

Université de Franche-Comté
École Doctorale Louis Pasteur

Thèse de Doctorat

Spécialité Chimie

présentée par

Boutheina GHADDAB

**Développement d'un capteur de gaz à base de
couche hybride dioxyde d'étain/nanotubes
de carbone**

Thèse dirigée par Franck Berger

Laboratoire de Chimie Physique et Rayonnements - Alain Chabaudet – UMR CEA E4

Soutenue le 24 Février 2012 devant la commission d'examen

Rapporteurs :

E. Llobet	Professeur, Université Rovira i Virgili (Tarragone, Espagne)
M. Siadat	Maître de conférences, HDR, Université Paul Verlaine-Metz (Metz)

Examineurs :

N. Martin	Professeur, ENSMM (Besançon)
F. Berger	Maître de conférences, HDR, Université de Franche Comté (Besançon)

*À mes chers parents et à toute ma famille
à qui j'exprime tout mon amour*

Remerciements

Ce mémoire synthétise les travaux de recherche effectués depuis octobre 2007 au Laboratoire de Chimie Physique et Rayonnements - Alain Chambaudet. Ces remerciements s'adressent aux personnes ayant contribué au bon déroulement de la thèse d'un point de vue professionnel et personnel.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Michel Fromm, Professeur et directeur du LCPR-AC pour m'avoir accueillie dans son laboratoire pendant ces années de thèse.

J'exprime mes vifs remerciements et ma reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur Franck Berger, Maître de conférence de l'université de Franche-Comté. La pleine confiance qu'il m'a accordée dès le début m'a permis de progresser régulièrement. Je voudrais aussi le remercier pour le temps qu'il m'a consacré et la patience avec laquelle il a accompagné mon travail tout au long de cette thèse.

Je souhaiterais remercier aussi les membres du jury, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail. Monsieur Nicolas Martin, Professeur à l'ENSM pour avoir accepté d'être président de mon jury. Je vous suis très reconnaissante pour le temps que vous avez consacré à la lecture et à l'évaluation de ce travail. Je remercie vivement Monsieur Eduard Llobet, Professeur à l'Université Rovira i Virgili de Tarragone (Espagne) et Madame Meryem Siadat, Maître de conférence à l'Université Paul Verlaine-Metz, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je leur exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail et pour leurs appréciations.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Jean-Baptiste Sanchez, Maître de conférence de l'Université de Franche-Comté, pour avoir co-encadré ma thèse. J'ai pu bénéficier de son aide scientifique précieuse et de ses nombreux conseils.

Concernant l'aspect expérimental de la thèse, je remercie Monsieur Christophe Mavon, ingénieur de recherche au LCPR-AC et Monsieur Etienne Godard, technicien du laboratoire, pour leur apport expérimental concernant la partie banc de mesure et acquisition des réponses.

Je remercie également Monsieur Jean Claude Jeannot, directeur de recherche au CNRS du département LPMO de l'institut Femto-ST de Besançon, pour m'avoir donné accès à la salle blanche de la centrale technologique de Besançon, Monsieur Laurent Robert et Monsieur Jean-Yves Roch pour leur patience et leurs conseils lors de diverses formations en salle blanche.

Je tiens aussi à remercier Madame Claudine Filiatre, Professeur à l'UTINAM de Besançon, pour son support durant l'élaboration des tests de Rhéologie et Monsieur Philippe Menini, Maître de conférences au LAAS de Toulouse, de nous avoir fourni les plateformes chauffantes.

J'adresse, pareillement, mes remerciements à tous les membres du laboratoire, anciens et présents, pour la bonne humeur qui règne dans le groupe ainsi que pour l'entraide dans le travail. Merci, donc, à Manuel Grivet, Jean-Emmanuel Groetz, Sarah Foley, Mironel Enescu sans oublier Sylvie Petot-Visini.

Je remercie aussi mes collègues Omar, Abdelhadi, Nabil, Laetitia, Yehya, Guillaume, Julien. Je tiens plus spécialement à remercier Béatrice pour son amitié qui m'a été d'un grand soutien tout au long de la thèse. Je pense aussi à Catalina, Ryma, Elsa avec qui j'ai partagé des moments agréables au bureau 310K. Un grand merci à Houda pour son amitié et pour m'avoir soutenue et encouragée notamment pendant les derniers mois de la thèse.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui de près ou de loin, ont été là dans les moments de détente. Ainsi, j'ai une pensée particulière à Leila, Dima, Hajer, Basma, Faten, Tahseen, Rym, Ashraf, Afef... et que tous ceux que j'oublie m'excusent.

Ma reconnaissance et mon affection totales vont à ma chère mère Dalila et mon père adoré Mohsen pour tout leur soutien, leur présence et encouragements jusqu'au jour de la soutenance. Je les remercie pour l'éducation que j'ai reçue de leur part, et sans laquelle je n'aurais pu accomplir tout le chemin qui m'a mené jusqu'à cette thèse. Mes chers frères Mohamed et Yessine et mes adorables sœurs Asma et Souhaila ont été à mes côtés durant cette période et m'ont apporté la note de joie et de bonne humeur nécessaire. Une forte pensée à mes deux grand mères Fatma et Latifa et à toute ma famille en Tunisie. Je voudrais leur exprimer toute ma tendresse.

Enfin, je remercie mon mari Karim qui a eu toujours confiance en moi ainsi que toute sa famille pour leur soutien.

Résumé

L'objectif de cette étude est le développement d'un capteur de gaz à base de couche hybride $\text{SnO}_2/\text{SWNTs}$ dans le but d'améliorer les performances des capteurs chimiques « classiques » uniquement constitués de dioxyde d'étain. En premier lieu, afin de maîtriser la synthèse du matériau sensible, nous avons validé l'élaboration d'une couche sensible à base de dioxyde d'étain préparée par procédé sol-gel. Le matériau synthétisé a été déposé par la technique 'micro-goutte' sur une micro-plateforme permettant simultanément le chauffage de la couche sensible et la mesure de sa conductance. L'étude des réponses électriques du capteur de gaz en présence du benzène a permis de valider la possibilité d'utilisation du sol d'étain préparé pour la réalisation de couches sensibles aux gaz. En effet, des traces de benzène (500 ppb) ont été détectées à la température optimale de couche sensible de 420°C .

Le second volet de cette étude repose sur la fabrication du matériau hybride obtenu par dispersion des nanotubes de carbone dans un sol d'étain. Les couches sensibles élaborées par dip-coating à partir du sol d'étain modifié par les nanotubes de carbone ont clairement montré la possibilité de détection de divers gaz (ozone et ammoniac) à température ambiante. Ce résultat constitue l'un des points importants de ce travail de thèse dans la mesure où jusqu'à présent les capteurs chimiques à base de dioxyde d'étain ne présentaient une forte sensibilité aux gaz que pour des températures de fonctionnement de l'ordre de $350\text{--}400^\circ\text{C}$. Pour les deux gaz cibles étudiés dans le cadre de ce travail, la limite de détection à température ambiante a été évaluée à 1 ppm en présence de NH_3 et est inférieure à 20 ppb en présence d'ozone.

La dernière partie de ce travail a porté sur l'optimisation des performances de détection des couches hybrides. Dans ce cadre, les expérimentations ont porté sur l'étude de l'influence de divers paramètres tels que la quantité de nanotubes dans le matériau hybride, la température de calcination de la couche sensible, la température de fonctionnement ou encore les propriétés physico-chimiques des nanotubes de carbone (mode de synthèse, diamètre,...) sur l'efficacité de détection des couches sensibles. Les résultats ainsi obtenus en termes de performance de détection ont été discutés en relation avec les paramètres expérimentaux utilisés.

Mots clés : capteur de gaz, dioxyde d'étain, nanotubes de carbone, température ambiante, ozone, ammoniac, sensibilité.

Abstract

The objective of this study is to develop a gas sensor based on a hybrid layer of SnO₂/SWNTs in order to improve the performance of “Conventional” chemical sensors basically made from tin oxide. First, in order to control the synthesis of the sensitive material, we validated the elaboration of a sensitive layer based on tin dioxide prepared using the sol-gel process. The synthesized material was deposited by the 'microdrop' technique on a micro-platform which simultaneously allows the heating of the sensitive layer whilst also measuring its conductance. The study of the electrical responses of the gas sensor in the presence of benzene has allowed us to validate the possibility of using our prepared tin sol for the realization of gas sensitive layers. In fact, it was possible to detect benzene at traces with an optimal temperature of the sensing layer found to be 420°C.

The second part of this study describes the synthesis of the hybrid sensor obtained by dispersing SWNTs in the tin-oxide based sol. The sensitive layers made by dip-coating from the carbon nanotubes modified tin sol have clearly shown the possibility of detecting various gases (ozone and ammonia) at room temperature. This result is one the most important points of this work to the extent that until now the chemical sensors based on tin dioxide only showed a high sensitivity to gases when they were operated at temperatures in the range of 350 - 400°C. Concerning the two target gases tested in this work, the detection limit at room temperature was evaluated at 1 ppm in the presence of NH₃ and was lower than 20 ppb in the presence of ozone.

The last part of this work has focused the optimization of the detection performance of the sensitive layers. In this case, the experimental study was oriented towards examination of the effect of various parameters such as the amount of nanotubes in the hybrid material, the calcination temperature of the sensitive layer, the sensor working temperature and also the physico-chemical properties of the carbon nanotubes (synthesis method, diameter...) on the detection efficiency of the sensing layers. The results obtained in terms of detection performance were discussed in relation to the experimental parameters used.

Keywords: *gas sensor, tin dioxide, carbon nanotubes, room temperature, ozone, ammoniac, sensitivity.*

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	7
-----------------------------------	----------

CHAPITRE I : Capteurs chimiques à base d'oxyde métalliques, à base de nanotubes de carbone et à base de couches hybrides.....	13
I.1 Généralités sur les capteurs chimiques.....	14
I.1.1 Définition du capteur chimique.....	14
I.1.2 Différentes familles de capteurs de gaz.....	14
I.1.3 Performances des capteurs de gaz.....	15
I.2 Les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques.....	17
I.2.1 Historique.....	17
I.2.2 Caractère semi-conducteur des oxydes métalliques et utilisation en tant que capteurs de gaz.....	17
I.2.3 Cas du dioxyde d'étain et utilisation en tant que couche sensible aux gaz.....	18
I.2.4 Principe de fonctionnement des capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain.....	18
I.3 Techniques d'élaboration de SnO₂.....	22
I.3.1 Pulvérisation cathodique.....	22
I.3.2 Les dépôts en phase vapeur.....	22
I.3.3 Les dépôts en phase liquide.....	23
I.4 Le procédé sol gel.....	24
I.4.1 Introduction.....	24
I.4.2 Les réactions sol-gel.....	24
I.4.3 Réalisation de films minces cristallisés.....	25
I.4.4 Les différentes techniques de dépôt sol-gel.....	27
I.5 Les capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone.....	28
I.5.1 Généralités sur les nanotubes de carbone.....	28
I.5.2 Structure.....	29

I.5.3 Propriétés électriques des nanotubes de carbone multiparois (MWNTs).....	30
I.5.4 Propriétés électriques des nanotubes de carbone monoparois (SWNTs).....	31
I.5.4.1 Effet de l'hélicité sur les propriétés électriques.....	31
I.5.4.2 Effet de l'adsorption de l'oxygène sur les propriétés électriques des nanotubes de carbone.....	33
I.5.5 Capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone.....	34
I.5.5.1 Utilisation des nanotubes multiparois (MWNTs).....	34
I.5.5.2 Utilisation des nanotubes monoparois (SWNTs).....	37
I.5.5.3 Synthèse sur les performances des capteurs à base de nanotube de carbone.....	39
I.5.5.4 Utilisation de nanotubes de carbone fonctionnalisés.....	40
I.5.5.5 Utilisation de nanotubes modifiés par les métaux.....	41
I.5.6 Capteurs de gaz à base de couches hybrides.....	44
I.5.6.1 Couches hybrides de type polymère/CNTs.....	44
I.5.6.2 Conclusion sur les capteurs à base de NT fonctionnalisés.....	45
I.5.6.3 Couches hybrides de type oxyde métallique /CNTs.....	46
I.5.6.3.1 Performances de détection.....	46
I.5.6.3.2 Mécanismes proposés pour la détection de gaz par les couches hybrides.....	53
I.5.6.3.3 Conclusion sur l'utilisation des capteurs à couche hybride SnO ₂ /SWNTs....	55
I.6 Conclusion et problématique de l'étude.....	56
Liste des tableaux.....	58
Liste des figures.....	58
Bibliographie.....	61

CHAPITRE II : Méthodologie de développement d'un capteur de gaz à base de dioxyde d'étain préparé par procédé sol gel.....	67
II.1 Introduction.....	68
II.2 Elaboration et caractérisation de dioxyde d'étain, matériau sensible de capteur de gaz.....	68
II.2.1 Synthèse de dioxyde d'étain par voie sol-gel.....	68

II.2.2	Caractérisations physico-chimiques du SnO ₂	70
II.2.2.1	Etude de la rhéologie du sol.....	70
II.2.2.2	Analyse par Spectroscopie Infra Rouge.....	73
II.2.2.3	Etude par diffraction des rayons X (DRX).....	76
II.2.3	Élaboration des couches minces de dioxyde d'étain.....	78
II.2.4	Microstructure et composition élémentaire des couches minces de SnO ₂	79
II.2.5	Synthèse des résultats.....	82
II.3	Elaboration de capteur de gaz.....	83
II.3.1	Plate-forme du LAAS.....	83
II.3.2	Dépôt de la couche sensible.....	84
II.4	Validation de la possibilité d'utilisation des couches minces pour la détection gazeuse.....	85
II.4.1	Description des bancs de test sous gaz et d'acquisition des réponses électriques des capteurs.....	85
II.4.1.1	Banc de dilution des gaz.....	86
II.4.1.2	Mesure de la résistance électrique des couches sensibles.....	86
II.4.1.3	Cellule de mesure.....	87
II.4.1.4	Schéma d'ensemble.....	87
II.4.1.5	Protocole de mesure.....	88
II.4.2	Performances de détection des couches sensibles de SnO ₂	89
II.4.3	Caractérisation de la sensibilité au benzène.....	90
II.5	Conclusion.....	92
	Liste des tableaux.....	93
	Liste des figures.....	93
	Bibliographie.....	94

CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation des couches Hybrides SnO₂/SWNTs.....	96
III.1 Introduction.....	97
III.2 Fabrication des électrodes « support ».....	97
III.3 Synthèse de la couche hybride SnO₂/ SWNTs.....	100

III.3.1 Préparation du matériau hybride SnO ₂ /SWNTs.....	101
III.3.2 Conditions d'élaboration de la couche hybride.....	102
III.3.3 Recuit de la couche hybride.....	102
III.4 Caractérisations microstructurales et morphologiques des couches hybrides SnO₂/SWNTs.....	103
III.4.1 Etude de la topographie de la couche hybride : analyse par microscopie à force atomique.....	104
III.4.1.1 Principe de fonctionnement.....	104
III.4.1.2 Interprétation des images obtenues.....	104
III.4.2 Caractérisations morphologiques.....	105
III.4.2.1 Analyses par MEB.....	105
III.4.2.2 Analyses par HR-MET.....	106
III.4.3 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	108
III.5 Analyses par Spectrométrie Mössbauer.....	109
III.5.1 Principe de la méthode.....	109
III.5.2 Conditions d'analyse et discussion.....	109
III.6 Caractérisation des propriétés semi-conductrices par effet Seebeck.....	111
III.6.1 Principe de la méthode.....	111
III.6.2 Conditions d'analyse et discussion.....	112
III.7 Conclusion.....	114
Liste des tableaux.....	115
Liste des figures.....	115
Bibliographie.....	116

CHAPITRE IV : Utilisation des couches hybrides pour la détection de gaz : Application de la détection de O₃ et NH₃.....	117
IV.1 Introduction.....	118
IV.2 Comparaison des performances de détection des couches hybrides à celles des matériaux sensibles purs.....	119
IV.2.1 Caractéristiques des couches testées.....	119
IV.2.2 Protocole de tests sous gaz.....	119
IV.2.3 Réponses électriques des capteurs.....	120

IV.3 Réponse de la couche hybride aux gaz oxydants : cas particulier de l’ozone.....	121
IV.3.1 Etude de la réversibilité du capteur à l’ozone.....	121
IV.3.2 Répétabilité et fidélité du capteur.....	122
IV.3.3 Quantités minimales de O ₃ détectées.....	123
IV.4 Réponse du capteur aux gaz réducteurs : cas particulier de l’ammoniac.....	127
IV.4.1 Etude de la réversibilité du capteur à NH ₃	127
IV.4.2 Fidélité du capteur en présence de NH ₃	128
IV.4.3 Quantités minimales du NH ₃ détectées.....	129
IV.5 Caractérisation des couches hybrides SnO₂/SWNTs après détection de O₃ et NH₃.....	131
IV.5.1 Analyse par spectrométrie de photoélectrons X (XPS).....	131
IV.5.1.1 Appareillage.....	132
IV.5.1.2 Préparation des échantillons.....	132
IV.5.1.3 Résultats.....	133
IV.5.2 Analyse par Spectroscopie RAMAN.....	137
IV.5.2.1 Principe et appareillage.....	137
IV.5.2.2 Préparation des échantillons.....	137
IV.5.2.3 Résultats.....	138
IV.6 Discussion.....	139
IV.7 Conclusion.....	142
Liste des tableaux.....	143
Liste des figures.....	143
Bibliographie.....	144

CHAPITRE V : Facteurs influant sur les propriétés de détection des capteurs à base de couche hybride.....	146
V.1 Introduction.....	147
V.2 Etude de l’influence du traitement thermique de la couche hybride sur les propriétés de détection des capteurs.....	147
V.2.1 Intérêt du traitement thermique.....	147
V.2.2 Effet de la température de recuit sur les réponses électriques des capteurs.....	150
V.2.3 Analyses XPS.....	154

V.2.4 Synthèse et discussion.....	157
V.3 Influence des caractéristiques et de la concentration des SWNTs sur la sensibilité du capteur.....	158
V.3.1 Etude de l'influence de la concentration et de la pureté des nanotubes sur la sensibilité du capteur.....	159
V.3.2 Etude de l'effet de la nature des nanotubes sur les performances de détection.....	160
V.4 Optimisation de la température de fonctionnement.....	163
V.5 Conclusion.....	165
Liste des tableaux.....	166
Liste des figures.....	166
Bibliographie.....	167

CONCLUSION GENERALE.....	169
---------------------------------	------------

INTRODUCTION GENERALE

La détection des substances chimiques dans l'atmosphère (traces d'explosifs, gaz toxiques, ...) constitue un élément important de la sécurité de la vie courante. Certaines techniques analytiques, telles que la chromatographie et les techniques spectrométriques permettent la détection de nombreux polluants à l'état de traces dans l'atmosphère. Toutefois, la tendance actuelle étant de pouvoir cartographier le plus précisément possible les teneurs en divers polluants au sein d'une zone géographique donnée, il est nécessaire de pouvoir disposer d'appareillages de mesures facilement transportables ou d'appareillages de mesures situés en de nombreux points de mesure d'une zone géographique. Outre leur très forte sensibilité de détection, les appareillages utilisés en laboratoires permettent difficilement de répondre aux besoins de cartographie de polluants chimiques du fait de leur encombrement (appareillages difficilement transportables) et de leur coût (appareillages difficilement dupliquables). Au regard de ce constat, les capteurs chimiques de gaz constituent une alternative intéressante pour répondre aux besoins actuels d'analyse de polluants dans l'environnement, puisque en raison de leur faible encombrement et de leur coût bien inférieur aux techniques de laboratoire, ces dispositifs peuvent être disséminés en de nombreux points de l'environnement à analyser.

Parmi les capteurs chimiques, les dispositifs les plus étudiés jusqu'à aujourd'hui sont les dispositifs à base d'oxyde métallique. Ce type de capteurs, en particulier les capteurs à base de dioxyde d'étain, montrent une sensibilité très forte (inférieure au ppm en général), à de nombreux composés chimiques présents sous forme de gaz ou sous forme de vapeurs. Toutefois, le constat fait par la majeure partie des laboratoires développant ces capteurs, est que ces dispositifs sont très peu voire pas du tout sélectifs et que leur température de fonctionnement élevée (350°C en moyenne) peut poser des problèmes de dégradation thermique de la molécule cible à détecter. Pour cette raison, les capteurs chimiques à base d'oxyde métalliques trouvent difficilement des applications en atmosphères réelles et les recherches visant à leur amélioration s'orientent à l'heure actuelle sur deux directions :

- la première concerne la diminution de leur température de fonctionnement,
- la seconde consiste quant à elle à envisager le développement de couches sensibles sélectives.

Concernant ces deux derniers points, le capteur idéal serait un dispositif sélectif fonctionnant à température ambiante.

Des résultats récents issus de la bibliographie mentionnent l'intérêt de l'utilisation des nanomatériaux pour le développement de nouvelles couches sensibles. Ces nouvelles couches constituées soit de nanomatériaux (nanotubes de carbone par exemple), soit de l'association d'un

oxyde métallique et de nanomatériaux (couches hybrides), conduisent à l'obtention de couches sensibles aux gaz fonctionnant à température ambiante. Cette constatation est le point de départ de cette étude de thèse où nous avons dans un premier temps focalisé notre attention sur le développement de couches sensibles ne nécessitant pas de pilotage en température. De plus, le procédé consistant à coupler deux matériaux pour la réalisation de couches sensibles nous a semblé être une voie intéressante concernant l'aspect sélectivité. En effet le couplage entre le dioxyde d'étain (matériau sensible à de nombreux gaz) et les nanotubes de carbone (matériaux présentant des capacités d'adsorption variables suivant les composés cibles) peut être une voie d'étude intéressante pouvant conduire au développement de couches à la fois sensibles et sélectives au gaz. En s'appuyant sur les résultats récents de la bibliographie, il semble de plus que ces dispositifs donnent des résultats de détection intéressants et ceci à température ambiante ce qui représente un intérêt indéniable par rapport aux dispositifs « classiques » uniquement constitués d'oxyde métallique fonctionnant généralement à température élevée.

Dans un premier temps, nous exposerons les raisons essentielles pour lesquelles nous avons choisi d'étudier, en particulier, la détection de l'ammoniac (NH_3), l'ozone (O_3) et le benzène. Outre leur disponibilité au laboratoire (LCPR-AC), les conséquences que ces gaz peuvent avoir sur l'environnement et la santé présentent un intérêt indéniable quant à leur détection.

L'ammoniac joue un rôle essentiel autant dans la pollution atmosphérique que sur la santé humaine. Ce composé est utilisé dans de nombreux domaines de l'industrie tels que la fabrication d'engrais, la chimie du pétrole et des carburants, le traitement des métaux, etc. L'ammoniac est un gaz incolore à odeur piquante, stable à température ambiante (décomposition thermique à 450°C - 550°C). Il provoque des irritations sévères voire des brûlures au niveau des muqueuses en raison de sa forte solubilité dans l'eau. Ces irritations sévères sont également observées au niveau oculaire, provoquant un larmoiement, une hyperhémie conjonctivale, des ulcérations conjonctivales et cornéenne, une iritis. Le seuil olfactif de détection de l'ammoniac est très variable (de quelques dixièmes de ppm à plus de 100). Ce seuil est en moyenne de $32,6 \text{ mg/m}^3$ (46,8 ppm) avec une valeur minimale, en général, de $3,7 \text{ mg/m}^3$ (3,9 ppm) pour les individus les plus sensibles.

L'ozone est un polluant de l'air présentant une forte nocivité. Il est directement généré en faibles quantités par certains matériaux électriques, mais sa formation est surtout due à l'action du rayonnement solaire (UV) sur des composés chimiques dits précurseurs de l'ozone. Cette pollution a des impacts très importants en agriculture (attaque des cuticules foliaires) accompagnés d'une

perte de productivité et présente également des effets sur la santé humaine. En effet, l'ozone irrite et attaque les muqueuses oculaires, les bronches et les bronchioles. Aujourd'hui, la détection d'ozone dans l'atmosphère est une préoccupation majeure. Les normes de qualité de l'air mises en place par l'US Environmental Protection Agency (EPA États-Unis) ont fixé une limite de concentration d'ozone de 75 ppb dans l'atmosphère. Les mesures de la concentration en ozone dans l'environnement sont généralement effectuées en utilisant la méthode Ultra Violet (UV) qui conduit à des résultats fiables. Cependant cette méthode nécessite des équipements lourds et de coût élevé ce qui rend difficile leur utilisation pratique dans certaines zones géographiques.

Le benzène est un hydrocarbure aromatique monocyclique, de formule C_6H_6 , issu du craquage ou du reformage d'hydrocarbures pétroliers à partir de précurseurs du pétrole brut. L'exposition à quelques ppm de ce gaz agit sur le système nerveux central entraînant notamment des états de somnolence, d'ébriété et des maux de tête. Des expositions plus faibles mais prolongées peuvent altérer la mémoire et certaines capacités psychiques. Le benzène est aussi responsable d'effets irritants sur la peau et les muqueuses (oculaire et respiratoire en particulier). En raison de sa haute toxicité, la détection du benzène est considérée comme un problème majeur. Dans l'Union Européenne la réglementation exige une teneur maximale de 1 ppm de benzène soit $3,5 \text{ mg.m}^{-3}$ sur 8 heures. Cette réglementation nécessite de pouvoir disposer de systèmes de mesures détectant de façon fiable ce gaz à l'état de traces.

Dans le cadre de ce travail de thèse, le fait de s'orienter sur l'élaboration des couches hybrides constituées de dioxyde d'étain présente un intérêt pour deux raisons majeures :

- la première est de pouvoir abaisser la température de fonctionnement des couches sensibles,
- la seconde est une conséquence directe de la première raison, puisque travaillant à basse température, il sera alors possible d'envisager une fonctionnalisation des nanotubes de carbone (par les métaux ou par divers groupements organiques) en vue d'obtenir des couches sensibles sélectives.

En conséquence, l'utilisation de ce type de couches hybrides doit pouvoir conduire au développement de couches sensibles, sélectives et fonctionnant à température ambiante.

Ce mémoire est subdivisé en cinq chapitres :

Dans le premier chapitre, après un bref rappel sur le principe de fonctionnement des capteurs à base d'oxyde métallique et plus précisément du dioxyde d'étain, une partie sera ensuite consacrée à la présentation des propriétés physico-chimiques des nanotubes de carbone. Viendra ensuite la présentation de l'état actuel des recherches relatives au développement de couches sensibles à base de nanomatériaux ou de couches couplant des oxydes métalliques et des nanomatériaux. En fin de ce chapitre sera présentée la problématique de cette étude de thèse.

Le second chapitre concernera le développement d'un capteur de gaz à base de dioxyde d'étain. En effet, la matrice de dioxyde d'étain constituant la base des couches hybrides SnO_2 /nanotubes de carbone, il est impératif de valider la possibilité d'utiliser les couches de dioxyde d'étain obtenues pour la détection de gaz avant d'accéder à l'étude des couches hybrides. La méthode sol-gel utilisée pour la préparation du SnO_2 ainsi que les différentes caractérisations physico-chimiques réalisées sur cette couche seront présentées. La couche sensible est déposée sur une micro-plateforme fournie par le LAAS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes) de Toulouse. Cette plateforme permet simultanément le chauffage de la couche sensible et la mesure de sa conductance. Ce chapitre concernera également la description des bancs de tests et des protocoles d'acquisition des réponses électriques des capteurs.

Le troisième chapitre sera essentiellement dédié au développement d'une couche hybride à base de SnO_2 et de nanotubes de carbone. Cette troisième partie s'articule logiquement avec la partie précédente qui aura eu pour vocation de fixer le protocole de synthèse du sol conduisant à l'élaboration de la «matrice » de dioxyde d'étain. Ce chapitre sera également consacré à la caractérisation physico-chimique et électrique de la couche hybride.

Le quatrième chapitre concerne l'évaluation des performances des couches hybrides pour la détection de traces d'ammoniac et d'ozone. Les résultats de détection obtenus pour ces composés confirmeront la possibilité de développer des couches hybrides très sensibles à ces deux polluants et ceci à température ambiante. Ce chapitre fera également l'objet de l'étude de l'effet de l'interaction de ces deux composés (ammoniac et ozone) avec la couche sensible. Les résultats d'analyses par spectroscopie Raman et XPS seront présentés.

Enfin, le dernier chapitre présente les résultats relatifs à l'optimisation des caractéristiques de fonctionnement des capteurs hybrides. L'influence des paramètres tels que la température de

recuit des couches hybrides, les caractéristiques physico-chimiques des nanotubes de carbone ou encore la température de fonctionnement des capteurs sur la performance de détection de ces derniers sera discutée.

Chapitre I

Capteurs chimiques à base d'oxyde métalliques, à base de nanotubes de carbone et à base de couches hybrides

Dans ce chapitre, nous allons dresser l'état de l'art relatif à l'utilisation de trois familles de capteurs utilisés pour la détection de gaz. Tout d'abord, nous présentons les capteurs à base de dioxyde d'étain, leurs principes de fonctionnement et leurs modes d'élaboration. Ensuite, nous nous intéresserons à la possibilité d'utiliser les nanotubes de carbone pour le développement de capteurs de gaz. Leurs propriétés électriques et leurs performances de détection de gaz seront détaillées. Enfin, nous aborderons la présentation des capteurs à base de couches hybrides, famille de capteurs constituant la base de ce travail de thèse. La problématique de cette étude sera abordée en fin de chapitre.

I.1 Généralités sur les capteurs chimiques

I.1.1 Définition du capteur chimique

Les capteurs chimiques sont généralement des dispositifs qui reçoivent un stimulus et le transforment en une grandeur utilisable (signal électrique). Un capteur de gaz est constitué de deux principales parties : une couche sensible permettant la reconnaissance du gaz avec lequel elle interagit et un système transducteur transformant l'interaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal électrique ou optique (Figure I.1).

Parfois et c'est le cas des capteurs à base d'oxyde métallique [1], l'élément sensible et le transducteur sont confondus.

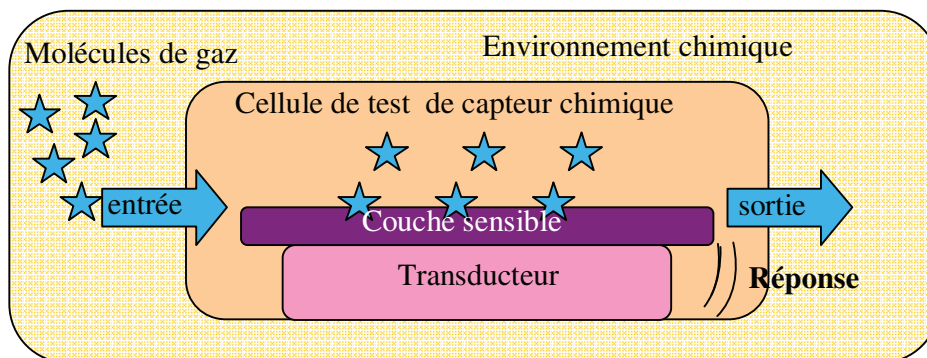


Figure I. 1 - Schéma de principe d'un capteur chimique.

I.1.2 Différentes familles de capteurs de gaz

Les capteurs de gaz sont généralement classés en fonction de leur principe de détection. La table suivante donne un aperçu du principe de détection de diverses familles de capteurs de gaz.

Tableau I. 1 - Principe de fonctionnement de diverses familles de capteurs.

	Principe de fonctionnement
Capteurs électrochimiques	Le principe est basé sur les réactions d'oxydoréduction. L'absorption du gaz donne lieu à une réaction électrochimique spécifique, ce qui induit une force électromotrice liée au transfert de charges entre le gaz et la cellule [2].
Capteurs à ondes acoustiques de surface	Une couche sensible permettant l'adsorption de la substance à détecter est déposée sur le trajet d'une onde entre deux électrodes. L'adsorption du composé cible modifie la propagation de l'onde et donc sa fréquence [3].
Capteurs à fibres optiques	Le principe est basé sur la modification de la propagation de la lumière en présence du gaz à détecter [2].
Capteurs à transistors à effet de champ (FET)	Leur principe consiste à intégrer sur la grille du FET une membrane sensible à l'espèce à détecter. Lors de l'absorption d'un gaz accepteur ou donneur d'électrons, il va se produire une modification du potentiel de surface se traduisant par une variation de la concentration en porteurs de charge au niveau du canal et finalement d'une modification de la conductance [4].
Capteurs à microbalance à quartz	Le principe est basé sur la variation de la fréquence de résonance du matériau sensible (piézoélectrique) quand une espèce s'adsorbe sur sa surface [5].
Capteurs à base de semi-conducteurs	Le principe est basé sur la mesure de la variation de conductivité électrique d'un oxyde métallique lorsqu'un gaz vient réagir avec l'oxygène adsorbé à sa surface [6]. Ce type de capteur sera abordé plus en détail dans la suite de ce chapitre.

I.1.3 Performances des capteurs de gaz

Dans le cas idéal, un capteur de gaz doit fournir deux informations nécessaires à la caractérisation d'un composé chimique : nature et concentration de ce composé. Comme pour tout instrument, plusieurs critères peuvent être généralement pris en compte pour définir les performances d'un capteur. Dans le domaine des capteurs chimiques, ces critères sont souvent explicités par ce que l'on appelle communément « la règle des 3S », à savoir : Sensibilité, Sélectivité et Stabilité.

✓ Sensibilité : la première qualité que l'on recherche pour un capteur est sa sensibilité aux gaz. La sensibilité relie les variations de signal du capteur à la concentration du composé cible. Cependant, dans le domaine des capteurs chimiques, on utilise parfois d'autres paramètres pour traduire la sensibilité du capteur. Elle est définie, pour une concentration de gaz donnée, par la variation relative ou fractionnelle de conductance (ou résistance). On parlera dans ce cas d'*efficacité de fonctionnement* plutôt que de sensibilité du capteur.

Concernant plus précisément les résultats présentés dans ce mémoire, les réponses des capteurs seront évaluées en utilisant les deux paramètres suivants :

La résistance fractionnelle

$$R_R = \frac{R_{gaz} - R_{air}}{R_{air}} * 100 \quad \{I.1\}$$

et la résistance relative

$$\frac{R_{gaz}}{R_{air}} \quad \{I.2\}$$

Avec R_{gaz} , la valeur de la résistance du capteur placé sous une concentration d'un gaz donné et R_{air} , la valeur de la résistance du capteur stabilisé sous air synthétique.

✓ Sélectivité : la sélectivité est définie comme étant la capacité d'un capteur à répondre à un certain gaz en présence de gaz interférents. C'est un paramètre à prendre en compte lors du développement de capteurs, au regard des applications en atmosphères réelles envisagées car le capteur est souvent utilisé pour détecter un gaz dans une atmosphère contenant plusieurs gaz.

✓ Stabilité : la notion de stabilité est associée aux problèmes de dérives temporelles. Ces dérives sont détectées par une évolution des réponses (amplitude, forme) pour un gaz donné. Ces dérives peuvent avoir plusieurs origines telles que les variations de conditions ambiantes, les changements d'état de la surface du capteur ou l'instabilité de cette surface. On définit deux types de dérives : les dérives à court terme (fidélité) et les dérives à moyen / long terme (vieillesse de la couche sensible).

En marge de ces trois paramètres incontournables, les paramètres suivants peuvent également être utilisés pour caractériser les performances d'un capteur chimique :

✓ Limite de sensibilité : concentration minimale détectable en gaz cible dont la réponse est trois fois supérieure au bruit du signal.

✓ Temps de réponse : temps requis pour atteindre 90 % de la réponse en régime après mise en contact avec le gaz à détecter.

✓ Temps de recouvrement : temps requis pour revenir à la valeur de base du signal après évacuation du gaz.

✓ Durée de vie : période pendant laquelle les caractéristiques du capteur permettent son utilisation avec un degré de précision suffisant (dépend de l'exigence de l'application).

✓ Consommation : puissance absorbée par le capteur en fonctionnement.

I.2 Les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques

I.2.1 Historique

Les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques (capteur MOX) ont été développés par Seiyama et Taguchi en 1962, sous l'appellation Figaro TGS (Taguchi Gas Sensor) [6] pour la détection de fuites de gaz domestiques. Depuis, de nombreux travaux de recherches ont été réalisés et les sont encore à ce jour, pour améliorer leurs performances et élargir leurs champs d'investigation.

Les capteurs à base d'oxydes métalliques sont constitués d'une couche sensible semi-conductrice dont le comportement électrique dépend de la composition de l'atmosphère qui l'entoure, d'un support d'élément sensible et d'une résistance chauffante (Figure I.2). Le signal exploité pour la mesure de la réponse d'un capteur est une variation de résistance électrique.

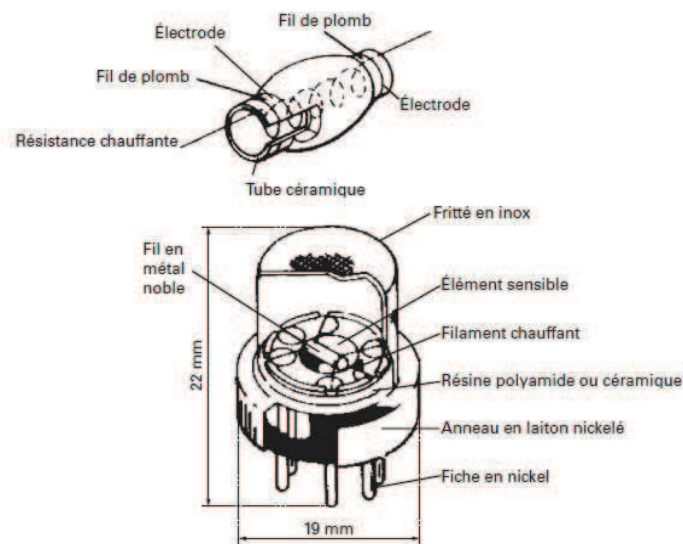


Figure I. 2 - Exemple de capteur à base d'oxyde métallique (Figaro TGS®).

I.2.2 Caractère semi-conducteur des oxydes métalliques et utilisation en tant que capteurs de gaz

Les propriétés électriques des oxydes métalliques sont généralement associées à des défauts dans le réseau cristallin. En effet, la plupart des oxydes métalliques présentent un gap important (SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , ...) de l'ordre 3,3 à 3,6 eV et sont donc isolants à l'état de cristal parfait. L'origine des défauts rencontrés dans les semi-conducteurs provient de l'incorporation d'impuretés ou d'un écart à la stœchiométrie [7]. Les propriétés électroniques des couches d'oxydes métalliques sont modifiées par l'adsorption de gaz en surface. Meixner et Lampe [8] ont recensé les principaux gaz détectés par les capteurs à base d'oxydes métalliques ainsi que leurs températures optimales de fonctionnement (Tableau I.2).

Tableau I. 2 - Oxydes métalliques utilisés pour la détection de gaz [8].

Oxydes métalliques	Gaz détecté	Température optimale (°C)
SnO ₂	O ₂ , CH ₄ , CO, H ₂ , NH ₃ , C ₃ H ₈ , SO ₂ , Cl ₂	300
TiO ₂	O ₂ , CO, H ₂ , C ₃ H ₈ , SO ₂ , H ₂ S	500
WO ₃	O ₂ , CH ₄ , CO, H ₂ , C ₃ H ₈ ,	500
La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃	NH ₃ , H ₂ S, NO ₂	350
CrNbO ₄ (p)	CO, H ₂ , NH ₃ , NO ₂ , Cl ₂	280
WNb ₄ O ₁₃	CO, H ₂ , C ₃ H ₈ , NH ₃	450
CoTa ₂ O ₆ (p)	H ₂ , C ₃ H ₈ , NH ₃	550
CuTa ₂ O ₆	H ₂ , CO, NH ₃	380
Rb ₄ SiW ₁₇ O ₄₀	O ₂ , CO, H ₂ , C ₃ H ₈ , NH ₃	300
CeO ₂	SO ₂ , H ₂ S	700-1100
Ga ₂ O ₃	O ₂	550
SrTiO ₃ (1% Fe)	O ₂ , H ₂ , CH ₄ , NH ₃	650
SrTiO ₃ (1% Ta)	CH ₄ , CO ₂	620

I.2.3 Cas du dioxyde d'étain et utilisation en tant que couche sensible aux gaz

Le dioxyde d'étain (SnO₂) s'avère être l'un des oxydes métalliques le plus utilisé pour le développement de capteurs chimiques de gaz. Le dioxyde d'étain IV sous forme cassitérite à l'état naturel, possède une structure tétragonale de type rutile. Dans la structure tétragonale, les liaisons sont intermédiaires entre le type ionique et le type covalent. La maille élémentaire quadratique possède les paramètres de réseau suivants : $a=4.74\text{\AA}$, $c=3.19\text{\AA}$.

Chaque atome d'étain est entouré par six atomes d'oxygène disposés de façon octaédrique. Chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain (Figure I.3).

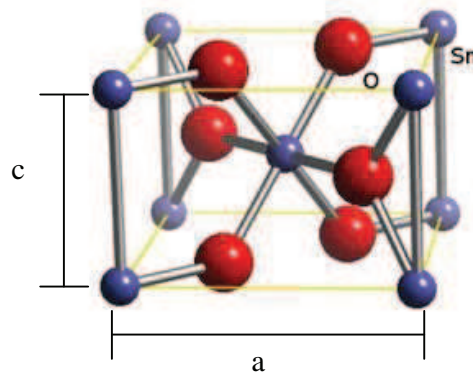


Figure I. 3 - Maille élémentaire de dioxyde d'étain.

I.2.4 Principe de fonctionnement des capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain

Les propriétés structurales, électroniques et chimiques du dioxyde d'étain ont été largement étudiées et reportées dans de nombreux articles ou thèses et ne seront pour cette raison pas détaillées à nouveau ici [9, 10]. Du fait de la présence de lacunes d'oxygène dans le matériau, le dioxyde d'étain présente un écart à la stœchiométrie (SnO_{2-x} avec $0,19 < x < 0,34$) [11]. Il possède une bande d'énergie interdite d'une largeur égale à 3.6 eV comparable à celle d'un isolant. Du

point de vue électronique, la présence des lacunes d'oxygène induit la formation d'états donneurs dans la bande interdite caractérisés par l'apparition de niveaux énergétiques proches de la bande de conduction. On parle dans ce cas d'un semi-conducteur extrinsèque de type n.

Les mécanismes réactionnels de détection dans l'air sont régis par la concentration en oxygène adsorbé en surface du matériau sensible.

Adsorption de l'oxygène en surface du matériau

Exposé à l'air, l'oxygène s'adsorbe en surface de SnO_2 . Suivant le domaine de température, on rencontre quatre espèces oxygénées adsorbées en surface de SnO_2 : O_2 , O_2^- , O^- , O^{2-} .

La Figure I.4 définit les domaines d'existence de ces quatre espèces en fonction de la température.

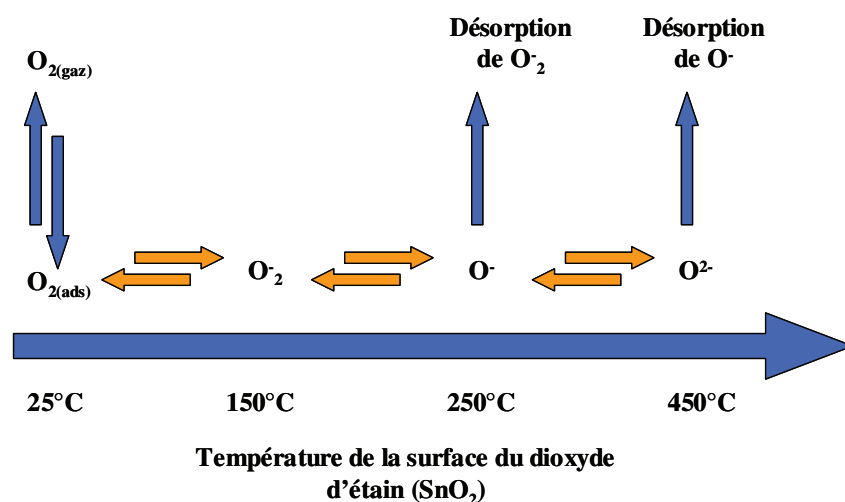


Figure I. 4 - Mécanisme d'adsorption de l'oxygène en surface du dioxyde d'étain [12].

