSTF(10%) au SO_2 (20 ppm).

4.6.2 Comparaison de nos résultats par rapport aux oxydes à structure pérovskite de la littérature

À notre connaissance, aucune mesure sous gaz n'a été effectuée sur des capteurs à base de BSTF. Nous allons donc comparer les performances de nos capteurs BSTF avec des capteurs à base de $BaTiO_3$ et $BaSrTiO_3$ étudiés dans littérature.

Sous CO :

Une pastille de $La-BaTiO_3$ [33] a été testée sous CO (10000 ppm) à 300°C. Elle présente une sensibilité $S_r = 97\%$ et un temps de réponse de 10 min. Elle présente plus de sensibilité par rapport à nos capteurs BSTF "couches épaisses" ($S_r = 27.4\%$ BSTF(10%); $S_r = 26\%$ BSTF(2%)) testés sous CO (200 ppm). Par contre une concentration plus forte entraîne une sensibilité plus forte et il faut souligner ici que le test [33] a été fait sous une très forte concentration de CO (10000 ppm). Nos capteurs ont un temps de réponse ($t_{90\%} = 3$ min BSTF(10%); $t_{90\%} = 4$ min BSTF(2%)) plus court que celui relevé sur la pastille de $La-BaTiO_3$.

Sous SO_2 :

Un film épais de $(Ba_{0.8}Sr_{0.2})(Sn_{0.8}Ti_{0.2}O_3)$ [37] déposé par sérigraphie a été testé sous SO_2 (100 ppm) à 400°C. Cette couche épaisse présente une sensibilité $S_r = 40\%$, plus grande que celle obtenue sur nos capteurs ($S_r = 30.4\%$ BSTF(10%); $S_r = 36\%$ BSTF(2%)) sous SO_2 (20 ppm) mais la concentration pour le test [37] était beaucoup plus importante. Elle a un temps de réponse $t_{90\%} = 6$ s plus rapide que nos capteurs ($t_{90\%} = 6$ min BSTF(10%); $t_{90\%} = 8$ min BSTF(2%)). Par contre, elle présente un temps de recouvrement très long $tr_{90\%} = 20$ min plus que ceux révélés sur nos capteurs ($tr_{90\%} = 4$ min BSTF(10%); $tr_{90\%} = 12$ min BSTF(2%)).

Sous H_2S :

Un film épais de $Ba_{0.87}Sr_{0.13}TiO_3$ [26] déposé par sérigraphie a été testé sous H_2S (300 ppm) à 300°C. Cette couche épaisse présente une sensibilité $S_r = 26\%$, plus petite que celle obtenue sur nos capteurs ($S_r = 61.1\%$ BSTF(10%); $S_r = 52.5\%$ BSTF(2%)) sous H_2S (100 ppm) alors que la concentration était plus élevée. Elle a un temps de réponse $t_{90\%} = 5$ s et de recouvrement $tr_{90\%} = 20$ s plus rapide que nos capteurs ($t_{90\%} = 5$ min BSTF(10%); $t_{90\%} = 5$ min BSTF(2%)) ($tr_{90\%} = 8$ min BSTF(10%); $tr_{90\%} = 6$ min BSTF(2%)).

Il est à noter que les résultats obtenus sur nos capteurs de gaz sont meilleurs en général que l'état de l'art sur les oxydes pérovskites, et ce pour des concentrations en gaz plus faibles que celles utilisées dans la littérature.

4.6.3 Comparaison avec des capteurs commerciaux

À titre de comparaison, des tests dans les mêmes conditions de mesure ont également été faits sur des capteurs commerciaux :

- le TGS 2602 de la société FIGARO ;
- le MQ 136 de la société Winsen.

Pour le TGS 2602, qui est un capteur haute sensibilité de faible taille (boîtier T05). La réponse sous H_2S 100 ppm était $S_r = 50\%$. Le temps de réponse était de 2 à 3 min et un temps de recouvrement de 5 à 6 min. Sa gamme de température de fonctionnement allant de 200°C à 300°C.

Pour le MQ 136, la sensibilité relative allait de 70% à 80% pour une température allant de 300°C à 350°C. Le temps de réponse et de recouvrement sont respectivement 2 min et 7 min.

Nous pouvons donc nous positionner par rapport à ces capteurs commerciaux :

- les tests ont été faits sous H_2S 100 ppm ;
- les capteurs BSTF ont été testés sous H_2S 50 ppm et 100 ppm ;
- Les capteurs BSTF ont des sensibilités intéressantes (61% ; BSTF(10)) (52.5 ; BSTF(2)) et meilleures que celles relevées sur le TGS 2602. Ces valeurs sont nettement moins importantes que pour le MQ 136 mais ce capteur a été optimisé pour la détection de H_2S ;
- les capteurs BSTF ont des temps de réponse (environ 5 min) plus élevés que les capteurs commerciaux (2 à 3 min). Par contre les temps de recouvrement sont comparables.

Une optimisation de volume de nos capteurs et de la taille des grains (plus petite) devrait nous permettre d'améliorer la sensibilité et la dynamique de nos capteurs BSTF.

4.6.4 Comparaison entre les démonstrateurs BSTF(10) film épais et mince et capteur BST épais

Dans cette partie, nous allons présenter une comparaison entre les résultats obtenus par les capteurs à base de films épais de BSTF(10%), BST et film mince de BSTF(10%). Les résultats sont regroupés dans le tableau 4.5.

Le capteur à base de film mince de BSTF(10%) a été élaboré par D. Fasquelle. Le film mince d'épaisseur environ 500 nm, a été déposé par Spin coating sur substrat SiO_2/Si . Le capteur à base de film épais de BST a été réalisé à partir d'un film de BST dont la fabrication a été détaillée dans le chapitre 3. Pour ces deux capteurs (film mince de BSTF(10%) et film épais de BST), nous n'avions plus d'éléments chauffants Héraeus (arrêt de fabrication de ce composant). Des fils de platine bobinés ont été utilisés comme élément chauffant. Le contact thermique était ici moins bon entre le fil chauffant et le substrat (capteur). Les mesures sous gaz ont été réalisées dans les locaux SIMTRONICS par D. Fasquelle et N. Verbrugge.

		$S_r(\%)$	$t_{90\%}$ (mm:ss)	$tr_{90\%}$ (mm:ss)
Film épais BSTF(10%) à T=450°C	H ₂ S (50 ppm)	55.4	05:06	08:03
	SO ₂ (20 ppm)	30.4	06:18	03:51
	CO(200ppm)	27.4	02:51	00:57
	H ₂ S (100 ppm)	61.1	04:55	08:25
Film mince BSTF(10%) à T=550°C	H ₂ S (100 ppm)	40	00:20	01:00
	NH ₃ (1000 ppm)	72	01:30	02:30
Film épais BST à T=500°C	H ₂ S (100 ppm)	20	06:00	Capteur en défaut
	NH ₃ (1000 ppm)	75	02:40	05:00
	CO(100ppm)	25	04:00	01:30
	CH ₄ (2.5 %)	26	04:00	00:30
	H ₂ (1000 ppm)	19	00:25	00:30
	C ₆ H ₆ (10 ppm) (Benzène)	20	03:00	04:00

TABLEAU 4.5 – Sensibilité relative (S_r), temps de réponse ($t_{90\%}$) et de recouvrement $tr_{90\%}$ pour BSTF(10%) film épais et mince et BST

Les mesures ont été faites à 500°C et 550°C respectivement pour BST et BSTF(10%) couche mince. La stabilité en température du dispositif à fils bobinés de platine est moins bonne qu'avec l'élément chauffant Heareus. Mais il faut noter que le contact thermique entre le capteur et l'élément chauffant est plus difficile à réaliser dans cette configuration.

Nous pouvons remarquer que la couche mince BSTF(10%) présente moins de sensibilité que la couche épaisse. Elle présente par contre un temps de réponse et de recouvrement plus rapide.

Pour une couche mince, le contact avec le gaz se fait essentiellement en surface. Le gaz peut difficilement pénétrer dans le volume du matériau. Certains films minces peuvent présenter une forte rugosité en surface sans avoir pour autant une porosité dite "communicante".

Dans le cas d'une couche épaisse, nous parlons de porosité ouverte et communicante ce qui autorise le gaz à diffuser à travers le matériau. La surface spécifique de contact entre le gaz et le film sensible est très largement augmentée. Cet effet conduit à accroître la sensibilité. De plus, il faut prendre en compte les effets de volume dans la couche épaisse. Ces effets de volume consistent en une diffusion lente des espèces adsorbées dans le matériau, ce qui va allonger le temps de réponse au gaz lorsque l'épaisseur de la couche est importante. De la même manière le temps de recouvrement augmente avec l'épaisseur. Les mesures faites sur nos capteurs confirment les remarques citées ci-dessus. Le film mince de BSTF(10%) présente une sensibilité plus faible sous H_2S que les capteurs BSTF "couches épaisses" car la réaction ne se fait qu'en surface. Par contre les temps de réponse sont plus courts, en relation avec la taille des grains plus petite (diamètre moyen < 100 nm). La réponse à l'ammoniac est très bonne mais nous n'avons pas pu tester nos capteurs BSTF "couches épaisses" sous ce gaz.

Le film épais BST présente une sensibilité plus faible sous H_2S (100 ppm) que le BSTF, ce qui montre l'utilité du dopage au fer. Par contre, le temps de réponse est du même ordre de grandeur car la fabrication est identique pour les deux types de capteurs "couches épaisses". La sensibilité sous CO du BST est inférieure à celle obtenue avec BSTF, avec des temps de réponse plus grands que pour BSTF. Ici encore, le dopage en fer montre son intérêt.

La réponse à l'ammoniac du BST est très bonne mais nous ne pouvons la comparer qu'à celle du BSTF "film mince". La sensibilité est similaire mais les temps sont plus longs à cause du volume mis en jeu et de la taille des grains. À noter qu'un test sous benzène (10 ppm) a pu être fait sur BST, et sous d'autres gaz (tableau 4.5). Ces résultats montrent donc très clairement l'intérêt d'une étude plus approfondie sur un oxyde à structure pérovskite, dans le cas d'une application aux capteurs de gaz.