Il est admis que dans le domaine de température de fonctionnement des capteurs à base de SnO_2 (250°C - 300°C), l'espèce O^- est majoritairement formée. Pour cette raison, la plupart des mécanismes réactionnels de détection d'un composé cible sont décrits en faisant réagir l'espèce O^- avec le gaz cible.

La description des mécanismes réactionnels de détection d'un composé gazeux par une surface sensible de dioxyde d'étain nécessite de s'intéresser à la morphologie de surface des couches sensibles. Généralement, les films de semi-conducteurs utilisés en détection de gaz sont constitués de cristallites jointives (Figure I.5).

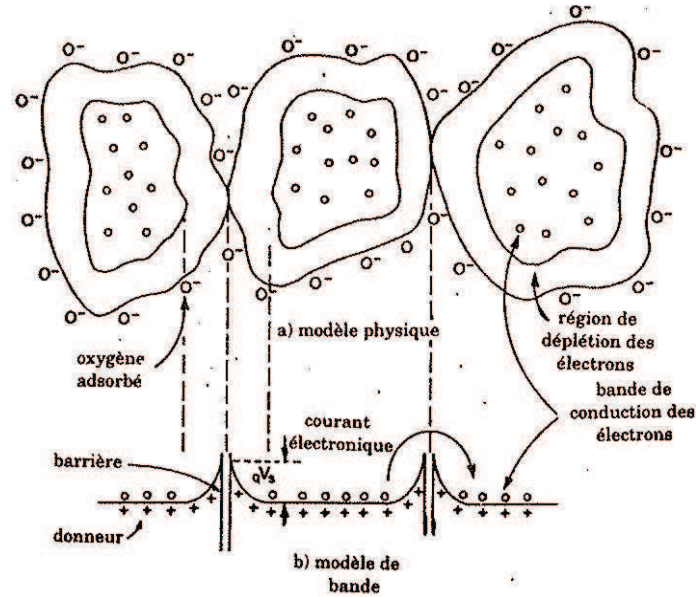


Figure I. 5 - Apparition de barrière de potentiel au joint de grain [13].

Lors de l'adsorption d'espèces chargées négativement en surface (O⁻ par exemple), il se forme une zone de déplétion électronique en surface des grains et également aux joints de grain. Il en résulte la formation d'une barrière de potentiel qui module la circulation des électrons d'un grain à un autre.

Cette résistance de surface va donc dominer la résistance globale du matériau et conduire à une diminution de la conductivité de l'ensemble de l'agglomérat. De ce fait, tout phénomène tendant à faire varier le taux d'oxygène adsorbé provoquera un changement de résistance électrique du matériau sensible. Par exemple, une diminution de la quantité d'oxygène adsorbée est induite, soit par diminution de la teneur en oxygène dans l'atmosphère avoisinante, soit par consommation de cet oxygène par réaction hétérogène à la surface. C'est ce principe de base qui est à l'origine des réponses électriques des capteurs de gaz à base de SnO₂. Pour ces dispositifs, la conductance de la couche sensible est exprimée par la relation suivante :

$$G = G_0 \cdot \exp\left(\frac{-eV_s}{k_B T}\right) \quad \{I.3\}$$

Avec

G : Conductance de la couche sensible (S),

G₀ : Conductance intergranulaire obtenue sous air,

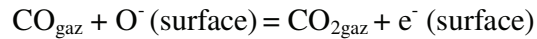
eV_s : Energie de la barrière de potentiel à l'interface entre deux grains voisins (V),

k_B : Constante de Boltzman,

T : Température absolue.

Mécanisme de détection d'un gaz cible

Lorsque le SnO_2 est exposé à des gaz autres que l'oxygène présent dans l'air, il peut y avoir une réaction chimique avec les espèces oxygène pré-adsorbées. Les réactions ayant lieu sont essentiellement des réactions d'oxydoréduction. Par exemple, pour un gaz réducteur comme le monoxyde de carbone, la réaction suivante se produit :



Globalement, le mécanisme de détection du CO avec le SnO_2 peut être résumé dans la Figure I.6. Celui-ci s'appuie sur le principe d'une catalyse hétérogène (sur le modèle de recombinaison Eley-Rideal) [14].

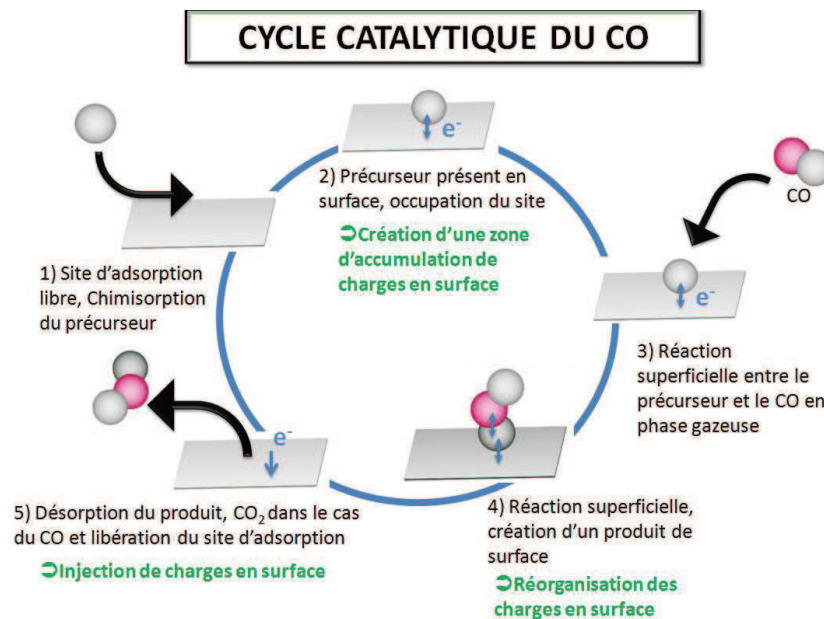
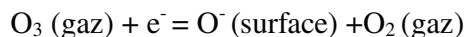


Figure I. 6 - Principe de la réaction du CO avec une surface de SnO_2 .

Dans ce cas, le nombre des porteurs majoritaires (électrons) augmente, ce qui conduit à une augmentation de la conductivité électrique du matériau sensible. Inversement, pour un gaz oxydant comme O_3 , la réaction suivante se produit :



Dans ce cas, le nombre de porteurs majoritaires diminue ce qui conduit à une diminution de la conductivité électrique du matériau [15].

Généralement, la couche sensible de dioxyde d'étain est constituée par une couche poreuse de grains d'oxydes en contact les uns des autres. Etant 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 pré-adsorbées,
- ✓ Diffusion entre les grains par les porosités.

Il est évident que l'ampleur et les cinétiques de chacun de ces processus sont différentes et sont influencées par la morphologie du film. On s'attend donc à ce que les caractéristiques métrologiques des couches sensibles soient fonction des conditions de dépôt.

I.3 Techniques d'élaboration de SnO_2

Il existe trois principaux modes d'élaboration des éléments sensibles de capteurs à base de dioxyde d'étain :

- ✓ Macro ou micro-barreau frittés,
- ✓ Couches épaisses sérigraphiées,
- ✓ Couches minces.

Les deux premiers procédés sont anciens et permettent le développement de capteurs sensibles mais pas reproductibles. La technologie actuelle utilisée pour l'élaboration de capteurs s'appuie d'avantage sur le développement de matériaux sensibles sous forme de couches minces. Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour le dépôt de couches minces :

- ✓ La pulvérisation cathodique,
- ✓ Les dépôts en phase vapeur,
- ✓ Les dépôts en phase liquide.

I.3.1 Pulvérisation cathodique

Le principe de la pulvérisation cathodique « sputtering » ou sa variante de type RF-sputtering pour les isolants, consiste à disposer à faible distance deux plans parallèles, l'un constituant le support de la source de matériau (cible) et l'autre le substrat. Des ions lourds d'un gaz rare, généralement Ar^+ , sont accélérés sous une forte tension jusqu'à la cathode constituée du matériau cible à déposer. Les atomes de surface vont alors être arrachés et projetés vers le substrat refroidi afin de s'y déposer. Les dépôts métalliques sont aisés à produire par pulvérisation cathodique. Cependant, dans le cas de matériaux diélectriques, non conducteurs comme la plupart des oxydes, il y a une difficulté car les ions ne peuvent pas se décharger sur la cathode. Cette difficulté est contournée en utilisant la technique de pulvérisation cathodique à haute fréquence « RF sputtering ». Celle-ci consiste à interposer une grille soumise à un potentiel modulé à haute fréquence (27 MHz), ce qui augmente sensiblement la complexité et le coût de dispositif.

I.3.2 Les dépôts en phase vapeur

Différents techniques peuvent être utilisées :

- ✓ Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Les atomes du matériau source à déposer sont transportés par un gaz vecteur jusqu'à la surface du substrat chauffé, siège de réactions chimiques

entre le gaz et la surface. Du fait de l'utilisation possible de plusieurs sortes de précurseurs, on rencontre différentes variantes de la méthode CVD à savoir :

- TACVD « Thermally Activated CVD »,
- PECVD « dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma »,
- Atomic layer epitaxy process,
- MACVD « Métallorganic assisted Cvd » [16].

✓ L'épithaxie par jet moléculaire (MBE) : Il s'agit de chauffer à la fois une source d'atomes dont la pression de vapeur restera très faible (vitesse de dépôt extrêmement réduite) et le substrat quasiment à la même température. Les atomes ont alors une très grande mobilité et vont se positionner non plus statistiquement mais de manière préférentielle par rapport au réseau cristallin de la surface du substrat [17].

✓ L'ablation laser (PLD) : la surface du matériau à déposer est chauffée par un faisceau laser pulsé et focalisé. Le matériau sous forme vapeur transitera dans certains cas par un état de plasma avant d'atteindre le substrat. Cette technique de dépôt est largement utilisée pour déposer des matériaux de type oxydes métalliques [18].

D'une façon générale concernant les dépôts par pulvérisation cathodique où les dépôts en phase vapeur, ces techniques sont performantes en terme de contrôle des paramètres physico-chimiques mais nécessitent des appareillages très coûteux.

Pour cette raison, une troisième technique de dépôt constituée par la méthode de dépôt en phase liquide est de plus en plus utilisée en raison de sa simplicité de mise en œuvre et de son faible coût expérimental.

I.3.3 Les dépôts en phase liquide

Les dépôts en phase liquide (LPD) constituent une technique de synthèse de chimie douce. On trouvera les synthèses hydrothermales [19], les « spray-pyrolyses » [20], les « spray-gel pyrolyses » [21], les précipitations [22] et le procédé sol-gel qui nous allons détailler dans cette partie [23- 27].

La mise en œuvre du procédé sol-gel est simple, peu coûteuse et donne la possibilité de modifier les nombreux paramètres de synthèse (composition du sol, pH du sol, température de séchage...) et ainsi mieux contrôler la microstructure finale. Pour ces raisons, ce procédé apparaît comme étant compétitif vis à vis d'autres procédés de mise en forme de couches minces comme les procédés de dépôt sous vide.

Le procédé sol-gel possède de nombreux avantages par rapport aux autres procédés de dépôts de couches minces (pulvérisation cathodique ou dépôt en phase vapeur). Parmi ces avantages, on peut citer par exemple le traitement à température ambiante, qui évite les pertes par évaporation ou les démixtions et conduit à une grande pureté du matériau réalisé ainsi qu'à une grande homogénéité dans le sol précurseur à une échelle moléculaire, voire atomique. Il permet aussi d'offrir la possibilité de dépôts de couches minces sur des substrats de grande taille et de forme complexe.

Outre la simplicité de mise en œuvre et le faible coût de cette méthode, l'un des arguments qui nous a incité à utiliser celle-ci pour cette étude de thèse est le fait de pouvoir inclure les nanomatériaux dans les sols d'étain. Cette méthode est en effet l'une des seules méthodes de synthèse permettant l'obtention de matériaux hybrides au sein d'une couche unique.

I.4 Le procédé sol gel

I.4.1 Introduction

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé «chimie douce», repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse/condensation, à température modérée, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement à température modérée pour réaliser le séchage et la densification du matériau. Il est particulièrement bien adapté à la réalisation de revêtements tels que des couches minces d'oxydes.

I.4.2 Les réactions sol-gel

La réaction sol-gel est effectuée à partir de précurseurs minéraux, généralement des sels métalliques transformés en alcoxydes métalliques de formule $M(OR)_n$ où M est un métal, n sa valence et OR le groupement alcoxy. Ces précurseurs sont pour la plupart solubles dans des solvants courants (aqueux ou organiques). Le procédé sol-gel fait intervenir deux types de réactions chimiques simultanées. En premier lieu intervient l'hydrolyse des groupements alkyles qui génère des groupements hydroxyles dans la sphère de coordination du métal, puis vient la condensation (polymérisation inorganique) des produits hydrolysés conduisant à la gélification du système.

✓ Étape d'hydrolyse des alcoxydes métalliques

La réaction d'hydrolyse est présentée d'une façon générale comme suit :



La quantité d'eau mise en œuvre a un rôle important dans cette réaction d'hydrolyse. On note généralement le rapport d'hydrolyse $W = [H_2O] / [M\ (OR)_n]$. On le fixe au moins égal à n pour que l'hydrolyse soit la plus complète possible.

✓ Réaction de condensation

La réaction de condensation peut avoir lieu entre les différents groupements. On distingue deux types principaux de réactions :

- Oxolation :



- Alcoxolation :



Ces étapes réactionnelles conduisent à la formation de chaînes polymériques relativement petites. La vitesse de gélification est très variable et dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en alcoxydes, la température, le pH, la coordinence de l'ion métallique utilisé, la concentration en agent complexant, la nature du solvant... Tous ces paramètres auront une forte influence sur la microstructure finale des gels.

La réactivité du précurseur peut être modulée par utilisation :

- d'un agent chélatant (l'acide acétique ou l'acétylacétone) utilisé dans le cas de sols contenant des ions métalliques à grande coordinence (nombre de liaisons entre le métal et les ligands) qui sont la plupart du temps très réactifs vis à vis des réactions d'hydrolyse. C'est pourquoi la réalisation des sols se fait dans ce cas en atmosphère sèche. L'agent chélatant a pour but d'encombrer les groupements hydrolysables et donc de ralentir les réactions d'hydrolyse-condensation,
- d'un catalyseur ou d'une modification du pH pour par exemple, accélérer les réactions d'hydrolyse/condensation dans le cas d'une gélification particulièrement lente.

Suivant les paramètres de synthèse du sol qui vont régir les réactions d'hydrolyse et de condensation, le polycondensat obtenu se présentera sous forme de cristaux, d'un sol stable, d'un gel ou d'un précipité.

I.4.3 Réalisation de films minces cristallisés

A partir de gels polymériques, il est possible d'obtenir des aérogels [28, 19] ou des xérogels [22] en fonction de la vitesse de séchage. Dans le premier cas des aérogels, la structure du gel est conservée après un séchage supercritique. Ainsi, le gel est mouillé par un solvant supercritique,

sans effet de tension capillaire. La pression est ensuite abaissée jusqu'à l'évaporation du solvant, et le solide est ainsi récupéré. Cependant, tous les solvants ne peuvent pas être utilisés dans ce type de processus car, dans certains cas, les conditions opératoires rendent le solvant trop agressif vis-à-vis du réseau de l'oxyde. C'est notamment le cas avec l'eau et les alcools usuels. Dans le second cas (xérogels), la structure du gel s'effondre pendant l'étape du séchage, le gradient de pression utilisé au cours du séchage induisant des contraintes capillaires importantes dans le gel.

A partir d'un xérogel, il est possible de réaliser un échantillon pulvérulent par broyage, puis obtenir un massif polycristallin dense par pression mécanique de cette poudre et traitement thermique (frittage). Des xérogels massifs d'assez grande taille peuvent aussi être réalisés par séchage lent sous une atmosphère humide. A partir de sols, il est possible de réaliser des fibres par coulage dans une gaine et des couches minces par dépôt sur une surface. Les échantillons polycristallins denses correspondants sont également obtenus par traitement thermique.

✓ Croissance d'un film sol-gel

Au cours de l'avancement des réactions spontanées d'hydrolyse et de condensation à température ambiante, des amas polymériques dont la taille croît avec le temps sont créés. Lorsqu'un de ces agrégats atteint une dimension infinie, la viscosité du sol devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel. Cet amas infini appelé « fraction gel » continue à croître en incorporant les autres groupements polymériques plus petits. Ainsi, le réseau de liaison M-O-M se crée en piégeant le solvant à l'intérieur d'un système de pores ouverts ou fermés. Une fois le réseau tridimensionnel interconnecté, il y a formation du gel.

A la différence des gels massifs, l'évolution d'un sol déposé sur un substrat est rapide et spontanée. La transition sol-gel se fait quasi-instantanément dans le cas particulier des films minces.

✓ Le recuit : obtention de l'oxyde final

Il n'est pas possible d'obtenir l'oxyde recherché à température ambiante en ajoutant de l'eau à un alcoxyde. Trois types de processus physico-chimiques peuvent se produire durant le traitement thermique :

- l'eau résiduelle (incluant les produits de polymérisation entre les groupements M-OH) et les groupements organiques résiduels est libérée, vidant les pores du film.
- l'effondrement du squelette poreux dû au retrait du film accompagné d'une relaxation structurale.
- La cristallisation et/ou la séparation de phases pouvant se produire à des températures élevée (>300°C) et dépendant de la composition chimique du système étudié ainsi que des conditions dynamiques.

La Figure I.7 résume les différentes étapes du procédé sol-gel.

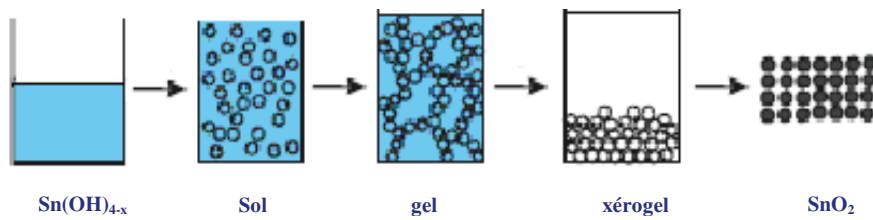


Figure I. 7 - Différentes étapes du procédé sol-gel.

I.4.4 Les différentes techniques de dépôt sol-gel

Le dépôt de films minces par procédé sol-gel peut se faire :

- en phase liquide, soit par procédé de centrifugation (« spin-coating ») qui consiste à déposer des gouttes de sol précurseur sur un substrat tournant [23, 24, 27], soit par trempé « dip-coating » ou par dépôt de goutte « drop-coating » [29, 30],
- en phase gazeuse par pulvérisation « spraying » [21].

Parmi toutes les techniques de dépôts utilisables, seule la méthode de « dip-coating » a été majoritairement utilisée dans le cadre de ce travail pour le dépôt des couches minces et pour cette raison nous ne détaillerons ici que cette technique de dépôt.

La méthode de dépôt dip-coating consiste à immerger un substrat dans le sol précurseur puis à le retirer à faible vitesse constante (Figure I.8) [26-28, 31]. Ainsi un film mince se dépose sur le substrat par capillarité.

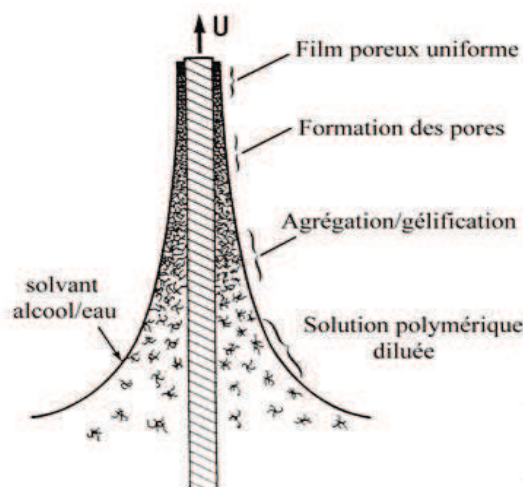


Figure I. 8 - Méthode de dip coating [31].

Cette technique permet de réaliser des couches d'épaisseurs variables (de l'ordre de quelques centaines de nanomètres) et contrôlables en fonction de la concentration en alcoxydes dans le sol précurseur et en fonction de la vitesse de tirage. En marge de la simplicité de mise en œuvre, cette technique présente certains inconvénients. Notons par exemple que la couche déposée n'a pas une épaisseur constante sur toute la surface du substrat. L'épaisseur est variable en particulier aux extrémités de la couche du fait d'effets de bords. De plus, les couches obtenues présentent des défauts d'ordre morphologique, se traduisant par différents types de discontinuités comme le résume la Figure I.9.

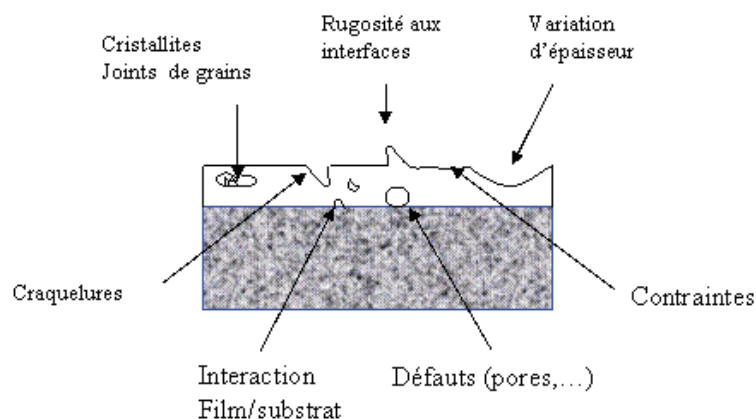


Figure I. 9 - Schéma de différentes discontinuités susceptibles d'être rencontrées dans les dépôts sol-gel.

Cette première partie de chapitre a porté sur le domaine des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques et plus particulièrement sur les capteurs à base de SnO_2 . Il est reconnu aujourd'hui que ces capteurs sont très performants en terme de sensibilité mais nécessitent une température de fonctionnement élevée et souffrent d'un manque important de sélectivité. Pour ces raisons de nombreuses études portent actuellement sur l'amélioration de la sélectivité et la diminution des températures de fonctionnement des capteurs à base de dioxyde d'étain. Parmi les nombreuses voies envisagées, l'une d'elle a retenue notre attention dans le cadre de cette étude de thèse : l'utilisation de nanomatériaux tels que les nanotubes de carbone. Abordons à présents la partie relative aux capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone.

I.5 Les capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone

I.5.1 Généralités sur les nanotubes de carbone

Les fullerènes, molécules sphériques à base de carbone, ont été découverts par le groupe de Smalley en 1985 [32]. Plus tard, les nanotubes de carbone ont été identifiés pour la première fois en 1991 par Sumio Iijima [33] alors qu'il observait par microscopie électronique à transmission-

haute résolution les sous-produits, présents sous forme de suie, de fullerènes synthétisés par arc électrique [34, 35].

Les nanotubes de carbone sont des molécules cylindriques, exclusivement constituées de carbone. Ils sont considérés comme étant unidimensionnels car le rapport longueur/diamètre est typiquement de l'ordre de 10^4 . Aujourd'hui, on distingue deux sortes de nanotubes : les nanotubes monoparois et multiparois. Les nanotubes monoparois (SWNTs : Single Wall carbon Nanotubes) sont constitués d'une seule paroi graphitique, alors que les nanotubes multiparois (MWNTs : Multi Wall carbon Nanotubes) sont constitués de plusieurs parois graphitiques. On rencontre dans la famille des nanotubes de carbone multiparois, les nanotubes de carbone double parois (DWNTs) constitués de deux parois graphitiques. De cette filiation structurale, découlent directement les propriétés des nanotubes. Depuis leur découverte récente, de nombreux travaux expérimentaux et théoriques ont permis d'améliorer les méthodes de synthèse des nanotubes de carbone, de déterminer leurs structures et de multiplier leurs applications.

I.5.2 Structure

Un nanotube de carbone mono-parois (SWNT) consiste en un cylindre formé par l'enroulement sur lui-même d'un plan de carbone graphite. Chaque extrémité du tube peut être fermée par un « couvercle » contenant 6 pentagones, de sorte que les couvercles forment un fullerène s'ils sont regroupés (Figure I.10). L'espacement inter-feuillet dans les MWNTs est de 0,344 nm et donc très similaire à la distance inter-couche du graphite [36].

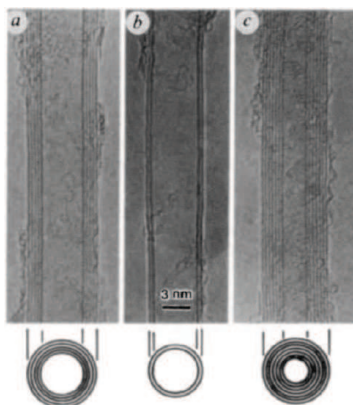


Figure I. 10 - Images TEM des nanotubes de carbone. (a) tube constitué de feuilles de graphite de diamètre 6.7 nm, (b) tube à deux feuilles de diamètre de 5.5 nm, (c) tube à sept-feuille de diamètre de 6.5 nm, qui a le plus petit diamètre creux (2,2 nm).

Les SWNTs sont caractérisés par un très grand rapport surface/volume ou surface/poids. Ils trouvent leur stabilité en formant des fagots de nanotubes. Au sein de chaque fagot, la cohésion entre les différents nanotubes est assurée par des interactions de type Van der Waals, ce qui rend très difficile leur séparation en tubes individuels.

La structure des nanotubes de carbone peut être considérée comme une évolution de la structure du graphène par enroulement des feuilles de graphène sous forme de cylindres fermés. L'enroulement d'un feuillet de graphène autour d'un vecteur représenté par deux indices entiers n et m permet de définir l'angle d'orientation (hélicité) de ce feuillet notée $\theta(n, m)$ par rapport à l'axe du tube fermé [37].

$$\cos(\theta(n, m)) = \frac{n + \frac{m}{2}}{\sqrt{n^2 + m^2 + n.m}} \quad \{I.7\}$$

Les propriétés physico-chimiques de nanotubes sont généralement corrélées aux valeurs de l'angle θ . En effet :

Si $\theta=0^\circ$, le nanotube est dit Zigzag. Dans ce cas, certaines liaisons carbone-carbone sont parallèles à l'axe du tube.

Si $\theta=30^\circ$, le tube (n, m) est nommé armchair. Certaines de ces liaisons sont perpendiculaires à l'axe du tube et ils sont également achiraux.

Si θ est situé entre 0° et 30° (indice n, m quelconque) le tube est dit chiral car il ne peut se superposer avec son image dans un miroir (Figure I.11).

Cette différence d'hélicité des nanotubes de carbone conditionne leurs propriétés électriques (propriétés métalliques ou semi-conductrices).

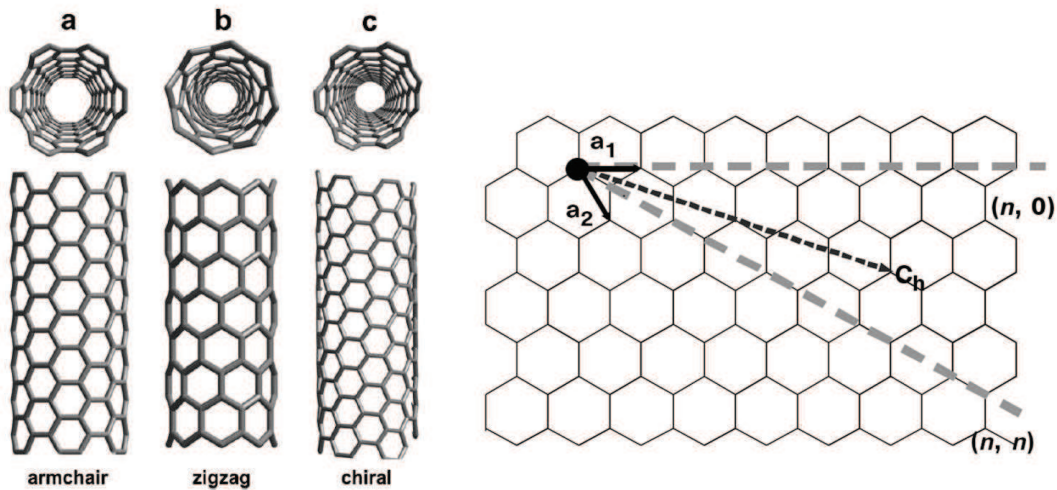


Figure I. 11 - Construction de différents types de nanotubes de carbone à partir d'un plan de graphène [37].

I.5.3 Propriétés électriques des nanotubes de carbone multiparois (MWNTs)

Les caractéristiques des nanotubes de carbone ont été étudiées de manières théorique [38, 39, 40, 41, 42] et expérimentale [43, 45, 46]. La difficulté majeure consiste à travailler sur des tubes isolés et non sur des fagots de nanotubes, du fait du manque de reproductibilité des mesures sur

ces derniers échantillons. Les mesures de conductivité réalisées sur des MWNTs isolés montrent que chaque tube possède ses propres caractéristiques électriques [41, 44, 45 46] conduisant à un comportement métallique ou non. Les valeurs de résistivité à 300 K (mesure 4 points) sont comprises entre $1,2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ et $5,1 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ [44].

Lee et al. [45] ont récemment montré qu'il est possible de diminuer jusqu'à un facteur 30 la résistivité à température ambiante des nanotubes en les dopant avec du potassium ou du brome.

La largeur de la bande interdite des nanotubes semi-conducteurs est inversement proportionnelle à leur diamètre [46] mais elle reste indépendante de l'angle chirale [47, 48]. Les MWNTs sont généralement plus larges que les SWNTs et leur diamètre est souvent de l'ordre de 3-100 nm. Lorsque le diamètre des nanotubes augmente, leurs caractéristiques unidimensionnelles deviennent de moins en moins distinctes et leurs propriétés électroniques s'approchent de plus en plus dans ce cas à celles du graphène.

Langer et al. [42] ont considéré les nanotubes multiparois comme ayant un comportement similaire à des graphènes enroulés, disposant ainsi d'une conductivité électrique similaire au graphite semi-métallique à des températures voisines ou supérieures à l'ambiante et présentant un chevauchement de bandes d'énergie similaire à celui du graphite.

De même que pour le graphite [48], les nanotubes multi-parois peuvent contenir des trous et des électrons. Mais à température ambiante, les nanotubes ont généralement un caractère métallique avec les électrons comme porteurs majoritaires. Ceci est dû au chevauchement des bandes de conduction et de valence, chevauchement qui évolue à son tour en fonction du diamètre et de l'hélicité des nanotubes [48, 42]. Néanmoins, les nanotubes multi-parois peuvent aussi manifester des valeurs de conductivité caractéristiques de celles des semi-conducteurs [49]. Aussi, selon Charlier et al. [48], la présence de défauts est susceptible de réduire la conductivité des nanotubes.

I.5.4 Propriétés électriques des nanotubes de carbone monoparois (SWNTs)

I.5.4.1 Effet de l'hélicité sur les propriétés électriques

D'une façon analogue aux cas des nanotubes multiparois, les nanotubes monoparois voient leurs propriétés de conduction corrélées avec leur structure et plus précisément avec l'hélicité. Le calcul de la structure de la bande électronique prévoit que le comportement métallique ou semi-conducteur des SWNTs est fonction des indices n et m [43, 50]. Plusieurs études théoriques suggèrent que les CNTs armchair sont métalliques et que les autres types peuvent être soit semi-conducteurs soit métalliques si le rapport $\frac{2n+m}{3}$ prend un nombre entier [51]. La Figure I.12 présente une corrélation entre les propriétés électroniques des SWNTs et les indices m et n .

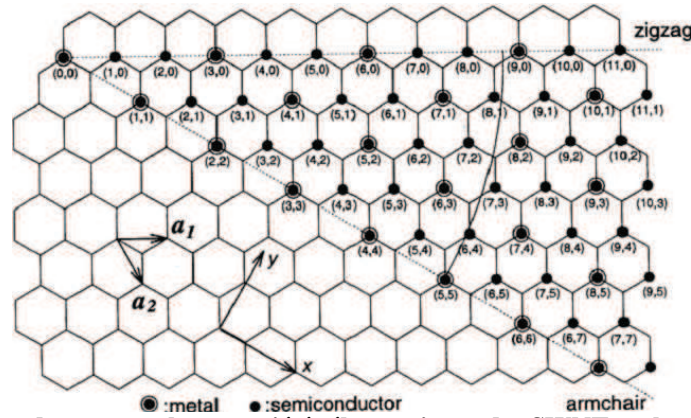


Figure I. 12 - Dépendance entre les propriétés électroniques des SWNTs et les indices (m, n) [51].

Le comportement électronique des SWNTs a été étudié brièvement après leur découverte. La première caractérisation d'un fagot de nanotubes a été reportée en 1997 [52], un peu plus tard les SWNTs seuls et les transistors à effet de champ à base de SWNTs semi-conducteurs ont été analysés. Ces études ont bien confirmé que les SWNTs présentent un comportement semi-conducteur ou métallique. La mesure de la conductivité a également montré que les nanotubes semi-conducteurs sont de type p (conduction par trous). Ceci a pu être attribué soit aux barrières de Schottky avec des contacts métalliques, ou à l'adsorption de l'oxygène à la surface des parois des SWNTs, ou aux jonctions avec les contacts [53, 54]. La relation entre l'hélicité et les propriétés électroniques a été étudiée par microscopie à effet tunnel (STM), ce qui a pu renseigner simultanément sur la structure atomique et la densité électronique des SWNTs [55, 56]. Le comportement métallique ou semi-conducteur des nanotubes en fonction de leur chiralité a été prouvé expérimentalement pour la première fois par Odom et al. [55]. La Figure I.13 montre des images STM des nanotubes de carbone semi-conducteurs et métalliques et leurs courbes de conductance mesurées à 77 K [55]. L'allure des courbes I(V) mesurées sur un nanotube (11,2) (Figure I.13a) est caractéristique d'un comportement métallique. La conductance calculée à partir des mesures ne prend pas des valeurs nulles. Les mesures sont en accord avec le fait que lorsque les indices n et m sont respectivement de 11 et 2, la valeur du rapport $\frac{2n+m}{3}$ est un nombre entier.

Les mesures I(V) faites sur un nanotube (14, -3) (Figure I.13b) confirment le caractère semi-conducteur supposé grâce aux mesures topographiques, puisque $\frac{2n+m}{3}$ ne prend pas un nombre entier.

D'autres analyses par microscopie à effet tunnel ont bien confirmé l'hypothèse prévoyant que la largeur de la bande interdite des SWNTs diminue avec l'augmentation du diamètre [47].

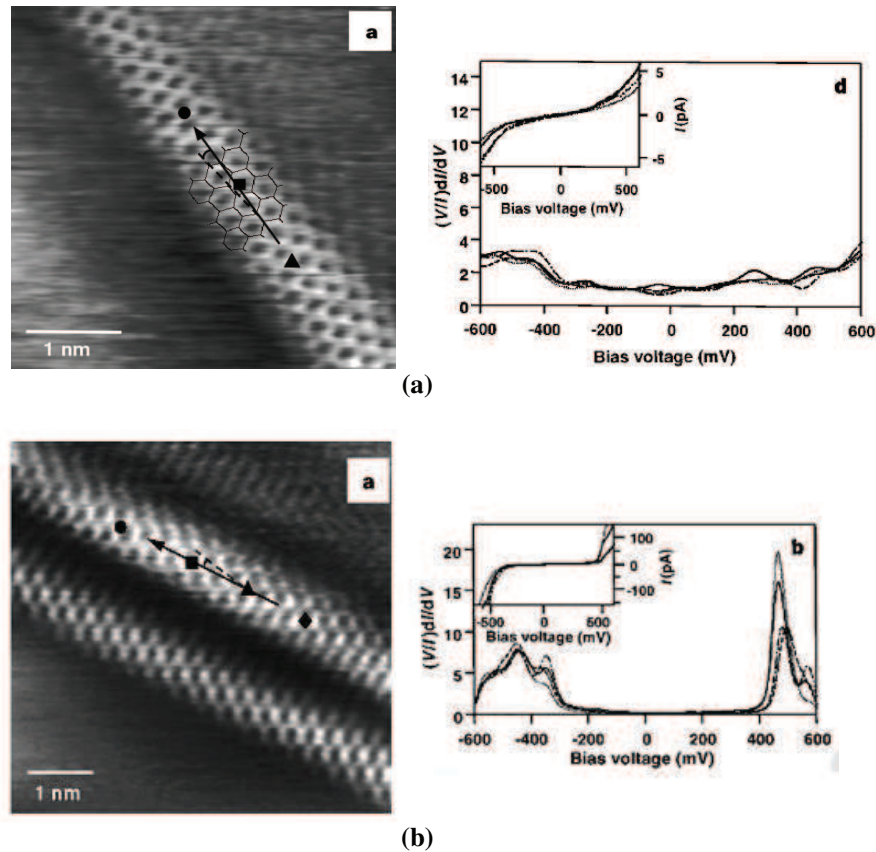


Figure I. 13 - Images STM et courbes I(V) mesurées par spectroscopie à effet tunnel sur des nanotubes de carbone (a) métalliques et (b) semi-conducteurs [55].

I.5.4.2 Effet de l'adsorption de l'oxygène sur les propriétés électriques des nanotubes de carbone

Le comportement semi-conducteur de type p des SWNTs peut constituer une propriété intéressante pour le développement des couches sensibles au gaz. Il a été montré expérimentalement que les propriétés électriques des nanotubes de carbone sont très sensibles à leur environnement chimique, notamment lors de l'exposition à l'oxygène. Collins et al. [57] ont montré que le comportement de type p des nanotubes de carbone est dû à l'adsorption d'oxygène atmosphérique. La Figure I.14 montre la variation sensible de la résistance électrique des SWNTs lors de l'exposition à l'air à 290 K. Cette résistance varie d'environ 10 à 15% en alternant le passage sous air et sous vide. Des résultats similaires ont été obtenus lorsque de l'oxygène pur est utilisé en remplacement de l'air, ce qui confirme que l'oxygène est bien à l'origine de cette variation de comportement électrique.

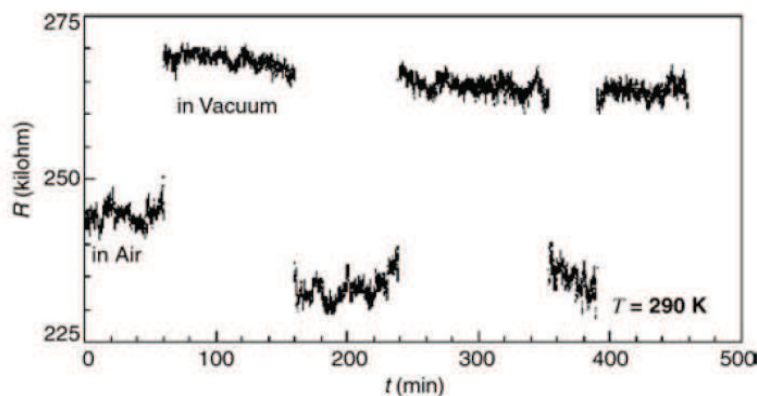


Figure I. 14 - Effet de l'exposition à l'oxygène sur la résistance des nanotubes de carbone [57].

Les nanotubes de carbone ont montré une sensibilité à l'oxygène et d'une façon générale, les changements des propriétés électriques des nanotubes de carbone lors de leur exposition à des molécules de gaz sont attribués au transfert de charge entre les molécules et les nanotubes (les molécules peuvent agir comme donneurs ou accepteurs d'électrons). L'exploitation de ces phénomènes permet d'envisager l'utilisation de ces nanomatériaux pour le développement de couches sensibles aux gaz.

I.5.5 Capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont des matériaux prometteurs pour de nombreuses applications dont les capteurs de gaz. Leurs propriétés particulières (grand rapport surface/volume...) leur permet d'être exposés à l'environnement et être utilisés comme matériau sensible des capteurs de gaz.

Dans le cas d'un capteur résistif ou bien d'un transistor à effet de champ (FET), les nanotubes de carbone sous forme de fagots ou de couches minces doivent être déposés sur deux électrodes afin de mesurer une réponse électrique en présence d'un gaz. Dans le cas des capteurs résistifs, les nanotubes de carbone jouent à la fois le rôle de matériau sensible et de transducteur.

La bibliographie récente mentionne des études portant sur plusieurs familles de capteurs à base de nanotubes de carbone (FET, capteurs résistifs...). Etant donné le cadre de ce travail de thèse, nous nous limiterons ici à la présentation des résultats relatifs aux capteurs chimiques résistifs à base de nanotubes de carbone. Les différents points abordés concerneront plus précisément les capteurs à base des SWNTs [58, 59] et des MWNTs [60, 61, 62].

I.5.5.1 Utilisation des nanotubes multiparois (MWNTs)

Villalpando- Páez et al. [60] ont proposé une méthode très simple pour développer des dispositifs de détection à base de MWNTs. Cette méthode consiste à utiliser des « tapis » épais de films alignés de MWNTs ou encore de la poudre de nanotubes compactée (Figures I.15 a et b). Ces capteurs simples de mise en œuvre et de faible coût montrent une réponse à une large gamme de

composés chimiques sous forme de vapeurs (acétone, éthanol, chloroforme et pyridine (Figures I.16 a à d)) et au NH_3 (1-2%) (Figure I.16e). Cependant, d'après ces auteurs la forte densité des dépôts sensibles sur ces structures conduit à un ralentissement de la diffusion des gaz au centre de la couche, ce qui se traduit finalement par des temps de réponse et de recouvrement très longs.

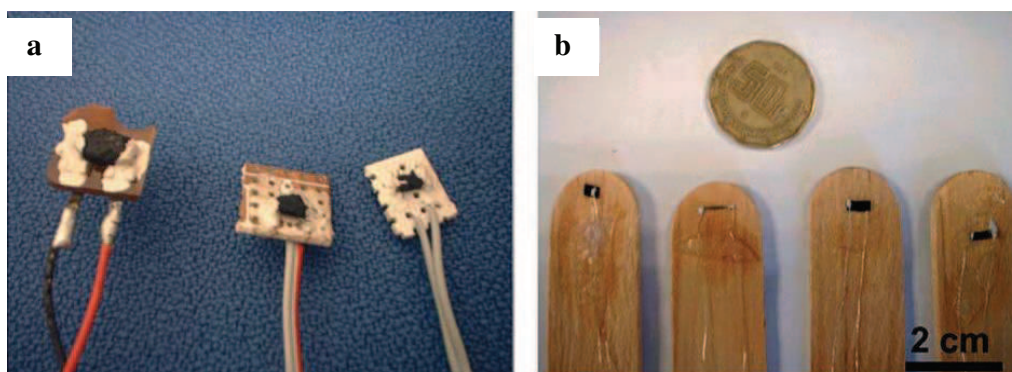


Figure I. 15 - Capteur de gaz à base de MWNTs alignés sous forme de tapis (a) et sous forme de poudre (b) [60].

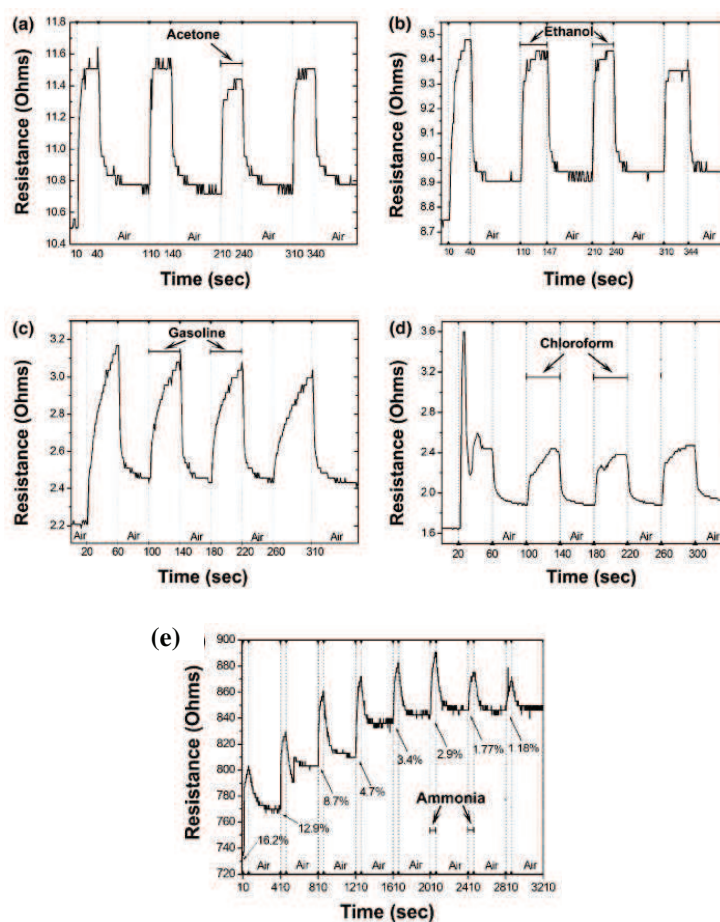


Figure I. 16 - Courbes de réponses des capteurs à base de MWNTs à l'acétone (a), l'éthanol (b), LPG (c) chloroforme (d) et (e) NH_3 .

D'autres études mentionnent l'utilisation de couches sensibles obtenues par croissance directe des nanotubes de carbone sur substrats équipés d'électrodes.

Arab et al. [61] ont réalisé de cette manière un capteur à base de MWNTs. Les MWNTs alignés sont dans ce cas obtenus par la décomposition catalytique en phase vapeur assistée par aérosol. Leur croissance a été réalisée perpendiculairement sur une microstructure équipée d'électrodes de nickel en peignes interdigités (Figure I.17). La caractérisation morphologique des dépôts après synthèse, montre l'obtention d'un film de nanotubes assez dense. L'espace intertube est de 100 nm et leurs diamètres varient entre 30 et 80 nm. Ces capteurs ont permis de détecter, à température ambiante, un flux de NH_3 à une concentration de 100 ppm (Figure I.18).

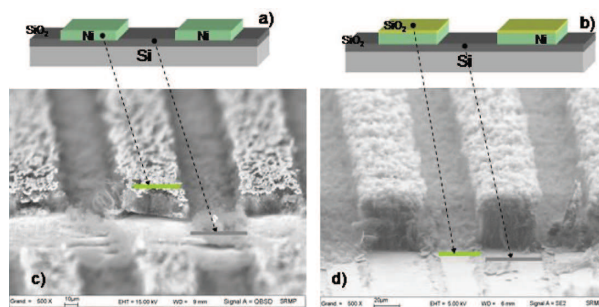


Figure I. 17 - Croissance des MWNTs sur électrodes [61].

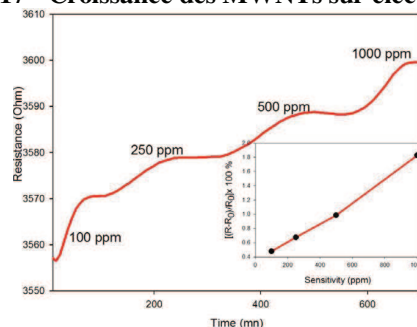


Figure I. 18 - Réponse du capteur à différentes concentrations de NH_3 .

De façon similaire, Jang et al. [62] ont développé des couches sensibles par croissance latérale de MWNTs entre des électrodes de Nb déposées sur un substrat de SiO_2 . C'est l'utilisation d'un champ électrique qui a dans ce cas permis la croissance des nanotubes de carbone horizontalement entre les électrodes (Figure I.19).

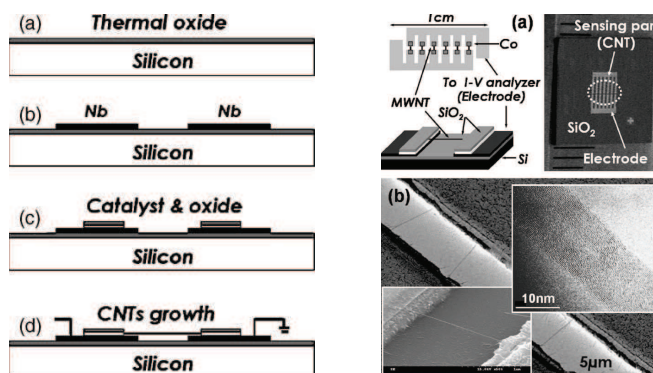


Figure I. 19 - Schéma des dispositifs de détection et analyses microscopiques des couches sensibles (MEB-MET).

Ces capteurs se sont révélés efficaces pour la détection de NH_3 à température ambiante dans un domaine de concentrations comprises entre 50 et 1000 ppm. Le temps de réponse à NH_3 est de l'ordre de 3 min (Figure I.20).

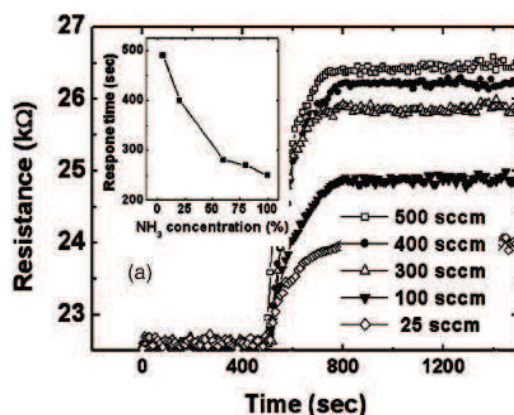


Figure I. 20 - Réponse électrique du capteur à base de MWNTs en présence de NH_3 .

Valentini et al. [34] ont déposé des nanotubes de carbone par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma sur un substrat en $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$ puis testé ces couches sensibles en présence de NO_2 . La température optimale de fonctionnement du capteur est de 165°C et la limite de détection est dans ce cas de 10 ppb (Figure I.21).

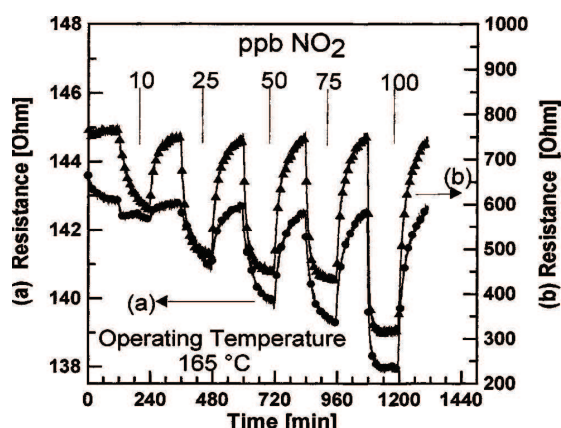


Figure I. 21 - Réponse du capteur à différentes concentrations de NO_2 , (a) température de recuit de 200°C (b) température de recuit 350°C .

Suehero et al. [63] ont fabriqué un capteur à base de MWNTs en utilisant la technique d'électrophorèse. Exposées à 100 ppm d'ammoniac à température ambiante, ces couches sensibles montrent une réponse électrique sensible et réversible (temps de recouvrement de quelques minutes).

I.5.5.2 Utilisation des nanotubes monoparoïs (SWNTs)

Li et al. [58] ont montré la possibilité de préparation de couches sensibles à base des SWNTs par dépôt « drop coating » à partir de solutions de HiPCo-SWNTs « High-Pressure Co Conversion » dans le diméthylformamide. Les capteurs ainsi réalisés permettent la détection de NO_2 à une

teneur de 6 ppm à température ambiante (Figure I.22). Le temps de réponse et le temps de recouvrement s'étendent sur quelques minutes.

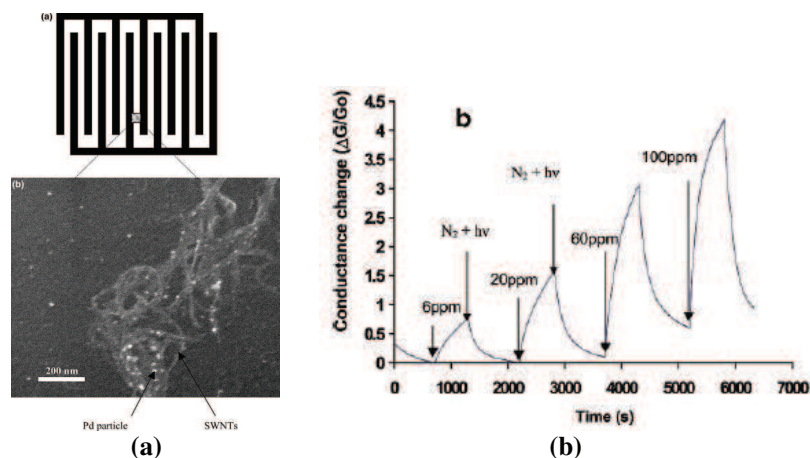


Figure I. 22 - (a) Analyses MEB des SWNTs en suspension déposés sur des électrodes interdigitées et (b) courbe de réponse à NO_2 [58].

Park et al. [59] ont également préparé des couches sensibles à base de SWNTs dispersés dans le diméthylformamide puis déposés par « drop coating » sur des électrodes en peignes interdigités. Les capteurs ont montré une sensibilité importante à l'ozone puisque des teneurs de l'ordre de 50 ppb de ce polluant ont pu être détectées de façon réversible à température ambiante (Figure I.23).

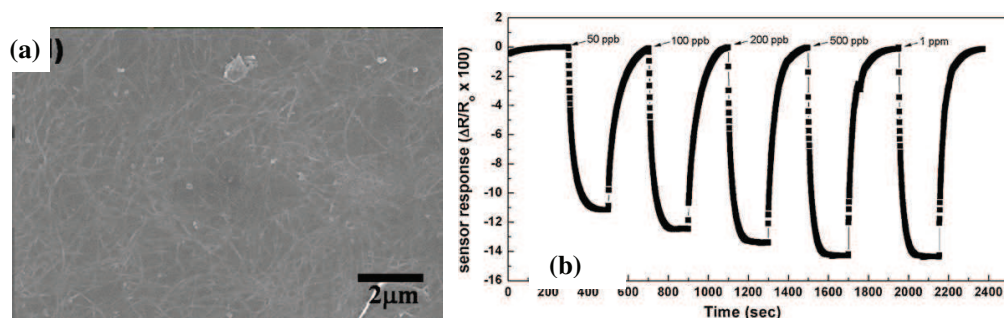


Figure I. 23 - (a) Images des SWNTs déposés par « drop-coating », (b) Réponse du capteurs à différentes concentrations de O_3 .

Hoa et al. [64] ont développé un capteur de gaz à base de SWNTs déposés directement sur le substrat in situ par décharge électrique. Les capteurs ont été testés en présence de NH_3 et NO à température ambiante pour des concentrations entre 2 et 40 ppm (Figure I.24).

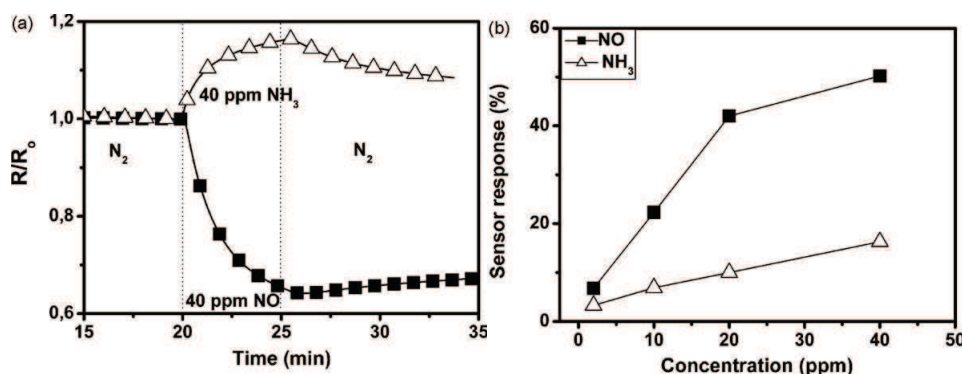


Figure I. 24 - (a) Réponse du capteur à 40 ppm de NH_3 et NO , (b) réponse du capteur en fonction de la concentration en NH_3 et NO .

I.5.5.3 Synthèse sur les performances des capteurs à base de nanotube de carbone

Les résultats présentés précédemment confirment la potentialité d'utilisation des nanotubes pour le développement de couches sensibles aux gaz. L'intérêt de l'utilisation de ces nanomatériaux par rapport aux capteurs dits « classiques » tels que les capteurs à base de dioxyde d'étain, est de pouvoir diminuer les températures de fonctionnement. En effet, les résultats récents issus de la bibliographie montrent que ce type de capteurs peut conduire à des performances de détection intéressantes dans un domaine de température bien inférieur à celui exploité par les capteurs à base d'oxyde métallique. Les capteurs à base de nanotubes de carbone fonctionnent à température ambiante et si pour certains le recouvrement est réalisé à température ambiante, d'autres nécessitent de porter le capteur à des températures de l'ordre de 170°C (Valentini [34], 165°C) ou encore utiliser un processus de désorption UV pour assurer leur recouvrement. De plus, bien que travaillant à basse température, les performances de détection des capteurs à base de nanotubes de carbone se situent dans le même ordre de grandeur que les capteurs à base d'oxyde métallique.

Concernant le choix entre l'utilisation des SWNTs ou des MWNTs pour la réalisation de couches sensibles, il est délicat d'opter pour l'une ou l'autre des familles de nanotubes du fait du nombre limité d'articles traitant de ce sujet [67]. Le principal avantage des MWNTs est leur faible coût par rapport aux SWNTs. Il semble tout de même que mis à part le cas de la détection de NO₂, les nanotubes monoparois semblent conduire à des efficacités de détection plus fortes que les nanotubes multiparois.

Le tableau I.3 résume les performances des différents capteurs de gaz résistifs élaborés à partir de nanotubes mono ou multi paroies.

Tableau I. 3 - Résumé des performances de détection des capteurs à base de SWNTs et MWNTs.

Type de CNT	Gaz détecté	Limite de détection	Temps de réponse (s)	Réversibilité	Référence
MWNTs	NO ₂	10 ppb	–	Réversible (165°C)	Valentini et al. [34]
MWNTs	NH ₃	100 ppm	Quelques minutes	Réversible	Arab et al. [61]
MWNTs	NH ₃	10 ppm	100	Réversible	Suehiro et al. [63]
SWNTs	NH ₃ NO	2 ppm pour les deux	quelques minutes	Irréversible	Duc Hoa et al. [64]
SWNTs	NO ₂ , Nitrotoluene	44 ppb (NO ₂), 262 ppb (Nitrotoluene)	600	Réversible (UV)	Li et al. [65]
SWNTs	SOCl ₂ , DMMP	100 ppm	10	Irréversible	Lee et al. [66]
SWNTs	O ₃	50 ppb	–	Réversible	Park et al. [59]

Remarquons enfin que ces capteurs à base de nanotubes de carbone (SWNTs ou MWNTs) présentent certaines limites de fonctionnement comme par exemple un manque de sélectivité ou encore des temps de réponse et/ou de recouvrement longs et incompatibles avec la notion de capteur efficace.

Afin de pallier à ces problèmes les recherches se focalisent actuellement sur la fonctionnalisation des nanotubes de carbone dans l'objectif d'améliorer les caractéristiques de fonctionnement des capteurs.

I.5.5.4 Utilisation de nanotubes de carbone fonctionnalisés

La fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone par des additifs métalliques [68], des polymères ou des oxydes [69, 70] est utilisée pour modifier les caractéristiques chimiques des nanotubes de carbone et ainsi améliorer la sensibilité et la sélectivité des capteurs.

Sin et al. [69] ont montré que les MWNTs fonctionnalisés chimiquement avec des groupements -COOH montrent une très forte sensibilité aux vapeurs d'alcool. La fonctionnalisation est obtenue dans ce cas par traitement de MWNTs purifiés, par de l'acide sulfurique concentré et de l'acide nitrique. Cette méthode permet une oxydation des MWNTs et conduit à la formation de groupements -COOH le long de la paroi comme le montre la Figure I.25a. D'après ces auteurs, les groupements polaires -COOH favorisent les interactions de type dipôle-dipôle avec les molécules organiques à détecter (Figure I.25b). Ces interactions favorisent donc l'adsorption des molécules d'éthanol en surface des nanotubes de carbone et doivent de ce fait conduire à une amélioration sensible des performances de détection de ce polluant par les couches sensibles à base de MWNTs.

Ce type de capteur a montré une réponse linéaire à des concentrations de vapeurs d'alcool de 1 à 21 ppm. Par rapport aux CNTs purs, les CNTs fonctionnalisés améliorent la sensibilité des capteurs d'un facteur 10 (Figure I.25c).

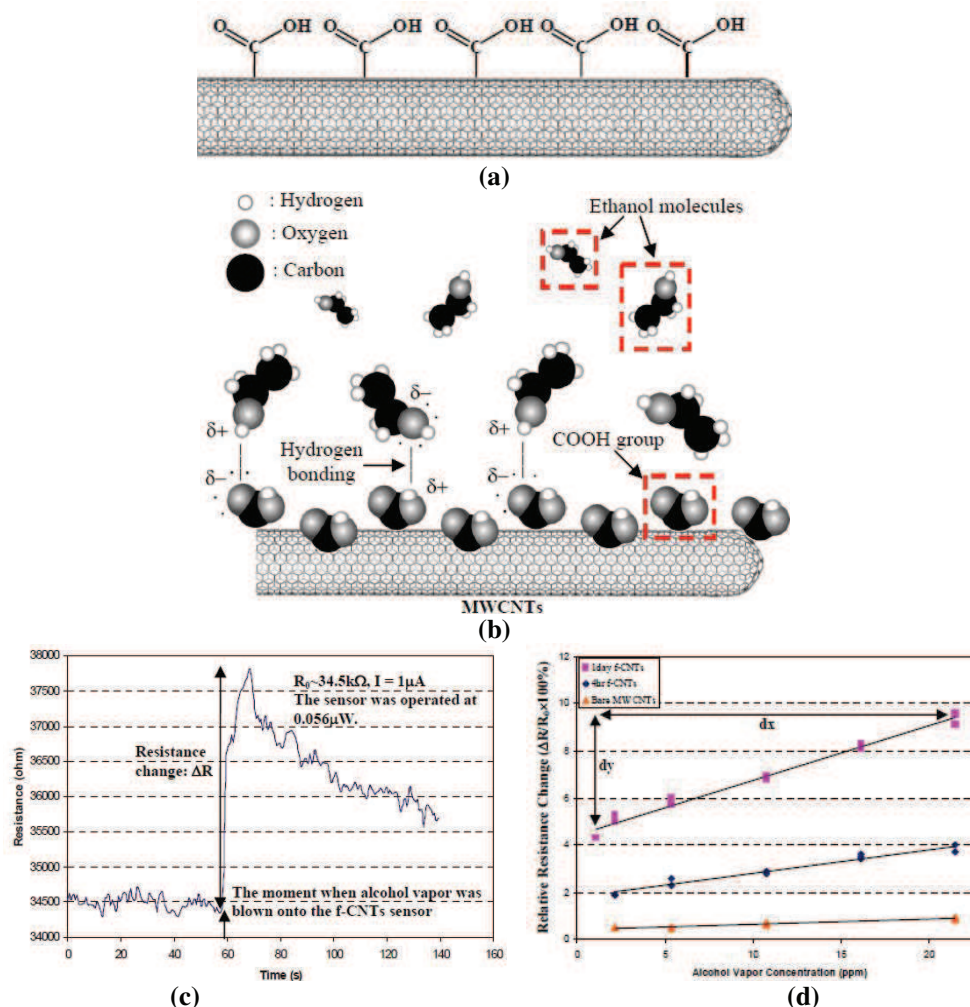


Figure I. 25 - (a) Fonctionnalisation des NTs par les groupements -COOH , (b) mécanisme d'adsorption des vapeurs d'alcool par des MWNTs, (c) réponse du capteur à base de MWNTs fonctionnalisé à 21 ppm d'alcool, (d) réponse des capteurs à base de MWNTs non fonctionnalisés, MWNTs fonctionnalisés (4 heures) et MWNTs fonctionnalisés (1 jour) en fonction de la concentration en alcool.

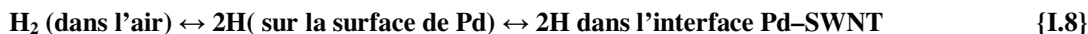
I.5.5.5 Utilisation de nanotubes modifiés par les métaux

Les nanotubes de carbone « décorés » avec des métaux trouvent de nombreuses applications dans des domaines aussi variés que les réactions de la catalyse, le stockage d'hydrogène, les piles à combustible, les batteries ou encore les capteurs de gaz.

De même que pour les oxydes métalliques, l'ajout de métaux (Pt, Pd, Au, ...) aux nanotubes de carbone se traduit dans la plupart des cas, par une amélioration des performances de détection et de sélectivité de ces couches sensibles.

Kong et al. [68] ont développé des capteurs à base de SWNTs décorés avec des particules de Pd (5Å) pour la détection de H_2 à température ambiante. L'ajout de palladium améliore la sensibilité des SWNTs en présence de 400 ppm de H_2 à température ambiante. Le mécanisme de détection proposé par ces auteurs est le suivant : les molécules de H_2 absorbé sont dissociées en atome d'hydrogène. Ceci conduit à un transfert d'électrons entre le Pd et les SWNTs ce qui diminue le

nombre de trous positifs dans les SWNTs et cause une diminution de la conductance du matériau sensible. La réaction pendant l'exposition à H_2 est présentée ci-dessous :



Young et al. [71] ont fabriqué un capteur à base d'un film de Au-SWNT pour la détection de NO_2 à température ambiante. Ce capteur a permis d'améliorer la limite de détection de NO_2 d'un facteur 10 (4,6 ppb détectés), par comparaison à celle obtenue avec un capteur à base de SWNTs seuls. L'exposition du capteur à un rayonnement ultra-violet a permis d'accélérer le temps de recouvrement du capteur après son exposition à la substance à analyser.

Penza et al. [72] ont développé un capteur de gaz constitué d'une couche d'alumine sur laquelle est déposé un film de nanotubes de carbone multiparois (MWNTs) décorés avec des particules de Pt et de Pd. Ce capteur a permis la détection de gaz (NO_2 , H_2S , NH_3 et CO) à une température de fonctionnement de $200^\circ C$ (Figure I.26 a). L'ajout des métaux a amélioré les performances de détection des capteurs par comparaison avec ceux à base de nanotubes de carbone seuls (la sensibilité est passé de 1% pour SWNTs seul à 4% pour le capteur à base de Pt-SWNTs en présence de CO et H_2S). Les images MEB des films de MWNTs-Pt (a) et MWNTs-Pd (b) sont représentées en Figures I.26 b et c. Les états discrets de la bande interdite à l'interface des MWNTs de type p induits par les métaux à la surface des CNTs, génèrent une charge de transfert supplémentaire entre les fagots des nanotubes et les molécules de gaz, ce qui conduit à une amélioration en terme de sensibilité, de temps de réponse et de réversibilité des nanotubes fonctionnalisés.

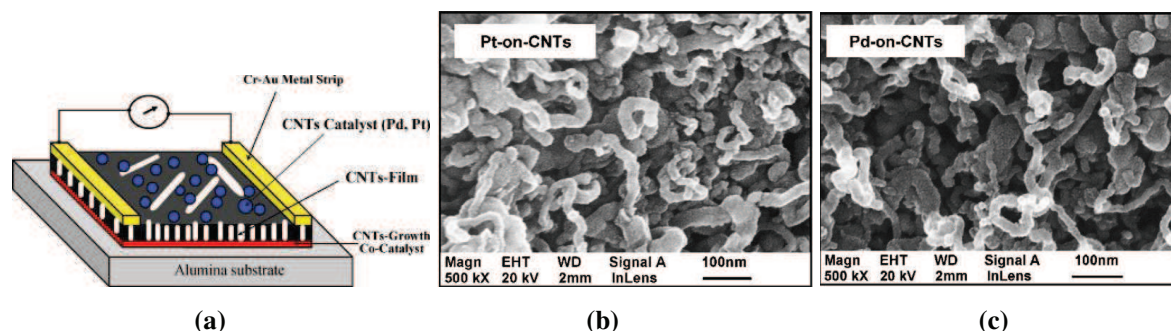


Figure I. 26 - Schéma des capteurs à base de film de MWNTs fonctionnalisés avec le Pt et le Pd (a), Caractérisation par MEB de films de CNTs, fonctionnalisés par le platine (b) et le palladium (c) [72].

Leghrib et al. [73] ont préparé un capteur à base de Métal/MWNTs. La couche sensible du capteur est constitué de MWNTs traités par plasma d'oxygène et décorés avec différents métaux (Rh, Pd, Au et Ni). Leurs résultats montrent que le traitement avec le plasma d'oxygène permet non seulement un nettoyage et une activation de la surface des nanotubes mais aussi une meilleure homogénéité de répartition des métaux sur les nanotubes (Figures I.27 a et I.27 b).

Les différents échantillons hybrides ont dans ce cas été déposés sur une matrice de quatre capteurs miniaturisés (Figure I.27 c) utilisés pour la détection du benzène et du NO₂.

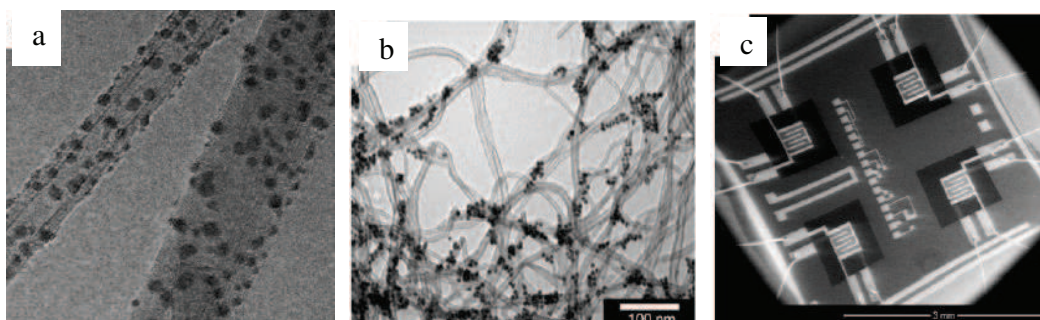


Figure I. 27 - (a) Images TEM des MWNTs décorés avec le Pd, (b) des MWNTs décorés avec le Rh, (c) Image MEB de la matrice des capteurs montrant des électrodes en peignes interdigités déposés sur une membrane.

La Figure I.28 présente les courbes de sensibilité des différentes couches sensibles réalisées à différentes concentrations de benzène (Figure I.28 a) et de NO₂ (Figure I.28 b). Des concentrations de l'ordre de 50 ppb ont été détectées pour chacun de ces polluants.

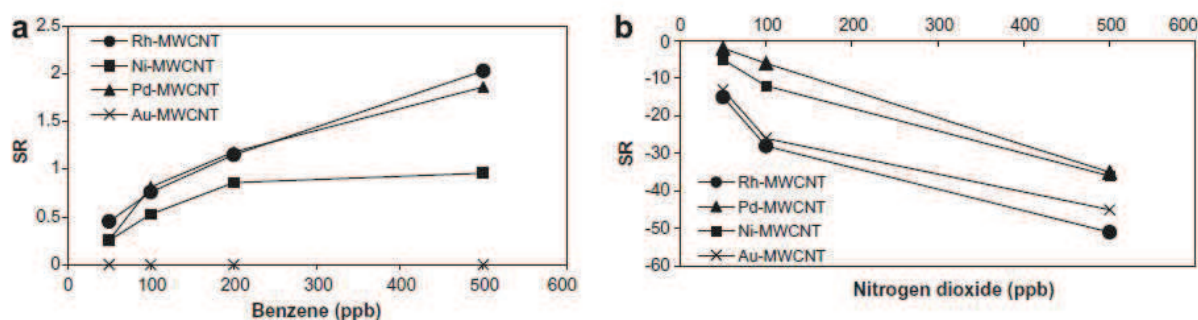


Figure I. 28 - (a) Courbes de réponse des capteurs à base de Pd-MWNTs, Au-MWNTs, Ni-MWNTs et Rh-MWNTs à différentes concentrations de benzène et (b) de NO₂.

Ces résultats constituent une avancée indéniable dans le domaine de la détection sélective des gaz. En effet, si l'on prend le cas précis du benzène, ce composé n'est pas du tout détecté par les couches de MWNTs modifiées par l'or, alors qu'au contraire des couches modifiées par le ruthénium ou le palladium conduisent à une détection sensible de ce composé cible. Par conséquent, un système constitué à la fois de couches modifiées par le palladium ou le ruthénium et de couches décorées par l'or peuvent conduire à une détection sélective du benzène. D'une façon générale, ces auteurs ont expliqué cette différence de comportement par la réactivité propre de chaque métal vis à vis des composés cibles et également par une modification de la surface spécifique des couches sensibles.

Le tableau I.4 résume les principaux résultats obtenus par des capteurs à base de nanotubes de carbone (SWNTs ou MWNTs) fonctionnalisés avec des métaux. Les différents capteurs présentés fonctionnent à température ambiante sauf celui de Penza et al. (200°C).

Tableau I. 4 - Résumé des performances de détection des capteurs à base de Métal-CNTs

Métal	Type de CNT	Gaz détecté	Méthode de fonctionnalisation	Limite de détection	Temps de réponse (s)	Référence
Pd	SWNTs	CH ₄	Sputter-coating	6 ppm	120-240	Lu et al. [74]
Pd	SWNTs	H ₂	Fonctionnalisation chimique, sputter-coating	1000 ppm	–	Sayago et al. [75]
Pd	SWNTs	H ₂	Evaporation thermique, Sputter-coating	10 ppm	<600	Oakley et al. [76]
Au, Pt	MWNTs	NO ₂ , NH ₃	Sputter-coating	100 ppb (NO ₂) 5 ppm (NH ₃)	<600	Penza et al. [72]
Au	SWNTs	NO ₂	Drop coating	4,6 ppb	–	Young et al. [71]
Pt, Pd	MWNTs	H ₂ , NO ₂ , H ₂ O	Fonctionnalisation électrochimique	–	600-1800	Kumar et al. [77]
Pd, Au, Rh, Ni	MWNTs	NO ₂ benzène	Traitement par plasma O ₂ + Evaporation du métal	50 ppb	60	Leghrib et al. [73]
Pd	SWNTs	H ₂	Fonctionnalisation électrochimique	100 ppm	3-60	Sun et al. [78]

I.5.6 Capteurs de gaz à base de couches hybrides

I.5.6.1 Couches hybrides de type polymère/CNTs

Les polymères organiques sont également des matériaux utilisés pour la réalisation de couches sensibles au gaz. En effet, l'adsorption des produits chimiques polaires sur la surface de ces polymères à température ambiante, conduit à des transferts de charge entre les molécules de gaz et le polymère [79] et donc à des modulations de la conductivité de la couche sensible [80].

Les composites CNTs / polymère ont été intensivement étudiés pour développer des capteurs de gaz [69, 80, 81, 82, 83, 84].

An et al. [69] ont préparé un capteur à base de composite SWNTs / Polypyrrole (Ppy) par polymérisation chimique simple et directe d'un mélange de pyrrole et SWNTs. Le composite est ensuite déposé sur deux électrodes par spin coating. La Figure 29 montre une image MEB de Ppy pur, de SWNTs pur et du composite SWNTs / Ppy. Ces composites ont montré une meilleure sensibilité à NO₂ par rapport aux matériaux purs. Cette amélioration de sensibilité est due à la bonne conductivité de la couche sensible renforcée par la dispersion des CNTs dans le matériau.

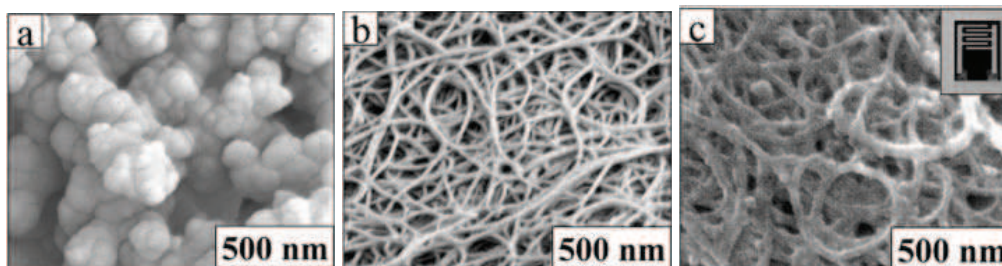


Figure I. 29 - Images MEB de Ppy pure (a), fagots de SWNTs purifiés (b) et de SWNTs / Ppy(c)[69].

Le tableau I.5 résume les différentes performances des capteurs à base de nanotubes de carbone fonctionnalisés avec des polymères. Ces capteurs ont permis la détection d'une large gamme de gaz avec une forte sensibilité et des temps de réponse courts.

Tableau I. 5 - Résumé des performances de détection des capteurs à base de CNTs/Polymères

Polymère organique	Type de CNTs	Gaz détecté	Méthode de fonctionnalisation	Limite de détection	Temps de réponse (s)	Référence
PMMA	MWNTs	Dichlorométhane, Chloforme, acétone	Film composite mixte	–	2-5	Abraham et al. [81]
PPY	SWNTs	NO ₂	Polymérisation chimique covalente	–	600-1800	An et al. [69]
Poly (3-méthylthiophène)	MWNTs	CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ , CCl ₄ , CH ₄	Polymérisation chimique covalente	–	60-120	Santhanam et al. [82]
PABS	SWNTs	NH ₃ , NO ₂ , H ₂ O	Polymérisation chimique covalente	20 ppb (NO ₂) 100 ppb (NH ₃)	600	Zhang et al. [83]
Polyaniline	MWNTs	Triéthylamine	Polymérisation (composite)	500 ppb	200-400	Li et al. [65]
Polyaniline	SWNTs	NH ₃	Fonctionnalisation électrochimique Non-covalente	50 ppb	600	Zhang et al. [84]

I.5.6.2 Conclusion sur les capteurs à base de NT fonctionnalisés

Bien que les nanotubes de carbone montrent un grand intérêt pour la détection des gaz à savoir le fonctionnement à basse température, plusieurs verrous scientifiques restent à surmonter avant d'envisager leur application en atmosphères réelles. D'une part, suivant la technique ou le processus de préparation, les propriétés des nanotubes ainsi que leur comportement vis à vis des gaz peuvent varier considérablement. D'autre part, les capteurs à base de nanotubes de carbone montrent des temps de recouvrement assez longs et dans quelques applications l'adsorption des gaz est irréversible. Toutefois, il a été démontré que la fonctionnalisation des nanotubes ou leur décoration avec des métaux ou des polymères améliorent les propriétés de détection des capteurs. A ce sujet, d'autres résultats récents montrent que l'utilisation de couches hybrides de type oxyde métallique/nanotubes de carbone améliore considérablement les performances de détection de divers gaz. Le paragraphe suivant fait la synthèse des principaux résultats récents obtenus avec ce type de capteurs.

I.5.6.3 Couches hybrides de type oxyde métallique /CNTs

Des travaux récents portant sur l'utilisation conjointe au sein d'une même matrice, de nanotubes de carbone et d'oxydes métalliques, ont conduit à l'obtention de matériaux très prometteurs pour le développement de capteurs de gaz [77, 85-89].

L'association des nanotubes et des oxydes métalliques a conduit à l'élaboration de plusieurs familles de matériaux hybrides comme par exemple les couches WO_3/CNTs , TiO_2/CNTs et SnO_2/CNTs . Détaillons à présent pour chacune de ces familles, les procédés de synthèse et les caractéristiques du matériau hybride et leurs performances de détection.

I.5.6.3.1 Performances de détection

✓ Capteurs à base de WO_3/CNTs

Balàzsi et al. [30] ont fabriqué des capteurs de gaz à base des couches hybrides $\text{WO}_3/\text{Au-MWNTs}$ et $\text{WO}_3/\text{Ag-MWNTs}$.

Les MWNTs décorés avec des métaux (Au et Ag) sont dispersés dans le glycérol puis une quantité de WO_3 a été ajoutée au mélange dans une proportion de CNT/ WO_3 de $2.10^{-3}\%$ en masse. Le dépôt a été réalisé par la méthode « drop-coating » puis recuit à 400°C pendant 2 heures.

L'ajout des nanotubes décorés avec des métaux à WO_3 a permis de diminuer la limite de détection de ces couches sensibles jusqu'à 100 ppb de NO_2 . Les températures de fonctionnement du capteur sont comprises entre 150°C et 250°C dans le cas de WO_3 seul alors que dans le cas de la couche hybride, le fonctionnement du capteur est assuré à température ambiante (Figure I.30).

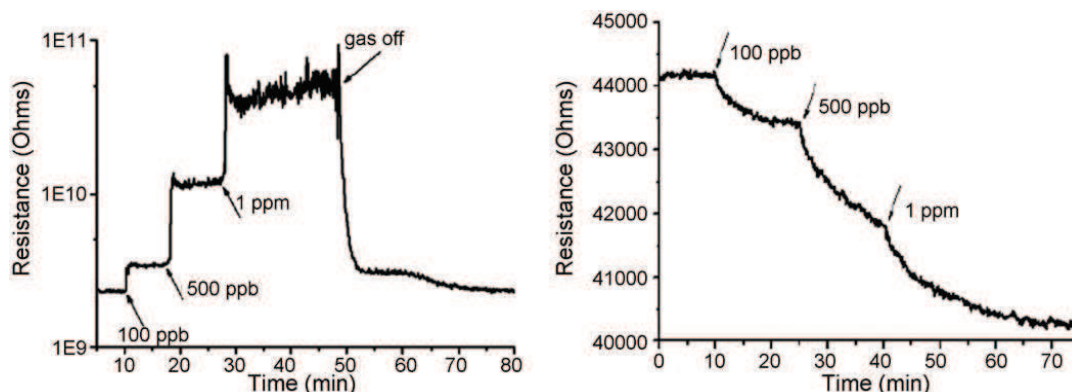


Figure I. 30 - Réponse du capteur à différentes concentration de NO_2 . (a) : Capteur à base de WO_3 à 250°C , (b) : Capteurs à base de MWNTs/ WO_3 à température ambiante.

Bittencourt et al. [89] ont préparé un capteur à base de WO_3/MWNTs . La couche sensible a été préparée par ajout de MWNTs à WO_3 en poudre et le dépôt a été réalisé par « drop-coating ». Des caractérisations par MEB de ces couches ont montré que les MWNTs sont bien dispersés dans la matrice de WO_3 . Ces capteurs ont permis la détection de CO et NO_2 à température ambiante ce qui constitue une amélioration sensible par rapport au capteur à base de WO_3 seul fonctionnant à 150°C . La détection de l'ammoniac avec les capteurs à base de WO_3 seul où à base de

WO₃/MWNTs n'a pas été possible à température ambiante (100 ppm). Seul le capteur à base de WO₃/MWNTs a permis la détection de ce polluant (100 ppm de NH₃) à 150°C.

Su et al. [90] ont préparé un capteur à base de WO₃/MWNTs permettant la détection de 1 ppm de NO₂ à température ambiante.

Des images MEB de WO₃ seul et de la couche hybride recuite à 500°C sont présentées en Figure I.31. Dans la Figure I.31b il a été montré que les nanotubes de carbone ne sont pas présents à la surface et que les nanotubes de carbone sont encapsulés dans la matrice de WO₃. Ces résultats sont en accord avec d'autres études [86, 88] montrant la difficulté de la caractérisation des nanotubes au sein des couches hybrides. Ces études concluent généralement que les nanotubes sont enrobés par la matrice d'oxyde métallique et sont à priori peu ou pas présent en surface des couches sensibles.

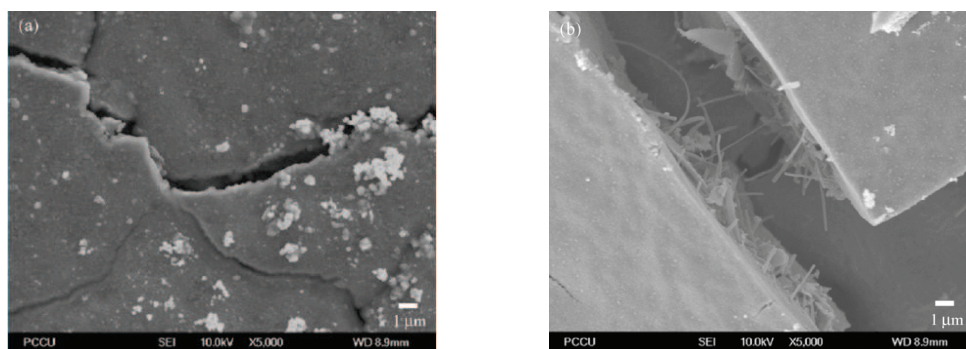


Figure I. 31 - Image Meb (a) du WO₃ seul, (b) du matériau hybride recuit à 500°C.

Ces capteurs hybrides conduisent à l'obtention de couches plus sensibles à température ambiante que les couches uniquement constituées de WO₃. La limite de sensibilité en présence de NO₂ est de 1 ppm pour le capteur à base de WO₃ seul alors qu'elle est de 100 ppb pour le capteur hybride.

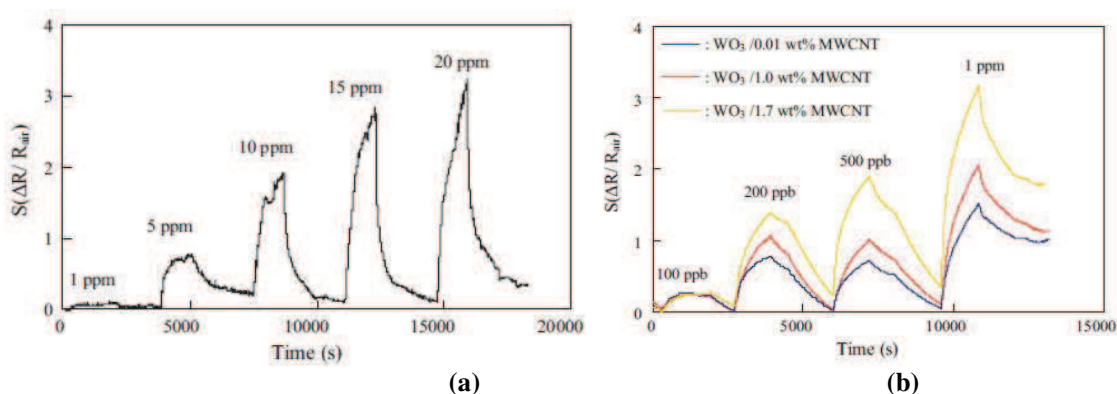


Figure I. 32 - Réponse du capteur à différentes concentrations de NO₂ à température ambiante. (a) : capteur à base de WO₃ seul, (b) : capteur à base de WO₃/MWNTs.

✓ Capteurs à base de TiO_2 /CNTs

Ueda et al. [91] ont fabriqué un capteur à base de SWNTs/ TiO_2 fonctionnant à température ambiante. Globalement, ces résultats montrent l'intérêt d'utiliser des couches hybrides par rapport aux couches uniquement constituées de nanotubes de carbone pour la détection de monoxyde d'azote. Les couches hybrides présentent dans ce cas de meilleures performances de fonctionnement en terme de sensibilité et de temps de recouvrement (Figure I.33).

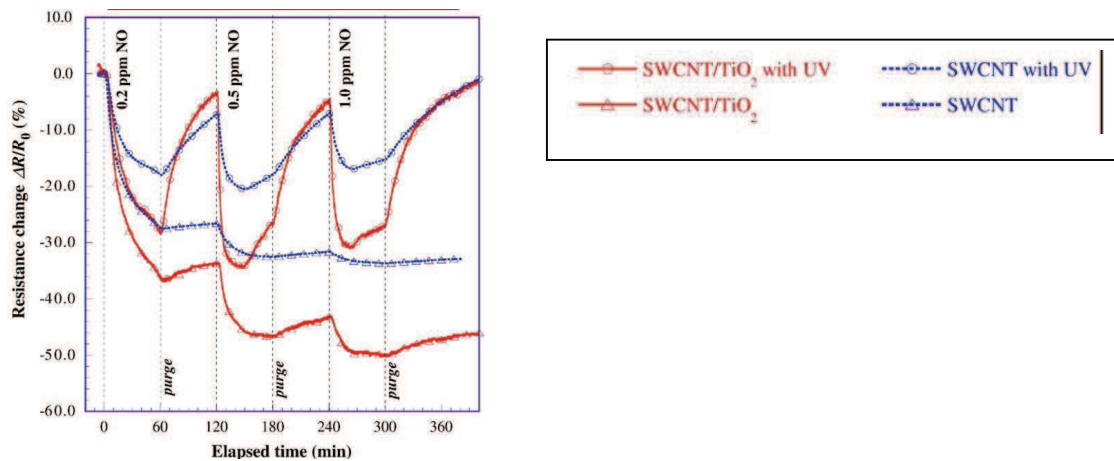


Figure I. 33 - Réponse des capteurs à base de SWNTs seuls et à base de TiO_2 /SWNTs avec recouvrement sous air et sous UV.