4.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les notions de métrologie nécessaires à la compréhension du fonctionnement de nos oxydes dans les capteurs de gaz à base de semiconducteurs. Notre domaine d'étude concerne les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques. Ils fonctionnent sur le principe de réactions chimiques et de chimisorption en surface de la couche sensible. Toutes ces notions de physique et l'état de l'art des mécanismes réactionnels ont été détaillées. Nous avons effectué des premiers essais sous gaz pour des démonstrateurs à base des films épais de BSTF(10) et BSTF(2). Pour cela, nous avons réalisé des cartes de conditionnement spécifiques afin d'adapter les valeurs de résistance de nos couches au système de mesure de notre partenaire SIMTRONICS. Le

développement du banc et des outils électroniques nécessaires ont fait l'objectif d'un travail important et ont permis d'effectuer les premières mesures et analyses sous gaz de nos premiers démonstrateurs. En effet grâce à ce travail, nous avons réussi à réaliser des mesures sous différents gaz : monoxyde de carbone CO (200ppm), sulfure d'hydrogène H_2S (50 et 100ppm) et dioxyde de soufre SO_2 (20ppm). Les démonstrateurs étudiés sous gaz ont donné des résultats très encourageants. En effet, le matériau BSTF(10%) a montré des sensibilités très intéressantes à $450^\circ C$ avec :

- 61% sous H_2S (100 ppm) et 55.4% sous H_2S (50 ppm);
- 30% sous SO_2 (20 ppm);
- 27.4% sous CO (200 ppm).

Ce chapitre très vaste mais enrichissant constitue à la fois une étude préliminaire, mais également une perspective très encourageante pour la suite de mes travaux au laboratoire. De plus ces travaux entrent parfaitement dans l'axe principal des activités de recherche à l'ULCO qui est l'environnement et le développement durable.

Conclusion générale et perspectives de travail

Les deux principaux objectifs de ce travail ont été d'une part, la mise au point d'un nouveau procédé d'élaboration d'encre au sein du laboratoire UDSMM pour le dépôt de films épais d'oxydes sur différents supports, et d'autre part, la réalisation des capteurs de gaz à partir de ces films. La mise au point du procédé d'élaboration des couches épaisses a nécessité l'acquisition d'un savoir-faire expérimental et la maîtrise de nombreux paramètres sur la composition des encres et les procédures de dépôt des couches épaisses sur des substrats.

Dans un premier temps, nous avons utilisé la poudre commerciale de $BaTiO_3$ comme matériau référent afin de mettre au point le procédé d'élaboration de couches épaisses. Après une étude approfondie, sur la mise au point de l'encre de BT, nous avons déterminé le pourcentage optimal de poudre à incorporer à l'encre : il est de 50%. En effet, la concentration de la poudre dans l'encre joue un rôle important sur la qualité et les propriétés des films épais. Plusieurs films ont été déposés sur différents types de substrats ($Pt/Ti/SiO_2/Si$, Al_2O_3 , SiO_2/Si , $Ag-Pd - Pt/Al_2O_3$) par spin-coating dans le but d'étudier les propriétés des films et de vérifier leur adhésion aux substrats.

Dans ce cadre, nous avons fait une étude avec trois températures différentes 750°C, 900°C, 1100°C. Des analyses physico-chimiques et des mesures électriques nous ont permis d'en déduire les conditions optimales de recuit. Quel que soit le substrat, notre procédé d'élaboration de films épais nécessite des frittages à des températures de l'ordre de 1100°C pendant 2h. Les conditions de température imposent que les substrats résistent à ces températures (bonne résistance aux chocs thermiques), et présentent un coefficient de dilatation thermique proche de celui du film afin de faciliter l'adhérence de ce dernier sur le substrat et d'éviter la délamination. L'incompatibilité du substrat $Pt/Ti/SiO_2/Si$ avec notre température de recuit élevée (destruction partielle du film de platine) a également généré des problèmes d'adhérence des films sur ce type de substrat. Afin de résoudre ce type de problème, nous avons décidé de remplacer les substrats $Pt/Ti/SiO_2/Si$ par les substrats d' Al_2O_3 recouvert par une couche

d'Ag-Pd-Pt pour les mesures diélectriques en structure MIM.

L'observation de films épais au microscope électronique à balayage a mis en évidence que la structure des couches est très poreuse avec un squelette formé par des agglomérats de grains dont la taille est comprise entre 200 nm et 600 nm. Les mesures diélectriques sur le matériau $BaTiO_3$ ont donné des résultats du niveau de l'état de l'art.

Pour la mesure des propriétés diélectriques des films épais dans la gamme de température allant de 25 °C à 500 °C, j'ai développé :

- un dispositif pour contrôler la température afin de mesurer les propriétés électriques de couches épaisses en fonction de la température ;
- une technique pour la caractérisation diélectrique des couches épaisses en fonction de la température, basée sur l'analyse des mesures faites sur des capacités interdigitées. Elle permet de mesurer la capacité et la conductance entre deux électrodes interdigitées à l'aide d'un analyseur d'impédance, pour remonter aux propriétés diélectriques du matériau. Cette technique de mesure sur électrodes interdigitées s'est imposée du fait que ce type d'électrodes est utilisé pour les mesures sous gaz.

Dans un second temps, l'objectif de notre travail était d'étudier des oxydes pérovskites de la famille des titanates de Baryum dans les capteurs de gaz semi-conducteurs. Les matériaux classiques comme le BT et BST présentent des résistances très élevées en raison de leur faible conductivité. Afin de modifier le comportement en température de notre matériau BST, ainsi qu'en souhaitant améliorer sa sensibilité au gaz, nous avons décidé de doper le BST avec un oxyde métallique disposant de propriétés catalytiques : l'oxyde de fer a été choisi, du fait de son faible coût. Ensuite, des cartes de conditionnement ont été réalisées spécifiquement pour l'adaptation de nos capteurs au système de détection de notre partenaire SIMTRONICS.

Nous avons étudié deux compositions de $Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Fe_yO_3$ avec deux taux de fer différents ; $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ (BSTF 10%) et $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ (BSTF 2%). Afin de mener à bien la synthèse des matériaux BSTF, nous avons commencé par améliorer la procédure de synthèse de poudre par voie solide. Le mélange réalisé à partir de la poudre commerciale de $BaTiO_3$ nous a permis de mettre au point la procédure d'élaboration de nos encres. Les résultats obtenus sur l'encre du BT nous ont permis de comprendre le rôle et les effets des composants organiques. Après plusieurs essais, nous avons déterminé le pourcentage optimal de poudre BSTF (10% et 2%) à incorporer à l'encre : il est de 60% . Des films épais de BSTF ont été déposés sur substrat d'alumine par Spin coating et sérigraphie. Les films ont subi le même traitement thermique réalisé pour les couches épaisses de BT ; recuit à 1100 °C pendant 2h. Nous avons ensuite étudié les propriétés diélectriques en fonction de la température

à partir de deux structures différentes : capacité parallèle (MIM) et capacité interdigitée (CID). Ces mesures ont été réalisées de 100 Hz jusqu'à 1 MHz pour des températures variant de 25 °C à 500 °C. Pour les deux compositions en fer (2 et 10%) la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique n'a pas été observée dans notre gamme d'étude, ce qui est à rapprocher de la diffraction des rayons X qui a révélée une phase cubique. L'état ferroélectrique devrait donc être dans la gamme des températures négatives. Il est à noter que la conductivité (AC) pour le BSTF(10%) varie de 8.10^{-8} S/m à $2.5.10^{-3}$ S/m dans notre gamme de température. Cela indique que notre objectif de modifier le comportement de la conductivité par dopage au fer est atteint.

Nous avons réalisé plusieurs démonstrateurs à base de films épais de BST et BSTF (10% et 2%) déposés par Spin-coating sur des substrats d' Al_2O_3 . Pour ces démonstrateurs, la température minimale (sensibilité minimale) est de 400 °C. Grâce à notre collaboration avec la société SIMTRONICS, qui a été notre partenaire pour les tests sous gaz, ils ont été testés sous différents gaz comme le monoxyde de carbone CO (200ppm), le sulfure d'hydrogène H_2S (50 et 100 ppm) et le dioxyde de soufre SO_2 (20ppm). Notre élément chauffant disposant d'une température max de 500 °C ne pouvant être soutenue en continu, nous avons choisi de travailler à 450 °C. Les démonstrateurs étudiés sous gaz ont donné des résultats très encourageants. En effet, le matériau BSTF(10%) a montré des sensibilités très intéressantes avec :

- 61% sous H_2S (100 ppm) et 55.4% sous H_2S (50 ppm) ;
- 30% sous SO_2 (20 ppm) ;
- 27.4% sous CO (200 ppm).

Ces résultats sont meilleurs que ceux relevés dans la littérature pour des oxydes à structure pérovskite. Nous avons également montré que le dopage en fer influence fortement la détection de gaz.

Le premier objectif consistant à la mise au point d'un nouveau procédé de réalisation de films épais d'oxydes pérovskites a été atteint puisque le laboratoire a acquis aujourd'hui le savoir-faire expérimental nécessaire pour produire par sérigraphie des couches épaisses. Un point fort est que l'utilisation d'encres constituées d'une poudre active et d'un véhicule organique précurseur de cette même poudre crée une méthode "générique" applicable à divers matériaux.

Le second objectif d'utilisation des oxydes pérovskites dans les capteurs de gaz semi-conducteurs a été atteint, et présente à la fois une étude préliminaire, mais également une perspective très encourageante pour la suite des travaux au laboratoire.

En se basant sur les résultats que j'ai obtenus pendant ma thèse, nous pouvons envisager une suite de nos travaux dans trois directions.

Au niveau matériau et caractérisations électriques il serait intéressant de :

- effectuer des mesures en basse température jusqu'à -200°C afin d'observer la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique du matériau BSTF ;
- faire varier l'épaisseur et la porosité des films épais de BSTF afin d'étudier l'influence sur les performances des capteurs de gaz ;
- vérifier si la sensibilité des capteurs BSTF augmente encore avec une augmentation du taux de fer ;
- employer des poudres plus fines obtenues par voie sol-gel, ce qui permettrait d'abaisser la température de frittage et devrait permettre d'augmenter la sensibilité des capteurs .

Au niveau mesure sous gaz pour les démonstrateurs à base de films épais de BSTF, il serait important de :

- réaliser des mesures sous gaz (CO , H_2S , SO_2) avec différentes concentrations afin de déterminer la "vraie" sensibilité de nos démonstrateurs ;
- soumettre les démonstrateurs à un mélange de différents gaz afin de déterminer un paramètre important tel que la sélectivité ;
- effectuer des mesures électriques sous gaz en AC à partir d'une méthode basée sur la mesure de capacité en structure interdigitée afin d'étudier plus en détail les mécanismes d'adsorption/désorption.

Bibliographie

- [1] B de FONSECA et al. « Detection of VOCs by microwave transduction using dealuminated faujasite DAY zeolites as gas sensitive materials ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 213 (2015), p. 558–565.
- [2] Edson Gomes CAMARGO et al. « Nondispersive Infrared Gas Sensor Using InSb-Based Photovoltaic-Type Infrared Sensor ». In : *Sensors and Materials* 26.4 (2014), p. 253–262.
- [3] Hannah CLEVENSON et al. « High sensitivity gas sensor based on high-Q suspended polymer photonic crystal nanocavity ». In : *Applied Physics Letters* 104.24 (2014), p. 241108.
- [4] Hongyu YU et Xiaotun QIU. « Film bulk acoustic wave resonator-based ethanol and acetone sensors and methods using the same ». In : (2014). US Patent 8,733,149.
- [5] James PERDUE. *Gas Sensors Market Is Expected to Reach USD 2.32 Billion Globally in 2018*. URL : <https://www.linkedin.com/pulse/20140606101249-339157087-gas-sensors-market-is-expected-to-reach-usd-2-32-billion-globally-in-2018>.
- [6] G. KOROTCENKOV. « Metal oxides for solid-state gas sensors : What determines our choice ? » In : *Materials Science and Engineering B : Solid-State Materials for Advanced Technology* 139.1 (2007), p. 1–23.
- [7] N TAGUCHI. « Gas detection semiconductor element ». In : *Japanese patent application, S45-38200* (1962).
- [8] Marc DEBLIQUY. *Capteurs de gaz à semi-conducteurs*. Ed. Techniques Ingénieur, 2006.
- [9] Gérard SCACCHI. *Cinétique et catalyse*. Lavoisier, 2011.
- [10] M Ali OMAR. *Elementary solid state physics : principles and applications*. T. 157. Addison-Wesley Reading, MA, USA : 1975.
- [11] Henry MATHIEU et Hervé FANET. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. T. 5. Dunod Paris, 2001.

- [12] Maurice GERL et Jean-Paul ISSI. *Physique des matériaux*. T. 8. PPUR presses polytechniques, 1997.
- [13] N BARSAN et A TOMESCU. « Calibration procedure for SnO_2 -based gas sensors ». In : *Thin Solid Films* 259.1 (1995), p. 91–95.
- [14] H MEIXNER et U LAMPE. « Metal oxide sensors ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 33.1 (1996), p. 198–202.
- [15] Jeffrey W FERGUS. « Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 123.2 (2007), p. 1169–1179.
- [16] Leon M CAVANAGH et Russell BINIONS. « BaWO_4 thick film as a carbon dioxide sensor ». In : *Sensors, 2011 IEEE*. IEEE. 2011, p. 1006–1009.
- [17] K INYAWILERT et al. « Pt-doped In_2O_3 nanoparticles prepared by flame spray pyrolysis for NO_2 sensing ». In : *Journal of Nanoparticle Research* 18.2 (2016), p. 1–17.
- [18] F ZAZA et al. « Low-temperature capacitive sensor based on perovskite oxides ». In : *AIP Conference Proceedings*. T. 1667. 2015, p. 020004.
- [19] Jianfeng DENG et al. « Enhanced H_2S gas sensing properties of undoped ZnO nanocrystalline films from QDs by low-temperature processing ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 224 (2016), p. 153–158.
- [20] Dongmin AN et al. « Ethanol gas-sensing characteristic of the Zn_2SnO_4 nanospheres ». In : *Ceramics International* 42.2 (2016), p. 3535–3541.
- [21] Soo Chool LEE et al. « Sensing properties of SnO_2 -based thin-film sensors for the detection of H_2S ». In : *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* 10.4 (2015), p. 460–465.
- [22] E PRABHU et al. « Studies on the oxygen sensing characteristics of $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ ». In : *Physics and Technology of Sensors (ISPTS), 2015 2nd International Symposium on*. IEEE. 2015, p. 328–333.
- [23] Jian WANG, Pan YANG et Xiaowei WEI. « High-performance, room-temperature, and no-humidity-impact ammonia sensor based on heterogeneous nickel oxide and zinc oxide nanocrystals ». In : *ACS applied materials & interfaces* 7.6 (2015), p. 3816–3824.
- [24] Tatsumi ISHIHARA et al. « Improved sensitivity of $\text{CuO}-\text{BaTiO}_3$ capacitive-type by additives ». In : *Sensors And Actuators* 28 (1995), p. 49–54.
- [25] Gotan H JAIN et al. « Cr_2O_3 -doped BaTiO_3 as an Ammonia Gas Sensor ». In : (2011), p. 157–167.
- [26] GH JAIN et LA PATIL. « Gas sensing performance of barium strontium titanate thick film resistors ». In : *Journal of Physics : Conference Series*. T. 76. 1. IOP Publishing. 2007, p. 012049.

- [27] Ling Bing KONG et Yu Sheng SHEN. « Gas-sensing property and mechanism of $Ca_xLa_{1-x}FeO_3$ ceramics ». In : *Sensors and Actuators, B : Chemical* 30.3 (1996), p. 217–221.
- [28] Yan WEIPING et al. « Study of Sensing Characteristics of Rare Earth Perovskite Oxides for Alcohol ». In : *Journal of Jilin University (Science Edition)* 2 (1991), p. 006.
- [29] Chang-Rock SONG et Han-Il Yoo. « Chemical Diffusivity of $BaTiO_{3-\delta}$: IV, Acceptor-Doped Case ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 83.4 (2000), p. 773–779.
- [30] Wolfgang MENESKLOU et al. « High temperature oxygen sensors based on doped $SrTiO_3$ ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 59.2 (1999), p. 184–189.
- [31] Avner ROTHSCHILD et al. « Temperature-independent resistive oxygen sensors based on $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ solid solutions ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 108.1 (2005), p. 223–230.
- [32] M. VIVIANI et al. « Barium perovskites as humidity sensing materials ». In : *Journal of the European Ceramic Society* 21.10-11 (2001), p. 1981–1984.
- [33] Z. G. ZHOU et al. « Perovskite oxide of PTCR ceramics as chemical sensors ». In : *Sensors and Actuators, B : Chemical* 77.1-2 (2001), p. 22–26.
- [34] Yuan HE et al. « Humidity sensing properties of $BaTiO_3$ nanofiber prepared via electrospinning ». In : *Sensors and Actuators, B : Chemical* 146.1 (2010), p. 98–102.
- [35] Jing WANG et al. « Humidity sensors based on composite material of nano- $BaTiO_3$ and polymer RMX ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 81.2-3 (2002), p. 248–253.
- [36] Somnath C. ROY et al. « Novel ammonia-sensing phenomena in sol-gel derived $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ thin films ». In : *Sensors and Actuators, B : Chemical* 110.2 (2005), p. 299–303.
- [37] G. H. JAIN, L. a. PATIL et V. B. GAIKWAD. « Studies on gas sensing performance of $(Ba_{0.8}Sr_{0.2})(Sn_{0.8}Ti_{0.2}O_3)$ thick film resistors ». In : *Sensors and Actuators, B : Chemical* 122.2 (2007), p. 605–612.
- [38] G. H. JAIN et L. a. PATIL. « Gas sensing properties of Cu and Cr activated BST thick films ». In : *Bulletin of Materials Science* 29.4 (2006), p. 403–411.
- [39] Yun YE et Tailiang GUO. « Dielectric properties of Fe-doped $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ thin films fabricated by the sol-gel method ». In : *Ceramics International* 35.7 (sept. 2009), p. 2761–2765.

- [40] Zhengang GUO et al. « Structural and multiferroic properties of Fe-doped $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ solids ». In : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 325 (jan. 2013), p. 24–28.
- [41] Radhapiyari LAISHRAM et al. « Dielectric and optical properties of $Ba_{0.6}Sr_{0.4}Ti_{0.99}Fe_{0.01}O_3$ thin films deposited by pulsed laser deposition technique for microwave tunable devices ». In : *Journal of Alloys and Compounds* 579 (2013), p. 205–208.
- [42] Nicolae BARSAN, Markus SCHWEIZER-BERBERICH et Wolfgang GÖPEL. « Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO_2 gas sensors : a status report ». In : *Fresenius' journal of analytical chemistry* 365.4 (1999), p. 287–304.
- [43] Camelia Matei GHIMBEU. « Préparation et Caractérisation de couches minces d'oxides métalliques semiconducteurs pour la détection de gaz polluants atmosphériques ». Thèse de doct. Université Henri Poincaré, 2007.
- [44] Noboru YAMAZOE et Norio MIURA. « Some basic aspects of semiconductor gas sensors ». In : *Chemical Sensor Technology* 4 (1992), p. 19–42.
- [45] S.S. GEVORGIAN et al. « CAD models for multilayered substrate interdigital capacitors ». In : *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on* 44.6 (1996), p. 896–904.
- [46] Lin Feng CHEN et al. *Microwave electronics : measurement and materials characterization*. John Wiley & Sons, 2004.
- [47] J. A. BLAND. « THE THERMAL EXPANSION OF CUBIC BARIUM TITANATE ($BaTiO_3$) FROM 350°C TO 1050°C ». In : *Canadian Journal of Physics* 37.4 (1959), p. 417–421.
- [48] TR TAYLOR et al. « Impact of thermal strain on the dielectric constant of sputtered barium strontium titanate thin films ». In : *Applied physics letters* 80.11 (2002), p. 1978–1980.
- [49] I KARAKAYA et WT THOMPSON. « The Ag-Pd (Silver-Palladium) system ». In : *Bulletin of alloy phase diagrams* 9.3 (1988), p. 237–243.
- [50] J.C. LIN et J.Y. CHAN. « On the resistance of silver migration in Ag-Pd conductive thick films under humid environment and applied d.c. field ». In : *Materials Chemistry and Physics* 43.3 (1996), p. 256–265.
- [51] Tanaka Kikinzoku International Group K.K. *Thick Film Paste*. URL : <http://www.mpenordic.com/Downloads/Tools%20and%20materials/PasteCatalog.2004.pdf>.