D'autres travaux mentionnent la réalisation de couches hybrides à partir de deux oxydes métalliques ($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$) et de nanotubes de carbone [92]. Le matériau $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ a été préparé dans ce cas en utilisant le procédé sol-gel. Les MWNTs ont été dispersés dans le sol en utilisant une agitation sous ultrasons et le dépôt du matériau hybride a été réalisé par spin coating puis un recuit à 500°C pendant 30 minutes a permis la cristallisation de la couche sensible.

Pour des températures de fonctionnement de 240°C , ces capteurs ont montré une amélioration de la sensibilité comparée aux couches de type $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$.

✓ Capteurs à base de SnO_2 /CNTs

Liu et al. [93] ont développé un capteur à base d'une couche mince de Sb-MWNTs- SnO_2 . Le Sb- SnO_2 a été préparé par procédé sol-gel. Les MWNTs ont été dispersés dans le sol à des concentrations comprises entre 1 et 10 % en masse. Comparé aux capteurs à base de SnO_2 seul ou Sb- SnO_2 , ces capteurs ont montré une meilleure sensibilité et un temps de réponse plus court en présence de 500 ppm de formaldéhyde, d'ammoniac, de benzène ou de toluène (Figure I.34).

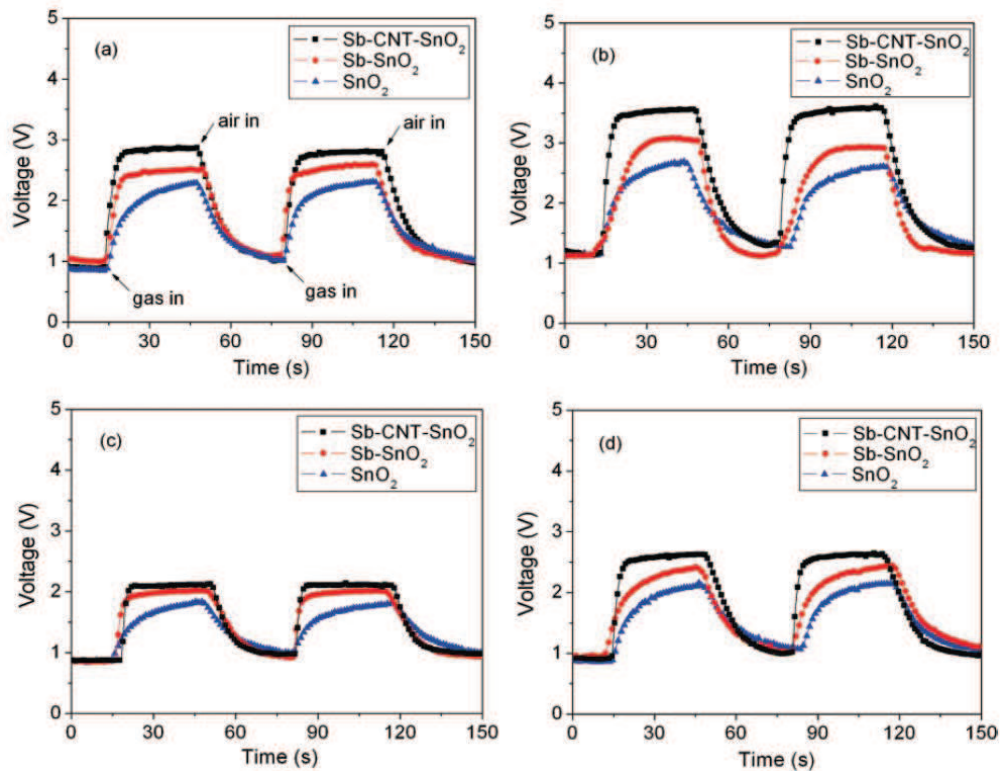


Figure I. 34 - Réponses des capteurs au formaldéhyde (a), à l'ammoniac (b), au benzène (c) et au toluène(d).

Liang et al. [94] ont fabriqué un capteur à base de couche hybride SnO₂/MWNTs permettant la détection de 2 ppm de NO₂ et NO et 10 ppm d'éthanol et C₂H₂ (Figure I.35). Les MWNTs et l'oxyde d'étain en poudre sont dispersés dans l'éthanol et déposés par « drop-coating » sur des électrodes en Pt dans un tube en céramique (Figure I.35a).

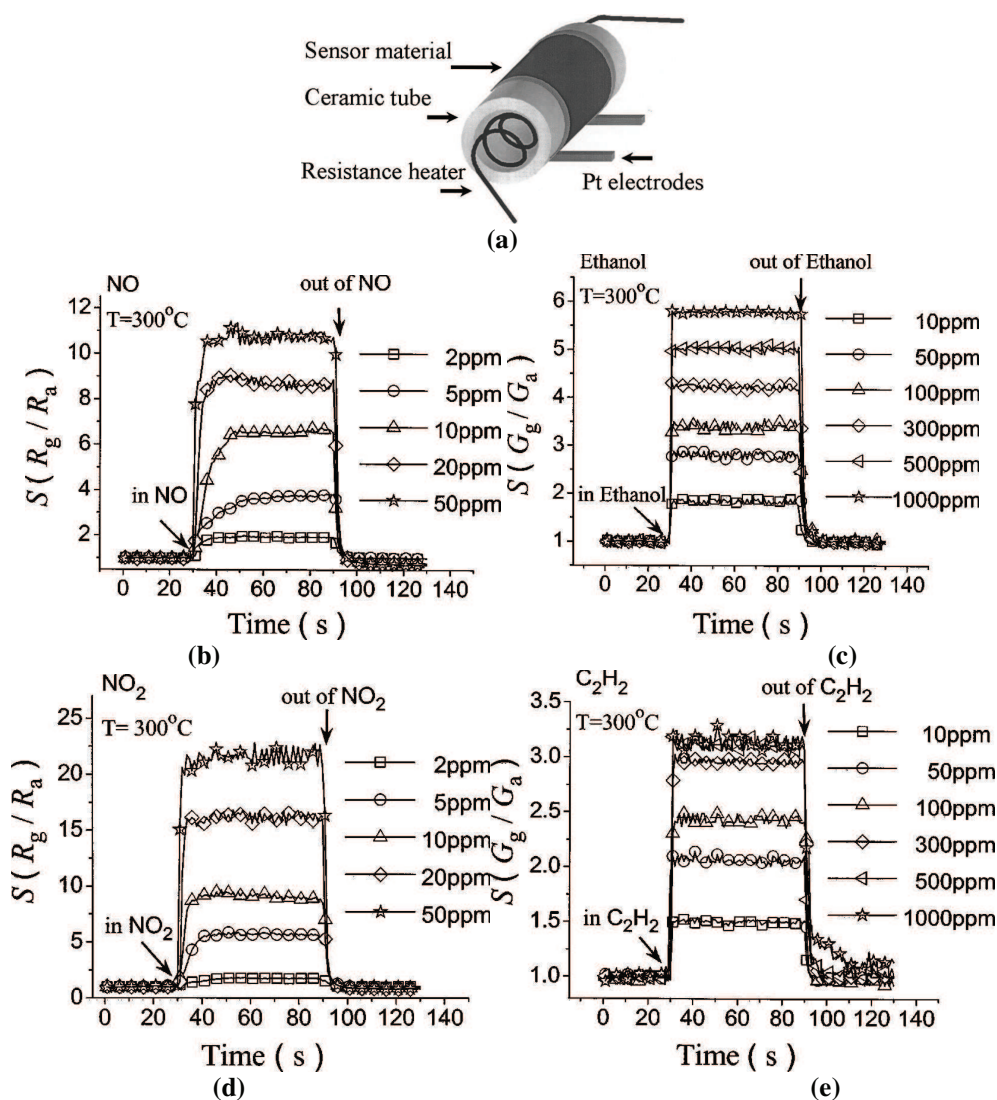


Figure I. 35 - Structure du capteur de gaz (a), réponses du capteur à NO (b), à l'éthanol (c), à NO_2 (d) et à C_2H_2 (e).

Liu et al [95] ont préparé un capteur à base de couche hybride $\text{SnO}_2/\text{MWNTs}$. Le SnO_2 a été préparé par la méthode de précipitation, puis les MWNTs ont été dispersés dans la solution d'oxyde d'étain. Le mélange a été séché à 70°C puis recuit à 350°C pendant 2 heures. Pour la fabrication de la couche sensible, le matériau hybride a été dispersé dans le terpinéol puis déposé par dip-coating sur des électrodes en platine et enfin recuit à 350°C pendant une heure. Le capteur ainsi constitué a montré une forte sensibilité à l'éthanol et au gaz de pétrole liquéfié (GPL) puisque des teneurs de 10 ppm d'éthanol et de 100 ppm de GPL ont été détectées à 350°C (Figure I.36).

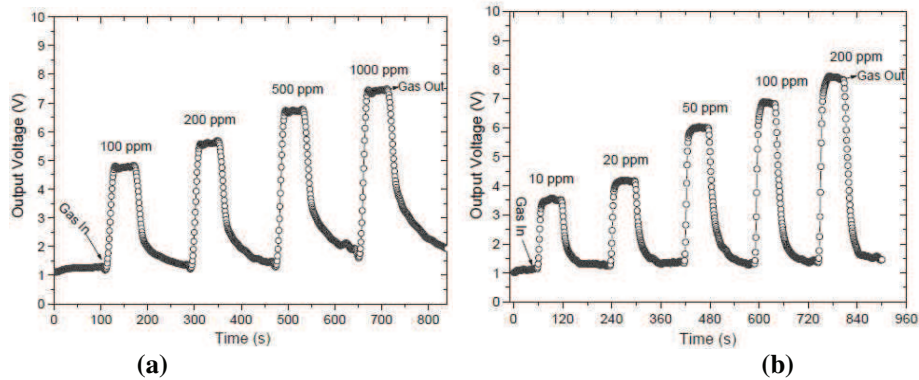


Figure I. 36 - Réponse du capteur à 335°C avec 50% d'humidité en présence de GPL(a) et d'éthanol (b).

Gong et al. [85] ont développé un capteur de gaz à base de $\text{SnO}_2/\text{SWNTs}$ dans le but d'obtenir de meilleures performances de détection de l'hydrogène, en termes de sensibilité, de temps de réponse et de recouvrement et de réduction de la consommation d'énergie (température de fonctionnement plus faible).

Le dioxyde d'étain a été préparé par le procédé sol-gel avec une taille des grains entre 15 et 100 nm. Par la suite, le matériau est déposé sur un substrat par spin-coating formant une couche mince et dense après recuit. Par conséquent, seule la face supérieure du film adsorbera directement le gaz (Figure I.37 a). L'ajout des SWNTs dans une deuxième étude, permet selon ces auteurs, de produire après recuit de la couche des canaux nanométriques permanents, permettant la diffusion des molécules de gaz au sein de la couche sensible. La distribution des SWNTs dans la matrice de SnO_2 définit la distance entre deux nanotubes adjacents et par la suite la distance entre deux accès de gaz dans le matériau. Lorsque cette distance est inférieure à 6 nm (ce qui correspond à l'épaisseur de la couche de déplétion de SnO_2), la sensibilité de la couche aux gaz atteint son maximum (Figure I.37b).

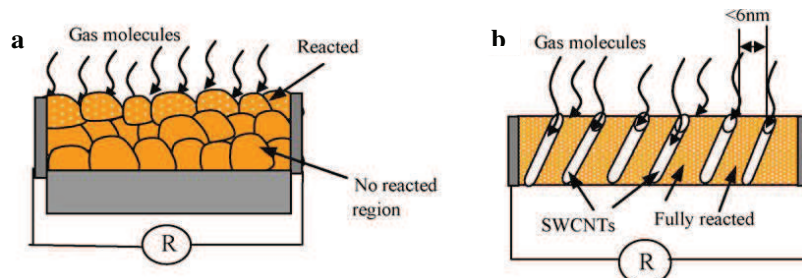


Figure I. 37 - Diffusion du gaz dans le film de SnO_2 pur (a) et dans le film de $\text{SWNTs}/\text{SnO}_2$ (b) [72].

Les résultats expérimentaux montrent que la sensibilité du capteur de gaz à base de $\text{SWNTs}/\text{SnO}_2$ en présence de 1500 ppm de H_2 à 250°C est augmentée par un facteur trois en comparaison à un capteur à base de dioxyde d'étain pur à 250°C. En outre, le temps de réponse, le temps de recouvrement ainsi que la température de fonctionnement ont été également diminués (Figure I.38).

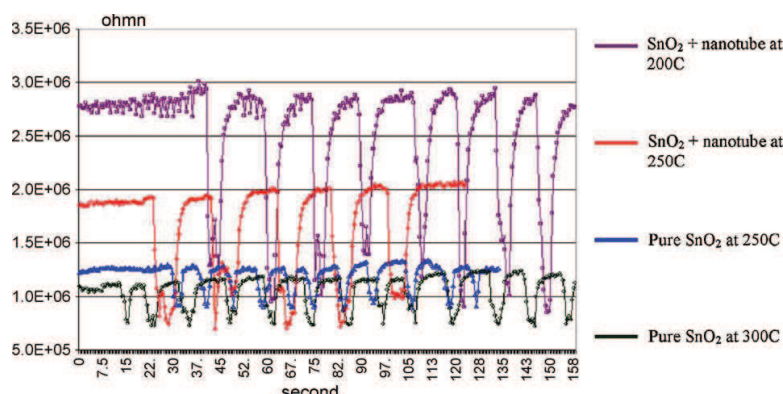


Figure I. 38 - Comparaison de la réponse de différents capteurs à 1500 ppm de H_2 .

Wang et al. [96] ont développé un capteur de gaz à base de SnO_2 dopé avec des OH-MWNTs pour la détection des faibles concentrations de formaldéhyde. Le dioxyde d'étain a été préparé par le procédé sol-gel. Le gel de SnO_2 obtenu a été recuit à $600^\circ C$ pendant deux heures pour obtenir une poudre. Par suite, la poudre de SnO_2 a été mélangée avec les OH-MWNTs (5%) dispersés dans l'eau, puis déposée sur un tube en céramique contenant des électrodes (Figure I.39a) et enfin la couche est recuite à $500^\circ C$ pendant deux heures. Une concentration de 0,03 ppm de formaldéhyde a été détectée par ce capteur. Une comparaison de la sensibilité de ce capteur avec un capteur à base de 2% MWNTs/ SnO_2 ou un capteur à base de SnO_2 seul est présentée dans la Figure I.39 b. Les résultats montrent d'une part une amélioration de la sensibilité des capteurs MWNTs/ SnO_2 par rapport aux capteurs à base de SnO_2 seuls et d'autre part l'importance de la teneur en nanotubes dans les couches hybrides.

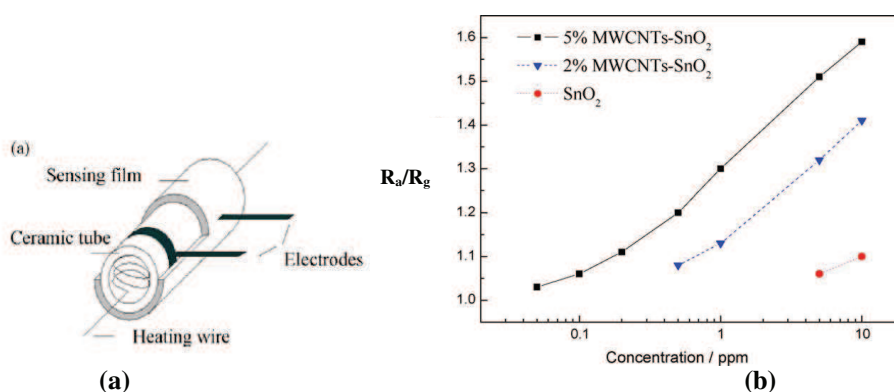


Figure I. 39 - (a) Structure en tube céramique de capteur, (b) réponses des capteurs à différentes concentrations de formaldéhyde.

Le tableau I.6 présente un résumé des performances de détection des capteurs des gaz à base d'oxyde métallique/ nanotubes de carbone.

Tableau I. 6 - Résumé des performances de détection des capteurs à base d'oxyde métallique/ CNTs

Oxyde métallique	Types de CNTs	Gaz détecté	Méthode de préparation	Limite de détection	Température de fonctionnement	Temps de réponse	Référence
SnO ₂	SWNTs	H ₂	Spin-coating	300 ppm	250°C	3-5 s	Gong et al. [85]
SnO ₂	MWNTs	NH ₃	Spin-coating	60 ppm	Ambiante	< 5 min	Van Hieu et al. [86]
SnO ₂	CNTs	Ethanol	Electron beam evaporation	0,05%	250°C	3 s-60 s	Wisitoraat et al.[87]
SnO ₂	SWNTs	NO ₂	Spin coating	200 ppm	Ambiante	30 min	Wei et al. [88]
SnO ₂ WO ₃ TiO ₂	MWNTs	NO ₂ CO	Drop coating	100 ppb 1 ppm	150°C Ambiante	15 min	Espinosa et al. [87]
WO ₃	MWNTs	NO ₂ CO NH ₃	Drop coating	500 ppb 10 ppm 100 ppm	Ambiante 150°C	10 min	Bittencourt et al. [89]
WO ₃	MWNTs	NO ₂	Précipitation	100 ppb	Ambiante	5 min	Balàzsi et al. [30]
SnO ₂	MWNTs	GPL Ethanol	Précipitation	100 ppm 10 ppm	335°C	60 s	Liu et al. [95]

1.5.6.3.2 Mécanismes proposés pour la détection de gaz par les couches hybrides

Quelques mécanismes présentés dans la littérature apportent des précisions quant au rôle joué par les nanotubes de carbone dans les couches hybrides. Gong et al [85] ont attribué la réponse du capteur à une adsorption physique des gaz sur le matériau SnO₂/SWNTs. Cette adsorption est décrite par des phénomènes purement physiques (physisorption) mettant en jeu des liaisons faibles de type Van der Walls.

Ces auteurs considèrent une représentation des nanotubes de carbone sous forme de fagots dispersés dans une matrice de SnO₂ (Figure I.40). Il est proposé que le gaz s'adsorbe sur quatre sites différents : (1) sur la surface extérieure, (2) dans le chemin formé par deux fagots adjacents (grove), (3) aux interstices formé par trois fagots adjacents et (4) dans les pores intérieurs [85].

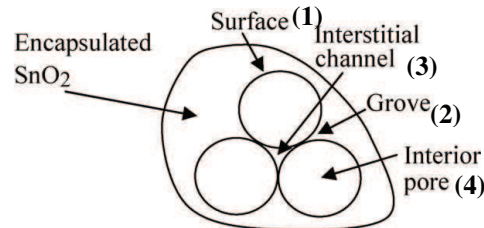


Figure I. 40 - Sites d'adsorption des gaz sur les couches hybrides $\text{SnO}_2/\text{SWNTs}$.

Le gaz adsorbé à l'intérieur des pores réagit avec le SnO_2 à travers ces défauts. Les SWNTs encapsulés dans la matrice de SnO_2 (Figure I.41) peuvent constituer des canaux nanométriques permettant aux molécules de gaz de pénétrer dans le film de SnO_2 .

Dans le cadre d'une autre étude réalisée par Wei et al. [88] il a été proposé un mécanisme similaire à celui présenté par Zhang et al. [97, 98] et Kuminoto et al. [99].

La Figure I.41 représente schématiquement le contact entre les nanotubes de carbone et la matrice de dioxyde d'étain. Dans ce cas, deux couches de déplétion électronique sont présentes, l'une à la surface des particules de SnO_2 et l'autre à l'interface entre les SWNTs et le SnO_2 . Dans le cas d'un gaz oxydant (NO_2 par exemple), avant l'adsorption du gaz cible, les largeurs de ces deux couches de déplétion sont représentées par d_1 et d_3 , respectivement. Après adsorption du gaz cible, les largeurs sont représentées par d_2 et d_4 , respectivement. Les barrières de potentiels à l'interface entre la couche de SnO_2 et les nanotubes de carbone de type p-SWNTs ou à l'intérieur de la couche de SnO_2 peuvent changer. Ces phénomènes conduisent globalement à une augmentation de la hauteur de la barrière de potentiel à l'interface p/n du matériau et par la suite une augmentation de sa résistance.

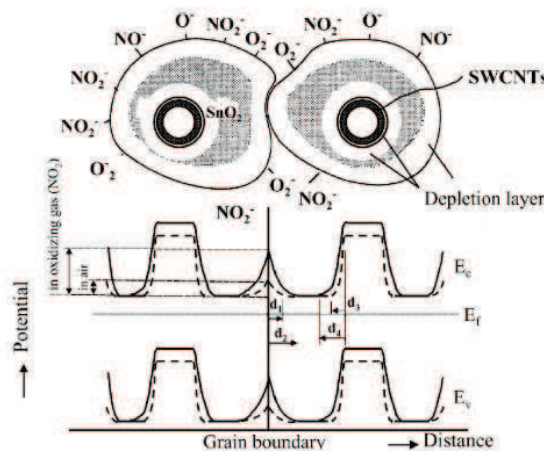


Figure I. 41 - Représentation schématique de l'évolution de la hauteur des barrières de potentiel en présence de gaz oxydant [75].

1.5.6.3.3 Conclusion sur l'utilisation des capteurs à couche hybride $\text{SnO}_2/\text{SWNTs}$

Il a été précisé dans cette partie, que les capteurs à base de nanotubes de carbone présentent une alternative intéressante aux capteurs à base d'oxyde métallique, ceci principalement du fait d'une diminution des températures d'utilisation et d'une possibilité de fonctionnalisation organique. Néanmoins, ces capteurs sont caractérisés par des temps de recouvrement assez longs et des sensibilités parfois limitées. Face à ce constat, il a été montré que la modification de la composition chimique de la surface des nanotubes (fonctionnalisation chimique, ajout de métaux ou de polymères) améliore la sensibilité et dans certains cas, la sélectivité des couches sensibles à base de nanotubes de carbone.

Par ailleurs, l'utilisation récente des matériaux hybrides de type oxyde métallique/nanotubes de carbone a conduit à des performances de détection intéressantes, tant du point de vue de la sensibilité que de la température de fonctionnement. Du fait de l'aspect novateur de ces couches, la littérature ne mentionne la détection que de seulement quelques gaz dont l'ammoniac, le dioxyde d'azote, le monoxyde de carbone, l'hydrogène ou encore l'éthanol et les mécanismes de détection de ces couches hybrides sont encore peu ou mal connus. Dans ce cadre, il nous a semblé intéressant d'orienter cette étude sur le développement de couches hybrides de type $\text{SnO}_2/\text{nanotubes de carbone}$ en vue d'élargir le champ d'application de ces couches sensibles et d'approfondir la connaissance des mécanismes de détection de ces dernières.

I.6 Conclusion et problématique de l'étude

Dans ce chapitre nous avons rappelé tout d'abord les propriétés physico-chimiques générales du composé SnO_2 , son utilisation en tant que capteur de gaz et également les points durs constituant une entrave à son développement et à son utilisation en atmosphères réelles. Deux inconvénients majeurs liés au fonctionnement des capteurs à base de dioxyde d'étain sont aujourd'hui clairement identifiés :

- une température de fonctionnement élevée.
- un manque de sélectivité.

Une des alternatives à ces inconvénients consiste à élaborer des couches sensibles à base de nanomatériaux comme par exemple les nanotubes de carbone, utilisés pour leur faculté à pouvoir adsorber de nombreux composés chimiques. La synthèse de l'état de l'art relative à ce point fait état de deux familles de capteurs chimiques résistifs utilisant les nanotubes de carbone :

- les capteurs résistifs à base de nanotubes de carbone (tapis ou croissance sur les électrodes)
- les capteurs résistifs hybrides associant au sein d'une même matrice, un oxyde métallique et des nanotubes de carbone.

Ces types de capteurs présentent tous deux l'avantage de fonctionner à température ambiante, température à laquelle de nombreux composés gazeux sont d'ailleurs détectés.

Notons toutefois qu'à plusieurs reprises, la littérature mentionne le fait que les capteurs à base de couches hybrides sont, pour un composé cible donné, plus efficaces que les capteurs utilisant les nanotubes seuls comme couche sensible.

Au regard de ces données, le thème général de cette étude est le développement d'un capteur de gaz résistif à base de couche hybride, dont la vocation sera l'analyse de polluants et gaz divers présents au sein d'une atmosphère gazeuse. L'originalité de ce travail repose sur le fait que le capteur développé à l'issue de ce travail de thèse devra fonctionner à température ambiante. Ce point représente aujourd'hui un challenge incontournable dans le domaine du développement de capteurs de gaz.

Plus précisément, l'étude portera dans un premier temps sur l'élaboration d'une couche sensible dite « hybride » constituée de deux matériaux distincts : un matériau semi-conducteur (SnO_2) et un nano-matériau (SWNTs). Le choix des nanotubes monoparois par rapport aux nanotubes multiparois a été fait de façon à privilégier la structure la plus « simple » possible pour les

nanomatériaux. Plus précisément, cette première phase d'étude comportera un travail d'optimisation tant au niveau de l'élaboration de la matrice de dioxyde d'étain que de la mise en suspension des nanotubes dans le sol.

Une seconde phase d'étude concernera le développement d'une microstructure destinée à intégrer la couche sensible développée au cours de la première phase. Cette microstructure élaborée sur substrat silicium sera pourvue d'électrodes conductrices permettant la mesure de la résistance électrique.

Enfin au cours d'une dernière étape, il conviendra d'évaluer les performances de détection des capteurs développés, au cours de divers tests sous atmosphères gazeuses contrôlées. Bien que déjà testés avec des couches sensibles de SnO_2 ou à base de couches hybrides SnO_2/NTs , le benzène et l'ammoniac ont été utilisés en première approche pour valider le fonctionnement des couches sensibles à différents stades de leur élaboration (SnO_2 et SnO_2/NTs). Ensuite la détection de traces d'ozone sera envisagée. Ceci constitue l'aspect novateur de ce travail, puisqu'à l'origine de cette étude aucun résultat décrivant la détection de ce polluant avec une couche hybride de type $\text{SnO}_2/\text{SWNTs}$ n'avait été mentionné. Une part importante de cette dernière étape portera sur l'étude de l'influence des paramètres suivants sur l'efficacité des capteurs :

- nature physico-chimique des nanotubes.
- température de recuit de couches.
- température de fonctionnement des capteurs.

Liste des tableaux

Tableau I. 1 - Principe de fonctionnement de diverses familles de capteurs.....	15
Tableau I. 2 - Oxydes métalliques utilisés pour la détection de gaz [8].....	18
Tableau I. 3 - Résumé des performances de détection des capteurs à base de SWNTs et MWNTs.	39
Tableau I. 4 - Résumé des performances de détection des capteurs à base de Métal-CNTs.....	44
Tableau I. 5 - Résumé des performances de détection des capteurs à base de CNTs/Polymères ..	45
Tableau I. 6 - Résumé des performances de détection des capteurs à base d'oxyde métallique/ CNTs	53

Liste des figures

Figure I. 1 - Schéma de principe d'un capteur chimique.....	14
Figure I. 2 - Exemple de capteur à base d'oxyde métallique (Figaro TGS®).	17
Figure I. 3 - Maille élémentaire de dioxyde d'étain.	18
Figure I. 4 - Mécanisme d'adsorption de l'oxygène en surface du dioxyde d'étain [12].....	19
Figure I. 5 - Apparition de barrière de potentiel au joint de grain [13].	20
Figure I. 6 - Principe de la réaction du CO avec une surface de SnO ₂	21
Figure I. 7 - Différentes étapes du procédé sol-gel.	27
Figure I. 8 - Méthode de dip coating [31].	27
Figure I. 9 - Schéma de différentes discontinuités susceptibles d'être rencontrées dans les dépôts sol-gel.	28
Figure I. 10 - Images TEM des nanotubes de carbone. (a) tube constitué de feuilles de graphite de diamètre 6.7 nm, (b) tube à deux feuilles de diamètre de 5.5 nm, (c) tube à sept-feuille de diamètre de 6.5 nm, qui a le plus petit diamètre creux (2,2 nm).	29
Figure I. 11 - Construction de différents types de nanotubes de carbone à partir d'un plan de graphite [37].	30
Figure I. 12 - Dépendance entre les propriétés électroniques des SWNTs et les indices (m, n) [51].	32
Figure I. 13 - Images STM et courbes I(V) mesurées par spectroscopie à effet tunnel sur des nanotubes de carbone (a) métalliques et (b) semi-conducteurs [55].	33
Figure I. 14 - Effet de l'exposition à l'oxygène sur la résistance des nanotubes de carbone [57].	34
Figure I. 15 - Capteur de gaz à base de MWNTs alignés sous forme de tapis (a) et sous forme de poudre (b) [60].	35

Figure I. 16 - Courbes de réponses des capteurs à base de MWNTs à l'acétone (a), l'éthanol (b), LPG (c) chloroforme (d) et (e) NH_3 .	35
Figure I. 17 - Croissance des MWNTs sur électrodes [61].	36
Figure I. 18 - Réponse du capteur à différentes concentrations de NH_3 .	36
Figure I. 19 - Schéma des dispositifs de détection et analyses microscopiques des couches sensibles (MEB-MET).	36
Figure I. 20 - Réponse électrique du capteur à base de MWNTs en présence de NH_3 .	37
Figure I. 21 - Réponse du capteur à différentes concentrations de NO_2 , (a) température de recuit de 200°C (b) température de recuit 350°C .	37
Figure I. 22 - (a) Analyses MEB des SWNTs en suspension déposés sur des électrodes interdigitées et (b) courbe de réponse à NO_2 [58].	38
Figure I. 23 - (a) Images des SWNTs déposés par « drop-coating », (b) Réponse du capteurs à différentes concentrations de O_3 .	38
Figure I. 24 - (a) Réponse du capteur à 40 ppm de NH_3 et NO , (b) réponse du capteur en fonction de la concentration en NH_3 et NO .	38
Figure I. 25 - (a) Fonctionnalisation des NTs par les groupements $-\text{COOH}$, (b) mécanisme d'adsorption des vapeurs d'alcool par des MWNTs, (c) réponse du capteur à base de MWNTs fonctionnalisés à 21 ppm d'alcool, (d) réponse des capteurs à base de MWNTs non fonctionnalisés, MWNTs fonctionnalisés (4 heures) et MWNTs fonctionnalisés (1 jour) en fonction de la concentration en alcool.	41
Figure I. 26 - Schéma des capteurs à base de film de MWNTs fonctionnalisés avec le Pt et le Pd (a), Caractérisation par MEB de films de CNTs, fonctionnalisés par le platine (b) et le palladium (c) [72].	42
Figure I. 27 - (a) Images TEM des MWNTs décorés avec le Pd, (b) des MWNTs décorés avec le Rh, (c) Image MEB de la matrice des capteurs montrant des électrodes en peignes interdigités déposés sur une membrane.	43
Figure I. 28 - (a) Courbes de réponse des capteurs à base de Pd-MWNTs, Au-MWNTs, Ni-MWNTs et Rh-MWNTs à différentes concentrations de benzène et (b) de NO_2 .	43
Figure I. 29 - Images MEB de Ppy pure (a), fagots de SWNTs purifiés (b) et de SWNTs / Ppy(c)[69].	44
Figure I. 30 - Réponse du capteur à différentes concentration de NO_2 . (a) : Capteur à base de WO_3 à 250°C , (b) : Capteurs à base de MWNTs/ WO_3 à température ambiante.	46
Figure I. 31 - Image MEB (a) du WO_3 seul, (b) du matériau hybride recuit à 500°C .	47
Figure I. 32 - Réponse du capteur à différentes concentrations de NO_2 à température ambiante. (a) : capteur à base de WO_3 seul, (b) : capteur à base de WO_3/MWNTs .	47

Figure I. 33 - Réponse des capteurs à base de SWNTs seuls et à base de TiO ₂ /SWNTs avec recouvrement sous air et sous UV.....	48
Figure I. 34 - Réponses des capteurs au formaldéhyde (a), à l'ammoniac (b), au benzène (c) et au toluène(d).....	49
Figure I. 35 - Structure du capteur de gaz (a), réponses du capteur à NO (b), à l'éthanol (c), à NO ₂ (d) et à C ₂ H ₂ (e).	50
Figure I. 36 - Réponse du capteur à 335°C avec 50% d'humidité en présence de GPL(a) et d'éthanol (b).	51
Figure I. 37 - Diffusion du gaz dans le film de SnO ₂ pur (a) et dans le film de SWNTs/SnO ₂ (b) [72].	51
Figure I. 38 - Comparaison de la réponse de différents capteurs à 1500 ppm de H ₂	52
Figure I. 39 - (a) Structure en tube céramique de capteur, (b) réponses des capteurs à différentes concentrations de formaldéhyde.....	52
Figure I. 40 - Sites d'adsorption des gaz sur les couches hybrides SnO ₂ /SWNTs.....	54
Figure I. 41 - Représentation schématique de l'évolution de la hauteur des barrières de potentiel en présence de gaz oxydant [75].	54

Bibliographie

- [1] P. K. Clifford and D. T. Tuma, Characteristics of semiconductor gas sensors I. Steady state gas response, *Sensors and Actuators*, 3 (1983) 233-254.
- [2] N. Jaffrezic, E. Souteyrand, C. Martelet, S. Cosnier, P. Labbe, C. Pijolat, *Les capteurs chimiques*, Edition spéciale du club CMC2, 1996.
- [3] M. Knudsen : The kinetic theory of gases, *Physical Review* (1934) 40-13.
- [4] Y. Cros, N. Jaffrezic, J. M Chovelon et J. J. Fombon, Study of PECVD Silicon Oxynitride Thin Layers as ISFET Sensitive Insulator Surface for pH Detection, *Journal of The Electrochemical Society* 139 (1992) 507-511.
- [5] M. J. Vellekoop, Acoustic wave sensors and their technology, *Ultrasonics* 36 (1998) 7-14.
- [6] T. Seiyama, N. Yamazoe, S. Yamauchi, *Chemical Sensor Technology*, Vol 1, 2, 3 et 4. Elsevier Science Ltd, 1988.
- [7] P. T. Moseley, Materials selection for semiconductor gas sensor, *Sensors and Actuators B*, 6, (1992) 149-156.
- [8] H. Meixner, U. Lampe, Metal oxide sensors, *Sensors and Actuators*, B33 (1996) 198-202.
- [9] J. A. Marley, R. C. Dockerty, Electrical Properties of Stannic Oxide Single Crystals, *Physical Review*, 140 A (1965) 304-310.
- [10] M. Batzill, Surface Science Studies of Gas Sensing Materials: SnO₂, *Sensors*, 6 (2006) 1345-1366.
- [11] T. W. Capehart, The interaction of tin oxide films with O₂, H₂, NO, and H₂S, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 18 (1981) 393-397.
- [12] F. Berger, Mécanismes réactionnels d'interaction du SO₂ et du DEMP en surface de détecteurs de gaz à base de dioxyde d'étain, Thèse, Université de Franche Comté, N°447 (1995).
- [13] S. Roy Morisson, Mechanism of semiconductor gas sensor operation, *Sensors and Actuators*, 11 (1987) 283-287.
- [14] C. Tropis, Analyse et optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire : application à la détection de CO et CO₂, thèse, Université de Toulouse (2009).
- [15] C. Pijolat, *Capteurs de gaz inorganiques*, ENSM Saint Etienne, Ecole thématique Capteurs chimiques et Biocapteurs, Carry le Rouet (2003).
- [16] J. Sundqvist, J. Lu, M. Ottosson, A. Hårsta, Growth of SnO₂ thin films by atomic layer deposition and chemical vapour deposition: A comparative study, *Thin Solid Films*, 514 (2006) 63-68,
- [17] M. Batzill, J. M. Burst, U. Diebold, Pure and Co-doped SnO₂ (101), Films grown by MBE on Al₂O₃, *Thin Solid Films* 484 (2005) 132-139.
- [18] Y. Zhao, Z. Feng, Y. Liang, SnO₂ gas sensor films deposited by pulsed laser ablation, *Sensors and Actuators B*, 56 (1999) 224-227.
- [19] A. Jitianu, T. Cacciaguerra, R. Benoit, S. Delpeux, F. Beguin, S. Bonnamy, Synthesis and characterization of carbon nanotubes-TiO₂ Nanocomposites, *Carbon* 42, (2004) 1147-1151.
- [20] D. R. Acosta , E. P. Zironi, E. Montoya, W. Estrada, About the structural, optical and electrical properties of SnO₂ films produced by spray pyrolysis from solutions with low and high contents of fluorine, *Thin Solid Films*, 288 (1996) 1-7.

- [21] C. Luyo, I. Fábregas, L. Reyes, J. L. Solís, J. Rodríguez, W. Estrada, R. J. Candal, SnO₂ thin-films prepared by a spray-gel pyrolysis: Influence of sol properties on film morphologies, *Thin Solid Films*, 516 (2007) 25-33,
- [22] X. Lou, C. Peng, X. Wang, W. Chu, Gas-sensing properties of nanostructured SnO₂-based sensor synthesized with different methods, *Vacuum* 81, (2007) 883-889.
- [23] S. Rani, S. C. Roy, M.C. Bhatnagar, Effect of Fe doping on the gas sensing properties of nano-crystalline SnO₂ thin films, *Sensors and Actuators B*, 122, (2007) 204-210.
- [24] A. Teeramongkonrasmee, M. Sriyudthsak, Methanol and ammonia sensing characteristics of sol-gel derived thin film gas sensor, *Sensors and Actuators*, 66 (2000) 256-259.
- [25] M. A. Dal Santos, A. C. Antunes, C. Ribeiro, C. P. F. Borges, S. R. M. Antunes, A. J. Zara, S. A. Pianaro, *Materials Letters* 57, (2003) 4378-4381.
- [26] M. Seo, Y. Akutsu, H. Kagemoto, Preparation and properties of Sb-doped SnO₂/metal substrates by sol-gel and dip coating, *Ceramics International*, 33 (2007) 625-629.
- [27] J. Kaur, R. Kumar, M.C. Bhatnagar, Effect of indium-doped SnO₂ nanoparticles on NO₂ gas sensing properties, *Sensors and Actuators B*, 126 (2007) 478-484.
- [28] J. D. Mackenzie, Sol-Gel Research-Achievements Since 1981 and Prospects for the Future, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26 (2003) 23-27.
- [29] E. H. Espinosa, R. Ionescu, B. Chambon, G. Bedis, E. Sotter, C. Bittencourt, A. Felten, J-J. Pireaux, X. Correig, E. Llobet, Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotubes films for low temperature gas sensing, *Sensors and Actuators B*, 127 (2007) 137-142.
- [30] C. Balázs, K. Sedláčková, E. Llobet, R. Ionescu, Novel hexagonal WO₃ nanopowder with metal decorated carbon nanotubes as NO₂ gas sensor, *Sensors and Actuators B*, 133 (2008) 151-155.
- [31] P. Lenormand, Etude de l'évolution microstructurale de précurseurs d'oxyde de zirconium à l'état de gel, xérogel, couche mince et aérogel par diffusion de rayons X, Thèse, Limoges, France (2001).
- [32] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl et R. E. Smalley, C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318 (1985) 162-163.
- [33] S. Iijima, Helical microtubules of graphite carbon, *Nature*, 354 (1991) 56.
- [34] R. Bacon, Growth, structure, and properties of graphite whiskers, *Journal of Applied Physics*, 31 (1960) 283-290.
- [35] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos et D. R. Huffman, Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature*, 347(1990) 354-358.
- [36] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, (1996).
- [37] M. Terrones, Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes, *Annual Review of Materials Research*, 33 (2003) 419-501.
- [38] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, and C. Dekker, Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires, *Nature* 386 (1997) 474-477.
- [39] A. Y. Kasumov, I. I Khodos, P. M Ajayan, C. Colliex, Electrical resistance of a single carbon nanotube, *Europhysics Letters*, 34 (1996) 429-434.
- [40] Ph. Lambin, A. A. Lucas, J. C. Charlier, Electronic properties of carbon nanotubes containing defects, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58 (1997) 1833-1837.

- [41] H. Dai, E. W. Wong, C. M. Lieber, Probing Electrical Transport in Nanomaterials: Conductivity of Individual Carbon Nanotubes, *Science*, 272 (1996) 523-526.
- [42] L. Langer, L. Stockman, J. P. Heremans, V. Bayot, C. H. Olk, C. Van. Haendonck, Y. Bruynserade, Electrical resistance of a carbon nanotubes bundle, *Journal of materials research* (1994), 927-932.
- [43] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules, *Physical Review Letters* 68, (1992), 1579.
- [44] J. W. Mintmire, B. I. Duanlap, C. T. White, Are Fullerene Tubules Metallic?, *Physical Review Letters*, 86(1992) 631- 634.
- [45] R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer, A. Thess, R.E. Smalley, Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br, *Nature* 388 (1997) 255-257.
- [46] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial college press, 1998.
- [47] M. Ouyang, J-L. Huang, C. L. Cheung and C. M. Lieber, Energy Gaps in "Metallic" Single-Walled Carbon Nanotubes, *Science*, 292 (2001) 702-705.
- [48] J-C. Charlier, X. Blase, S. Roche, Electronic and transport properties of nanotubes, *Reviews of Modern Physics*, 79 (2007) 677-679
- [49] K. Kaneto, M. Tsuruta, G. Sakai, W. Y. Cho, Y. Ando, Electrical conductivities of multi-wall carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 103 (1999) 2543-2546.
- [50] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Electronic structure of graphene tubules based on C60, *Physical review B*, 46 (1992) 1804-1810.
- [51] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Physics of carbon nanotubes*, *Carbon* 33, (1995) 883-891.
- [52] M. Bockrath, D. H. Cobden, P. L. Mc Euen, N. G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, and R. E. Smalley, Single-Electron Transport in Ropes of Carbon Nanotubes, *Science*, 275 (1997) 1922-1925.
- [53] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker, Room-temperature transistor based on a single carbon nanotubes, *Nature*, 393 (1998) 49-52.
- [54] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and A. Ph, Single and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors, *Applied Physics Letters* 73, (1998) 2447-2449.
- [55] T. W. Odom, J-L. Huang, P. Kim, and C. M. Lieber, Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes, *Nature*, 391 (1998) 62-64.
- [56] J. W. G. Wilder, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley and C. Dekker, Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes, *Nature*, 391 (1998) 59-62 .
- [57] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, and A. Zettl, Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes, *Science*, 287 (2000) 1801-1804.
- [58] J. Li, Y. Lu, H. Ng, J. Han, and M. Meyyappan, Methane detection using palladium doped single-walled carbon nanotube sensors, *Chemical Sensors*, 20 (2004) 710-711.
- [59] Y. Park, K-Y. Dong, J. Lee, J. Choi, G-N. Bae, B-K. Ju, Development of an ozone gas sensor using single-walled carbon nanotubes, *Sensors and Actuators B*, 140 (2009) 407-411.
- [60] F. Villalpando-Paez, A. H. Romero, E. Munoz-Sandoval, L. M. Martinez, H. Terrones, and M. Terrones, Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CNx nanotubes , *Chemical Physics Letters* 386, (2004) 137-143.