- [52] Raivo JAANISO et Ooi Kiang TAN. *Semiconductor gas sensors*. Elsevier, 2013, p. 71.
- [53] Sarah LE DREN. « Elaboration de couches épaisses piézoélectriques déposées sur substrats pour des applications microtechniques. » Thèse de doct. Institut National Des Sciences Appliquées De Lyon, 2000.
- [54] Laurence SIMON épouse SEVEYRAT. « Elaboration et caractérisation de films épais piézoélectriques sérigraphiés sur alumine, silicium, aciers inoxydables et vitrocéramiques ». Thèse de doct. INSA Lyon, 2002.
- [55] Béatrice RIVIÈRE. « Optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisation de capteurs de gaz en couche épaisse Etude de la compatibilité avec la technologie microélectronique ». Thèse de doct. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2004.
- [56] N Jayadev DAYAN et al. « Formulation and characterization of ZnO :Sb thick-film gas sensors ». In : *Thin Solid Films* 325.1 (1998), p. 254–258.
- [57] Ch G WU et al. « High pyroelectric $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ thin films with $Ba_{0.65}Sr_{0.35}RuO_3$ seeding-layer for monolithic ferroelectric bolometer ». In : *Infrared physics & technology* 48.3 (2006), p. 187–191.
- [58] CJ JOHNSON. « SOME DIELECTRIC AND ELECTRO-OPTIC PROPERTIES OF $BaTiO_3$ SINGLE CRYSTALS ». In : *Applied Physics Letters* 7.8 (1965), p. 221–223.
- [59] B.D. STOJANOVIC et al. « Barium titanate screen-printed thick films ». In : *Ceramics International* 28.3 (jan. 2002), p. 293–298.
- [60] Spartak GEVORGIAN. *Ferroelectrics in Microwave Devices, Circuits and Systems : Physics, Modeling, Fabrication and Measurements*. Springer Science & Business Media, 2009.
- [61] E. BRZOWSKI et M.S. CASTRO. « Conduction mechanism of barium titanate ceramics ». In : *Ceramics International* 26 (2000), p. 265–269.
- [62] BC STEELE. *Electronic ceramics*. Springer Science & Business Media, 1991.
- [63] W HEYWANG. « Resistivity anomaly in doped barium titanate ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 47.10 (1964), p. 484–490.
- [64] B.D. STOJANOVIC et al. « Electrical properties of screen printed $BaTiO_3$ thick films ». In : *Journal of the European Ceramic Society* 24.6 (jan. 2004), p. 1467–1471.
- [65] MW COLE, PC JOSHI et MH ERVIN. « La doped $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ thin films for tunable device applications ». In : *Journal of Applied Physics* 89.11 (2001), p. 6336–6340.

- [66] Xiujian CHOU, Jiwei ZHAI et Xi YAO. « Relaxor behavior and dielectric properties of La_2O_3 -doped barium zirconium titanate ceramics for tunable device applications ». In : *Materials Chemistry and Physics* 109.1 (2008), p. 125–130.
- [67] Jae-Ho JEON. « Effect of $SrTiO_3$ concentration and sintering temperature on microstructure and dielectric constant of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ». In : *Journal of the European Ceramic Society* 24.6 (2004), p. 1045–1048.
- [68] SB HERNER et al. « The effect of various dopants on the dielectric properties of barium strontium titanate ». In : *Materials Letters* 15.5 (1993), p. 317–324.
- [69] M LORENZ et al. « Dielectric properties of Fe-doped $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ thin films on polycrystalline substrates at temperatures between -35 and $+85^\circ C$ ». In : *Solid-State Electronics* 47.12 (2003), p. 2199–2203.
- [70] Z YUAN et al. « Large dielectric tunability and microwave properties of Mn-doped $(Ba, Sr)TiO_3$ thin films ». In : *Applied Physics Letters* 87.15 (2005), p. 2901.
- [71] KB CHONG et al. « Improvement of dielectric loss tangent of Al_2O_3 doped $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ thin films for tunable microwave devices ». In : *Journal of applied physics* 95.3 (2004), p. 1416–1419.
- [72] MW COLE et al. « Microwave dielectric properties of graded barium strontium titanate films ». In : *Applied Physics Letters* 92.18 (2008), p. 182906–182906.
- [73] B SU et TW BUTTON. « Microstructure and dielectric properties of Mg-doped barium strontium titanate ceramics ». In : *Journal of applied physics* 95 (2004), p. 1382–1385.
- [74] Li XIAO, Kwang-Leong CHOY et Ian HARRISON. « Co-doped BST thin films for tunable microwave applications ». In : *Surface and Coatings Technology* 205.8 (2011), p. 2989–2993.
- [75] Ralf Moos et al. « Materials for temperature independent resistive oxygen sensors for combustion exhaust gas control ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 67.1 (2000), p. 178–183.
- [76] Artur BENISEK et Werner SITTE. « Control of Oxygen Partial Pressure by means of $H_2 - H_2O - O_2$ or $CO - CO_2 - O_2$ Gas Mixtures ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 152.10 (2005), H157–H160.

- [77] Uwe LAMPE, Josef GERBLINGER et Hans MEIXNER. « Comparison of transient response of exhaust-gas sensors based on thin films of selected metal oxides ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 7.1 (1992), p. 787–791.
- [78] Jae Jin KIM et al. « Cathodic and defect properties of $Ba_xSr_{1-x}Ti_{1-y}Fe_yO_{3-y/2+\delta}$ mixed conducting oxides ». In : *Solid State Ionics* 230 (2013), p. 2–6.
- [79] Josef GERBLINGER et Hans MEIXNER. « Influence of dopants on the response time and the signals of lambda sensors based on thin films of strontium titanate ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 6.1 (1992), p. 231–235.
- [80] SVEIN STEINSVIK et al. « THE DEFECT STRUCTURE OF $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-y}$ ($x=0-0.8$) INVESTIGATED BY ELECTRICAL CONDUCTIVITY MEASUREMENTS AND ELECTRON ENERGY LOSS SPECTROSCOPY (EELS) ». In : *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 58.6 (1997), p. 969–976.
- [81] Melanie KUHN et al. « Oxygen Nonstoichiometry and Defect Chemistry of Perovskite-Structured $Ba_xSr_{1-x}Ti_{1-y}Fe_yO_{3-y/2+\delta}$ Solid Solutions ». In : *Chemistry of Materials* 25.15 (2013), p. 2970–2975.
- [82] Hugues BAUDRY et Françoise FRANCONVILLE. « Encres sérigraphiables pour haute Définition. Rhéologie et Impression ». In : *Acta Electronica* 21.4 (1978), p. 283–295.
- [83] LL SUN et al. « Comparison study on sol-gel $Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ and $Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3/PbTiO_3$ multilayer thin films for pyroelectric infrared detectors ». In : *Microelectronic engineering* 66.1 (2003), p. 738–744.
- [84] Ch G WU et al. « High pyroelectric $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ thin films with $Ba_{0.65}Sr_{0.35}RuO_3$ seeding-layer for monolithic ferroelectric bolometer ». In : *Infrared physics & technology* 48.3 (2006), p. 187–191.
- [85] Yun YE et Tailiang Guo. « Dielectric properties of Fe-doped $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ thin films fabricated by the sol-gel method ». In : *Ceramics International* 35.7 (2009), p. 2761–2765.
- [86] Zhengang Guo et al. « Structural and multiferroic properties of Fe-doped $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ solids ». In : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 325 (2013), p. 24–28.
- [87] Qiwei ZHANG et al. « Enhanced microwave dielectric properties of $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ ceramics doping by metal Fe powders ». In : *Journal of Applied Physics* 112.10 (2012), p. 104104.

- [88] Zhi YU et Chen ANG. « Maxwell-Wagner polarization in ceramic composites $BaTiO_3 - (Ni_{0.3}Zn_{0.7})Fe_{2.1}O_4$ ». In : *Journal of applied physics* 91.2 (2002), p. 794–797.
- [89] Richa SHARMA, Poonam PAHUJA et RP TANDON. « Structural, dielectric, ferromagnetic, ferroelectric and ac conductivity studies of the $BaTiO_3 - CoFe_{1.8}Zn_{0.2}O_4$ multiferroic particulate composites ». In : *Ceramics International* 40.7 (2014), p. 9027–9036.
- [90] Chen ANG, Zhi YU et LE CROSS. « Oxygen-vacancy-related low-frequency dielectric relaxation and electrical conduction in $Bi : SrTiO_3$ ». In : *Physical Review B* 62.1 (2000), p. 228.
- [91] S SAHA et SB KRUPANIDHI. « Dielectric response and complex impedance spectroscopy studies in pulsed laser ablated $(Ba, Sr)TiO_3$ thin films ». In : *Integrated Ferroelectrics* 33.1-4 (2001), p. 331–342.
- [92] D FASQUELLE et JC CARRU. « Electrical characterizations of PZT ceramics in large frequency and temperature ranges ». In : *Journal of the European Ceramic Society* 28.10 (2008), p. 2071–2074.
- [93] JC LIN et JY CHAN. « On the resistance of silver migration in Ag-Pd conductive thick films under humid environment and applied dc field ». In : *Materials Chemistry and Physics* 43.3 (1996), p. 256–265.
- [94] K NIWA et al. « The influence of interface reactions between ceramics and electrodes on ceramic properties ». In : *Journal of Materials Synthesis and Processing* 6.6 (1998), p. 419–427.
- [95] Yuichi SATO, Hideyuki KANAI et Yohachi YAMASHITA. « Effects of silver and palladium doping on the dielectric properties of $0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - 0.1PbTiO_3$ ceramic ». In : *Journal of the American Ceramic Society* 79.1 (1996), p. 261–265.
- [96] Frederic SARRY. « «Contribution à la caractérisation de capteurs à base d'oxyde d'étain. Application à l'analyse d'une atmosphère gazeuse conditionnée» ». Thèse de doct. 1998.
- [97] H GOURARI et al. « Elaboration and characterization of $SnO_2 - Mn_2O_3$ thin layers prepared by electrostatic spray deposition ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 47.1 (1998), p. 189–193.
- [98] Udo WEIMAR et Wolfgang GÖPEL. « AC measurements on tin oxide sensors to improve selectivities and sensitivities ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 26.1 (1995), p. 13–18.

- [99] FJ GUTIERREZ et al. « Properties of polycrystalline gas sensors based on dc and ac electrical measurements ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 8.3 (1992), p. 231–235.
- [100] Chaonan XU et al. « Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO_2 -based elements ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 3.2 (1991), p. 147–155.
- [101] Noboru YAMAZOE et Norio MIURA. « Some basic aspects of semiconductor gas sensors ». In : *Chemical sensor technology* 4 (1992), p. 19–42.
- [102] Richard I MASEL. *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*. T. 3. John Wiley & Sons, 1996.
- [103] Stephen BRUNAUER et al. « On a theory of the van der Waals adsorption of gases ». In : *Journal of the American Chemical society* 62.7 (1940), p. 1723–1732.
- [104] David E WILLIAMS et Keith FE PRATT. « Classification of reactive sites on the surface of polycrystalline tin dioxide ». In : *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 94.23 (1998), p. 3493–3500.
- [105] Alexander GURLO. « Interplay between O_2 and SnO_2 : oxygen ionosorption and spectroscopic evidence for adsorbed oxygen ». In : *ChemPhysChem* 7.10 (2006), p. 2041–2052.
- [106] Noboru YAMAZOE et al. « Interactions of tin oxide surface with O_2 , H_2O and H_2 ». In : *Surface Science* 86 (1979), p. 335–344.
- [107] D KOHL. « Surface processes in the detection of reducing gases with SnO_2 -based devices ». In : *Sensors and Actuators* 18.1 (1989), p. 71–113.
- [108] Jerome F McALEER et al. « Tin dioxide gas sensors. Part 1.—Aspects of the surface chemistry revealed by electrical conductance variations ». In : *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 : Physical Chemistry in Condensed Phases* 83.4 (1987), p. 1323–1346.
- [109] Philippe MENINI. « Du capteur de gaz à oxydes métalliques vers les nez électroniques sans fil ». Thèse de doct. Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2011.
- [110] « Modélisation des temps de réponse des capteurs chimiques ». In : *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series {IIC} - Chemistry* 4.12 (2001), p. 899–904. ISSN : 1387-1609.
- [111] MEV COSTA et al. « Effects of humidity on the electrical behaviour of $\text{Sr}_{0.97}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ». In : *Journal of the European Ceramic Society* 19.6 (1999), p. 769–772.

- [112] R IONESCU, V VASILESCU et Ana VANCU. « Conduction—concentration relationship in chemoresistive thick-film SnO_2 gas sensors ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 8.2 (1992), p. 151–154.
- [113] Nicole BARSAN et Udo WEIMAR. « Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors ; the example of CO sensing with SnO_2 sensors in the presence of humidity ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 15.20 (2003), R813.
- [114] Hanns-Erik ENDRES, Hildegard D JANDER et Wolfgang GÖTTLER. « A test system for gas sensors ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 23.2 (1995), p. 163–172.
- [115] Patrick MIELLE. « Managing dynamic thermal exchanges in commercial semiconducting gas sensors ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 34.1 (1996), p. 533–538.
- [116] Cyril TROPIS. « Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO_2 nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO_2 . » Thèse de doct. Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2009.
- [117] Punit TYAGI et al. « Metal oxide catalyst assisted SnO_2 thin film based SO_2 gas sensor ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 224 (2016), p. 282–289.
- [118] C BALAMURUGAN et D-W LEE. « Perovskite hexagonal YMnO_3 nanopowder as p-type semiconductor gas sensor for H_2S detection ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 221 (2015), p. 857–866.
- [119] GH JAIN et al. « Surface modified BaTiO_3 thick film resistors as H_2S gas sensors ». In : *Sensors and Actuators B : Chemical* 117.1 (2006), p. 159–165.

Validité de mesures sous gaz

A.1 Influence de la température

Nous présentons à la figure A.1 la variation de la réponse du démonstrateur et la température sur la carte en fonction du temps. D'après la figure ci-dessous, une variation de 1 °C a été observée pour la température sur la carte.

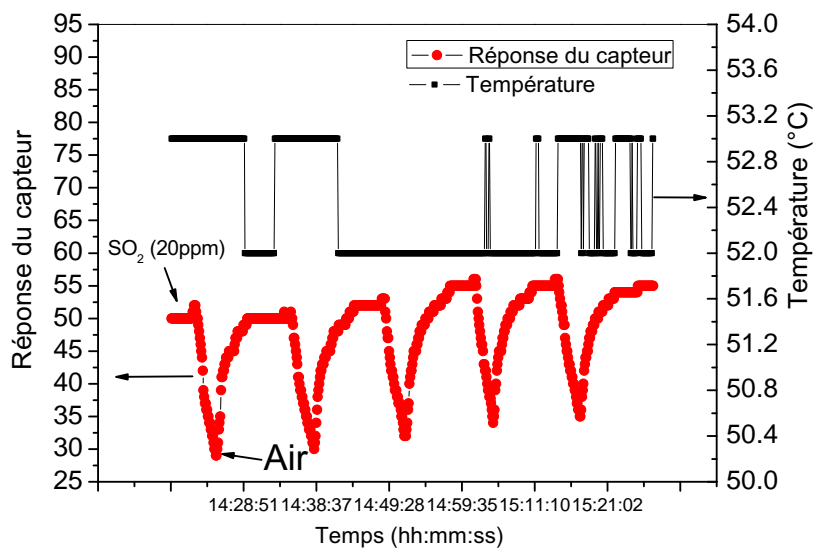


FIGURE A.1 – Variation de la réponse du démonstrateur BSTF(10%) et la température sous SO₂ (20 ppm) à 450 °C

Il est à noter que la température au niveau de l'élément chauffant et le

film épais n'a pas changé comme nous l'avons expliqué auparavant. En fait, l'utilisation d'un débit de gaz constant et faible, évite tout problème dû à un refroidissement de la couche sensible[96].

A.2 Influence de l'humidité

Les figures A.2 et A.3 représentent la variation de la réponse du démonstrateur BSTF(10) et de l'hygrométrie en fonction du temps respectivement sous H_2S et SO_2 à $450^\circ C$. D'après la figure A.2, on peut observer que pour le premier cycle, la réponse de démonstrateur et la réponse de l'hygrométrie varie, respectivement de 50 à 11 (%) et de 6 à 0 (% R.H.) en présence de gaz, ensuite de 11 à 44 (%) et de 0 à 3 (% R.H.) en présence de l'air ambiant. Nous pouvons constater que le retour de la réponse de démonstrateur sous air à sa valeur initiale est lié aux taux d'humidité. De la même manière, on peut voir le même phénomène pour les autres cycles. A titre de comparaison, on peut remarquer que les courbes du démonstrateur sous SO_2 illustrés par la figure A.3 ont les mêmes tendances que ceux obtenus sous H_2S . On peut constater que les courbes ont les mêmes tendances quelque soit le gaz. On peut constater que l'humidité diminue en présence du gaz.

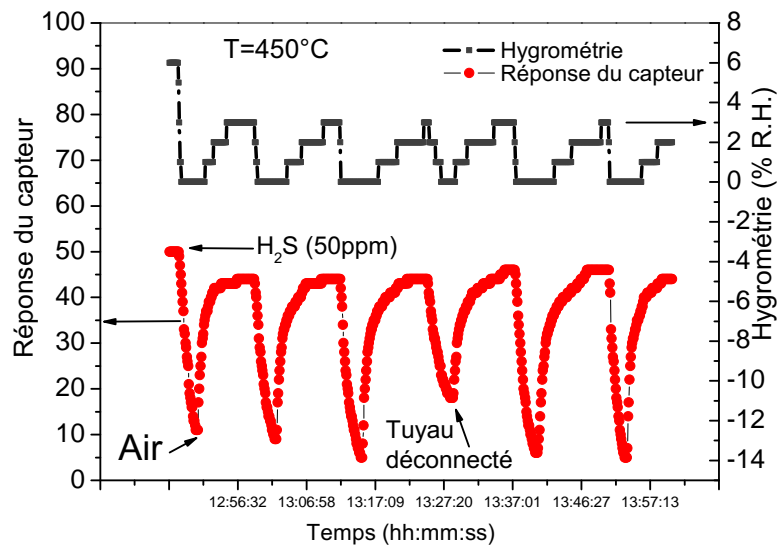


FIGURE A.2 – Variation de la réponse du démonstrateur BSTF(10%) et hygrométrie sous H_2S (50ppm) à $450^\circ C$