- [61] M. Arab, F. Berger, F. Picaud, C. Ramseyer, J. Glory, M. Mayne-L'Hermite, Direct growth of the multi-walled carbon nanotubes as a tool to detect ammonia at room temperature, *Chemical Physics Letters* 433 (2006) 175-181.
- [62] Y. T. Jang, S. I. Moon, J. H. Ahn, Y. H. Lee, and B. K. Ju, A simple approach in fabricating chemical sensor using laterally grown multi-walled carbon nanotubes, *Sensors and Actuators*, B99, (2004) 118-122.
- [63] J. Suehiro, G. Zhou and M. Hara, Fabrication of a carbon nanotube-based gas sensor using dielectrophoresis and its application for ammonia detection by impedance spectroscopy, *Journal of Physics*, 36 (2003) 109-114.
- [64] N. D. Hoa, N. V. Quy, Y. Cho, D. Kim, Porous single-wall carbon nanotube films formed by in Situ arc-discharge deposition for gas sensors application, *Sensors and Actuators*, B 135 (2009) 656-663.
- [65] Y. Li, H. Wang, X. Cao, M. Yuan and M. Yang, A composite of polyelectrolyte-grafted multi-walled carbon nanotubes and in situ polymerized polyaniline for the detection of low concentration triethylamine vapor, *Nanotechnology*, 19 (2008) 015503-0155035.
- [66] C. Y. Lee, S. Baik, J. Zhang, R. I. Masel, and M. S. Strano, Charge Transfer from Metallic Single-Walled Carbon Nanotube Sensor Arrays, *The Journal of Physical Chemistry*, B110 (2006) 11055-11061.
- [67] J. Suehiro, G. Zhou, H. Imakiire, W. Ding, M. Hara, Controlled fabrication of carbon nanotube NO₂ gas sensor using dielectrophoretic impedance measurement, *Sensors and Actuators*, B 108 (2005) 398-403.
- [68] J. Kong, M. G. Chapline, and H. Dai, Functionalized carbon nanotubes for molecular hydrogen sensors, *Advanced Materials* 13, (2001) 1384-1386
- [69] K.H. An, S. Y. Jeong, H. R. H. Wang, and Y.H. Lee, Enhanced sensitivity of a gas sensor incorporating single-walled carbon nanotube-polypyrrole nanocomposites, *Advanced Materials*, 16 (2004) 1005-1009.
- [70] N.V. Duya, N. V. Hieu, P. T. Huy N. Duc Chien, M. Thamilselvan, J. Yi, Mixed SnO₂/TiO₂ included with carbon nanotubes for gas-sensing application, *Physica E*, 41 (2008) 258-263.
- [71] P. Young, Y. J. Lu, R. Terrill, J. Li, High-sensitivity NO₂ detection with carbon nanotube-gold nanoparticle composite films, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 5 (2005) 1509-1513.
- [72] M. Penza, R. Rossi, M. Alvisi, G. Cassano, M. A. Signore, E. Serra, R. Giorgi, Pt- and Pd-nanoclusters functionalized carbon nanotubes networked films for sub-ppm gas sensors, *Sensors and Actuators*, B 135 (2008) 289-297.
- [73] R. Leghrib, A. Felten, F. Demoisson, F. Reniers, J-J. Pireaux, E. Llobet, Room-temperature, selective detection of benzene at trace levels using plasma-treated metal-decorated multiwalled carbon nanotubes, *Carbon* 48 (2010) 3477-3484.
- [74] Y. Lu, J. Li, J. Han, H-T. Ng, C. Binder, C. Partridge, M. Meyyappan, Room temperature methane detection using palladium loaded single-walled carbon nanotube sensors, *Chemical Physics Letters*, 391 (2004) 344-348.
- [75] I. Sayago, E. Terrado, M. Aleixandre, M.C. Horrillo, M.J. Fernandez, J. Lozano, E. Lafuente, W.K. Maser, A.M. Benito, M.T. Martinez, J. Gutierrez, E. Munoz, Novel selective sensors based on carbon nanotube films for hydrogen detection, *Sensors and Actuators B*, 122 (2007) 75-80.
- [76] S. Oakley, J. Wang, H. A. T. Kang, B. S. Wu, Z. Ren, F. Rinzler, S. J. Pearton, Carbon nanotube films for room temperature hydrogen sensing, *Nanotechnology*, 16 (2005) 2218-2221.

- [77] M. K. Kumar, S. Ramaprabhu, Nanostructured Pt functionlized multiwalled carbon nanotube based hydrogen sensor, *The Journal of Physical Chemistry*, 110 (2006) 11291-11298.
- [78] Y. Sun, H. H. Wang, Electrodeposition of Pd Nanoparticles on Single-Walled Carbon Nanotubes for Flexible Hydrogen Sensors, *Applied Physics Letters*, 90 (2007) 213107-213110.
- [79] M. C. Petty and R. Casalini, Gas sensing for the 21st century: the case for organic thin films, *Engineering Science and Education Journal*, 10 (2001) 99-105.
- [80] S. Carquignya, J-B. Sanchez, F. Berger, B. Lakard, F. Lallemand, Ammonia gas sensor based on electrosynthesized polypyrrole films, *Talanta*, 78 (2009) 199-206.
- [81] J. K Abraham, B. Philip, A. Whitchurch V. K. Varadan and C. C Reddy, A compact wireless gas sensor using a carbon nanotube/ PMMA thin film chemiresistor *Smart Mater, Struct* 13 (2004) 1045-1049.
- [82] K. S. V. Santhanam, R. Sangoi, L. Fuller, A chemical sensor for chloromethanes using a nanocomposite of multiwalled carbon nanotubes with poly(3-methylthiophene), *Sensors and Actuators*, 106 (2005) 766-771.
- [83] T. Zhang, S. Mubeen, E. Bekyarova, B. Y. Yoo, R. C. Haddon, N. V. Myung, Deshusses, Poly(m-aminobenzene sulfonic acid) Functionalized Single-walled Carbon Nanotubes Based Gas Sensor, *Massachusetts Nanotechnology Initiative*, 18 (2007) 165504-165509.
- [84] T. Zhang, M. B. Nix, B. Y. Yoo, M. A. Deshusses and N. V. Myung, Electrochemically functionalized single-walled carbon nanotube gas sensor, *Electroanalysis*, 18 (2006) 1153-1158.
- [85] J. Gong, J. Sun, Q. Chen, Micromachined sol-gel carbon nanotube/SnO₂ nanocomposite hydrogen sensor, *Sensors and Actuators B*, 130 (2008) 829-835.
- [86] N. Van Hieu, L. Thi Bich Thuy, N. Duc Chien, Highly sensitive thin film NH₃ gas sensor operating at room temperature based on SnO₂/MWCNTs composite, *Sensors and Actuators*, 129 (2008) 888-895.
- [87] A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, C. Thanachayanont, V. Patthanasettakul, P. Singjai, Electron beam evaporated carbon nanotube dispersed SnO₂ thin film gas sensor, *Journal of Electroceramics*, 17 (2006) 45-49.
- [88] B-Y. Wei, M-C. Hsu, P-G. Su, H-M. Lin, R-J. Wu, H-J. Lai, R-J. Wu, H-J. Lai, A novel SnO₂ gas sensor doped with carbon nanotubes operating at room temperature, *Sensors and Actuators B*, 101 (2004) 81-89.
- [89] C. Bittencourt, A. Felten, E. H. Espinosa, R. Ionescu, E. Llobet, X. Correig, J-J. Pireaux, WO₃ films modified with functionalised multi-wall carbon nanotubes: Morphological, compositional and gas response studies, *Sensors and Actuators B*, 115 (2006) 33-41.
- [90] P-G. Su, T-T. Pan, Fabrication of a room-temperature NO₂ gas sensor based on WO₃ films and WO₃/MWCNT nanocomposite films by combining polyol process with metal organic decomposition method, *Materials Chemistry and Physics*, 125 (2011) 351-357.
- [91] T. Ueda, K. Takahashi, F. Mitsugi and T. Ikegami, Preparation of single- walled carbon nanotube/TiO₂ hybrid atmospheric gas sensor operated at ambient temperature, *Diamond and Related materials*, 18 (2009) 493-496.
- [92] N. Van Duy, N. Van Hieu, P. Thanh Huy, N. Duc Chien, M. Thamilselvan, J. Yi, Mixed SnO₂/TiO₂ included with carbon nanotubes for gas-sensing application, *Physica E* 41 (2008) 258-263.
- [93] J. Liu, Z. Guo, F. Meng, Y. Jia, and J. Liu, A Novel Antimony-Carbon Nanotube-Tin Oxide Thin Film: Carbon Nanotubes as Growth Guider and Energy Buffer, Application for Indoor Air Pollutants Gas Sensor, *The Journal of Physical Chemistry B*, (2008) 6119-6125.

- [94] Y. X. Liang, Y. J. Chen, and T. H. Wang Low-resistance gas sensors fabricated from multiwalled carbon nanotubes coated with a thin tin oxide layer, *Applied Physics Letters*, (2004) 666-668.
- [95] Y-L. Liu, H-F. Yang, Y. Yang, Z-M. Liu, G-L. Shen, R-Q. Yu, Gas sensing properties of tin dioxide coated onto multi-walled carbon nanotubes, *Thin Solid Films*, 497 (2006) 355-360.
- [96] J. Wang, L. Liu, S-Y. Cong, J-Q. Qi, B-K. Xu, An enrichment method to detect low concentration formaldehyde, *Sensors and actuators*, B134 (2008) 1010-1015.
- [97] W. Zhang, E.A. de Vasconcelos, H. Uchida, T. Katsube, T. Nakatsubo, Y. Nishioka, A study of silicon Schottky diode structures for NO_x gas detection, *Sensors and Actuators*, B 65 (2000) 154-156.
- [98] W. Zhang, H. Uchida, T. Katsube, T. Nakatsubo, Y. Nishioka, A novel semiconductor NO gas sensor operating at room temperature, *Sensors and Actuators B*, 49 (1998) 58-62.
- [99] A. Kunimoto, N. Abe, H. Uchida, T. Katsube, Highly sensitive semiconductor NO_x gas sensor operating at room temperature, *Sensors and Actuators B*, 65 (2000) 122-124.

Chapitre II

Méthodologie de développement de couches minces de dioxyde d'étain préparé par procédé sol-gel : Application à la détection des gaz.

II.1 Introduction

Ce chapitre concerne le développement et la validation d'une couche sensible au gaz à base de dioxyde d'étain préparé par procédé sol-gel. La matrice de dioxyde d'étain constituant la base des couches hybrides SnO₂/nanotubes de carbone, il est impératif de maîtriser en premier lieu, la synthèse de ce matériau sensible. Les différentes étapes de synthèse du matériau sensible ainsi que sa caractérisation physico-chimique seront détaillées ici.

En outre, ce chapitre permettra également la présentation des dispositifs de génération d'atmosphères calibrées, des bancs d'acquisition des réponses électriques des capteurs, ainsi que le protocole d'acquisition de ces dernières.

II.2 Elaboration et caractérisation de dioxyde d'étain, matériau sensible de capteur de gaz

Pour préparer le SnO₂ par voie sol-gel, deux types de précurseurs peuvent être utilisés : les alkoxydes métalliques et les sels métalliques. La préparation à partir des sels inorganiques d'étain, et plus spécifiquement à partir de SnCl₂ et SnCl₄ a été rapportée dans la littérature [1-3]. Toutefois, la présence des anions inorganiques peut avoir une influence sur le produit final ce qui modifie le processus d'agrégation. Dans la plupart des cas, les anions affectent fortement la morphologie des particules et la stabilité des colloïdes. Afin d'éviter ces problèmes, l'utilisation des alkoxydes d'étain est fortement recommandée [4]. Néanmoins, les alkoxydes de métaux présentent également quelques inconvénients, tels que leur forte sensibilité à l'humidité et leur coût élevé. Comme ces précurseurs présentent tous les deux un certain nombre d'avantages et d'inconvénients, nous avons décidé d'utiliser celui à faible coût, puisque notre objectif est de réaliser un capteur à faible coût de préparation. Notre étude s'est donc portée sur la méthode de synthèse de SnO₂ à partir du tétrachlorure d'étain.

II.2.1 Synthèse de dioxyde d'étain par voie sol-gel

Rappelons que l'objectif final de ce travail n'étant pas de proposer de nouveaux modes de synthèse de SnO₂, nous nous sommes attachés à reproduire des protocoles de synthèse par voie sol-gel déjà mis au point dans la littérature [5-7].

Lou, 2007 [5], Vaezi [6] et Kobayshi [7] ont préparé un monolithe transparent de dioxyde d'étain, électriquement conducteur, par procédé sol-gel à partir d'une solution aqueuse d'ammoniaque (NH₃, H₂O) et de tétrachlorure d'étain (SnCl₄). L'équation globale de la réaction est :



La procédure expérimentale adoptée ici s'appuie en grande partie sur ces travaux.

✓ Procédure expérimentale

Une solution aqueuse d'ammoniaque (28 %) est versée goutte à goutte dans une solution aqueuse de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de concentration $0,269 \text{ mol.L}^{-1}$ sous agitation jusqu'à $\text{pH} = 7$, entraînant la formation d'un précipité blanc. Le précipité est ensuite lavé à l'eau distillée pour éliminer les ions chlorures (Cl^-) et filtré à l'aide d'un verre fritté de porosité 4 jusqu'à ce que la conductivité des eaux de lavage soit constante et proche de celle de l'eau pure (5 mS.cm^{-1}).

Ensuite, 2 grammes du précipité sont dissous dans 5 mL d'eau, le pH de la solution est ajusté à $\text{pH} = 10$ par ajout d'une solution d'ammoniaque concentrée, sous agitation. La solution, opaque dans un premier temps, est laissée au repos dans un flacon fermé à l'étuve à 80°C . Un sol transparent et stable est ainsi obtenu au bout de 15 minutes. Le sol est filtré à l'aide d'un verre fritté de porosité 4 plusieurs fois et conservé à basse température (4°C). La Figure II.1 résume l'ensemble du protocole expérimental adopté. En laissant le sol à l'air ambiant plusieurs jours (3 à 5 jours dans un flacon ouvert), il se transforme en gel transparent (Figure II.2a).

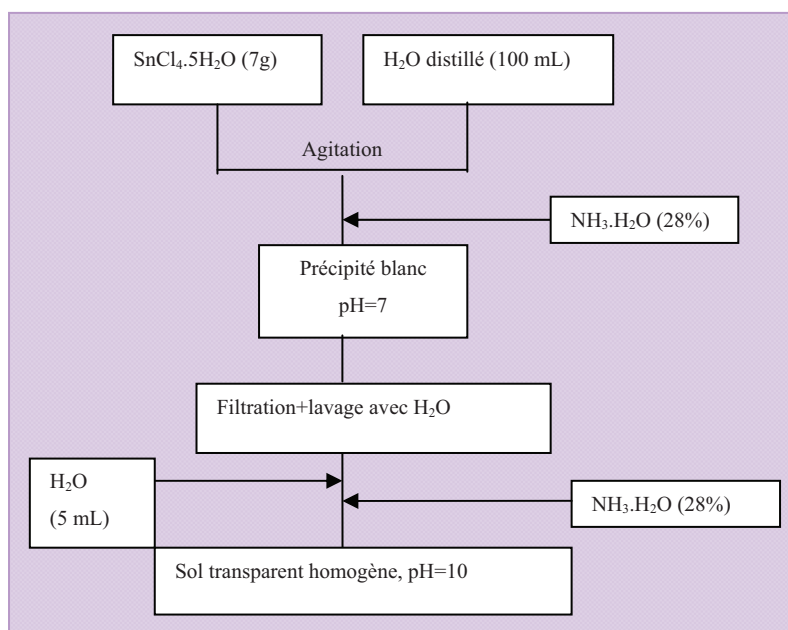


Figure II. 1 - Synthèse du sol à partir de SnCl_4

Les caractéristiques des réactifs utilisés et les paramètres de synthèse du sol préparé sont donnés dans le tableau II.1:

Tableau II. 1 - Propriétés chimiques des réactifs utilisés.

	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	H_2O
Fournisseur	Alfa Aesar	Alfa Aesar	-
Pureté (% min)	98%	28%	Ultra-pure
Masse molaire (g.mol^{-1})	260,5	17,03	18,015

Le pH du sol final a été ajusté de façon à obtenir un sol stable et homogène. Le pH du sol influe principalement sur l'homogénéité des sols synthétisés. Des tests réalisés en ajustant les valeurs de pH entre 5 et 12 ont permis de fixer la valeur optimale à $\text{pH} = 10$. Des valeurs de pH inférieures à 10, conduisent systématiquement à l'obtention de sols diphasés, alors que pour des valeurs de pH supérieures ou égale à 10, les sols obtenus sont homogènes. (Figure II.2).

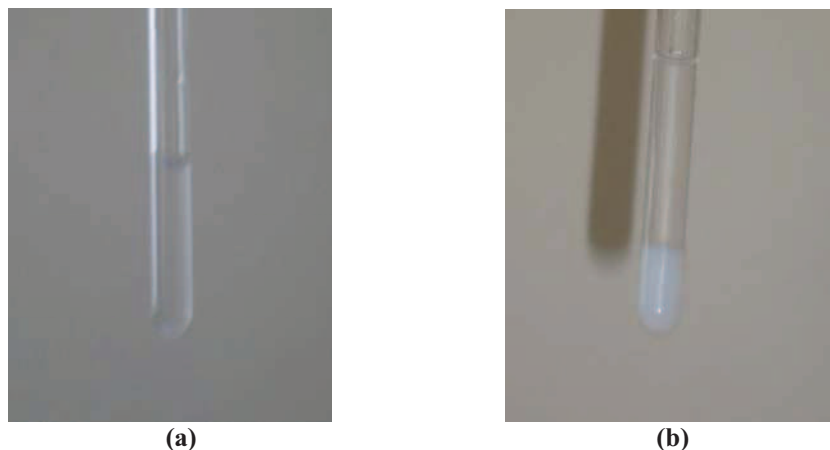


Figure II. 2 - (a) Sols à $\text{pH}=10$ (transparent une seule phase) et (b) $\text{pH}<10$ (deux phases).

II.2.2 Caractérisations physico-chimiques du SnO_2

Des caractérisations physico-chimiques ont été réalisées à divers stades du processus d'élaboration du dioxyde d'étain :

- analyse du sol
- analyse du gel
- analyse des couches minces déposées.

II.2.2.1 Etude de la rhéologie du sol

○ Principe de la technique

La rhéologie est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière. La viscosité d'un matériau dépend non seulement des actions extérieures mais aussi des propriétés intrinsèques des fluides. Les grandeurs caractérisées par une étude rhéologique sont obtenues à partir des courbes d'écoulement représentant l'évolution de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement du matériau.

Le test consiste à appliquer une contrainte sur l'échantillon par rotation angulaire. Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre rotatif (Figure II.3) à l'institut UTINAM de Besançon.

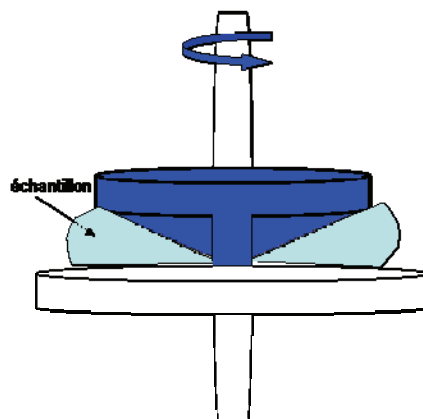


Figure II. 3 - Schéma du principe d'un rhéomètre.

- Intérêt de l'étude

L'objectif de cette analyse rhéologique est d'une part la caractérisation de la transition sol-gel et d'autre part la caractérisation de l'évolution du comportement rhéologique du sol en fonction du temps de vieillissement et des conditions de conservation. La connaissance de l'évolution de la viscosité du sol en fonction du temps est un paramètre prépondérant en regard des couches minces déposées ultérieurement. En effet, à composition chimique équivalente, les caractéristiques des couches minces déposées (épaisseur, porosité) dépendent essentiellement de la viscosité des sols. L'objectif recherché ici est de pouvoir définir un temps d'utilisation du sol sans modifications majeures de celui-ci.

- Etude de comportement rhéologique de sol

Deux expériences ont été réalisées :

- La première est une mesure rhéologique de sol frais
- La deuxième est une comparaison du comportement rhéologique de trois sols conservés dans des conditions différentes.

La seconde expérience a porté sur les échantillons suivants :

- ✓ Sol conservé 3 mois à 4°C.
- ✓ Sol en gélification : sol conservé 1 jour à température ambiante.
- ✓ Sol en gélification avancée : sol conservé 1 jour à température ambiante et 2 heures à 50°C.

Ces mesures ont été réalisées en mode écoulement c'est-à-dire qu'une contrainte est imposée et qu'une vitesse de cisaillement est mesurée.

Rappelons que la viscosité est le rapport de la contrainte sur la vitesse de cisaillement.

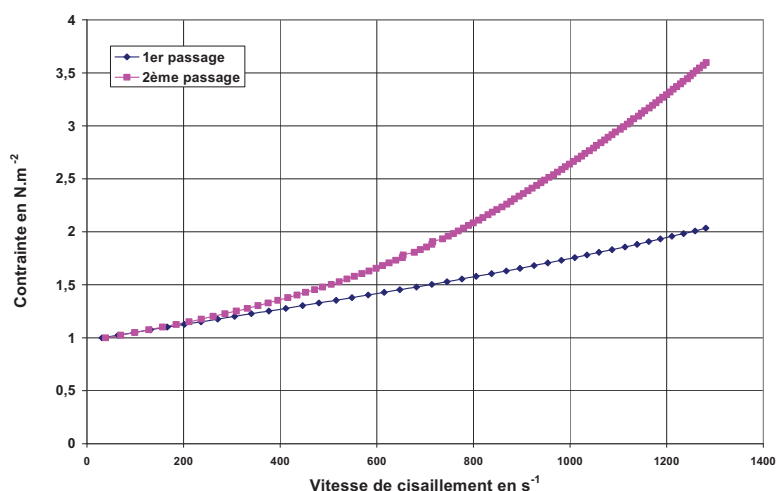


Figure II. 4 - Courbe d'écoulement du sol frais.

La courbe présentée sur la Figure II.4 caractérise le comportement du sol frais. Ces résultats indiquent que le sol a un comportement de liquide newtonien jusqu'à une contrainte de $1,6 N.m^{-2}$ (Un comportement de liquide newtonien est caractérisé par une viscosité constante lors de l'augmentation de la contrainte) puis un comportement rhéoépaississant ensuite. Si l'on refait la même manipulation sans changer le sol (2ème passage), son comportement rhéoépaississant est accentué (la viscosité augmente). Les résultats obtenus sont cohérents avec les résultats attendus puisque le sol, se transformant progressivement en gel lors de l'application d'une contrainte (accentuation la transition sol-gel), le sol a donc bien un comportement rhéoépaississant.

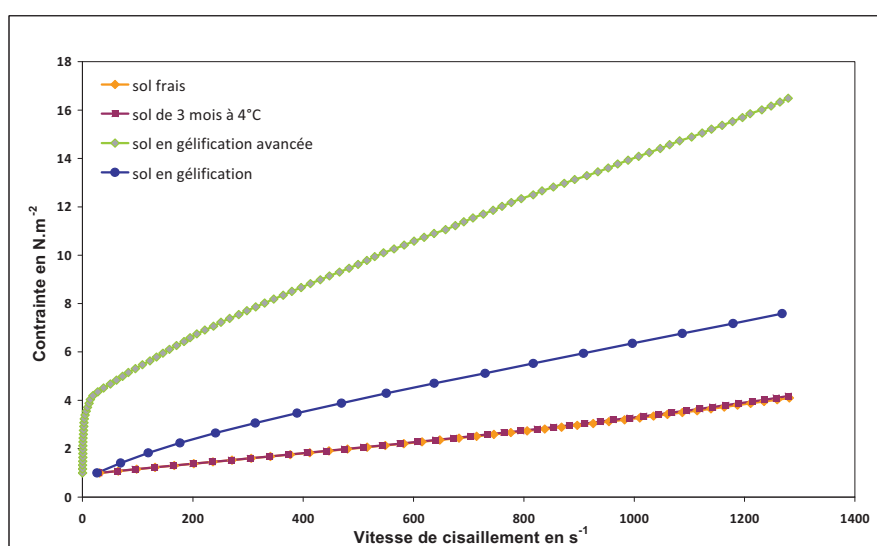


Figure II. 5 - Courbes d'écoulement des différents sols.

La Figure II.5 résume les caractéristiques rhéologiques des 4 sols, caractérisés par des conditions de conservation différentes d'un sol à l'autre. Ces mesures ont été répétées trois fois et ont montré une reproductibilité satisfaisante. Ces résultats indiquent clairement que le comportement rhéologique dépend des conditions de conservation des sols. Il apparaît notamment que peu de différences sont constatées entre un sol frais et un sol vieilli 3 mois à 4°C (courbes d'écoulement confondues). Cependant pour les deux échantillons : sol en gélification et sol en gélification avancée, nous avons eu un changement de comportement rhéologique et une augmentation significative de la viscosité.

Ces résultats permettent de confirmer qu'un sol conservé à basse température voit une variation très faible de ses caractéristiques rhéologiques. Il apparaît donc pour la suite de l'étude, que les couches minces pourront être obtenues aussi bien à partir de sols frais que de sols conservés à 4°C.

II.2.2.2 Analyse par Spectroscopie Infra Rouge

La spectroscopie Infra Rouge, méthode d'analyse structurale caractérisant la nature des liaisons chimiques dans une molécule, a été utilisée ici pour caractériser les différentes étapes conduisant à la formation du SnO_2 cristallisé.

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Le domaine de longueurs d'onde balayé est compris entre 4000 et 400 cm^{-1} . La méthode d'échantillonnage utilisée pour la préparation de poudres du sol d'étain séché est le pastillage en matrices de bromure de potassium (KBr). Elle consiste à mélanger 10 mg de l'échantillon à étudier avec environ 100 mg de KBr. Le mélange est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille translucide pouvant être analysée en mode transmission.

La première phase de caractérisation IR a porté sur un échantillon issu du sol d'étain séché en étuve à 100°C jusqu'à l'évaporation complète du solvant. Une poudre blanche a été récupérée. La comparaison des spectres infrarouges de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ brute et de la poudre obtenue à 100°C confirme que le sel a été transformé en un composé différent. En effet, il n'y a plus de vibrations communes entre les deux spectres à l'exception de la vibration à 1610 cm^{-1} qui correspond à une vibration de type δOH de l'eau adsorbée et une bande large et intense entre 2000 et 3700 cm^{-1} qui est attribuée à des vibrations δOH des groupements OH associés et/ou à de l'eau physisorbée (Figure II.6a et Figure II.6b).

D'autre part l'échantillon séché à 100°C présente l'apparition d'une bande d'absorption à 1252 cm^{-1} attribuée aux liaisons Sn-OH [8]. De plus, deux bandes d'absorption infrarouge caractéristiques apparaissent sur l'échantillon issu du sol : la première à 620 cm^{-1} qui correspond

aux vibrations de stretching de la liaison Sn-O et une autre à 520 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de déformation des groupements O-H (δOH) présents en surface du dioxyde d'étain (Sn-OH). Les valeurs des vibrations observées sont identiques aux valeurs trouvées dans la littérature [9].

L'étape suivante de caractérisation a porté sur le suivi de l'évolution des caractéristiques chimiques du sol séché à 100°C et recuit à des températures de 300°C et 500°C . (Figure II.6c et Figure II.6d).

Le spectre infrarouge obtenu pour la poudre recuite à 300°C (Figure II.6c) montre la persistance de la bande à 520 cm^{-1} et la bande à 620 cm^{-1} . Ces deux bandes associées au réseau SnO_2 sont nettement visible pour l'échantillon recuit à 300°C , de plus, la bande à 1252 cm^{-1} associé aux liaisons Sn-OH et la bande large entre 2000 et 3700 cm^{-1} qui est attribuée à des vibrations νOH des groupements OH sont toujours présentes dans cet échantillon.

Après un traitement à 500°C (Figure II.6d), la bande correspondante à l'eau adsorbée est presque inexistante, comme en témoigne la disparition de la bande à 1640 cm^{-1} . De même, la bande à 1252 cm^{-1} associée aux liaisons Sn-OH a également disparu. Comparé à la poudre séchée à 100°C , on peut constater qu'après calcination, le rapport d'intensité des pics $I_{(\text{Sn-O})}/I_{(\text{Sn-OH})}$ s'inverse avec l'augmentation de la température et cela est vraisemblablement dû à une perte de groupement OH en surface et à un début de la cristallisation de SnO_2 à partir de 300°C (ce dernier point sera vérifié par analyses DRX présentés dans la partie suivante). En revanche, la comparaison entre le spectre de SnO_2 commercial (Figure II.6e) et ceux caractéristiques des échantillons de poudre traitée à 300°C et 500°C ne révèle pas de différences majeures. Il semble donc que dès 300°C , le procédé de synthèse utilisé conduit à la formation de dioxyde d'étain.

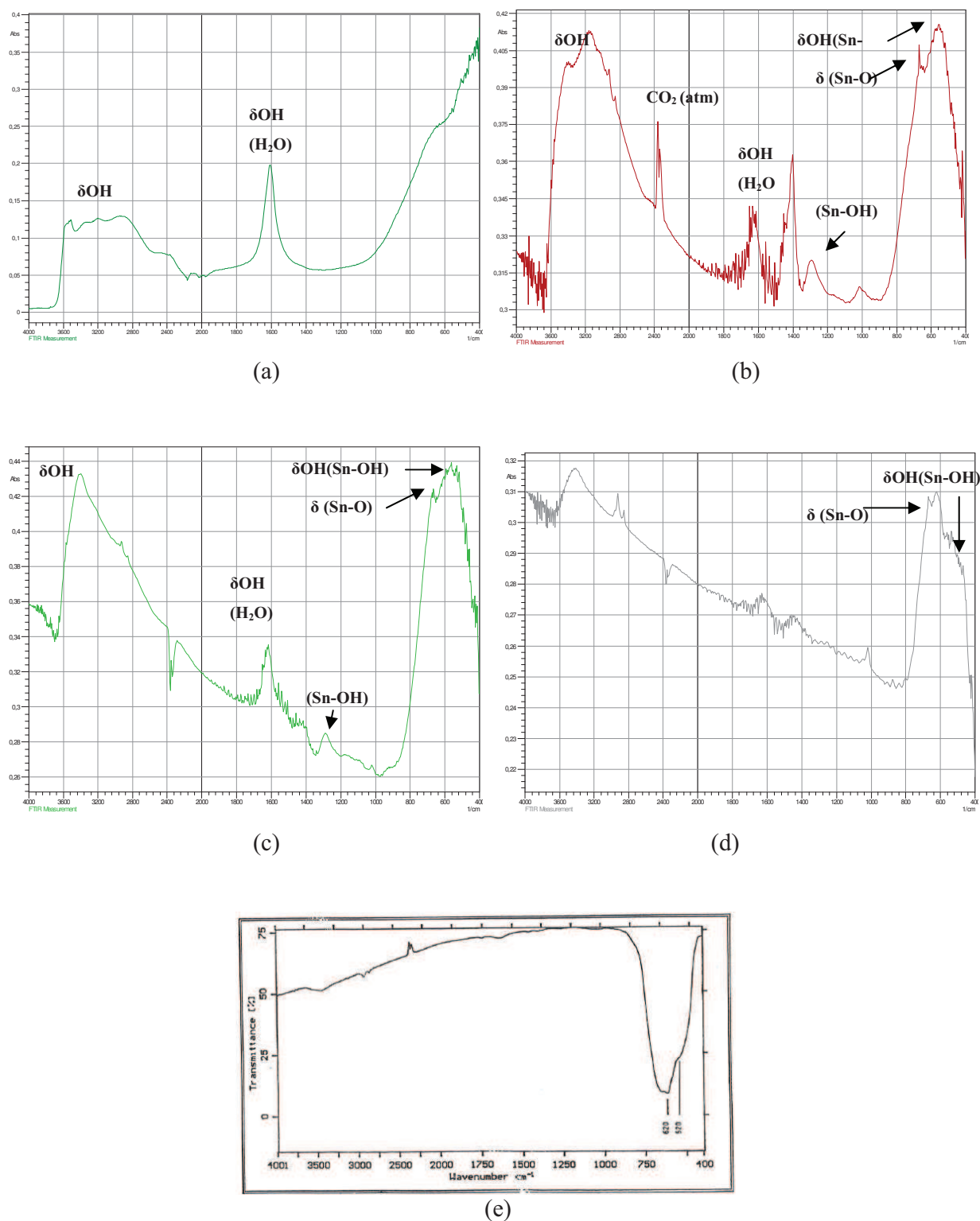


Figure II. 6 - Spectres IR représentés en absorbance du solide (a) $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (b) du gel (sol1) séché à 100°C , (c) 300°C , (d) 500°C et (e) Spectre IR en transmission de SnO_2 commercial [10].

II.2.2.3 Etude par diffraction des rayons X (DRX)

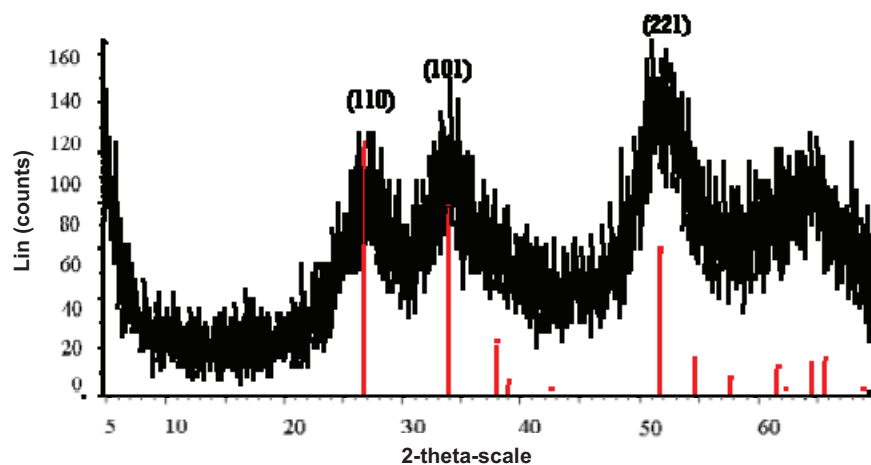
Les analyses par diffraction de RX ont porté sur des échantillons similaires à ceux analysés par spectroscopie IRTF, à savoir : sol séché à 100°C, sol séché à 100°C et recuit à 300°C et sol séché à 100°C et recuit à 500°C. Le but de cette étude est de déterminer l'évolution de la cristallinité des échantillons en fonction des températures de recuit et également de confirmer l'obtention effective de dioxyde d'étain par la méthode sol-gel utilisée.

Les diffractogrammes ont été réalisés dans un large domaine angulaire (5° - 70°) avec un pas de $0,02^{\circ}$ et un temps de comptage de 4 secondes par pas. La longueur d'onde de la source RX (λ) est de $1,5418 \text{ \AA}$. L'identification de la phase présente est confirmée par comparaison avec la base ICDD du dioxyde d'étain (cassitérite) 00-041-1445.

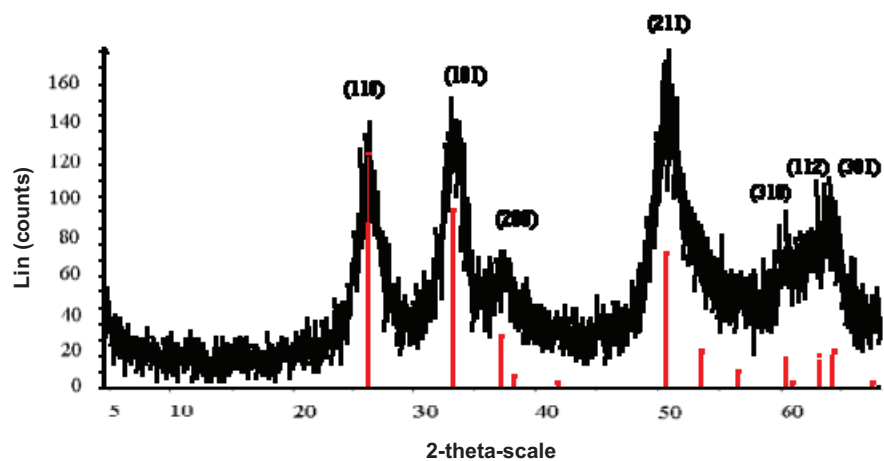
II.2.2.3.1 Structure de SnO_2

Hormis l'échantillon de sol séché à 100°C présentant une structure amorphe, (Figure II.7a), les diffractogrammes caractéristiques des échantillons recuits à 300°C et 500°C (Figures II.7 b et c) confirment la présence de dioxyde d'étain cristallisé. Dans les deux cas, les raies de diffraction observées sont attribuées à la cassitérite, dioxyde d'étain quadratique de paramètres de maille $a = 4,738 \text{ \AA}$ et $c = 3,187 \text{ \AA}$ (ICDD : 00-041-1445). Ceci permet d'exclure la présence d'autres phases cristallisées. Concernant l'échantillon de sol recuit à 500°C (Figure II.7c), l'analyse DRX confirme une cristallisation plus importante (pics de largeur à mi-hauteur plus faible) que pour l'échantillon recuit à 300°C (Figure II.7b). On peut donc conclure que la température de recuit joue un rôle important dans les phénomènes de cristallisation des films d'oxydes d'étain. Ces résultats sont en accord avec la bibliographie [11].

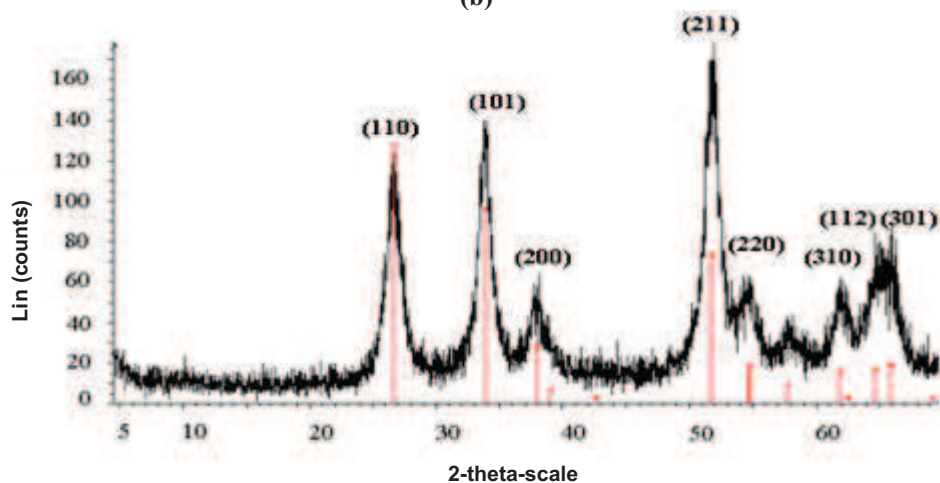
Globalement et de façon analogue aux résultats de caractérisation infra-rouge, les analyses DRX ont confirmé la formation de dioxyde d'étain de type cassitérite, à partir de température de recuit de l'ordre de 300°C.



(a)



(b)



(c)

Figure II. 7- Evolution des diffractogrammes de solide (sol) en fonction de la température (a : 100°C) (b : 300°C) et (c : 500°C).

II.2.2.3.2 Détermination de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température de calcination

La taille moyenne des cristallites a été déterminée en utilisant la formule de Scherrer

$$D(hkl) = K\lambda / \beta \cos\theta \quad \{\text{II.2}\}$$

Avec :

D : la dimension des cristallites.

K : le facteur de forme.

β : la largeur à mi-hauteur résiduelle du pic (en radian).

θ : la position du pic.

λ : longueur d'onde de la source RX

Concernant le choix de facteur de forme, dans le cas où on utilise la largeur à mi-hauteur pour le calcul de D, la valeur de K est généralement fixée à 0,9.

Nous avons éliminé de la détermination des tailles moyennes de cristallites DRX les raies qui ont des positions angulaires très proches et relativement faibles, ce qui rend imprécise la détermination de leur largeur à mi-hauteur. Pour cette raison, nous avons choisi le pic de diffraction (110) de la cassitérite à $2\theta = 26,6^\circ$.

Le tableau suivant résume le calcul des tailles des cristallites obtenues pour des températures de recuit de 100°C, 300°C et 500°C.

Tableau II. 2 - Tableau de calcul des tailles des cristallites.

Température de calcination	FWHM β (radian)	Position 2θ	K	Lambda λ (Å)	D (nm)
100°C	4,4	26,6	0,9	1,5418	1,9
300°C	2,24	26,6	0,9	1,5418	3,7
500°C	1,34	26,6	0,9	1,5418	6,3

Ces résultats, en accord avec la bibliographie [12, 13], indiquent clairement que la taille des grains obtenus augmente avec la température de recuit pour obtenir à 500°C des diamètres de cristallites de 6,3 nm. En général, le changement de la valeur du FWHM de pic (110) est le résultat de la variation dans la taille des grains de cristallites. Ces résultats indiquent d'autre part que le traitement thermique peut augmenter l'énergie d'activation de cristallisation [14].

II.2.3 Élaboration des couches minces de dioxyde d'étain

Les techniques de dépôt par voie sol-gel permettent généralement l'élaboration de couches minces de bonne qualité. C'est ce qui nous a poussé à adopter le procédé sol-gel pour élaborer des couches minces à base de SnO₂.

Au cours du chapitre I, il avait été précisé que dans le cadre de la méthode sol-gel, le dépôt de couches minces de dioxyde d'étain pouvait être réalisé de trois façons différentes, à savoir le « dip coating », le « spin coating » ou le « drop-coating ».

Dans un premier temps, le choix s'est porté sur la méthode de dip-coating. Ce procédé a été utilisé pour faire les caractérisations de la couche sensible.

Dans un premier temps, le substrat est d'abord immergé (30 secondes) dans le sol d'étain puis celui-ci est retiré à la vitesse constante de 30 mm.min^{-1} . Ensuite, le substrat est placé en étuve à 70°C pendant trente minutes afin d'évaporer le solvant et enfin recuit pendant une heure à 300°C dans une atmosphère oxydante avec une montée de température d'une heure. Le diagramme II.8 résume les différentes étapes suivies lors de l'élaboration des couches minces par la technique dip-coating :

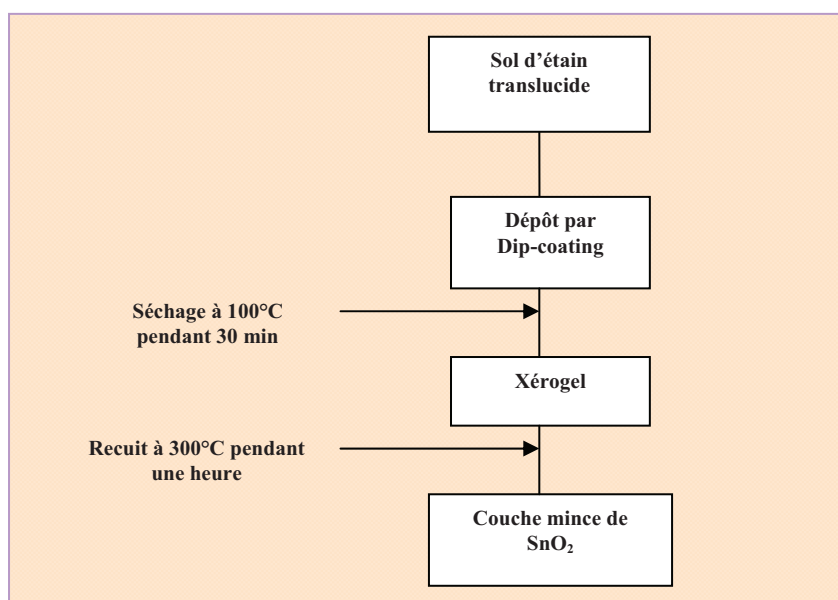


Figure II. 8 - Réalisation d'une couche mince de SnO_2 par Dip-coating.

II.2.4 Microstructure et composition élémentaire des couches minces de SnO_2

La texture et l'épaisseur des couches ont été étudiées à l'aide d'observations au microscope électronique à transmission à haute résolution par (MET) sur des sections de couches et en vue plane.

- Appareillage

Les analyses MET ont été réalisées sur un microscope JEOL 2100 (LaB₆) avec une tension d'accélération de 200 kV et une résolution ponctuelle de 0,25 nm. La composition chimique élémentaire a été déterminée avec un spectromètre dispersif en énergie JED 2300T en utilisant une taille de sonde de 10-15 nm.

La microscopie électronique en transmission est adaptée à l'observation et à la caractérisation d'échantillons très minces, typiquement de l'ordre de quelques centaines de nanomètres pour l'imagerie conventionnelle. Cette technique nous permet d'obtenir des images avec une très bonne résolution (de l'ordre de 1 nm).

La préparation des échantillons est complexe et détermine en partie la qualité des observations. Deux modes de préparation sont généralement utilisés pour cette technique : préparation en section plane et préparation en section transverse. Une préparation en section plane permet d'observer le dépôt vu de dessus. Une préparation en section transverse permet d'observer l'interface entre le dépôt et le substrat.