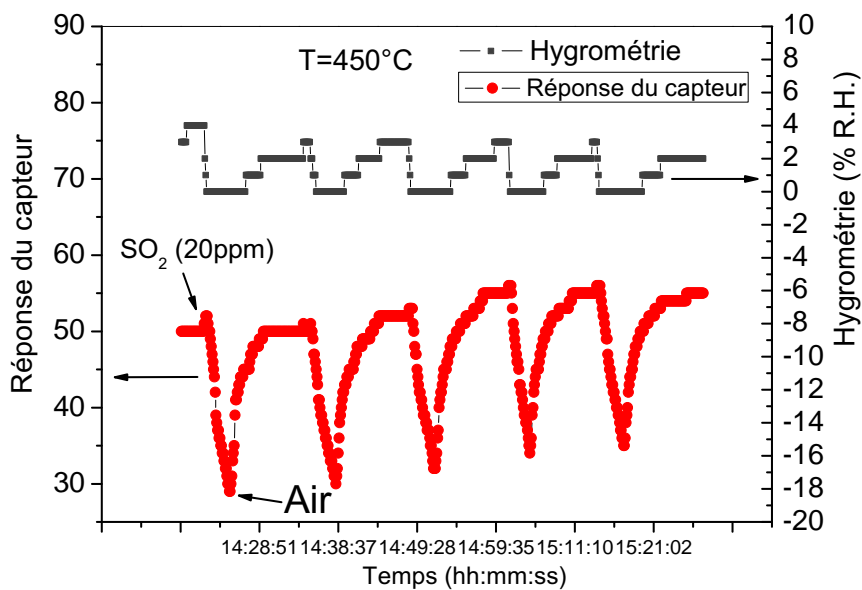


FIGURE A.3 – Variation de la réponse du démonstrateur BSTF(10%) et hygrométrie sous SO_2 (20ppm) à 450°C

A la suite des mesures sous gaz, nous avons voulu mesurer le comportement de notre démonstrateur sous une forte variation du taux d'humidité. Le principe de la méthode consiste à mesurer à l'aide d'un multimètre (Agilent 34405A), piloté par un programme réalisé par le doctorant Christian FREDDY NAA sous Matlab, la résistance du démonstrateur sous l'influence de l'humidité. Afin de connaître le taux d'humidité lors de la mesure, nous avons utilisé un capteur d'humidité de type Sensirion-SHT2x. Le dispositif réalisé au laboratoire est illustré par la figure A.4. Le tout était placé dans une enceinte bien isolée thermiquement. L'eau est injectée à travers le bouchon.

La variation de la résistance (R) du démonstrateur BSTF et la variation relative de l'humidité (R.H.) du capteur Sensirion en fonction du temps sous l'humidité sont présentées, respectivement à la figure A.5 et A.6. Comme nous l'avons évoqué, une durée de préchauffage du film épais de deux heures à 450°C afin que sa résistance se stabilise. À 6 min et 35 s (381 s), nous avons injecté de l'eau à l'aide d'une pissette à travers le bouchon. Nous remarquons que R et R.H. augmentent en présence d'humidité. Nous avons R et R.H. qui passe respectivement de 7.85 $\text{M}\Omega$ à 8.81 $\text{M}\Omega$ et de 10.7% à 36 % pendant 6 min et 20 s (372 s). À partir de 17 min et 53 s (1074 s), nous pouvons remarquer que R commence à diminuer et que R.H. tend à atteindre la saturation.

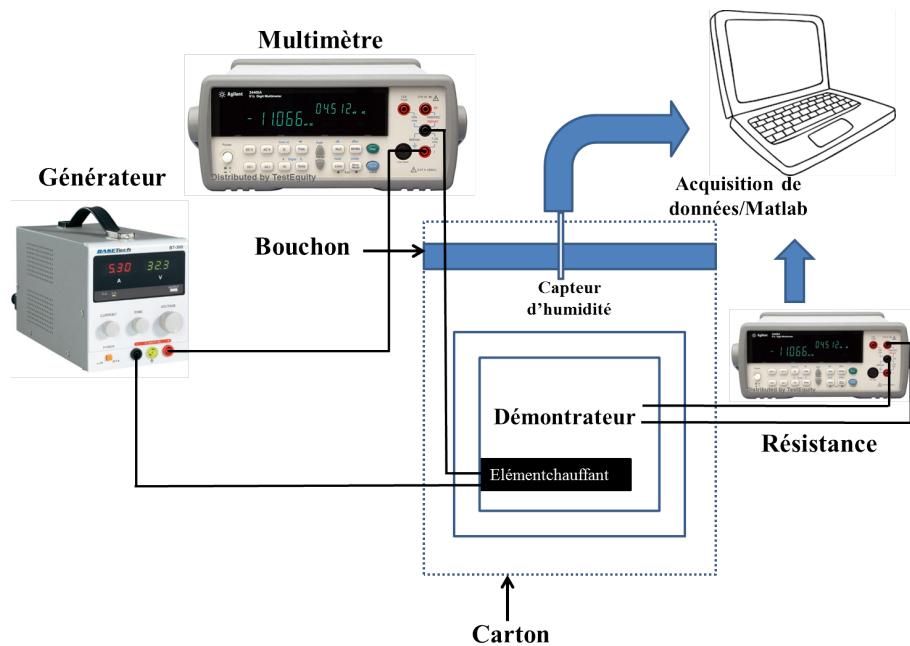


FIGURE A.4 – Vue schématique du banc de test sous humidité réalisé au laboratoire

Cet effet nous montre bien le début de la perte complète de l'eau à l'intérieur de la couche épaisse pour les températures élevées. Il faut noter que ce résultat est en accord avec celui obtenu dans la littérature dans le cas de SnO_2 (Figure 4.2). Au delà de 17 min et 53 s (1074 s), nous constatons que R diminue à $8.1\text{ M}\Omega$ à 33 min et 48 s (2028 s), tandis que R.H. est toujours stable avec une valeur 42%. De nouveau, nous avons injecté de l'eau à 33 min et 48 s (2028 s), nous remarquons l'apparition d'un pic sur les deux courbes qui présentent la même tendance qu'avant. À 35 min et 39 s (2139 s), nous avons mis de "silicagel" au dessus du bouchon afin d'adsorber l'humidité. On peut observer que R et R.H. diminuent jusqu'à des valeurs différentes aux valeurs de condition initiale. Ce qui confirme bien que notre matériau dépend fortement de la pression partielle d'oxygène. Nous pouvons conclure que lorsque l'humidité augmente, la résistance de notre matériau augmente. Ce comportement est similaire aux résultats publiés dans la littérature [111] pour le $SrTiFeO_3$. À titre de comparaison, d'après les figures A.2 et A.3 la résistance de notre matériau augmente sous la présence de gaz (H_2S ou SO_2), et l'humidité diminue à l'intérieur de la cartouche. Donc ce qui confirme bien que l'augmentation de la résistance est liée aux réactions chimiques entre le gaz et le matériau et pas avec l'humidité. De même qu'auparavant, aucune variation de température n'a été remarquée en présence d'humidité.

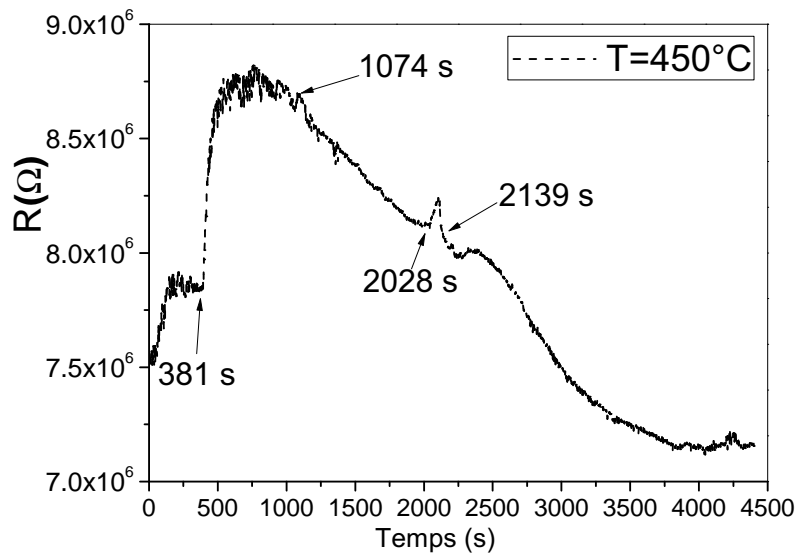


FIGURE A.5 – Variation de la résistance du démonstrateur à base du film BSTF(10%) sous l'humidité

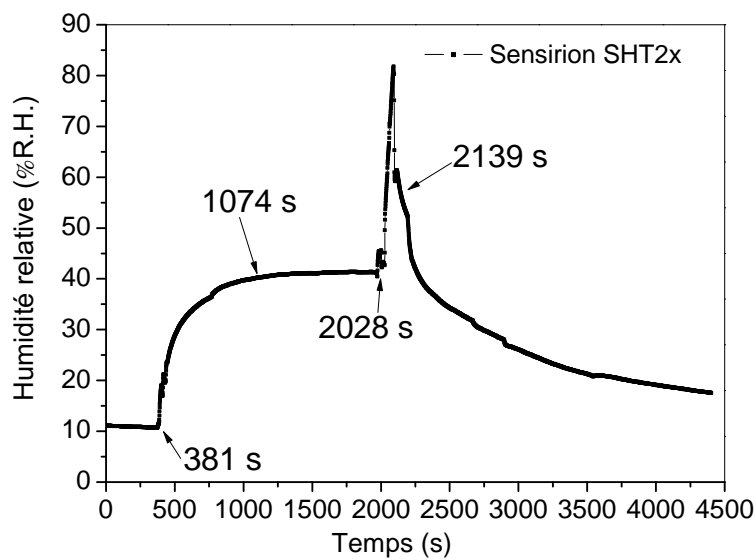


FIGURE A.6 – Variation relative d'humidité du capteur Senirion

Films minces de BSTF

Ces films minces ont été élaborés par la technique sol-gel (D. Fasquelle).

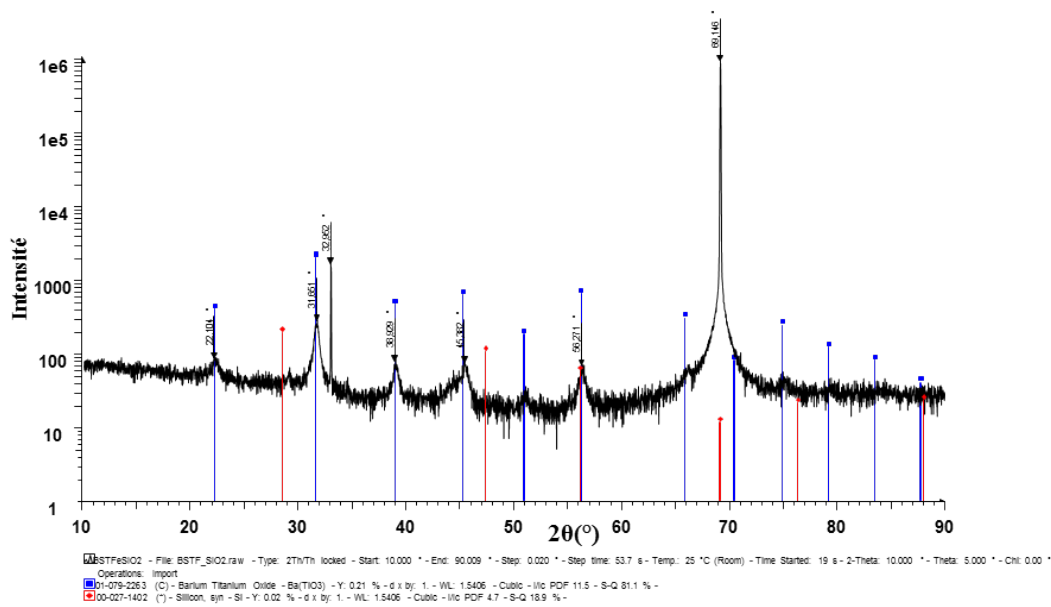


FIGURE B.1 – Diffractogramme de RX d'un film mince BSTF(10%) déposé par Spin coating sur substrat SiO_2Si

Le diagramme identifie bien la phase BSTF. Le film est polycristallin sans orientation préférentielle. Les pics supplémentaires sont ceux du substrat SiO_2Si .

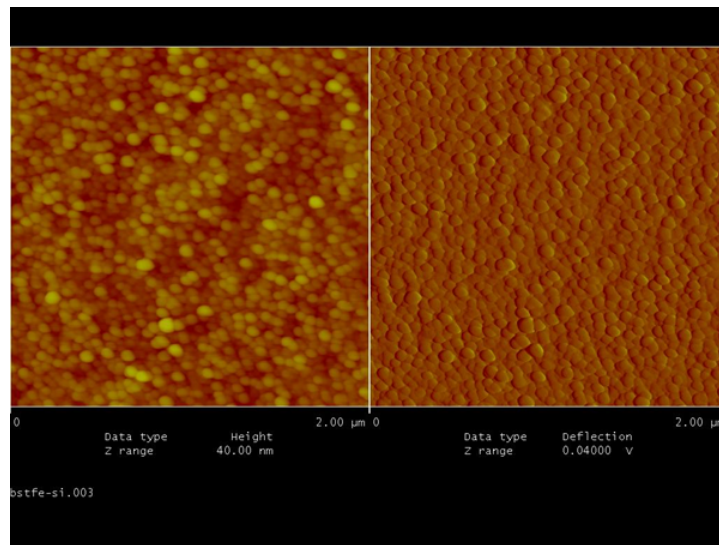


FIGURE B.2 – Images AFM d'un film mince BSTF(10%) déposé par Spin coating sur substrat SiO_2Si

Le relevé AFM (Benoît Duponchel, ingénieur UDSMM) montre une surface uniforme composée de petits grains (20 à 60 nm) de forme ovale ou circulaire. La densité est très bonne car aucun trou (absence de grain) n'est visible sur la surface du film.

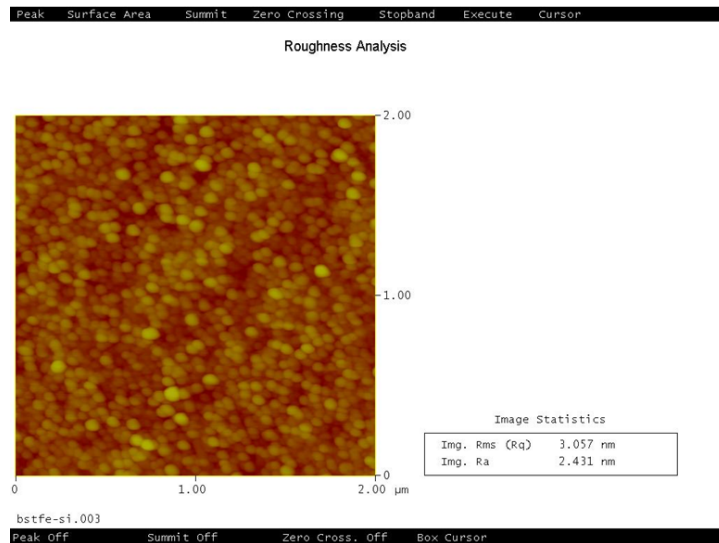


FIGURE B.3 – Image AFM d'un film mince BSTF(10%) déposé par Spin coating sur substrat SiO_2Si

Le film est très lisse puisque que la rugosité moyenne est d'environ 2.5 nm.

Diagramme de RX avec fichiers JCPDS

Nous présentons ici des diagrammes de DRX avec des fichiers JCPDS

C.1 $BaTiO_3$

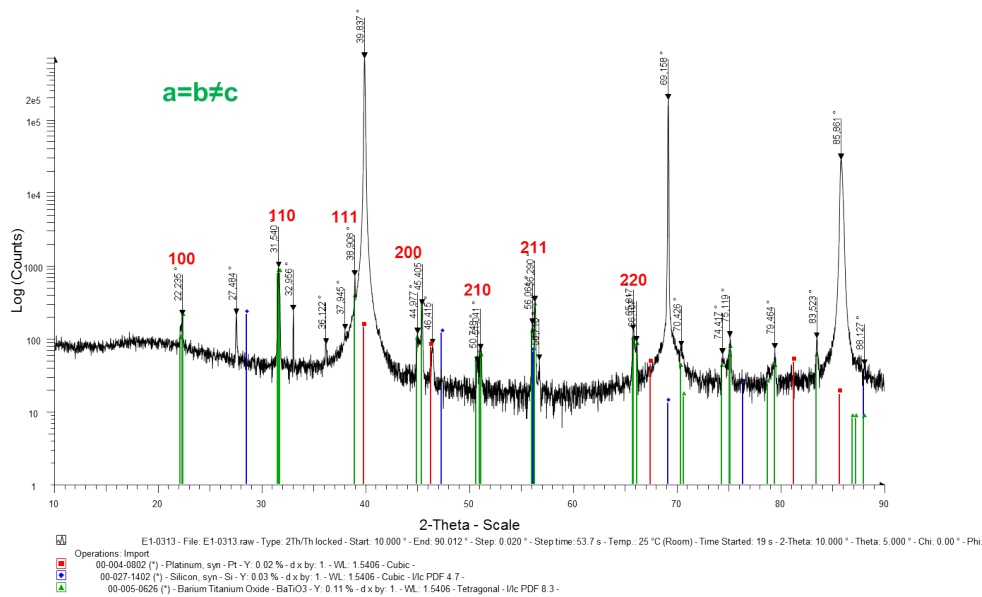


FIGURE C.1 – Diffractogramme de RX d'un film épais BT déposé par Spin coating sur substrat $Pt/Ti/SiO_2/Si$

C.2 $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.9}Fe_{0.1}O_3$

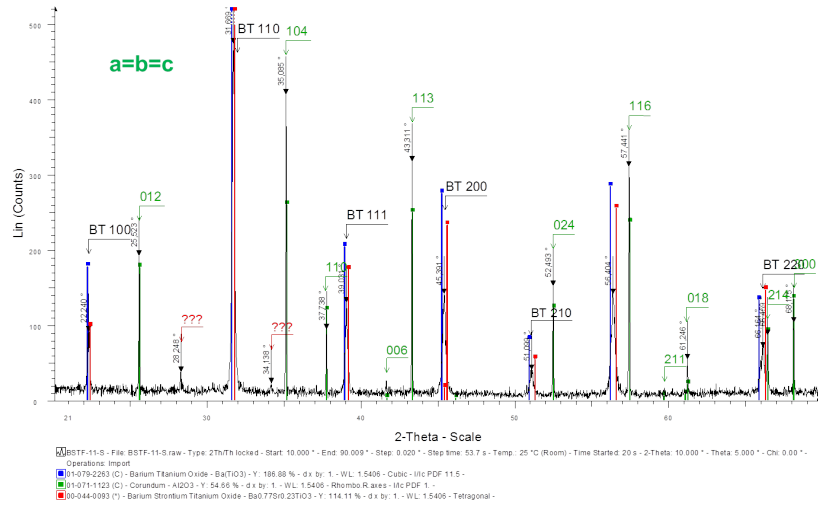


FIGURE C.2 – Diffractogramme de RX d'un film épais BSTF(10%) déposé par Spin coating sur substrat Al_2O_3

C.3 $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.98}Fe_{0.02}O_3$

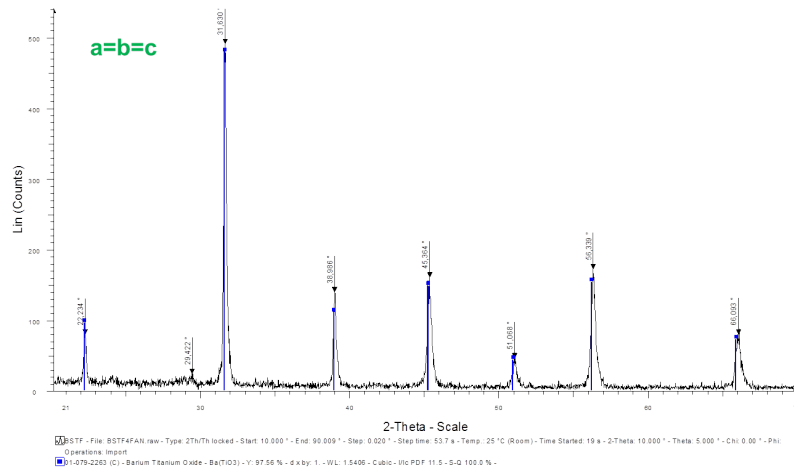


FIGURE C.3 – Diffractogramme de RX de la poudre BSTF(2%)

Publications et communications personnelles

D.1 Publications

M.A. EL Romeh, D. Fasquelle, S. Députier, M. Mascot, M. Guilloux-Viry, "Extended semiconducting behaviour of $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ thick films in large temperature range", Journal of Materials Science : Materials in Electronics, (2015) 1-7.