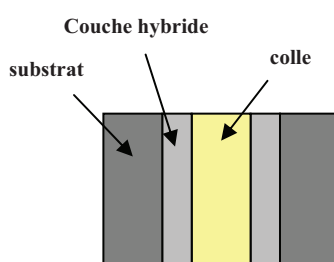
- Préparation des échantillons en section plane

Cette préparation consiste en plusieurs étapes :

- ✓ Découpe de l'échantillon : les échantillons en forme carré de 2 mm de chaque côté ont été tout d'abord découpés à l'aide d'une scie à fil diamanté.
- ✓ Amincissement : l'épaisseur de ces échantillons est ramenée à 100 μm environ par polissage mécanique.
- ✓ Réalisation d'une cuvette : les échantillons sont ensuite creusés en forme de cuvette par polissage mécanique. L'épaisseur restante au fond de la cuvette est comprise entre 20 et 30 μm .
- ✓ Amincissement ionique : Cette dernière étape permet le percement d'un trou au fond de la cuvette précédemment réalisée par abrasion ionique (Ar^+ , 4 keV). Ce sont les bords minces de ce trou que nous observerons ensuite par microscopie électronique en transmission. Cet amincissement final est réalisé par bombardement ionique.

- Préparation des échantillons en section transverse

Cette préparation consiste à réaliser uniquement les deux premières étapes citées précédemment, l'étape de la découpe de l'échantillon et l'étape de l'amincissement. Ensuite, deux échantillons préparés sont collés l'un contre l'autre en « sandwich » à l'aide d'une colle à base de résine.



○ Observations microscopique

Les analyses par HR-MET ont été réalisées sur des échantillons de SnO_2 recuit 1 heure à 300°C . Les caractérisations en section transverse (Figure II.9a) ont montré une surface assez homogène et ont permis d'évaluer les épaisseurs de couches déposées à 100 nm.

Pour accéder à la taille et à la morphologie des grains de nanopoudres ainsi obtenues, des observations en section plane ont été effectuées.

La Figure II.9b montre l'aspect général de la morphologie des couches de SnO_2 . Cette image révèle le caractère polycristallin des films de SnO_2 et permet d'évaluer la taille des cristallites à 5 nm de diamètre. Les cristallites formant le film sont réparties d'une façon homogène sur toute la surface de l'échantillon.

Les tailles de cristallites de SnO_2 de 5 nm similaires aussi avec celui à celles obtenues par le calcul de Debye-Scherrer sur les résultats de DRX.

Ces résultats sont satisfaisants puisque plusieurs études [15, 16] s'accordent sur le fait que les matériaux constitués de cristallites de très petite dimension sont les plus sensibles à l'action des gaz. Les travaux de Yamazoe [15] ont fait la preuve de cet effet de taille. Une sensibilité particulièrement importante en présence de monoxyde de carbone ou de l'hydrogène a été aussi remarquée pour des tailles de grain de l'ordre de 5 nm.

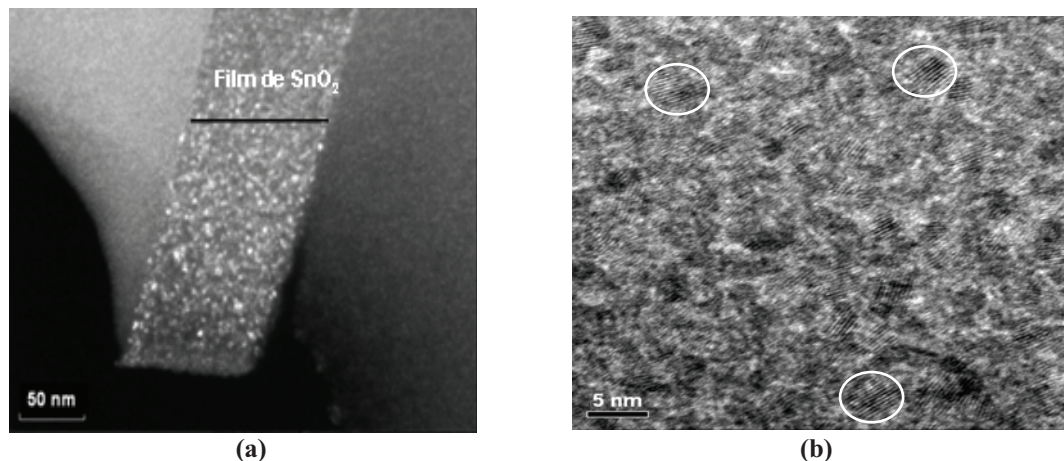


Figure II. 9 - Image de microscope électronique à transmission- haute résolution sur la section transversale de la couche mince de SnO_2 (a), des particules de SnO_2 cristallisées (b).

○ Analyse EDS

Cette technique consiste à capter et analyser les photons X émis par un échantillon sous l'impact d'un faisceau électronique. Ceci permet d'analyser la composition chimique des échantillons et ces analyses ont été réalisées ici dans le but de vérifier la présence de chlore au sein des couches déposées. Rappelons que lors du procédé sol-gel, un rinçage à l'eau du précipité obtenu suite à la neutralisation de SnCl_4 par l'ammoniaque avait pour but l'élimination des chlorures présent dans le précipité.

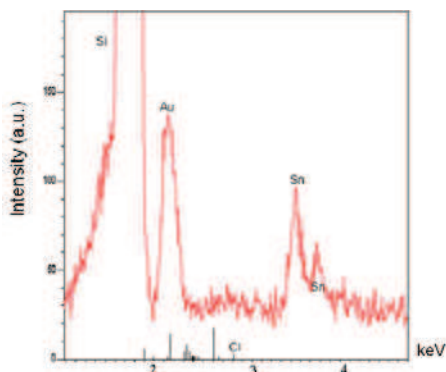


Figure II. 10 - Analyse EDS.

L'analyse de la couche recuite à 500°C pendant une heure révèle la présence de trois éléments : Si, Au et le Sn. Le silicium provient du substrat sur lequel a été déposée la couche de SnO₂ (silicium oxydé) et la présence d'or est due à la métallisation de l'échantillon avant observation. Ces analyses ont confirmé l'absence de chlore dans la couche. Ceci confirme bien que le lavage effectué lors de la préparation du sol a permis la suppression de tous les ions chlorures présents à cette étape dans le précipité.

II.2.5 Synthèse des résultats

La méthode sol-gel utilisée dans le cadre de cette étude, consistant en une hydrolyse de chlorure d'étain IV a permis l'obtention de dioxyde d'étain de type cassitérite. Des analyses rhéologiques sur les sols obtenus ont montré que ceux-ci pouvaient être stabilisés par conservation à 4°C, ce qui signifie que de nombreux dépôts de couches minces peuvent être réalisés avec un unique sol. Ce point est important puisque l'on peut dans ce cas considérer que les couches minces déposées à partir d'un unique sol auront des constitutions chimiques identiques d'une couche à une autre.

Les gels d'étain obtenus et recuit à 100°C, 300°C et 500°C ont été caractérisés par spectroscopie Infra-Rouge et par diffraction des rayons X. Les résultats ont confirmé l'obtention de SnO₂ cristallisé après un recuit à 300°C pendant une heure et qu'à 500°C, le SnO₂ présente une cristallisation plus importante avec une taille de cristallites de 6 nm.

Enfin des caractérisations par microscope électronique à transmission-Haute résolution sur les couches minces de SnO₂ déposées par « dip coating » sur des substrats en silicium oxydé, puis recuites à 300°C ont été réalisées. Les images obtenues révèlent une couche homogène d'épaisseur de 100 nm avec des cristallites de SnO₂ de 5 nm de diamètre en moyenne.

Globalement cette première partie d'étude a permis de développer un protocole expérimental permettant dans un premier temps d'élaborer le dioxyde d'étain sous forme cassitérite (procédé sol-gel) puis ensuite au cours d'une seconde phase de déposer des couches minces de dioxyde d'étain de caractéristiques contrôlées (épaisseur, cristallinité, taille de grains).

La phase suivante s'inscrivant dans la continuité de cette étude va donc désormais porter sur le test des couches minces déposées pour la détection de composés gazeux et vue de valider leur utilisation pour le développement de couches hybrides.

II.3 Elaboration de capteur de gaz

Rappelons que le principe de fonctionnement d'un capteur à base de SnO_2 est basé sur la mesure de la variation de la conductivité électrique de la couche sensible à haute température en présence d'un gaz.

Ce principe fait donc ressortir les principaux éléments nécessaires au fonctionnement d'un capteur à savoir :

- une couche sensible, qui va interagir avec l'environnement gazeux,
- des électrodes pour la mesure électrique,
- une partie chauffante pour porter la surface sensible à des températures entre 300°C et 500°C . La résistance de chauffage doit être isolée électriquement des électrodes de mesure.

Les deux derniers éléments constituent la plate forme du capteur.

Nous nous sommes orientés vers le LAAS pour nous fournir la plateforme du capteur. Elle sera décrite en détail dans le paragraphe suivant.

II.3.1 Plate-forme du LAAS

La plateforme de capteur utilisée, constituée d'une surface isolante équipée d'électrodes de mesure et d'une résistance de chauffage, a été fournie par le laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS) de Toulouse. Le détail des différents constituants du capteur sont représentés en Figure II.11.

Plus précisément, cette plateforme est constituée d'une membrane bicouches en $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ de forme carrée de $300\ \mu\text{m}^2$ et de $1,4\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. L'élément chauffant en Pt est d'une épaisseur de $150\ \text{nm}$, il utilise comme couche d'accrochage du titane de $100\ \text{nm}$ d'épaisseur.

La résistance de chauffage en Ti/Pt d'épaisseur de $10/150\ \text{nm}$ est de forme spirale (cette forme permet d'éviter des points chauds en surface et favorise une bonne homogénéité de la température, au niveau de la zone sensible du capteur). Cette résistance est isolée des électrodes de mesure de forme interdigitées par une couche isolante de SiO_2 d'épaisseur de $0,7\ \text{nm}$.

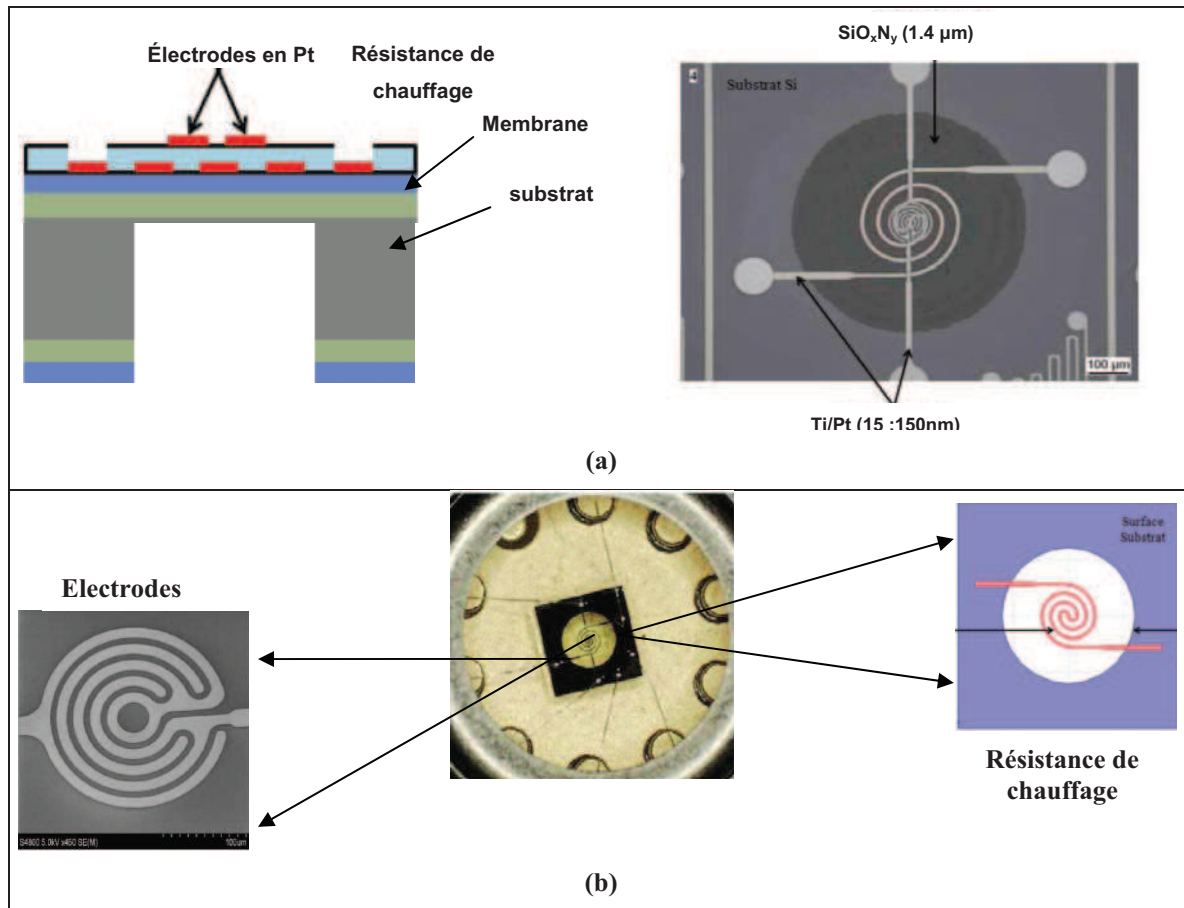


Figure II. 11 - Capteur fabriqué au LAAS. (a) vue en coupe du capteur (b) vue de capteur monté en boîtier [17].

Ce type de plateforme permet une température de travail de 550°C au maximum pour une consommation de 65 mW.

II.3.2 Dépôt de la couche sensible

Ceci a nécessité la mise en œuvre d'un dispositif expérimental au laboratoire (Figure II.12). Le système comporte un microscope, un tube capillaire connecté à une seringue pour le dépôt de la goutte, un microscope optique et une caméra connectée à un PC.

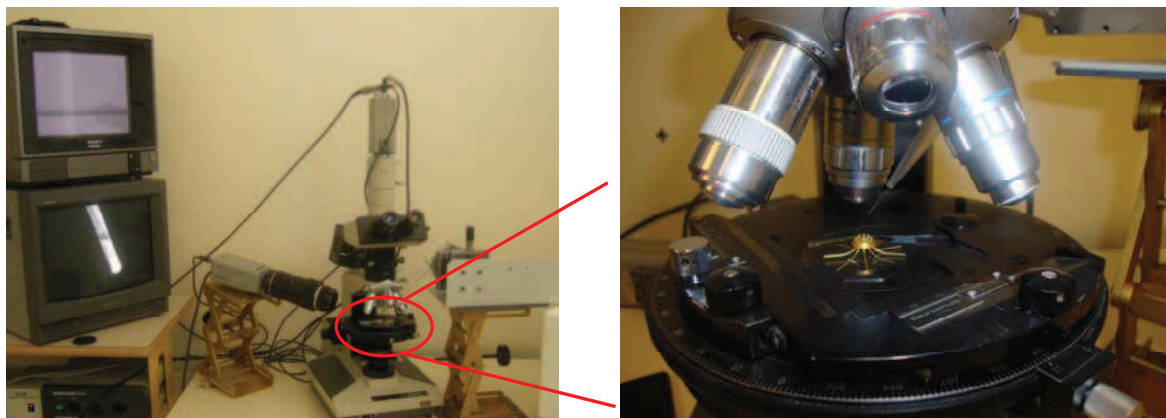


Figure II. 12 - Dispositif du dépôt par « drop coating ».

Le sol d'étain a été déposé sur les électrodes de mesure au centre de la membrane. Ce processus est réalisé en deux étapes utilisant un capillaire de silice de 220 μm de diamètre intérieur. En premier lieu, l'approche du capillaire à proximité de la surface, permet au sol de mouiller le substrat en formant une microgouttelette de 500 μm de diamètre (Figure II.13a). Au cours d'une deuxième phase, l'excédent de sol est aspiré laissant un film mince de sol en surface du substrat (Figure II.13b). Ce processus conduit à la formation d'une couche mince circulaire de 100 nm d'épaisseur qui gélifie rapidement au contact de l'air. Cette couche est finalement recuite à 500°C pendant une heure dans l'air afin d'assurer la cristallisation du matériau et d'obtenir du dioxyde d'étain (Figure II.13c).

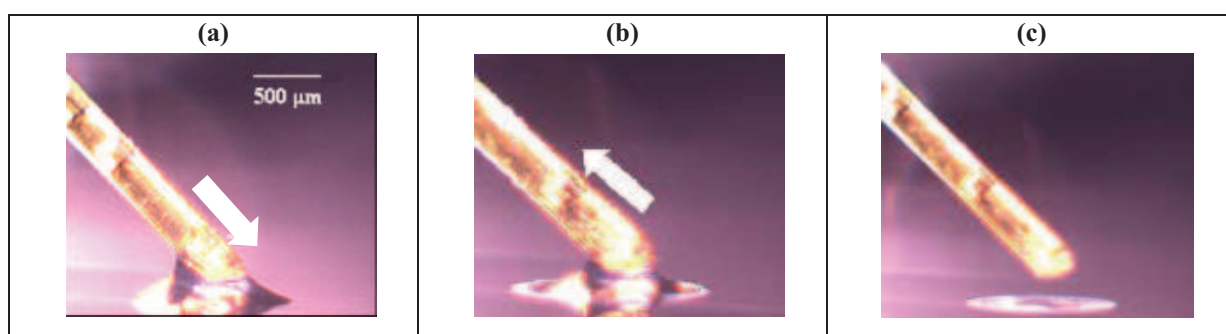


Figure II. 13 - Dépôt par « drop coating » (a) mouillabilité du sol sur le substrat, (b) évacuation du sol non adsorbé, (c) formation d'une couche mince circulaire.

Les couches sensibles ainsi déposées, nous disposons alors d'un capteur de gaz résistif qui a été testé sous atmosphère de benzène.

II.4 Validation de la possibilité d'utilisation des couches minces pour la détection gazeuse.

II.4.1 Description des bancs de test sous gaz et d'acquisition des réponses électriques des capteurs

Comme cela a été précisé dans le chapitre I, le principe de détection des capteurs à base de semi-conducteur repose sur la mesure des variations de la résistance du matériau lors d'une exposition à une atmosphère gazeuse. En laboratoire, les tests de capteurs nécessitent deux types de dispositifs, l'un permettant la génération d'atmosphères contrôlées, l'autre permettant l'acquisition des réponses électriques des capteurs. Détaillons à présents chacun de ces dispositifs.

II.4.1.1 Banc de dilution des gaz

La génération d'atmosphères contrôlées est assurée par un banc de dilution équipé de trois débitmètres massiques dont la plage de débit varie entre 50 et 2000 mL.min⁻¹ (Brooks). Les débitmètres sont pilotés par une interface informatique permettant de :

- ✓ définir un cycle d'exposition au gaz avec une ou plusieurs étapes,
- ✓ régler la concentration et la nature du gaz pour chaque étape,
- ✓ régler le débit et la durée d'exposition sous gaz pour chaque étape,

Le débit de gaz de sortie est contrôlé par un débitmètre de sortie permettant, quel que soit le taux de dilution, de conserver un débit constant en direction de la cellule de mesure, l'excédant étant dans ce cas évacué à l'évent.

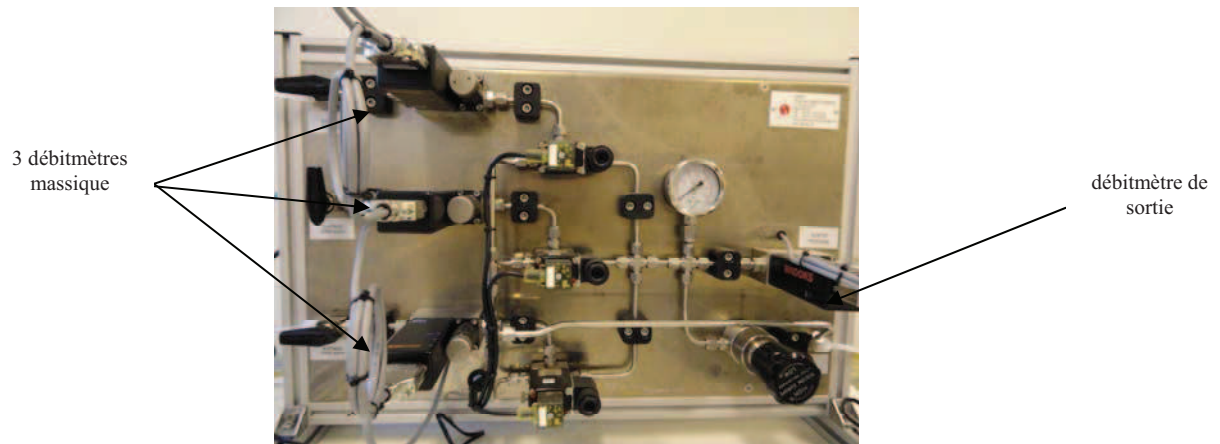


Figure II. 14 - Photo du banc de dilution.

Toutes les expériences sont réalisées en utilisant l'air synthétique comme gaz porteur. Cet air de synthèse est utilisé à partir d'une bouteille certifiée conforme d'air «zéro», caractérisée par une grande pureté et contenant un pourcentage de H₂O inférieure à 3 ppm. Pour cette raison, ce gaz porteur est considéré comme de l'air sec.

II.4.1.2 Mesure de la résistance électrique des couches sensibles

La résistance électrique des couches sensibles est mesurée à l'aide d'un circuit électrique utilisant un pont diviseur de tension (Figure II-14). A l'aide d'un tel dispositif, la relation liant la variation de la conductance du capteur à la variation de tension mesurée aux bornes d'une résistance de référence est donnée par l'équation II.4 :

$$G_c = \frac{1}{R \left(\frac{E}{V_R} - 1 \right)} \quad \{\text{II.3}\}$$

Pour les mesures, le capteur à tester est positionné en série d'une résistance de valeur connue, le tout étant alimenté en 5V. La valeur de la résistance R est ajustée à l'aide d'une résistance variable en fonction de l'ordre de grandeur de la résistance du matériau sensible.

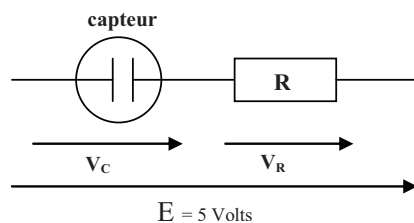


Figure II. 15 - Schéma électrique permettant de mesurer les variations de la conductivité électrique des capteurs SnO₂ [18].

Toutes ces fonctions de mesure et d'ajustement de la résistance, sont assurées par un boîtier électrique permettant le pilotage indépendant de quatre capteurs en parallèle et l'acquisition de leurs réponses électriques, par l'intermédiaire d'une carte d'interface Labview® (Figure II.16).

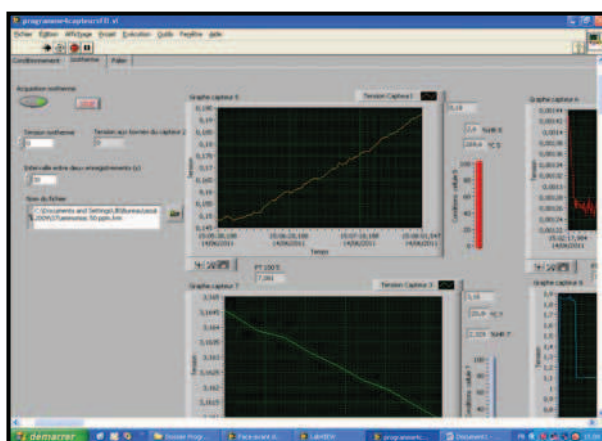


Figure II. 16 - Interface Labview de mesure de réponse électrique du capteur.

II.4.1.3 Cellule de mesure

Lors des tests sous gaz, chaque capteur est placé dans une enceinte en téflon de 300 mL de volume, balayée par avec un débit de gaz (air ou polluant) constant de 50 mL.min⁻¹, (Figure IV.17).

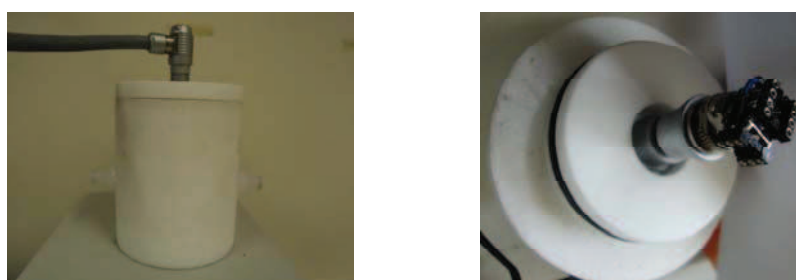


Figure II. 17 - Enceinte de test sous gaz.

II.4.1.4 Schéma d'ensemble

Nous présenterons ici une vue détaillée du banc de dilution utilisé et développé au laboratoire.

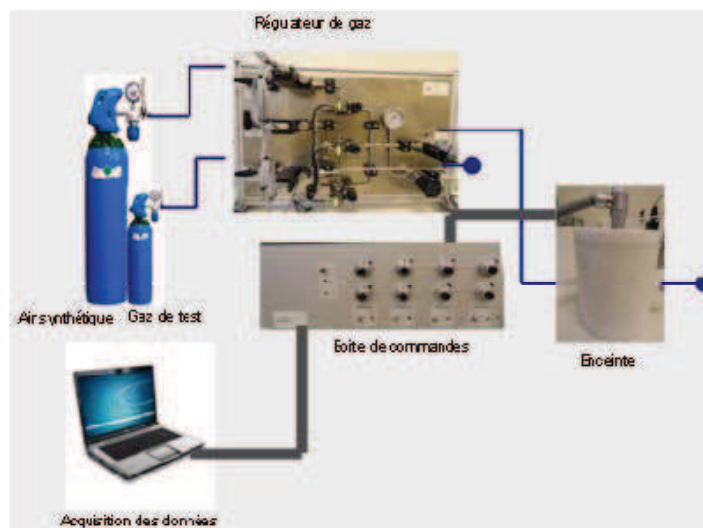


Figure II. 18 - Banc de dilution développé au LCPR-AC.

II.4.1.5 Protocole de mesure

✓ Acquisition des réponses électriques

Le système de pilotage des capteurs (régulation de température) et d'acquisition des données sont gérés par un programme LABVIEW associé à une carte E/S.

Ce système permet le suivi de l'évolution de la résistance électrique du capteur soit en fonction de la température, soit en fonction du temps d'exposition au gaz. Le système a été configuré pour effectuer une acquisition de mesure de tension aux bornes du capteur toute les 30 s.

✓ Procédure d'acquisition des mesures $G=f(T)$

Préalablement aux mesures sous polluant, chaque capteur est exposé à un flux constant d'air sec (processus de conditionnement). Pour ce processus de conditionnement, les capteurs sont soumis à des cycles successifs de températures (balayage de 50°C à 500°C) sous flux d'air sec pendant 24 heures. Ce processus conduit à la désorption des composés chimiques polluants adsorbés sur la couche sensible (composés organiques, eau). Cette étape étant réalisée, le capteur est alors exposé à un flux de polluant.

Dans le cas du suivi de l'évolution de la conductance en fonction de la température de l'élément sensible, des paliers de températures sont réalisés en température montante et descendante. La durée de chaque palier est fixée à 5 minutes, temps nécessaire à la stabilisation du signal. Pour chaque palier de température, la valeur de conductance retenue est la dernière valeur du palier.

✓ Procédure d'acquisition des mesures $G=f(\text{Temps})$

Dans ce cas, les mesures sont effectuées en isotherme de température. La valeur de cette température est choisie entre l'ambiante et 500°C. A la température de mesure, le programme fait

d'abord un balayage sous air pur. Pendant cette période la conductance G_0 est mesurée toutes les 30 secondes. La cellule est ensuite balayée par un mélange contenant le gaz polluant et la conductance est mesurée pendant une période dont la durée est fixée suivant la manipulation désirée.

II.4.2 Performances de détection des couches sensibles de SnO_2

Le développement des capteurs de gaz à base de semi-conducteur a été largement étudié depuis de nombreuses années. Ces capteurs montrent une grande sensibilité à de nombreux composés chimiques (gaz ou vapeur), parmi lesquels les composés organiques volatils (COVs). De récents résultats ont montré que les COVs peuvent être détectés en utilisant des couches de détection à base d'oxydes métalliques : TiO_2 [19], WO_3 [20, 21], ZnO [22-24] et SnO_2 [25-28].

Pour ces raisons et pour sa disponibilité au laboratoire, le benzène a servi comme gaz de référence pour valider la possibilité d'utiliser les couches de SnO_2 développées précédemment par procédé sol-gel.

Le benzène utilisé pour cette étude est un gaz conditionné en bouteille, à teneur certifiée de 10 ppm en polluant.

Au cours d'une première phase et dans l'optique de déterminer les températures optimales de fonctionnement des capteurs à base de dioxyde d'étain, les acquisitions ont été réalisées en mode « balayage » de température.

La Figure II.19 montre les caractéristiques des réponses électriques obtenues pour la détection d'air (référence : G°) et de 10 ppm du benzène (G). Cette référence sera ensuite soustraite aux acquisitions sous flux de benzène à 10 ppm dans l'air synthétique afin d'obtenir uniquement la réponse électrique due au benzène (courbe $G-G^\circ$).

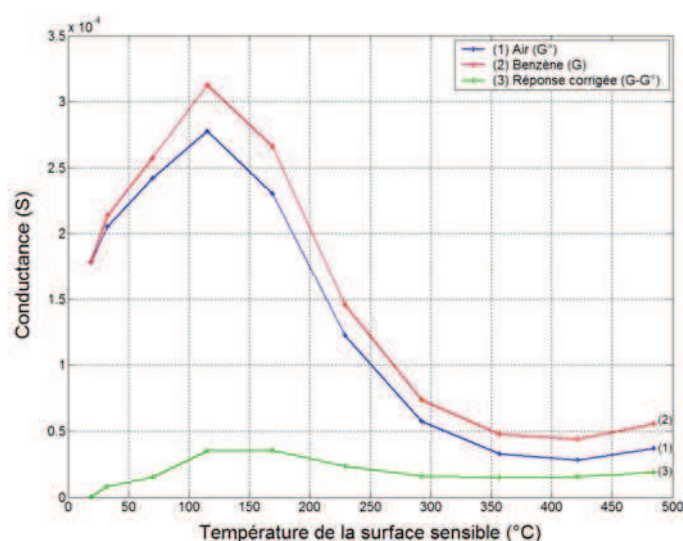


Figure II. 19 - Mesure de la conductance sous benzène à 10 ppm en fonction de la température.

La comparaison des réponses électriques sous flux d'air (G°) et sous benzène (G), montre une augmentation de la conductance du capteur lorsque celui-ci est exposé au flux de benzène. Ces premières expériences indiquent clairement que les couches de dioxyde d'étain élaborées avec la technique de dépôt micro-goutte conduisent à l'obtention de couches sensibles au benzène. Ces premiers résultats permettent de déterminer la température optimale de détection, température à laquelle le pourcentage de variation relative de la conductance de la couche sensible ($R\%$) sera maximum. Le tracé de la courbe $R(\%) = f(T)$ est représenté en Figure II.20 avec $R(\%)$ correspondant au rapport $\Delta G/G_{\text{air}} \cdot 100$. Ces résultats indiquent que la meilleure amplitude de réponse est obtenue pour des températures de surface sensible d'environ 420°C . Cette température optimale de fonctionnement sera retenue pour la suite des expérimentations de détection du benzène.

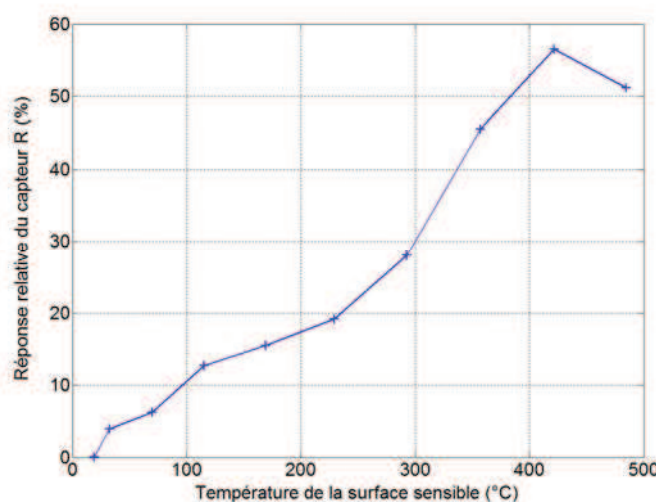


Figure II. 20 - Sensibilité du capteur au benzène en fonction de la température.

II.4.3 Caractérisation de la sensibilité au benzène

Afin de caractériser au mieux les performances de fonctionnement de ce capteur, l'étape suivante a consisté à évaluer la sensibilité au benzène. Ceci a été réalisé en fixant la température du capteur à la température optimale de 420°C et en exposant successivement celui-ci à des flux de teneurs variables en benzène. Notons qu'un rinçage du capteur sous air est réalisé entre chaque détection de benzène.

La Figure II.21 montre l'évolution de la réponse électrique obtenue lorsque le capteur est successivement exposé à des atmosphères dont la teneur en benzène décroît (10 ppm, 5 ppm, 1 ppm et 500 ppb). Pour chaque concentration d'essai, les capteurs ont été exposés à l'air (50 min) et au flux de polluants (50 min). Les résultats ont montré que ce type de capteurs permet de détecter très facilement des concentrations de benzène de l'ordre de 500 ppb. L'amplitude de la réponse

obtenue pour la détection de 500 ppb de benzène permet de confirmer que des concentrations inférieures à 500 ppb pourront être détectées avec ce type de capteur. Cependant, pour des raisons techniques (limites de dilution imposées par le banc) des concentrations inférieures à 500 ppb n'ont pas pu être testées.

Néanmoins, il est important de noter qu'une dérive légère de la ligne de base (réponse sous air) se produit lorsque le benzène est détecté à plusieurs reprises avec le capteur de gaz. En effet, même si l'on assiste à une évolution rapide de la réponse électrique lors de l'adsorption du benzène sur la couche sensible, le processus de désorption est quant à lui très lent et une exposition très longue sous un flux d'air est nécessaire pour retrouver la valeur de la conductance initialement obtenue sous air.

Par rapport à l'objectif initial qui, rappelons le, était destiné à valider l'utilisation des couches à base de dioxyde d'étain obtenues par procédé sol-gel pour la détection de gaz, les résultats confirment la potentialité d'utilisation de ces dernières pour cette application. Par conséquent, davantage d'investigations pour la détection optimisée du benzène n'ont pas été envisagées ici.

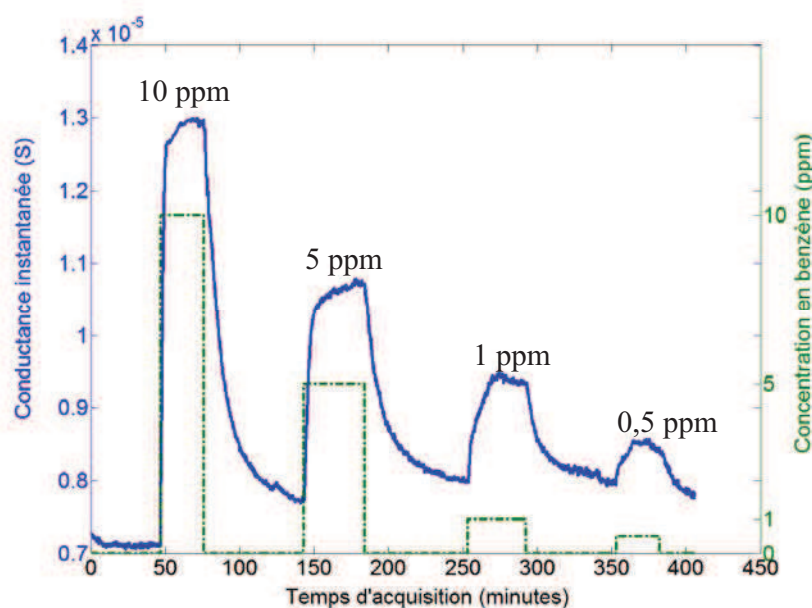


Figure II. 21 - Réponse de capteur à différentes concentrations du benzène.

II.5 Conclusion

Les résultats de cette première partie d'étude indiquent clairement que la méthodologie adoptée pour la synthèse du sol conduit à l'obtention de couches sensibles au benzène. Bien que n'ayant à ce stade, pas testé la détection d'autres composés polluants, ces résultats confirment la possibilité de développement de capteurs à partir de couches sensibles développées par procédé sol-gel. Les résultats obtenus ici sont importants, puisqu'ils permettent de fixer les paramètres de synthèse du sol utilisé pour la suite de cette étude. En effet, ces couches développées par procédé sol-gel vont pouvoir être utilisées comme « matrice » de base pour la réalisation des couches hybrides dont le développement est envisagé dans la suite de ce travail.

Liste des tableaux

Tableau II. 1 - Propriétés chimiques des réactifs utilisés.	69
Tableau II. 2 - Tableau de calcul des tailles des cristallites.	78

Liste des figures

Figure II. 1 - Synthèse du sol à partir de SnCl_4	69
Figure II. 2 - (a) Sols à $\text{pH}=10$ (transparent une seule phase) et (b) $\text{pH}<10$ (deux phases).	70
Figure II. 3 - Schéma du principe d'un rhéomètre.	71
Figure II. 4 - Courbe d'écoulement du sol frais.	72
Figure II. 5 - Courbes d'écoulement des différents sols.....	72
Figure II. 6 - Spectres IR représentés en absorbance du solide (a) SnCl_4 , $5\text{H}_2\text{O}$, (b) du gel (sol1) séché à 100°C , (c) 300°C , (d) 500°C et (e) Spectre IR en transmission de SnO_2 commercial [10].	75
Figure II. 7- Evolution des diffractogrammes de solide (sol) en fonction de la température (a : 100°C) (b : 300°C) et (c : 500°C).....	77
Figure II. 8 - Réalisation d'une couche mince de SnO_2 par Dip-coating.	79
Figure II. 9 - Image de microscope électronique à transmission- haute résolution sur la section transversale de la couche mince de SnO_2 (a), des particules de SnO_2 cristallisées (b).	81
Figure II. 10 - Analyse EDS.....	82
Figure II. 11 - Capteur fabriqué au LAAS. (a) vue en coupe du capteur (b) vue de capteur monté en boîtier [17].	84
Figure II. 12 - Dispositif du dépôt par « drop coating ».	84
Figure II. 13 - Dépôt par « drop coating » (a) mouillabilité du sol sur le substrat, (b) évacuation du sol non adsorbé, (c) formation d'une couche mince circulaire.	85
Figure II. 14 - Photo du banc de dilution.	86
Figure II. 15 - Schéma électrique permettant de mesurer les variations de la conductivité électrique des capteurs SnO_2 [18].	87
Figure II. 16 - Interface Labview de mesure de réponse électrique du capteur.	87
Figure II. 17 - Enceinte de test sous gaz.....	87
Figure II. 18 - Banc de dilution développé au LCPR-AC.	88
Figure II. 19 - Mesure de la conductance sous benzène à 10 ppm en fonction de la température.	89
Figure II. 20 - Sensibilité du capteur au benzène en fonction de la température.	90
Figure II. 21 - Réponse de capteur à différentes concentrations du benzène.	91

Bibliographie

- [1] C. Ray, S. Karanjai, M. K. Das Gupta, Tin dioxide based transparent semiconducting films deposited by the dip-coating technique, *Surface & coatings technology*, 102 (1998), 73-80.
- [2] M. Seo, Y. Akutsu, H. Kagemoto, Preparation and properties of Sb-doped SnO₂/metal substrates by sol-gel and dip coating, *Ceramics International*, 33 (2007), 625-629.
- [3] N. L. Wu, L. F. Wu, Y. C. Yang, S. J. Huang, Spontaneous solution-sol-gel process for preparing tin oxide monolith, *Journal of materials research*, 11(1996), 813-820.
- [4] S. Mihaiu, L. Marta, M. Zaharescu, SnO₂ and CeO₂-doped SnO₂ materials obtained by sol gel alkoxide route, *Journal of the European Ceramic Society*, 27(2007), 551-555.
- [5] M. R. Vaezi, S. K. Sadrnezhad, Gas sensing behavior of nanostructured sensors based on tin oxide synthesized with different methods, *Materials science & engineering. B, Solid-state materials for advanced technology*, 140 (2007), 73-80.
- [6] X. Lou, C. Peng, X. Wang, W. Chu, Gas-sensing properties of nanostructured SnO₂-based sensor synthesized with different methods, *Vacuum*, 81 (2007) 883-889.
- [7] Y. Kobayashi, M. Okamoto, A. Tomita, Preparation of tin oxide monolith by the sol-gel method from inorganic salt, *Journal of material science*, 11 (1996) 6135-6137.
- [8] K. Melghit, A.K. Mohammed, I. Al-Amri, Chimie douce preparation, characterization and photocatalytic activity of nanocrystalline SnO₂, *Materials Science and Engineering B*, 117 (2005) 302-306.
- [9] T. Toupance, O. Babot, B. Jousseau, G. Vilaça, Nanocrystalline, Mesoporous Tin Dioxide Prepared by the Sol-Gel Route from a Dialkoxidi(β -Diketonato) tin Complex, *Chemistry of Material*, 15 (2003) 4691-4966.
- [10] F. Berger, Mécanismes réactionnels d'interaction de SO₂ et du DEMP en surface de détecteurs de gaz à base de dioxyde d'étain, Université de Franche Comté, thèse, 1995.
- [11] Y. C. Lee, O. K. Tan, H. Huang and M. S. Tse, Deposition and gas sensing properties of tin oxide thin films by inductively coupled plasma chemical vapor deposition, *Journal of Electroceramics*, 16 (2006) 507-509.
- [12] S. Laghrib, H. Amardjia-Adnani, D. Abd et J.M. Pelletier, Elaboration et étude des couches minces de SnO₂ obtenu par évaporation sous vide et recuites sous oxygène, *Revue des Energies Renouvelables*, 3 (2007) 357- 366.
- [13] M. Hemissi, H. Amardjia - Adnani , J. C. Plenet , B. Canut and J. M. Pelletier, Influence of annealing time on structural and electrical properties of Sb doped SnO₂ films, *Revue des Energies renouvelables*, Vol. 10 N°2 (2007) 273-279.
- [14] S. U. Lee and B. Hong, The effect of annealing atmospheres on structural, electrical and optical properties of the ATO films prepared by RF magnetron sputtering, *Functional Materials Letters*, 3 (2010), 119-123.
- [15] N. Yamazoe, New approaches for improving semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators*, B5 (1991) 7-19.
- [16] S. J. Parrk, K. Hirota et H. Yamamura, Densification of nonadditive SnO₂ by hot isostatic pressing, *Ceramics International*, 10 (1984) 115-116.
- [17] P. Yaboue, Etude technologique pour l'amélioration des performances d'un capteur de gaz à oxyde métallique : Développement d'une plate-forme chauffante haute température et intégration de couche sensible nanostructurée, Université Toulouse III, thèse, 2010.

- [18] J-B. Sanchez, Conception d'une micro-colonne chromatographique couplée à un capteur à oxyde semi-conducteur : application à la détection sélective de HF, Université de Franche-Comté, thèse, 2005.
- [19] M. Mabrook, P. Hawkins, A rapidly-responding sensor for benzene, methanol and ethanol vapours based on films of titanium dioxide dispersed in a polymer operating at room temperature, *Sensors and Actuators, B* 75 (2001) 197-202.
- [20] M. T. Ke, M. T. Lee, C. Y. Lee, L. M. Fu, A MEMS-based benzene gas sensor with a self-heating WO_3 sensing layer, *Sensors*, 9 (2009) 2895-2906.
- [21] K. Kanda, T. Maekawa, Development of a WO_3 thick-film-based sensor for the detection of VOC, *Sensors and Actuators, B* 108 (2005) 97-101.
- [22] B. L. Zhu, C. S. Xie, W. Y. Wang, K. J. Huang, J. H. Hu, Improvement in gas sensitivity of ZnO thick film to volatile organic compounds (VOCs) by adding TiO_2 , *Letters*, 58 (2004) 624-629.
- [23] C. Ge, C. Xie, S. Cai, Preparation and gas-sensing properties of Ce-doped ZnO thin-film sensors by dip-coating, *Materials Science Engineering, B* 137 (2007) 53-58.
- [24] J. Xu, Q. Pan, Y. Shun, Z. Tian, Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor, *Sensors and Actuators, B* 66 (2000) 277-279.
- [25] M. Tomoda, S. Okano, Y. Itagaki, H. Aono, Y. Sadaoka, Air quality prediction by using semiconducting gas sensor with newly fabricated SmFeO_3 film, *Sensors and Actuators, B* 97 (2004) 190-197.
- [26] D. S. Lee, J. K. Jung, J. W. Lim, J. S. Huh, D. D Lee, Recognition of volatile organic compounds using SnO_2 sensor array and pattern recognition analysis, *Sensors and Actuators, B* 77 (2001) 228-236.
- [27] D. S Lee, Y. T. Kim, J. S. Huh, D. D Lee, Fabrication and characteristics of SnO_2 gas sensor array for volatile organic compounds recognition, *Thin Solid Films*, 416 (2002) 271-278.
- [28] J. Wang, P. Zhang, J. Q. Qi, P. J. Yao, Silicon-based micro-gas sensors for detecting formaldehyde, *Sensors and Actuators, B* 136 (2009) 399-404.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation des couches Hybrides SnO₂/SWNTs

III.1 Introduction

Les résultats présentés dans le chapitre II ont permis de valider la méthodologie de synthèse par procédé sol gel, de couches minces de dioxyde d'étain présentant une sensibilité aux gaz. Les capteurs développés à partir de ces couches ont montré une sensibilité importante au benzène tout en nécessitant une température de fonctionnement optimale élevée (420°C).