M.A. EL Romeh, D. Fasquelle, S. Députier, M. Mascot, "Elaboration and characterization of doped barium titanate films for gas sensing", American Institute of Physics : Electroceramics XIV Conference Proceedings, 1627(2014) 25-30.

D.2 Article en préparation

M.A. EL Romeh et al., "Analytical modeling of interdigital electrodes for electrical characterization of thick film", à soumettre dans Functional Materials Letters.

D.3 Communications

D.3.1 Communications Orales

M.A. EL Romeh, N. Verbrugghe, D. Fasquelle, M. Mascot, S. Députier, N. Uschanoff, M. Guilloux-Viry, "Etude de films épais d'oxydes sans plomb $Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Fe_yO_3$

appliqués aux capteurs de gaz semi-conducteurs", Troisièmes Journées Franco-Libanaises, Octobre 2015, Beyrouth(Liban).

D. Fasquelle, K. Dumaisnil, **M.A. EL Romeh**, Ch. Naa, N. Waldhoff, M. Mascot, J.C. Carru, "Lead-Free Functional Oxides for Applications", Energy Materials Nanotechnology Meeting on Ceramics, Janvier 2015, Orlando (USA).

M.A. EL Romeh, D. Fasquelle, S. Députier, M. Mascot, "Elaboration and characterization of doped barium titanate films for gas sensing", Electroceramics XIV Conference, Juin 2014, Bucarest(Roumanie).

D.3.2 Présentations Posters

D. Fasquelle, **M.A. EL Romeh**, K. Dumaisnil, Ch. Naa, M. Mascot, A. Tachafine, G. Leroy, N. Waldhoff, J. Gest, J.C. Carru "Matériaux Oxydes Fonctionnels pour Applications", Journées Nationales du GDR OXYFUN, 29 Juin au 02 Juillet 2014, Autrans(France).

M.A. EL Romeh, D. Fasquelle, S. Députier, M. Mascot, N. Uschanoff, "Elaboration et caractérisation de films épais de titanate de baryum dopé pour la détection de gaz", 17èmes Journées Nationales du Réseau Doctoral en MicroNanoélectronique (JNRDM), Mai 2014, Lille(France).

M.A. EL Romeh, D. Fasquelle, M. Mascot, J.C. Carru, S. Députier, V. Bouquet, V. Demange, M. Guilloux-Viry, N. Uschanoff, "Elaboration de couches épaisses d'oxydes ferroélectriques sans plomb pour la détection de gaz", 16èmes Journées Nationales du Réseau Doctoral en MicroNanoélectronique (JNRDM), Juin 2013, Grenoble(France).

S. Députier, A. Waroquet, A. Diallo, D. Fasquelle, **M.A. EL Romeh**, N. Uschanoff, M. Mascot, V. Bouquet, V. Demange, J.C. Carru, M. Guilloux-Viry, "Lead-free oxide thin films for gas sensors", European Materials Research Society : E-MRS Spring Meeting, Mai 2013, Strasbourg(France).

M.A. EL Romeh, D. Fasquelle, M. Mascot, J.C. Carru, S. Députier, V. Bouquet, V. Demange, M. Guilloux-Viry, N. Uschanoff, "Oxydes sans plomb pour la détection de gaz : OSPÉGAZ", 7èmes Journées Ecotechnologie de l'Agence Nationale de la Recherche(ANR), Novembre 2012, Montpellier(France).

OXYDES SANS PLOMB POUR LA DÉTECTION DE GAZ OSPÉGAZ

Résumé

La détection de gaz, qui utilise aujourd'hui principalement des capteurs optiques, des capteurs électrochimiques à base de plomb et des capteurs catalytiques est un marché très porteur (estimé à 3 milliards d'euros) et doté d'une forte croissance (10% par an). La nécessité de développer de nouveaux systèmes d'instrumentation dédiés à la surveillance de la qualité de l'air intérieur et à la détection de substances dangereuses implique l'étude et le développement de nouveaux capteurs élaborés à partir de produits compatibles avec les enjeux environnementaux (RoHs, REACH) et économiques (matériaux à faible coût, techniques de réalisation fiables, durée de vie élevée). Le projet ANR OSPÉGAZ (Oxydes sans plomb pour la détection de gaz) vise à développer des systèmes d'instrumentations intégrés innovants dédiés à la caractérisation des différentes expositions environnementales en lien notamment avec les actions recommandées dans le cadre du PNSE2 pour les impacts sanitaires avérés. Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit fait partie du projet OSPÉGAZ. L'objectif du travail a été, d'une part, de mettre au point un nouveau procédé d'élaboration d'encre au sein du laboratoire UDSMM pour l'élaboration et la caractérisation de films épais poreux, et d'autre part, de réaliser des capteurs de gaz à base de ces films.

Nous avons choisi d'utiliser le matériau $BaTiO_3$, bien connu de la littérature, comme matériau de départ afin de mettre au point le procédé d'élaboration de couches épaisses. Par la suite, nous avons choisi le $BaSrTiFeO_3$ comme matériau sensible au gaz, et nous avons étudié deux compositions correspondant à deux taux de fer : $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ (BSTF 10%) et $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ (BSTF 2%). Ces matériaux ont été caractérisés dans une large gamme de fréquence (100 Hz à 1 MHz) et de température (25 °C à 500 °C). Les propriétés diélectriques en fonction de la fréquence et de la température ont été étudiées sur deux structures différentes d'électrodes : capacité parallèle (MIM) et capacité interdigitée (CID). Enfin, des démonstrateurs de capteurs de gaz basés sur le principe des capteurs semi-conducteurs, ont été réalisés à partir de films épais poreux (BT, BST, BSTF 10% et 2%). Ces démonstrateurs ont été testés dans les locaux de la société SIMTRONICS sous différents gaz comme le monoxyde de carbone CO (200 ppm), le sulfure d'hydrogène H_2S (50 ppm) et le dioxyde de soufre SO_2 (20 ppm) à 400 °C et 450 °C. Sous H_2S (50 ppm), ils ont montré une plus grande sensibilité relative du BSTF(10%) (55.4 %) par rapport au BSTF(2%) (48%) à 450 °C. La bonne sensibilité relative et la réponse dynamique très intéressante montrent que le matériau BSTF dispose d'un potentiel très intéressant pour la détection des gaz. L'optimisation de la géométrie des capteurs, du taux de fer et de la température de fonctionnement devrait nous permettre d'améliorer les performances de nos démonstrateurs.

Mots clés : couches épaisses, sérigraphie, capteur de gaz, oxyde pérovskite, électrodes interdigitées

Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires

Maison de la Recherche Blaise Pascal – 50, rue Ferdinand Buisson – 62228
Calais Cedex – France

Abstract

Today gas detection, which now mainly uses optical sensors, electrochemical sensors based on lead, and catalytic sensors, is a very promising market (estimated at 3 billion euros) with a strong growth (10% per year). The need for new instrumentation systems dedicated to the monitoring of the air quality and to the detection of hazardous substances, requires the study and development of new sensors compatible with the European environmental standards: Restriction of the use of Hazardous Substances (RoHS); Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals (REACH).

The OSPÉGAZ project aims to develop innovative integrated instrumentation systems for the characterization of different environmental exposures linked to the actions recommended by the PNSE2 for proven health impacts. Our research project aims to develop innovating and cost-effective gas sensors containing lead-free oxides and dedicated to the detection of flammable gases and protection against toxic risks. The works of the thesis presented in this manuscript is a part of this project. The objectives were, firstly, to develop a new process for ink preparation in UDSMM laboratory, for the elaboration, electrical and physicochemical characterizations, of thick porous films, and secondly to make gas sensors based on these films. We chose to use the BaTiO₃ (well-known material in literature) material as a first material in order to develop the process of thick films elaboration. After that, we chose the $BaSrTiFeO_3$ as gas-sensitive material, and we studied two compositions of $Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Fe_yO_3$ with two different concentrations of iron: $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ (BSTF 10%) and $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.98}Fe_{0.02}O_3$ (BSTF 2%). Electrical characterizations were made in a wide range of frequency (100 Hz to 1 MHz) and temperature (25 °C to 500 °C). The dielectric properties as a function of temperature and frequency were studied using two different structures of capacitance: metal-insulator-metal (MIM) and interdigital electrodes (CID). Finally we have developed semi-conductor gas sensors based on BT, BST and BSTF (10%; 2%) thick films. All our sensors were tested under different gases such as carbon monoxide CO (200ppm), hydrogen sulphide H₂S (50ppm) and sulfur dioxide SO₂ (20ppm), at various temperature, in the laboratory of SIMTRONICS SAS. We have measured the greatest relative sensitivity under H₂S (50ppm) gas; 55.4% and 48% respectively for BSTF (10%) and BSTF (2%), at 450 °C. Good relative sensitivity and very interesting dynamic responses of BSTF show that the material has a great potential for the detection of gas. The optimization of the sensor geometry, iron rate and operating temperature should allow us to improve the performance of our demonstrators.

Keywords: thick film, screen-printing, gas sensor, perovskite oxide, interdigital electrodes