Cette première phase d'étude s'est avérée nécessaire dans la mesure où il est impératif de maîtriser la synthèse et le dépôt des couches de dioxyde d'étain avant d'envisager le développement de couches hybrides à base de dioxyde d'étain.

Les résultats exposés au chapitre II ayant permis d'une part, de 'figer' le procédé d'élaboration de la matrice de SnO₂ et d'autre part de valider l'utilisation de celle-ci pour la réalisation de capteurs de gaz, il est alors possible d'envisager l'étude précisément dédiée au développement de capteurs de gaz à base de couches hybrides.

Les résultats présentés dans le chapitre III s'attacheront dans un premier temps à décrire les micro-structures développées en salle blanche ainsi que les procédés de synthèse et de mise en forme des couches hybrides.

Puis, une seconde phase sera consacrée à la caractérisation physico-chimique des couches hybrides déposées, par des techniques telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique à transmission-Haute résolution.

III.2 Fabrication des électrodes « support »

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes orientés vers la fabrication des dispositifs dont la géométrie et la composition (nature des peignes, substrat...) s'adaptent au dépôt du matériau hybride. Cette étape a été réalisée dans la salle blanche de la centrale de technologie « MIMENTO » de Besançon. La partie suivante décrit les différents aspects techniques de développement des structures de base, utilisées par la suite comme substrat pour le dépôt des couches hybrides.

✓ Réalisation du masque

Le dessin des masques chrome-verre sous des fichiers « .gds » a été réalisé en utilisant le logiciel Cadence. Les électrodes 'support' sont composées d'une structure équipée d'électrodes métalliques disposées en peignes interdigitées sur la face oxydée du wafer. Chaque wafer peut contenir 8 structures 'électrodes' (Figure III.1). Du fait d'une utilisation des capteurs prévue à température ambiante, aucun dispositif de chauffage n'a été envisagé sur ces structures.

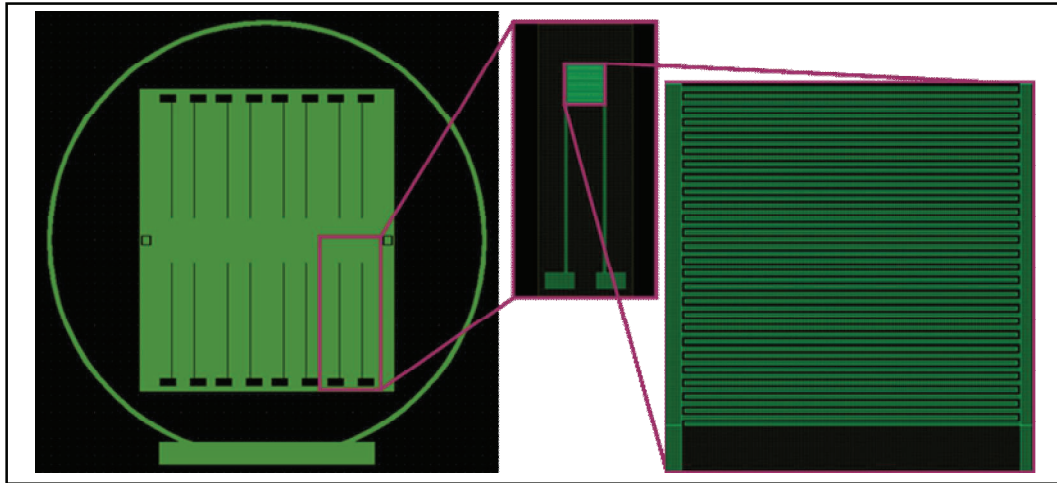


Figure III. 1 - Masque utilisé pour la réalisation de la structure support

Le choix de la géométrie des électrodes est conditionné au fait que les couches déposées sont pour la plupart très résistives. De ce fait, une structure en peignes interdigités a été retenue ici.

Ceci permet de diminuer la résistance totale du matériau d'une part et de s'affranchir d'éventuelles discontinuités de la couche qui pourraient conduire à une résistance nulle de couche.

✓ Choix du substrat

Le support de base est un wafer de silicium 4'' (type p et orientation 111), poli double face. L'épaisseur du wafer est de 500 μm assurant de bonnes performances mécaniques. Pour éviter tout court-circuit entre les électrodes une isolation a été réalisée en faisant croître une fine couche d'oxyde de silicium par croissance thermique de 1,2 μm d'épaisseur.

✓ Choix du matériau des électrodes

Le matériau des électrodes doit résister à l'effet de l'élévation de la température suite à un recuit des couches sensibles déposées. Ce matériau doit être chimiquement inerte par rapport au film sensible, stable pendant le fonctionnement dans une atmosphère contenant des gaz agressifs. Pour ces raisons nous avons le choix d'utiliser le platine ou l'or. Pour des raisons de disponibilité en salle blanche, nous avons choisi d'utiliser l'or comme matériau pour les électrodes.

✓ Processus de photolithographie

Le dépôt des électrodes se fait par procédé « lift off » dont le principe est décrit dans la Figure III.2. Il consiste dans un premier temps à déposer et structurer par photolithographie une résine photosensible en film mince (1,2 μm) uniforme et fortement adhérent. Le dépôt de la résine s'effectue par centrifugation au moyen d'une « tournette ».

Ensuite, un film métallique est déposé par évaporation sur toute la surface de l'échantillon. Les couches de titane/or (Ti/Au) sont déposées sur la surface de wafer par évaporation thermique. La

couche de titane est utilisée comme une couche d'accrochage. Le titane a été choisi en particulier vu ses contraintes réduites lors de l'étape de recuit. L'épaisseur de la couche de titane est de 20 nm et celui de la couche d'or est de 150 nm.

La dernière étape de fabrication consiste à décoller de la surface de l'échantillon l'ensemble résine+métal par immersion du wafer dans un mélange de solvant (acétone+alcool) sous ultrasons. La Figure III.2 représente les différentes étapes du procédé global pour fabriquer le dispositif de détection. L'ensemble de ce procédé permet l'obtention d'une structure d'électrodes métalliques en peignes interdigités.

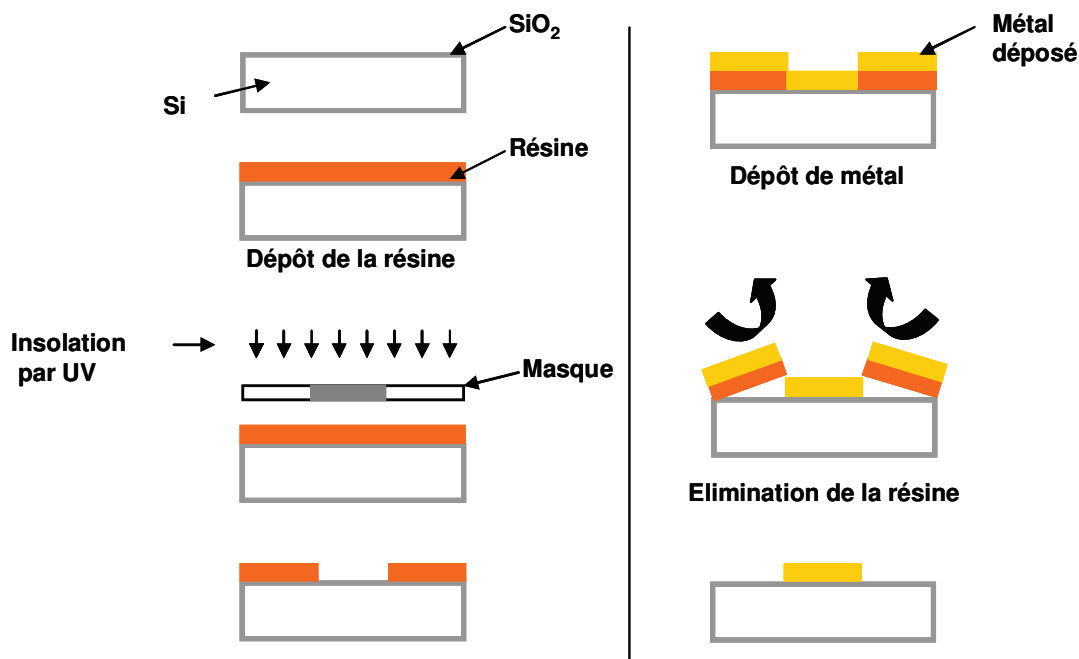


Figure III. 2 - Différentes étapes du procédé Lift Off.

Les différentes étapes de dépôt de résine et de métal sont contrôlées par microscopie optique. L'épaisseur des différentes couches obtenues de résine et métal a été contrôlée et déterminée à l'aide d'un profilomètre mécanique.

✓ Structure finale

La Figure III.3 donne une représentation des substrats ainsi fabriqués. Le support 'électrodes' est de dimensions 35 mm×13mm. Les électrodes en peignes interdigités ont les dimensions suivantes :

- largeur de peigne : 50 µm,
- distance entre deux peignes consécutifs : 50 µm.

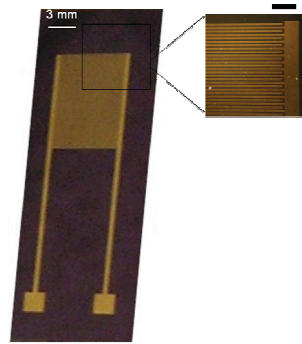


Figure III. 3 - Structure en peignes interdigités

Le tableau suivant résume l'ensemble des paramètres dimensionnels de cette structure à savoir les espaces interdigités, la largeur des électrodes et l'épaisseur des couches.

Tableau III. 1- Paramètres dimensionnels de la structure interdigitée

	Dimensions (μm)
SiO ₂ thermique	1,2
Epaisseur des électrodes	0,15
Espace inter-électrodes	50
Largeur d'électrodes	50

III.3 Synthèse de la couche hybride SnO₂/ SWNTs

Comme le précise la littérature, les performances des capteurs à base de dioxyde d'étain (température de fonctionnement) sont améliorées par l'ajout des nanomatériaux tels que les nanotubes de carbone. Dans ce cadre, la synthèse d'un matériau hybride SnO₂/nanotubes de carbone est envisagée afin de diminuer la température de fonctionnement des capteurs de gaz.

La synthèse bibliographique réalisée au chapitre I précise que les couches hybrides sont préparées par dispersion des nanotubes dans un sol d'oxyde préparé par procédé sol-gel [1-3] ou en dispersant dans les nanotubes dans un solvant (glycérol [4], éthanol [5]...) avant ajout de l'oxyde métallique sous forme de poudre.

Dans le cadre de cette étude, le dioxyde d'étain est synthétisé par procédé sol-gel (chapitre II) et de ce fait la méthode la plus adéquate pour préparer les couches hybrides est la mise en suspension des nanotubes de carbone dans le sol d'étain.

Les paramètres expérimentaux étudiés pour l'élaboration des couches hybrides sont les suivants :

- concentration en nanotubes,
- quantité de dispersant,
- température de recuit des couches.

III.3.1 Préparation du matériau hybride SnO₂/SWNTs

La première phase du procédé d'élaboration des couches hybrides porte sur la mise en suspension de nanotubes de carbone monoparois dans un sol d'étain. Il est à noter que pour toutes les manipulations à venir, destinées à élaborer des couches minces du matériau hybride, le sol d'étain utilisé sera celui dont la formulation est précisée au chapitre II.

✓ Caractéristique des nanotubes de carbone utilisés

Les différents échantillons de nanotubes de carbone utilisés sont d'origines commerciales et fournis par la Société Nanoleedges®. Ces nanotubes de type monoparois, synthétisés par la méthode d'arc électrique ont un diamètre de 1,4 nm et une pureté de 60% [6].

✓ Dispersion des nanotubes de carbone dans le sol

Afin de favoriser la dispersion des nanotubes de carbone dans le sol d'étain, il a été nécessaire d'ajouter un dispersant. Par référence à la littérature [7], le choix du dispersant s'est porté sur le composé commercial Triton X®.

La teneur en dispersant a été fixée de façon à obtenir un compromis entre une bonne dispersion des nanotubes et l'absence de mousse dans la solution. Cette proportion a été fixée à 0,3 µl de dispersant dans 10 g de sol.

La procédure expérimentale utilisée pour la mise en suspension des nanotubes de carbone dans le sol est la suivante :

- agitation magnétique pendant 24 heures,
- agitation sous ultrasons pendant une heure (puissance de 900 W).

Des essais de mise en suspension de nanotubes de carbone à des concentrations en nanotubes dans le sol d'étain variant de 0,0003 % jusqu'à 0,3 % en masse ont été réalisés et ont montré des résultats de dispersion satisfaisants. Des teneurs supérieures à 0,3% ont conduit à une accélération de la cinétique de gélification du sol d'étain et donc à l'obtention de suspensions inutilisables.



Figure III. 4 - Gel de SnO₂ (tube de gauche), Solution hybride SnO₂/SWNTs (tube de droite).

III.3.2 Conditions d'élaboration de la couche hybride

Le dépôt des couches minces sur le substrat est réalisé par la technique de dip-coating. Dans un premier temps, le substrat est immergé (30 secondes) dans le sol d'étain contenant des nanotubes de carbone en suspension, puis celui-ci est retiré du sol à la vitesse constante de 30 mm.min⁻¹. Ceci permet le dépôt d'une couche mince du matériau hybride. Pour des raisons de reproductibilité, nous avons opté pour le dépôt d'une seule couche de matériau sensible.

Les couches minces ainsi réalisées sont placées en étuve à 70°C pendant trente minutes afin d'évaporer le solvant.

III.3.3 Recuit de la couche hybride

La dernière étape consiste à recuire la couche sensible en atmosphère oxydante pour assurer la cristallisation de SnO₂.

Au chapitre II, nous avons montré que le dioxyde d'étain de type cassitérite est obtenu à partir de température de recuit de l'ordre de 300°C et des températures supérieures à 500°C conduisent à une cristallisation plus importante.

Concernant l'ajustement de la température de recuit des couches, la littérature mentionne que le recuit des nanotubes de carbone à haute température peut altérer ses propriétés physico-chimiques [3]. Pour cela, il nous est apparu intéressant d'évaluer l'influence de la température de recuit sur la microstructure des nanotubes de carbone. Cette caractérisation a été réalisée par la technique de diffraction des rayons X afin de suivre les modifications structurales des SWNTs après recuit.

Le but de cette caractérisation était de fixer la température optimale de recuit permettant d'une part de cristalliser le dioxyde d'étain et d'autre part de ne pas altérer les propriétés des nanotubes de carbone.

Trois échantillons de nanotubes de carbone en poudre ont été analysés par diffraction des rayons X. Ces échantillons ont été recuits à 100°C, 300°C et 500°C pendant une heure en atmosphère oxydante (Figure III.5).

L'étude par DRX montre que les deux raies caractéristiques à $2\theta = 20,6^\circ$ (002) et une autre à $2\theta = 40,3^\circ$ (100) des échantillons sont bien attribuées aux nanotubes de carbone d'après la base de données des diffractogrammes « ICDD 00-058-1638 » et la bibliographie [8].

Ainsi, nous avons constaté que les diffractogrammes des SWNTs non recuits et ceux recuits à 300°C sont assez semblables alors que ceux des SWNTs recuits à 500°C présentent des modifications par rapport aux deux autres. Ces pics à $2\theta = 20,6^\circ$; $30,2^\circ$, $30,4^\circ$; $30,9^\circ$ et $40,3^\circ$ correspondent aux formes orthorhombique et hexagonale du carbone. Cette modification peut être due à une oxydation des SWNTs lorsque la température de recuit excède 300°C [9].

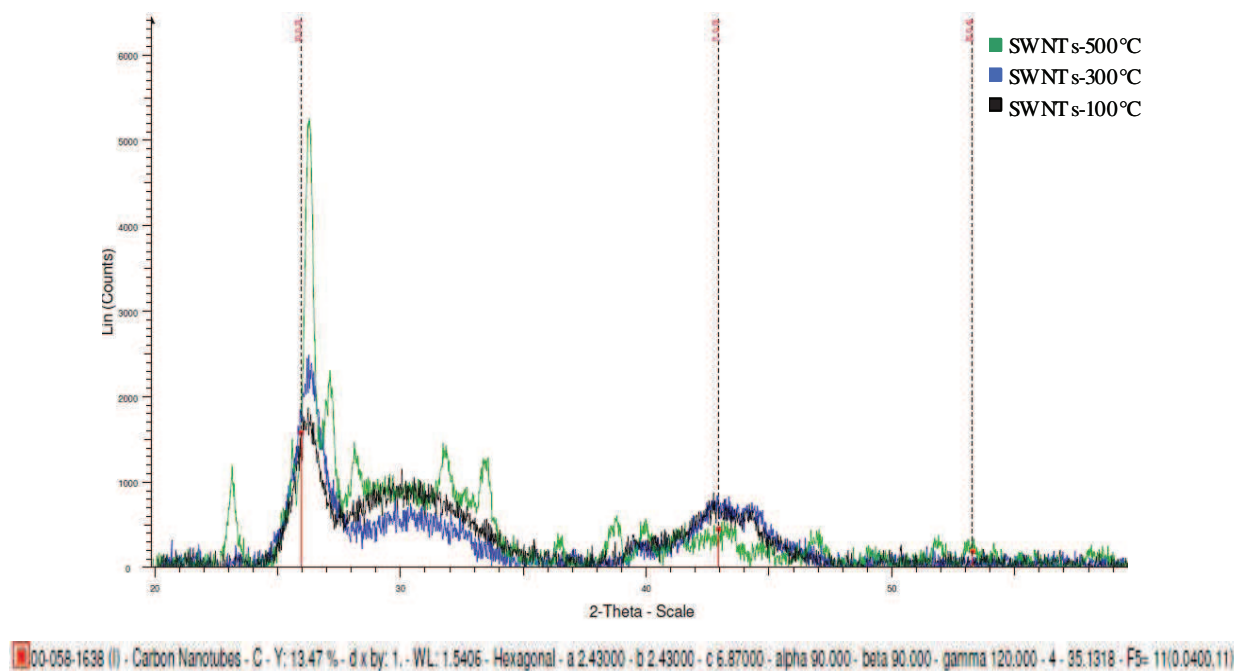


Figure III. 5 - Diffractogrammes des SWNTs non recuits, SWNTs recuits à 300°C et SWNTs recuits à 500°C.

Ces résultats ont permis de fixer la température de recuit de la couche hybride à 300°C. Cette température de recuit garantit la cristallisation de SnO₂ tout en conservant les propriétés physico-chimiques des nanotubes de carbone.

Pour la suite des caractérisations réalisées dans ce chapitre, toutes les couches hybrides à base de matériau hybride seront réalisées dans les mêmes conditions opératoires à savoir :

- concentration en nanotubes : 0,3%,
- quantité de triton X : 3 µl pour 10 g de sol,
- vitesse de dépôt : 30 mm.min⁻¹,
- durée et température de recuit : 1 heure à 300°C.

III.4 Caractérisations microstructurales, morphologiques et électroniques des couches hybrides SnO₂/SWNTs

De nombreux outils de caractérisation ont été utilisés dans le but de mieux comprendre la structure, la morphologie ainsi que les propriétés électriques du matériau hybride.

Comme précisé au chapitre I, les propriétés électriques des couches de dioxyde d'étain et de nanotubes de carbone dépendent fortement de leur microstructure et de leur morphologie.

Les caractérisations morphologiques des couches minces hybrides, ont été réalisées par le biais des techniques d'imagerie comme la microscopie électronique à balayage, la microscopie Electronique à Transmission - Haute résolution et la microscopie à force atomique. Les caractérisations microstructurales ont été réalisées par diffraction des rayons X (DRX) et les caractérisations électroniques ont été effectuées par la technique de spectrométrie Mössbauer et par mesure de l'effet seebeck.

III.4.1 Etude de la topographie de la couche hybride : analyse par microscopie à force atomique

III.4.1.1 Principe de fonctionnement

L'analyse par microscopie à force atomique consiste à explorer la surface de l'échantillon à l'aide d'une sonde de très petite dimension, placée à proximité immédiate de la surface des couches déposées et à mesurer l'intensité des différentes interactions qui apparaissent entre la sonde et la surface de l'objet. Dans le cas du microscope à force atomique, ce sont les forces interatomiques, entre la pointe et la surface, qui seront exploitées.

III.4.1.2 Interprétation des images obtenues

La topographie de la surface du matériau hybride (SnO₂/SWNTs) a été étudiée en utilisant la Microscopie en force atomique en mode « contact » sur une surface de 1 μm^2 .

La caractérisation par AFM a pour but d'analyser l'effet de l'incorporation des nanotubes de carbone sur la morphologie des couches, en particulier la rugosité. Dans ce sens, les caractérisations ont porté sur deux couches, une couche hybride et une couche à base de SnO₂ seul (Figure III.6).

L'analyse du substrat sans dépôt (silicium oxydé) montre une surface lisse sans défauts (Figure III.6a). La couche de SnO₂ pur est uniforme avec une rugosité de 15 nm environ, sa surface présente une structure granulaire (Figure III.6b). La couche hybride présente quand à elle une surface rugueuse due à l'effet de l'incorporation des nanotubes de carbone. La rugosité passe en effet de 15 nm pour le SnO₂ seul à 50 nm pour le matériau hybride. Ces observations sont en adéquation avec les travaux de Liu et al. [1] et Wisitsoraat et al. [2] et confirment l'augmentation de la rugosité lors de l'incorporation des NTs dans la couche de SnO₂.

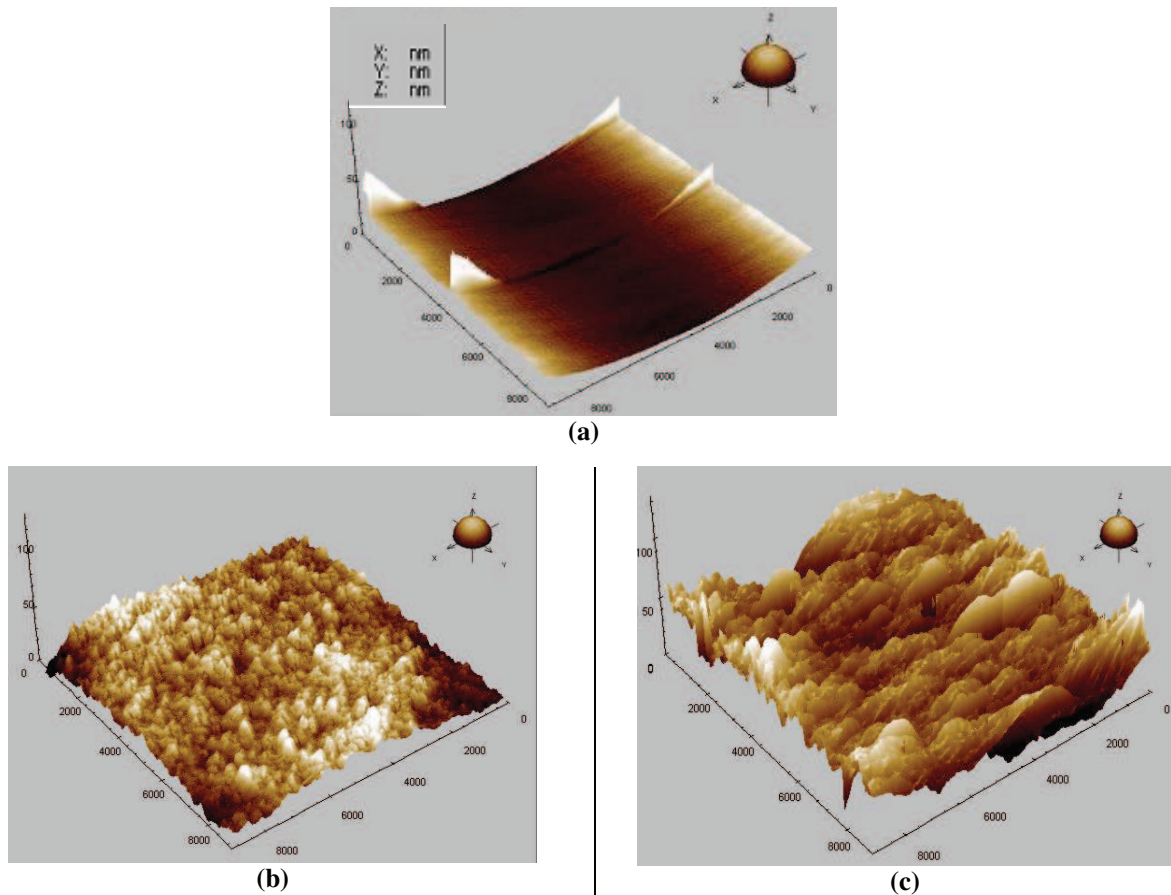


Figure III. 6 - Topographie des couches de substrat SiO_2 (a), SnO_2 pur (b) et $\text{SnO}_2/\text{SWNTs}$ (0,3%) (c) observée par Microscopie à Force Atomique.

III.4.2 Caractérisations morphologiques

III.4.2.1 Analyses par MEB

L'utilisation d'un microscope électronique à balayage Jeol 5600 équipé d'un analyseur X Fondis a permis l'analyse qualitative et quantitative des échantillons.

Les observations microscopiques ont été réalisées sur des couches hybrides ($\text{SnO}_2/\text{SWNTs}$) déposées par dip coating et recuites une heure à 300°C . Les échantillons ont été métallisés à l'or.

En première approche, les investigations réalisées sur la surface des échantillons n'ont pas permis de confirmer la présence de NTs. Ceci peut être dû au manque de résolution de la technique (les nanotubes de carbone ont des diamètres de l'ordre du nanomètre) ou encore à des problèmes de contraste de surface.

En revanche, l'analyse de zones situées à la périphérie de l'échantillon, présentant des discontinuités de couches (fissures), montrent la présence de NTs sous forme de fagots et non sous forme de nanotubes individualisés présents plutôt dans le volume de la couche qu'en surface (Figure III.7). Les fagots de NTCs ont des tailles variant de 20 nm à 200 nm (Figure III.7b).

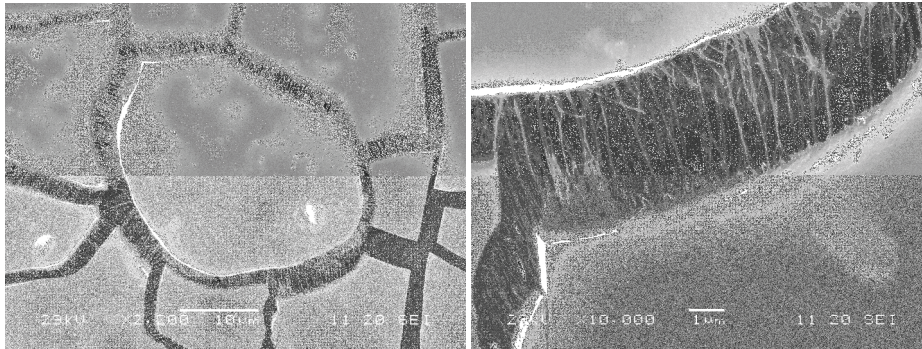


Figure III. 7 - Images MEB de la couche hybride SnO₂/SWNTs (0,3%).

Ces observations microscopiques conduisent aux hypothèses suivantes :

- soit les nanotubes sont enrobés dans la matrice uniquement
- soit les nanotubes sont présents dans le volume et en surface, mais la technique MEB ne présente pas une résolution suffisante pour confirmer ce point. Pour cette raison, des analyses complémentaires ont été réalisées par HR-MET.

III.4.2.2 Analyses par HR-MET

✓ Conditions d'analyse

Les échantillons à analyser ont été préparés en section transverse et en section plane. Ces conditions d'analyse sont identiques à celles déjà présentées dans le chapitre II.

Les analyses réalisées en mode transverse sont destinées à étudier l'homogénéité de la couche en volume et à mesurer son épaisseur.

Les observations réalisées en vue plane ont été réalisées dans le but d'estimer l'homogénéité de la distribution des nanotubes de carbone en surface de la couche ainsi que la taille des grains du SnO₂.

✓ Analyses en mode transverse

Les observations par MET-HR ont montré que les couches hybrides déposées présentent une bonne homogénéité et leur épaisseur est évaluée à 200 nm (Figure III-8).

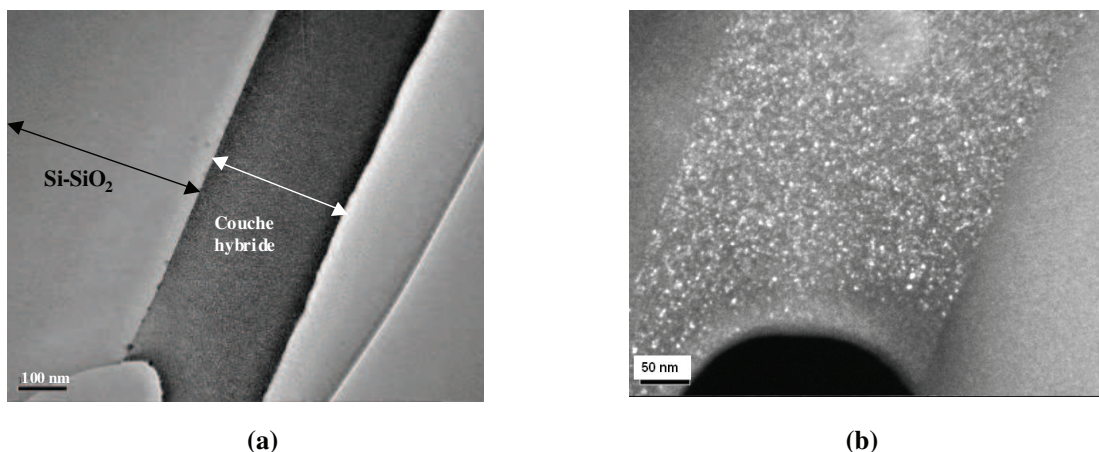


Figure III. 8 - Image de la couche hybride SnO₂/SWNTs par HR-MET avec différents grossissements.

✓ Analyses en vue plane

La Figure III.9 obtenue par analyse du matériau en vue plane permet une caractérisation de la morphologie de la couche hybride. Celle-ci présente une structure cristallisée avec des grains de taille de 5 nm.

Malgré les performances analytiques de la technique de HR-MET, rien n'indique que les SWNTs sont présents à la surface des couches hybrides SnO₂/SWNTs, bien que tous les échantillons aient été examinés très attentivement. En conséquence, deux hypothèses peuvent être proposées. Tout d'abord, les fagots des SWNTs peuvent être enrobés par la matrice de SnO₂. Ensuite, la concentration de SWNTs étant très faible dans la couche hybride SnO₂/SWNTs, il est possible que leur localisation en surface soit peu aisée.

D'autre part, les analyses par HR-MET du dioxyde d'étain pur (chapitre II) ont montré une bonne cristallisation de ce dernier avec une taille des grains de 5 nm. On observe dans la Figure III-9 que la présence des nanotubes de carbone dans le matériau hybride n'a pas modifié la cristallisation du dioxyde d'étain et que la taille des grains reste inchangée par rapport à la couche de SnO₂ pur (5 nm environ).

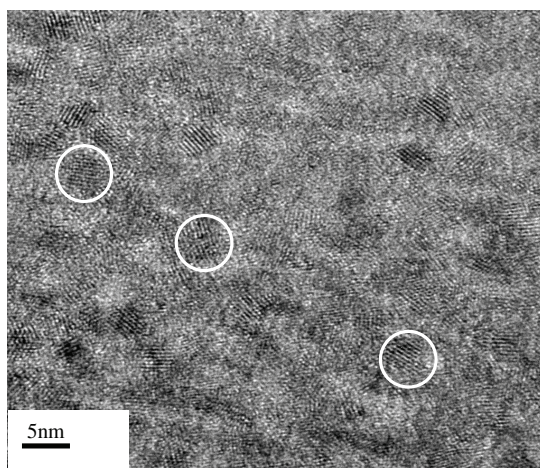


Figure III. 9 - Caractérisation de la couche SnO₂/SWNTs par HR-MET.

✓ Analyse de la poudre grattée

Prenant en considération que les nanotubes de carbone n'ont pas été identifiés ni en section transversale ni en section plane de la couche, des analyses supplémentaires ont été effectuées sur des grains 'grattés' de la couche.

Une technique de préparation plus simple a été utilisée ici. Il s'agit de grattage de la surface de l'échantillon avec une pince propre (nettoyée au bain à Ultrasons) utilisée afin de détacher les morceaux de dépôts. Ceux ci ont été ensuite déposés sur une grille en cuivre recouverte d'une couche de carbone.

L'analyse de ces grains (Figure III.10), a permis de confirmer que les SWNTs sont effectivement présents dans la couche. Ces observations expérimentales sont en accord avec les conclusions

présentées dans certaines études bibliographiques [10, 8]. En effet, Van Hieu et al.[10] et Wei et al.[8] ont caractérisé les couches hybrides par MEB et n'ont pas pu identifier les nanotubes de carbone à la surface de couche. Ces auteurs ont estimé que les nanotubes de carbone sont enrobés dans la matrice de SnO₂.

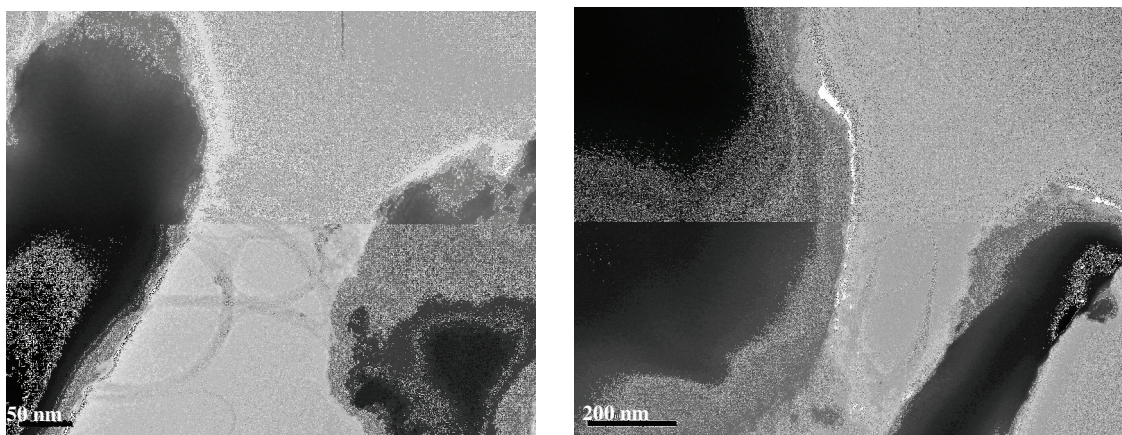


Figure III. 10 - Caractérisation de la poudre grattée SnO₂/SWNTs par HR-MET.

III.4.3 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).

L'objectif de cette étude est de vérifier si l'ajout des nanotubes de carbone dans la couche de SnO₂ induit une modification de la cristallisation de SnO₂ ou de la taille des grains. Cependant, l'appareil de DRX à notre disposition n'étant pas adapté pour l'analyse des couches minces, les analyses ont donc été réalisées sur les poudres du matériau hybride. Ces poudres ont été préparées par recuit à 300°C pendant une heure du gel obtenu à partir de la suspension de SWNTs dans le sol d'étain.

La Figure III.11 montre les diffractogrammes des rayons X de SnO₂ pur et du matériau hybride SnO₂/SWNTs. Ces résultats confirment que dans le cas du matériau hybride, les nanotubes de carbone ne modifient pas le processus de cristallisation du dioxyde d'étain, qui cristallise sous forme de cassitérite comme dans le cas de SnO₂ pur.

Aucune raie caractéristique des nanotubes de carbone n'est détectée sur le diffractogramme du matériau hybride. Ceci peut être expliqué par la forte dilution des NTs (0,3 % wt) dans la matrice de SnO₂.

La taille des grains de SnO₂ a été évaluée à partir de la largeur à mi-hauteur. L'analyse du pic (110) des échantillons donnent une valeur de taille des cristallites calculée égale à 6,15 nm pour le SnO₂ pur et de 6,02 nm pour le matériau hybride SnO₂/SWNTs

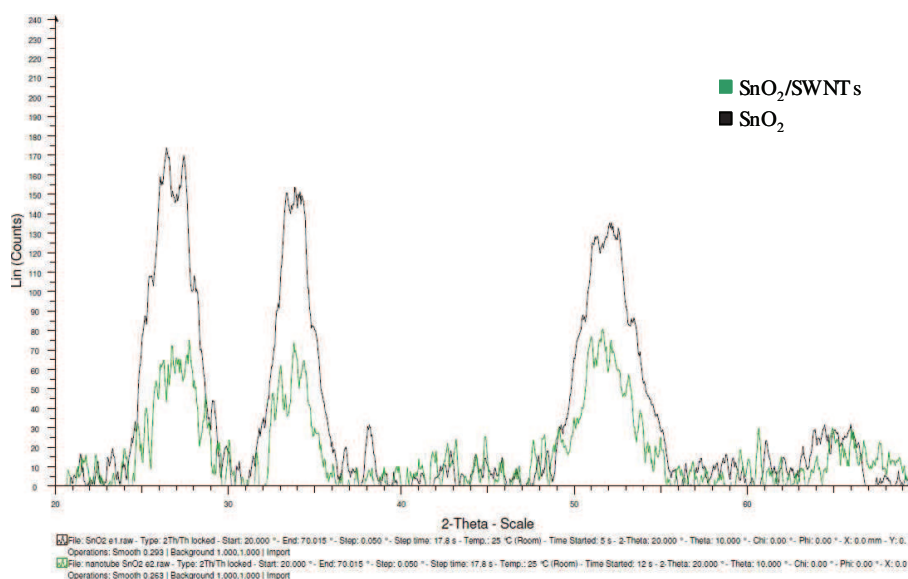


Figure III. 11 - Diffractogrammes de SnO₂ pur et du matériau hybride SnO₂/SWNTs.

Pour conclure, les analyses réalisées montrent bien que la présence des nanotubes de carbone n'altère ni la cristallisation de SnO₂, ni la taille des grains de ce matériau.

III.5 Analyses par Spectrométrie Mössbauer

III.5.1 Principe de la méthode

La spectrométrie Mössbauer (SM) donne des renseignements locaux sur les noyaux qu'elle affecte, en particulier sur leur état de vibration, leur densité électronique locale et leur moment magnétique effectif. Ce type de données fournit des renseignements précieux sur l'état de valence des atomes correspondants, les liaisons qu'ils forment avec leurs voisins et leur position dans un réseau cristallin. D'une manière générale, les possibilités de la spectrométrie Mössbauer concernent les relations entre les propriétés fondamentales des matériaux (structure électronique et magnétique, ordre structural ou chimique) et leurs propriétés moyennes massives qui sont susceptibles d'applications pratiques. La spectrométrie Mössbauer se classe parmi les techniques de sonde locale [11].

III.5.2 Conditions d'analyse et discussion

Deux échantillons ont été analysés par spectrométrie Mössbauer, une couche mince de SnO₂ pur (référence) et une couche hybride SnO₂/SWNTs recuite à 300°C pendant une heure. Ces analyses ont été réalisées à l'Institut de chimie moléculaire et des matériaux de Montpellier.

Les mesures ont été effectuées en mode « électron de conversion » (CEMS : Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy), qui est une technique privilégiant les caractérisations de surface. Les spectres analytiques sont présentés sur la Figure III.12.

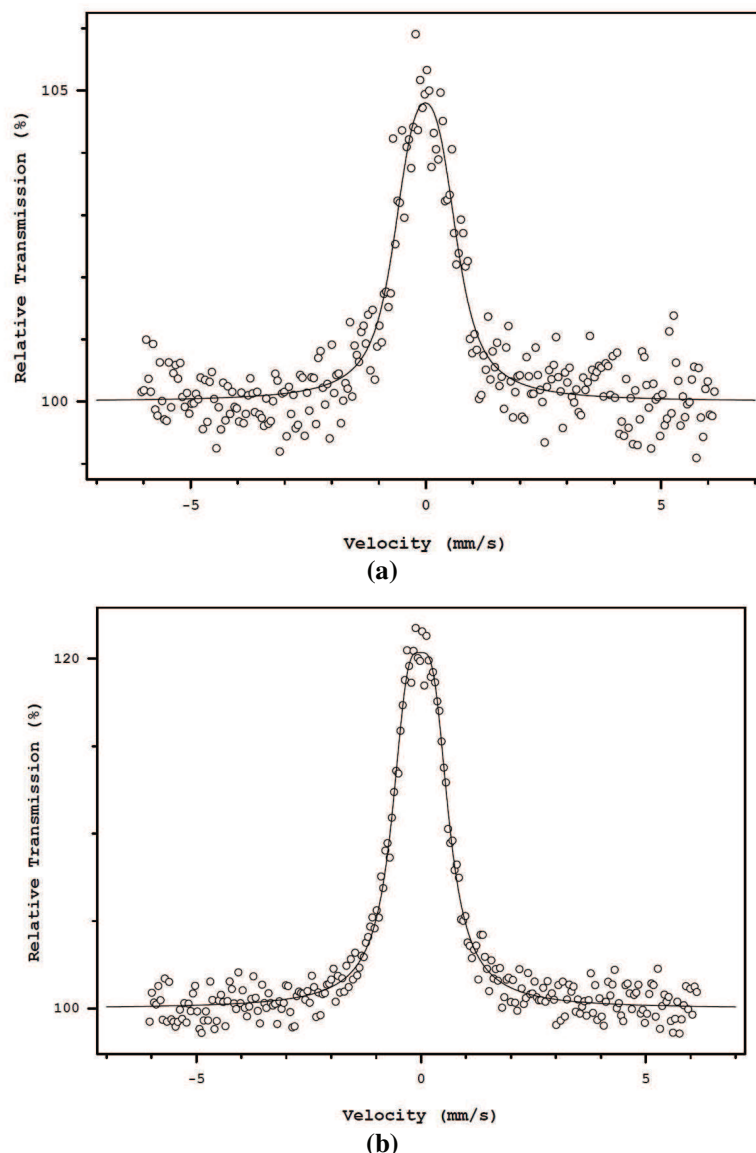


Figure III. 12 - Spectres Mössbauer de SnO₂ seul (a) et de la couche hybride SnO₂/SWNTs (b).

Dans l'un ou l'autre des échantillons analysés, les spectres mettent en évidence une composante principale (QS = 0,55 mm/s et IS = -0.02 mm/s environ) qui est caractéristique de SnO₂ cassitérite. Il n'y a donc pas de différences notables entre les paramètres hyperfins des deux spectres, ce qui signifie que nous n'avons pas pu les différencier chimiquement dans ce cas.

Par contre, une différence significative apparaît dans l'intensité du signal (5% d'effet pour SnO₂ et 20% pour SnO₂/SWNTs). Cette différence est à prendre en compte ici puisque généralement les différences d'intensités sont induites soit par des modifications de composition

ou d'épaisseur des couches, soit par des modifications des propriétés de conductivité (évacuation des charges créées par l'émission des électrons de conversion).

Or, comme les deux échantillons ont des épaisseurs de même ordre de grandeur (100-200 nm) et une densité surfacique similaire, cette différence d'intensité a été attribuée à une meilleure conductivité dans le cas de l'échantillon contenant du carbone par rapport à celui qui n'en contient pas.

En conclusion, les analyses Mössbauer n'ont pas relevé de modifications chimiques notables d'un échantillon à l'autre dans la couche hybride. Cependant l'incorporation des nanotubes de carbone semble induire une modification de la densité de charge dans la couche mince. De ce fait des caractérisations de propriétés électriques des couches hybrides ont été envisagées.

III.6 Caractérisation des propriétés semi-conductrices par effet

Seebeck

Le fonctionnement des capteurs à base de semi conducteur dépend du type de conduction (n ou p). Le dioxyde d'étain est un semi-conducteur de type n et d'après les résultats de spectrométrie Mössbauer, l'incorporation de nanotubes de carbone modifie les propriétés électriques des couches hybrides. De ce fait, une caractérisation par effet Seebeck a été envisagée dans le but d'évaluer les modifications des propriétés semi-conductrices des échantillons, potentiellement induites par l'ajout de nanotubes de carbone.

III.6.1 Principe de la méthode

Soit un matériau quelconque soumis à une différence de température sur sa longueur T_f - T_c ou $T_f < T_c$ (Figure III.13a). Les porteurs de charge du côté chaud, ayant plus d'énergie cinétique que ceux de côté froid, ont tendance à diffuser vers le côté froid. Une FEM apparaît pour s'opposer à ce flux de charge, de manière à rétablir l'équilibre. La tension ainsi générée est proportionnelle au gradient de température. On peut écrire la relation de Seebeck :

$$V_{\text{Seebeck}} = S (T_f - T_c)$$

S est le coefficient Seebeck du matériau. Le coefficient Seebeck s'exprime en V/K. Bien que l'effet Seebeck se manifeste dans les matériaux homogènes, il est surtout exploité en formant des couples assemblant deux matériaux différents. La Figure III.13b décrit cette configuration, où la tension Seebeck est proportionnelle à la différence des coefficients Seebeck des deux matériaux. L'usage le plus connu de ce phénomène est le thermocouple, l'effet Seebeck est aussi à l'origine de l'application de génération d'énergie.

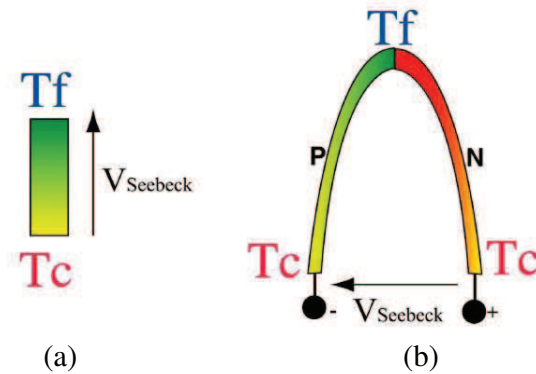


Figure III. 13 - Montage thermoélectrique de base dans un matériau (a), dans un couple (b).

Pour un matériau homogène le coefficient Seebeck est :

- positif pour les conducteurs de type p dont les porteurs majoritaires sont les trous,
- négatif pour un conducteur de type n dont les porteurs majoritaires sont les électrons.

L'idée de base est de profiter de cette propriété pour calculer le coefficient Seebeck du matériau hybride SnO₂/SWNTs et déterminer s'il se présente comme un semi conducteur de type n ou type p.

III.6.2 Conditions d'analyse et discussion

La mesure de l'effet Seebeck a été réalisée sur une couche mince de matériau hybride SnO₂/SWNTs déposé sur un substrat de silice puis recuit à 300°C pendant une heure.

La mesure a été réalisée dans l'intervalle de température comprise entre 25°C et 300°C.

Afin de réaliser un test dans de bonnes conditions, il faut que l'ensemble soit thermiquement équilibré. L'équilibre du système est atteint après 55 minutes. Dès lors, nous avons pu mesurer les tensions obtenues à travers notre échantillon en traçant une courbe tension en fonction de la température.

Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure III.14.

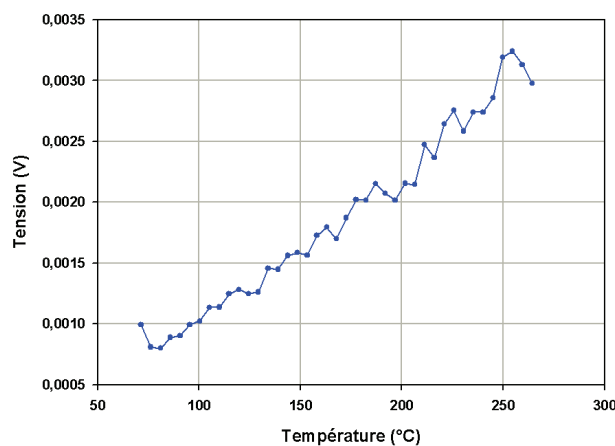


Figure III. 14 - Mesure de l'effet Seebeck de l'échantillon hybride

Cette courbe nous a permis de calculer le coefficient Seebeck.

Coefficient Seebeck $S = \frac{\Delta V}{\Delta T} = 1,25 * 10^{-5} \text{ V/K}$.

Ces résultats montrent que dans un domaine de température compris entre 25°C et 300°C, S est positif ce qui signifie que la couche hybride présente un caractère semi-conducteur de type p.

Bien que présent en faible quantité, les nanotubes de carbone modifient considérablement les propriétés électriques du matériau. En effet le SnO₂ est un semi conducteur de type n, alors que le matériau hybride a montré un comportement d'un semi-conducteur de type p. Ceci inverse les propriétés de détections du matériau hybride par rapport à SnO₂. D'une manière générale, pour les semi-conducteurs de type n, les gaz accepteurs d'électrons, c'est-à-dire à caractère oxydant (NO₂, Cl₂, O₃...) diminuent la conductivité, et les gaz réducteurs (CO, H₂, CH₄...) augmentent la conductivité. Pour les semi-conducteurs de type p, on a l'effet inverse.

III.7 Conclusion

Le présent travail a tout d'abord permis de présenter en détail le procédé de fabrication des microstructures interdigitées utilisées comme support pour la couche sensible. Plus précisément, l'étude précise de procédé de fabrication a permis d'ajuster les paramètres d'élaboration du matériau hybride afin d'obtenir des couches de SnO₂/SWNTs homogènes. La technique DRX a permis de fixer la température de recuit à 300°C. Cette température est suffisante pour cristalliser le dioxyde d'étain et ne modifie pas la structure des nanotubes de carbone. En utilisant la technique de dépôt par « dip coating », il a été possible de réaliser des films homogènes de SnO₂/SWNTs d'une épaisseur de 200 µm.

Par microscope électronique à transmission, on observe que l'ajout des nanotubes de carbone dans le sol d'étain n'a pas altéré la structure cristallisée de SnO₂ (cassitérite) et que la taille des cristallites pour les films SnO₂/SWNTs est équivalente à celle obtenue pour des films à base de SnO₂ seul (5 nm). Cependant, une étude par microscope à force atomique montre que l'ajout des NTs a augmenté la rugosité de la couche hybride.

L'étude de la localisation des SWNTs dans la matrice de SnO₂ montre à partir des analyses par MEB et MET-HR que les nanotubes de carbone n'ont pas été identifiés. Des analyses supplémentaires sur des grains grattés de la couche hybride révèlent la présence des nanotubes de carbone dans la couche et laisse supposer que ces derniers sont enrobés dans la matrice de SnO₂.

En ce qui concerne les propriétés électriques, les études par spectroscopie Mössbauer ont montré que l'ajout de nanotubes de carbone dans la couche hybride augmente la conductivité électrique de celle-ci.

Des caractérisations par mesure de l'effet Seebeck ont confirmé le caractère semi-conducteur de type p de la couche hybride. L'ajout d'une faible quantité de nanotubes de carbone dans le SnO₂ induit un changement radical (passage d'un semi-conducteur de type n à un semi-conducteur de type p) dans le comportement de la couche hybride. En comparaison à une couche sensible de SnO₂, cette modification de comportement se traduira très probablement par une modification des réponses électriques des capteurs et des modifications de mécanisme de détection lors de l'utilisation d'une couche hybride.

En conclusion, il a été montré que l'ajout des nanotubes de carbone joue un rôle important sur le comportement électrique de la couche sensible. Les études expérimentales suivantes sont maintenant orientées vers l'étude des réponses électriques des capteurs à base de couche hybride. Dans un premier temps l'analyse de la sensibilité des capteurs à l'ozone et au NH₃ sera étudiée. Cette étude permettra par la suite, d'optimiser les performances de détection des capteurs à base de couches hybrides.

Liste des tableaux

Tableau III. 1- Paramètres dimensionnels de la structure interdigitée	100
---	-----

Liste des figures

Figure III. 1 - Masque utilisé pour la réalisation de la structure support	98
Figure III. 2 - Différentes étapes du procédé Lift Off.	99
Figure III. 3 - Structure en peignes interdigités.....	100
Figure III. 4 - Gel de SnO ₂ (tube de gauche), Solution hybride SnO ₂ /SWNTs (tube de droite)..	101
Figure III. 5 - Diffractogrammes des SWNTs non recuits, SWNTs recuits à 300°C et SWNTs recuits à 500°C.	103
Figure III. 6 - Topographie des couches de substrat SiO ₂ (a), SnO ₂ pur (b) et SnO ₂ /SWNTs (0,3%) (c) observée par Microscopie à Force Atomique.	105
Figure III. 7 - Images MEB de la couche hybride SnO ₂ /SWNTs (0,3%).....	106
Figure III. 8 - Image de la couche hybride SnO ₂ /SWNTs par HR-MET avec différents grossissements.	106
Figure III. 9 - Caractérisation de la couche SnO ₂ /SWNTs par HR-MET.	107
Figure III. 10 - Caractérisation de la poudre grattée SnO ₂ /SWNTs par HR-MET.....	108
Figure III. 11 - Diffractogrammes de SnO ₂ pur et du matériau hybride SnO ₂ /SWNTs.	109
Figure III. 12 - Spectres Mössbauer de SnO ₂ seul (a) et de la couche hybride SnO ₂ /SWNTs (b).	110
Figure III. 13 - Montage thermoélectrique de base dans un matériau (a), dans un couple (b).....	112
Figure III. 14 - Mesure de l'effet Seebeck de l'échantillon hybride	112

Bibliographie

- [1] J. Liu, Z. Guo, F. Meng, Y. Jia, and J. Liu, A Novel Antimony-Carbon Nanotube-Tin Oxide Thin Film: Carbon Nanotubes as Growth Guider and Energy Buffer. Application for Indoor Air Pollutants Gas Sensor, *Journal of Physical Chemistry*, 112 (2006) 6119-6125.
- [2] A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, C. Thanachayanont, V. Patthanasettakul, P. Singjai, Electron beam evaporated carbon nanotube dispersed SnO₂ thin film gas sensor, *Journal of Electroceramic*, 17 (2006) 45-49.
- [3] J. Gong, J. Sun, Q. Chen, Micromachined sol-gel carbon nanotube/SnO₂ nanocomposite hydrogen sensor, *Sensors and Actuators B*, 130 (2008) 829-835.
- [4] C. Bittencourt, A. Felten, E. H. Espinosa, R. Ionescu, E. Llobet, X. Correig, J-J. Pireaux, WO₃ films modified with functionalised multi-wall carbon nanotubes: Morphological, compositional and gas response studies, *Sensors and Actuators B*, 115(2006) 33-41.
- [5] Y. X. Liang, Y. J. Chen, and T. H. Wang Low-resistance gas sensors fabricated from multiwalled carbon nanotubes coated with a thin tin oxide layer, *Applied Physics Letters*, (2004) 666-668.
- [6] U. Vohrer, I. Kolaric, M. H. Haque, S. Roth, U. Detlaff-Weglikowska, Carbon nanotube sheets for the use as artificial muscles, *Carbon*, 42 (2004) 1159-1164.
- [7] K. Parikh, K. Cattanaach, R. Rao, D-S. Suh, A. Wu, S-K. Manoha, Flexible vapour sensors using single walled carbon nanotubes, *Sensors and Actuators*, B 113 (2006) 55-63.
- [8] N. V. Hieu, L. T. B. Thuy, N. D. Chien, Highly sensitive thin film NH₃ gas sensor operating at room temperature based on SnO₂/MWCNTs composite, *Sensors and Actuators*, B 129 (2008) 888-895.
- [9] L. Valentini, C. Cantalini, L. Lozzi, I. Armentano, J.M. Kenny, S. Santucci, Reversible oxidation effects on carbon nanotubes thin films for gas sensing applications, *Materials Science and Engineering C* 23 (2003) 523-529.
- [10] B. Y. Wei, M. C. Hsu, P. G. Su, H. M. Lin, R. J. Wu, H. J. Lai, A novel SnO₂ gas sensor doped with carbon nanotubes operating at room temperature, *Sensors and Actuators*, B 101 (2004) 81-89.
- [11] J-P. Eymery, J. Teille, Spectrométrie Mössbauer, *Techniques de l'ingénieur* [P2600].

Chapitre IV

Utilisation des couches hybrides pour la détection de gaz : Application à la détection de O_3 et NH_3 .

IV.1 Introduction

Utilisé seul comme matériau sensible pour les capteurs de gaz, le dioxyde d'étain permet la détection de nombreux composés gazeux présents en faibles concentrations. Néanmoins, les capteurs à base de SnO₂ souffrent de deux inconvénients majeurs constituant une entrave à leur développement :

- température de fonctionnement élevée : ce point est notamment confirmé par les résultats présentés dans le chapitre II, montrant une température optimale de fonctionnement de 420°C pour les couches minces de SnO₂ développées par voie sol-gel,
- manque de sélectivité dû au fait que le SnO₂ est un matériau sensible présentant une forte affinité avec de nombreux gaz.

La bibliographie récente mentionne les propriétés intéressantes des couches hybrides SnO₂/CNTs, pour la détection de gaz. La synthèse bibliographique réalisée au chapitre I montre notamment la possibilité de détection de gaz tels que le H₂, NO, NO₂ avec ce type de couches hybrides et ceci à température ambiante.

Dans le cadre de ce travail de thèse, l'intérêt de l'élaboration de couches hybrides porte plutôt sur le fait de pouvoir abaisser la température de fonctionnement des couches sensibles que sur le développement d'un système sélectif.

Cependant, travaillant à basse température, il sera ultérieurement possible d'envisager une fonctionnalisation des nanotubes de carbone (par les métaux ou par divers groupements organiques ne supportant pas des températures élevées) en vue d'obtenir des couches sensibles et sélectives. En conséquence, l'utilisation de ce type de couches hybrides doit pouvoir conduire au développement de couches sensibles, sélectives et fonctionnant à température ambiante.

Partant de ces résultats, nous avons envisagé le développement de couches hybrides SnO₂/CNTs pour la détection de gaz oxydant (l'ozone) et de gaz réducteurs (NH₃).

Les résultats présents dans ce chapitre IV concernent dans un premier temps les performances de détection obtenues pour ces deux gaz. Afin de mettre en avant l'intérêt d'utiliser des couches hybrides, les résultats de détection ont été comparés à ceux obtenus avec des couches constituées uniquement de SnO₂ ou de nanotubes de carbone.

La présentation des résultats relatifs à la compréhension des processus d'interaction de l'ozone et de NH₃ sera finalement abordée en fin de chapitre.

IV.2 Comparaison des performances de détection des couches hybrides à celles des matériaux sensibles purs

IV.2.1 Caractéristiques des couches testées

Les tests de détection ont porté sur les trois capteurs suivants :

- couche sensible de SnO_2 élaborée par voie sol-gel,
- couche hybride $SnO_2/SWNTs$ (0,3% en masse),
- couche sensible de $SWNTs$.

Les deux premiers capteurs ont été élaborés en adaptant les conditions de préparation présentées dans les chapitre II et III. Concernant le capteur à base de $SWNTs$, la couche sensible est dans ce cas obtenue en dispersant 3 mg de nanotubes de carbone dans 10 g d'éthanol afin de préparer une solution à 0,3% en masse en nanotubes. Le procédé de préparation des trois couches (dispersion, dépôt et recuit) est le même que celui présenté dans le chapitre III.

IV.2.2 Protocole de tests sous gaz

Une première approche a consisté à préciser la sensibilité des différentes couches pour la détection d'ozone (174 ppb) et de NH_3 (50 ppm). Ces concentrations permettent d'avoir une bonne amplitude en présence du gaz. Cette phase permet de comparer les performances de détection des différents matériaux seuls et hybrides et d'avoir ainsi une tendance de comportement de ces derniers vis à vis des gaz détectés.

Les réponses du capteur à l'ozone et à NH_3 sont enregistrées à température ambiante. Pour évaluer la répétabilité des mesures, chaque acquisition est répétée trois fois.

L'ozone est généré en utilisant un appareil commercial (O_3 1000[®]). Ce générateur permet de générer une quantité très précise et constante d'ozone, par irradiation UV d'un flux d'air sec. Lorsque le débit d'air est fixé à 200 mL.min⁻¹, une concentration de 870 ppb d' O_3 dans le flux d'air est obtenue.

L'ammoniac utilisé pour cette étude est un gaz conditionné en bouteille, à teneur certifiée de 100 ppm de polluant dans l'air sec.

L'acquisition d'une réponse électrique sous polluant (NH_3 ou O_3) à température ambiante comporte les phases suivantes :

- stabilisation du capteur sous air sec pendant 24 heures,
- exposition du capteur au flux de polluant (100 mL.min⁻¹) pendant 40 minutes,

- recouvrement sous air jusqu'à retour à la ligne de base.

IV.2.3 Réponses électriques des capteurs

Les résultats résumés dans les Figures IV.1a et IV.1b montrent clairement que la couche de SnO_2 ne répond ni à O_3 ni à NH_3 à température ambiante.

Le capteur à base de nanotubes de carbone monoparois a montré une variation significative de sa résistance électrique lors de l'exposition à l'ozone et à l'ammoniac à température ambiante.

Des variations significatives ont été également observées pour le capteur à base de couche hybride (SnO_2 /SWNTs) avec une amplitude plus importante que celle obtenue avec le capteur à base de SWNTs en présence d'ozone et de NH_3 . Ces résultats préliminaires permettent de mettre en avant deux constatations importantes.

- La première concerne le fait que les couches sensibles constituées de NTs ou d'un mélange de NTs et SnO_2 permettent la détection de O_3 et NH_3 à température ambiante, alors que les couches uniquement constituées de SnO_2 ne le permettent pas, puisqu'il est reconnu que les capteurs à base d'oxyde d'étain nécessitent de fonctionner à température élevée pour détecter efficacement les différents gaz cibles [1],
- La seconde constatation porte sur le fait que l'utilisation de couches hybrides conduit, pour un gaz donné, à des réponses de plus forte amplitude que les couches à base de NTs uniquement. Ces résultats sont en accord avec d'autres travaux comparant l'efficacité des couches hybrides à celles à base de SWNTs seuls [2,3].

D'autre part, à l'origine de cette étude, aucun résultat scientifique concernant la détection de l'ozone par des couches hybrides SnO_2 /NTs, n'avait été publié. Par conséquent le développement de ces couches hybrides pour la détection de O_3 constitue ici une approche originale. De plus, concernant la détection de NH_3 , la synthèse bibliographique réalisée au chapitre I mentionne quelques travaux concernant l'utilisation des couches hybrides constituées d'oxyde métallique et NT multiparois (MWNTs) [4,2]. Précisons également qu'à l'origine de ce travail de thèse, l'utilisation conjointe du SnO_2 et des SWNTs n'a pas donné lieu à la publication de résultats. De ce fait, la détection de NH_3 par les couches hybrides SnO_2 /SWNTs constitue également une étude originale.

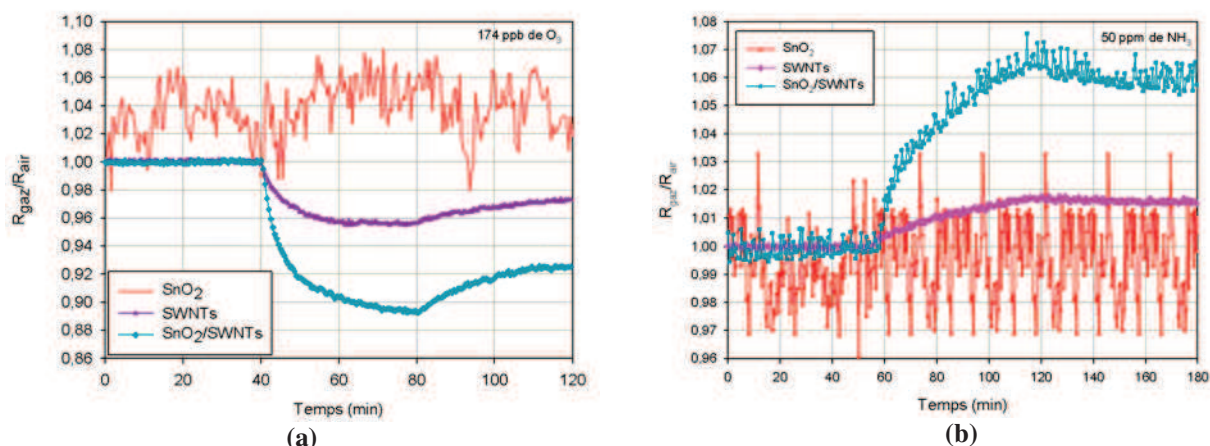


Figure IV. 1 - Réponses électriques des capteurs à base d'une couche de SnO_2 pure, d'une couche de SWNTs et d'une couche hybride $SnO_2/SWNT$ en présence de 174 ppb de O_3 (a) et 50 ppm de NH_3 (b) à température ambiante.

Abordons à présent plus en détails les performances de détection des couches hybrides pour chacun de ces polluants, en s'intéressant en particulier aux notions de réversibilité, répétabilité et limites de détection.

IV.3 Réponse de la couche hybride aux gaz oxydants : cas particulier de l'ozone

IV.3.1 Etude de la réversibilité du capteur à l'ozone

La réversibilité d'un capteur est parmi les critères les plus exigibles pour évaluer ses performances. Par ailleurs, les fabricants des capteurs accordent beaucoup d'importance à ce critère qui leur permet de vérifier si le capteur peut être réutilisable ou non.

En première approche, il s'agit de vérifier si la surface sensible a été modifiée chimiquement du fait du caractère oxydant de O_3 .

Ainsi, une fois que les capteurs sont stabilisés sous air, nous avons réalisé une détection de O_3 (87 ppb) pendant 40 min puis nous avons remis le capteur sous un flux d'air sec jusqu'à stabilisation de la réponse. Ce test a été répété deux fois. Les réponses électriques obtenues pour les détections successives d' O_3 sont représentées sur la Figure IV.2. Ces résultats indiquent clairement que suite à une première détection d'ozone (87 ppb), la ligne de base obtenue sous air sec ne retrouve pas sa valeur initiale mesurée avec un capteur vierge avant une première détection de ce polluant. Ce phénomène persiste même après un long temps de rinçage sous air (>2 h).

La deuxième remarque issue de ces résultats concerne le retour à la ligne de base suite à une seconde détection d'ozone dans les mêmes conditions que la première. Contrairement au cas de la

première détection, nous observons ici un retour de la ligne de base à une valeur identique à celle préalablement obtenue avant la seconde détection de O_3 .

Cette modification de comportement électrique entre la première et la seconde exposition du capteur au flux d'ozone est caractéristique d'une modification physico-chimique irréversible de la surface sensible. Ceci est tout à fait envisageable si l'on considère le caractère très oxydant de la molécule d'ozone. Le fait que ce phénomène ne soit plus mis en évidence lors des détections suivantes d'ozone signifie probablement que la première exposition à O_3 a permis une « stabilisation » de la surface par réaction de ce polluant avec tous les sites actifs de la surface sensible.

L'étude précise de l'interaction O_3 /couche sensible sera développée plus en détail au paragraphe IV.5 de ce chapitre.

De même une discussion relative au comportement semi-conducteur de cette couche hybride sera envisagée en fin de ce chapitre.

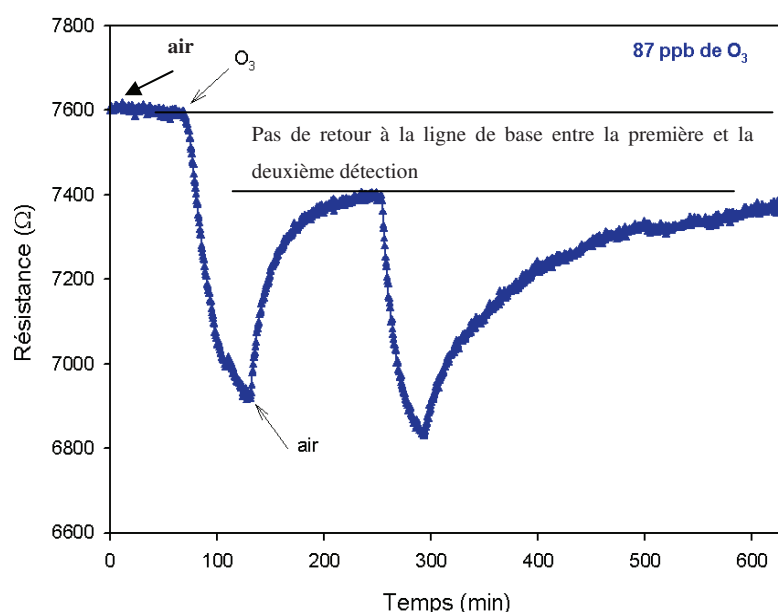


Figure IV. 2- Modification de la réponse électrique entre la première et la deuxième détection de O_3 .

IV.3.2 Répétabilité et fidélité du capteur

Afin d'étudier la répétabilité des couches hybrides, une nouvelle série de manipulation a été réalisée avec le capteur utilisé précédemment, une semaine après la première acquisition (paragraphe IV.3.1).

La Figure IV.3 résume les résultats obtenus pour plusieurs détections successives d'ozone. Ces résultats montrent des réponses électriques stables et répétables pour une exposition de 40 min à

O_3 à température ambiante. Le retour du capteur à la ligne de base est obtenu dans ce cas, après exposition à un flux d'air pendant environ 140 min à température ambiante.

Sur une série de trois mesures, la reproductibilité du capteur est très bonne avec une dispersion des valeurs de moins de 5%. Pour évaluer la fidélité du capteur, nous avons comparé la réponse du capteur présentée en IV.2 et celle réalisée une semaine après, présentée en IV.3. On constate que les variations relatives de résistances ne dépassent pas 1%.

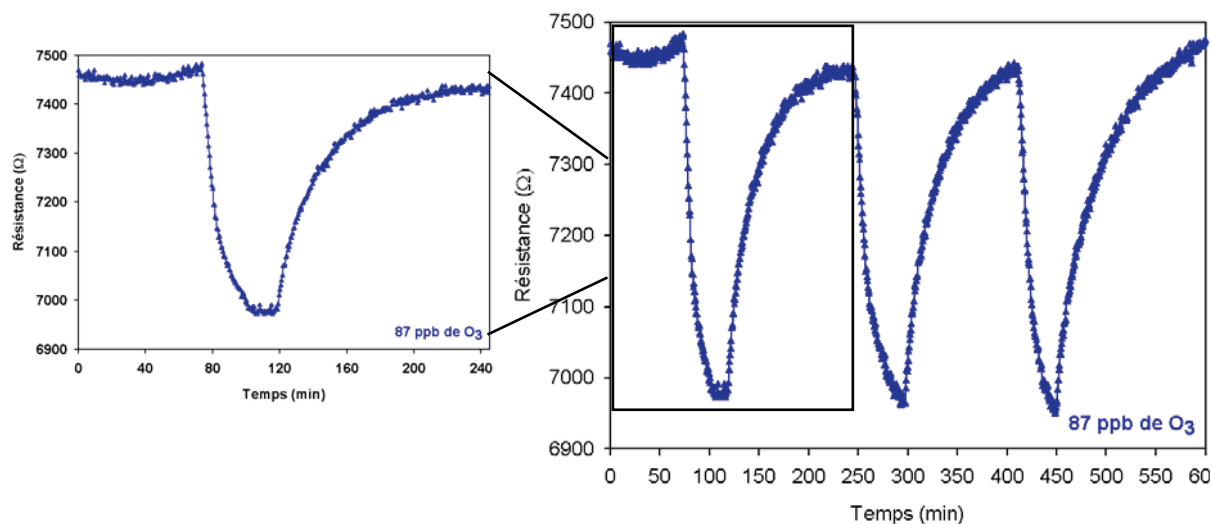


Figure IV. 3 - Réponses électriques reproductible et réversible suite à la détection d' O_3 (87 ppb).

Ce résultat expérimental, confirme le fait qu'une fois stabilisé, le capteur de gaz réagit suivant un processus réversible à l'ozone à température ambiante.

IV.3.3 Quantités minimales de O_3 détectées

L'étape suivante a consisté à étudier le comportement des couches hybrides en fonction de la concentration d'ozone, ceci permettant en outre une évaluation de la concentration minimale détectée de ce polluant.

Pour ces expériences, les capteurs sont tout d'abord stabilisés sous air sec pendant 24 heures puis soumis au gaz cible pendant 40 minutes d'exposition. Le capteur est ensuite exposé à un flux d'air sec afin de retrouver la ligne de base.

Les réponses du capteur exposé à différentes concentrations d'ozone comprises entre 21,5 ppb (concentration minimale obtenue par le banc de dilution) et 290 ppb ont été mesurées (Figure IV.4).

Ces courbes de réponse confirment le comportement « capteur » des couches hybrides développées. Ces résultats montrent en effet une évolution de la résistance du matériau suivant la

teneur en polluant. Plus précisément, la résistance de la surface sensible diminue d'autant plus que la teneur en polluant augmente.

Afin d'apprécier plus finement les variations d'amplitudes des courbes de réponses d'une concentration à une autre, les résultats présentent ici les variations relatives de la réponse du matériau $R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}}$ en fonction du temps. Ceci permet de s'affranchir des variations éventuelles de la ligne de base (réponse air) dues à des fluctuations de débit (stabilité des débitmètres) ou des fluctuations de la température de travail (température fluctuante de la salle de manipulation).

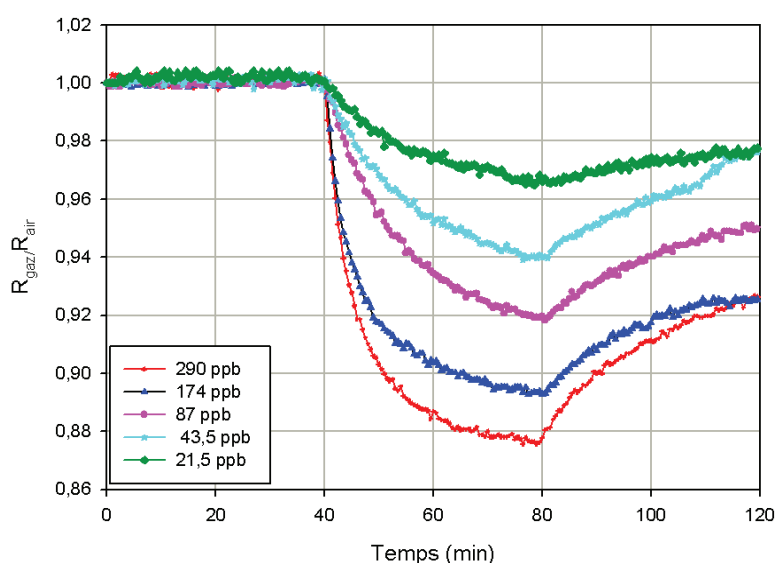


Figure IV. 4 - Réponses électriques à différentes concentrations de l'ozone (de 21,5 à 290 ppb).

La résistance du capteur diminue lorsque la concentration en ozone augmente. Le capteur a montré une très forte sensibilité à l'ozone puisque dans ces conditions expérimentales, une très faible concentration d'ozone (21,5 ppb) a été détectée. En comparant avec la bibliographie, les capteurs à base de SnO₂ permettent la détection de 50 ppb d'ozone à haute température (300°C-500°C) [5]. De plus, concernant la détection d'ozone par des capteurs à base de nanotubes de carbone, Picozzi et al [6] et Park et al. [7] ont obtenu respectivement une limite de sensibilité de 50 ppb et 90 ppb à température ambiante.

Rappelons que le temps de réponse exprime le temps nécessaire que met la valeur de sortie du capteur pour se stabiliser lorsque les conditions de mesure varient brutalement d'un état à un autre. Pour une application capteur, le temps de réponse est normalement défini à 90% de la valeur stabilisée.

Pour déterminer un temps de réponse du capteur, nous avons étudié la réponse du capteur à 21.5 ppb d'ozone (Figure IV.5). Presque immédiatement après l'introduction du gaz, nous observons

une augmentation relativement modérée de la conductance électrique, suivie par une période pendant laquelle la valeur de la conductance varie très peu.

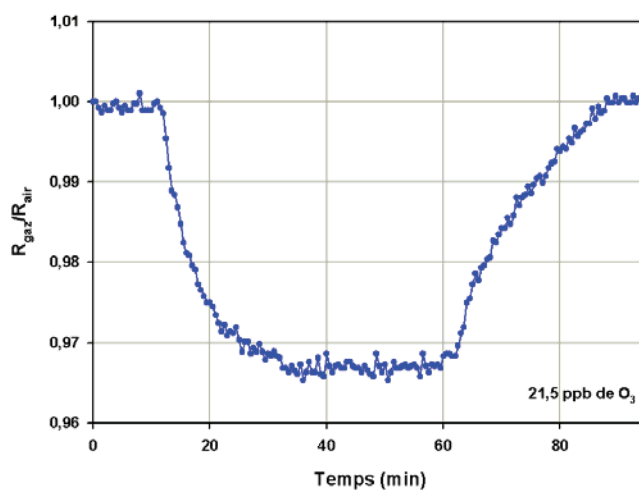


Figure IV. 5 - Réponse électrique à 21.5 ppb d'ozone.

Dans ces conditions expérimentales, nous avons défini 40 minutes d'exposition sous O_3 comme le temps de réponse qui correspond sensiblement à 90% de la réponse finale. Cette étape est essentielle pour la compréhension du phénomène d'adsorption et de désorption, mais dans l'optique d'un développement technologique de capteurs spécifiques à O_3 , de tels temps d'exposition ne seront pas acceptables. De ce fait, en prévision de l'utilisation de ces surfaces sensibles pour des analyses efficaces d'une atmosphère contenant de l'ozone (temps d'obtention de l'information de l'ordre de la minute), une exploitation des courbes de réponse sur des faibles durées d'exposition au polluant a été envisagée.

La Figure IV.5 résume les résultats obtenus pour un temps d'exposition de 5 minutes, les 3 premières minutes ont été nécessaires pour la mise en équilibre de la cellule (300 mL).

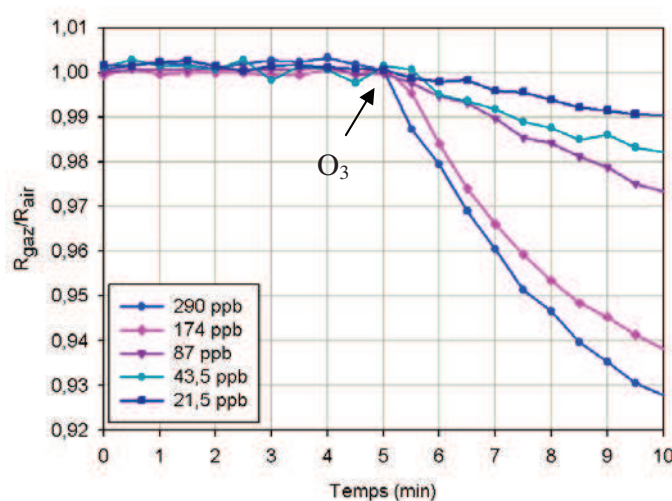


Figure IV. 6 - Réponse du capteur $SnO_2/SWNTs$ après 5 minutes d'exposition sous ozone.

La Figure IV.6 indique clairement que des concentrations très faibles de O_3 peuvent être détectées en moins de 5 minutes avec ce capteur à base de couche hybride $SnO_2/SWNTs$. Dans ce cas, une courbe d'étalonnage peut être tracée en calculant la pente de la courbe obtenue pour chaque concentration de O_3 (Figure IV.7). Ce calcul a été réalisé à l'aide de logiciel SigmaPlot.

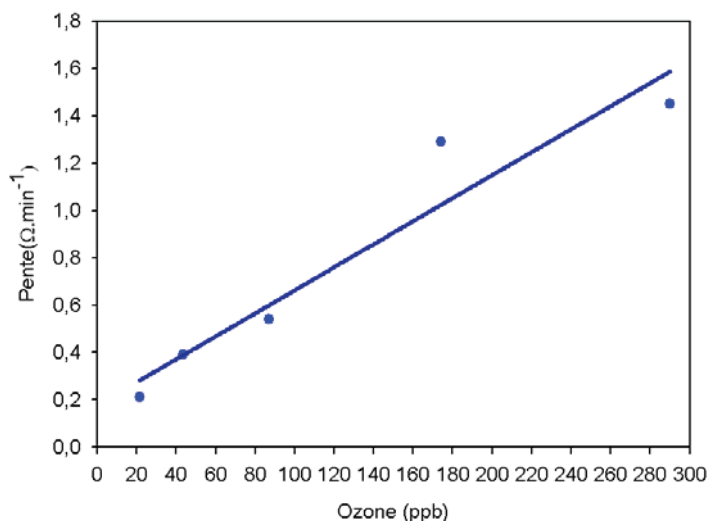


Figure IV. 7 - Courbe d'étalonnage : pente en fonction de la concentration d'ozone.

En conclusion :

- les résultats ont montré que l'ozone à faible concentration est détecté par les couches hybrides à température ambiante,
- lors des premières utilisations des couches sensibles, la mise en évidence d'une variation de la réponse entre la première et la deuxième détection d'ozone a été attribuée à une modification chimique (oxydation) de la couche sensible. Ce point sera abordé en détails dans la suite de chapitre,
- des tests de détection d'ozone à différentes concentrations ont permis de déterminer une quantité minimale détectable de 21 ppb à température ambiante. Notons toutefois que du fait des limites de fonctionnement du banc de dilution, nous n'avons pas pu tester des concentrations inférieures à 21 ppb. Cependant l'amplitude de la réponse à 21 ppb laisse espérer la détection de concentrations inférieures.

Toutes les réponses électriques présentées ci-avant et illustrant le phénomène de détection de l'ozone permettent de valider l'utilisation des capteurs à base des couches hybrides pour cette application.

En comparaison avec les travaux de Berry et al. [5], où la sensibilité atteint 50 ppb à une température de fonctionnement de 350°C pour les dispositifs à base de SnO_2 , la sensibilité des capteurs utilisés pour cette étude apparaît être du même ordre de grandeur. D'autre part, la comparaison avec les études de Park et al. [7] qui ont étudié la détection de l'ozone par des capteurs à base de nanotubes de carbone, les résultats obtenus dans le cadre de ce travail montrent une sensibilité accrue des couches hybrides. Le temps de réponse des capteurs hybrides reste très comparable à ceux des autres capteurs mentionnés dans la littérature (quelques minutes), cependant le problème majeur de ces capteurs réside dans le fait que le retour à la ligne de base après exposition à l'ozone est de durée importante.

IV.4 Réponse du capteur aux gaz réducteurs : cas particulier de l'ammoniac

Suite à la validation de la possibilité de l'utilisation des couches hybrides pour la détection d'un gaz oxydant (ozone), l'étude de la possibilité de détection d'un second composé chimique possédant des propriétés réductrices (l'ammoniac) a été envisagée.

De même que précédemment pour l'ozone, les expérimentations ont porté sur plusieurs points à savoir :

- étude de la réversibilité,
- étude de la fidélité,
- étude des quantités minimales détectables.

IV.4.1 Etude de la réversibilité du capteur à NH_3

Les tests sous gaz sont effectués à température ambiante. Comme précédemment, le capteur est stabilisé durant 24 heures sous un flux d'air, puis, exposé à 50 ppm de NH_3 pendant 5 minutes. Cette durée d'exposition s'est avérée suffisante pour évaluer un changement de comportement du capteur en présence du polluant. Enfin, le capteur est à nouveau exposé à un flux d'air pendant 45 minutes pour envisager un retour de sa réponse électrique à la ligne de base.

La courbe de réponse représentée en figure IV-7a met clairement en évidence la difficulté du retour à la ligne de base de la réponse électrique. Ceci provient très certainement de la forte affinité de la couche hybride à l'ammoniac ce qui induit une désorption lente de ce gaz.

La difficulté du recouvrement des matériaux à base de nanotubes de carbone à température ambiante est l'un des inconvénients majeurs rencontré dans la littérature [8, 9]. Cependant, plusieurs solutions ont été proposées :

- ❖ chauffage du capteur à des températures élevées [10],
- ❖ exposition à une lumière ultra-violettes [11],
- ❖ mise en dépression du capteur [8].

En référence à la bibliographie, des essais de désorption de l'ammoniac sous vide ont été envisagés afin de valider la possibilité de désorption de ce dernier. Dans notre cas, le retour à la ligne de base du capteur a été assuré grâce à une pompe à palette (vide primaire) suivi du passage d'un flux d'air (Figure IV.8b).

Ainsi, dans ses conditions, le temps de recouvrement à température ambiante est bien assuré après 10 min (sous vide suivi du passage d'un flux d'air).

Ces expérimentations permettent de confirmer que le capteur à base de couche hybride ne dérive pas après plusieurs expositions à NH_3 . Cependant, la désorption sous air à température ambiante est très lente et un dégazage sous vide permet de diminuer le temps de désorption. Ceci amène la problématique de la réactivité chimique de NH_3 avec la couche hybride. L'étude de cette problématique fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

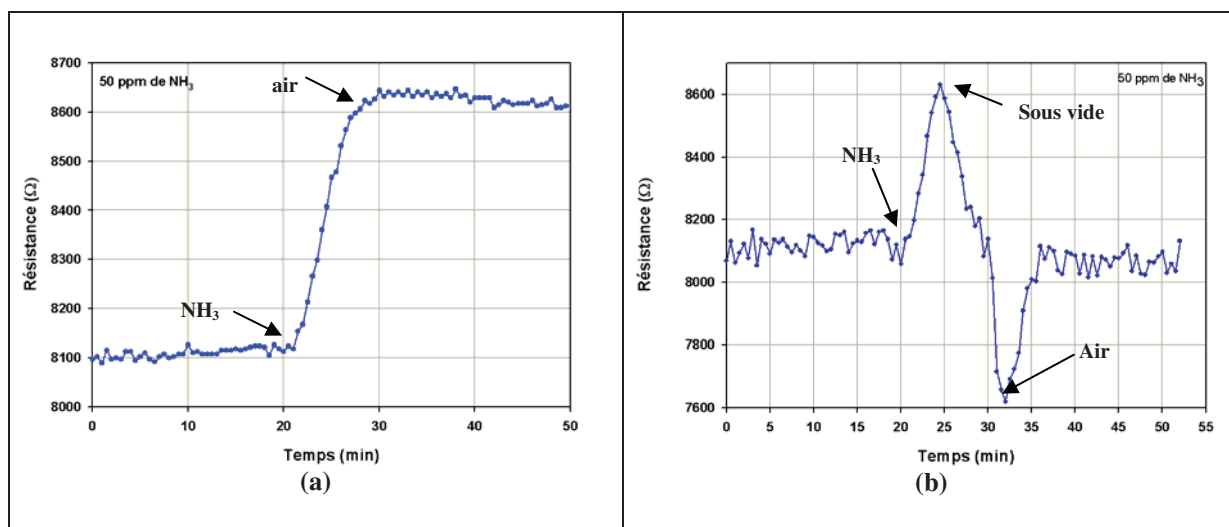


Figure IV. 8 - Réponse du capteur en présence de 50 ppm de NH_3 à température ambiante et recouvrement sous air (a), sous vide + air (b).

A partir de ces résultats, toutes les réponses sous NH_3 présentées par la suite seront obtenues après dégazage sous vide.

IV.4.2 Fidélité du capteur en présence de NH_3

De façon similaire au cas de la détection de l'ozone, avant d'examiner la sensibilité des capteurs, nous avons vérifié leur fidélité et leur répétabilité. Pour cela, nous avons répété le même protocole expérimental que celui décrit dans le paragraphe IV.4.1.

La Figure IV.9 résume les résultats obtenus en effectuant trois cycles successifs de mesures sous NH_3 à température ambiante. Comme précédemment, suite à la détection de NH_3 , le capteur est exposé à un vide primaire pendant 10 minutes puis à un flux d'air afin de retrouver sa ligne de base. Les résultats sont très répétables en termes de temps de réponse et d'amplitude des réponses électriques de détection pour tous les cycles.

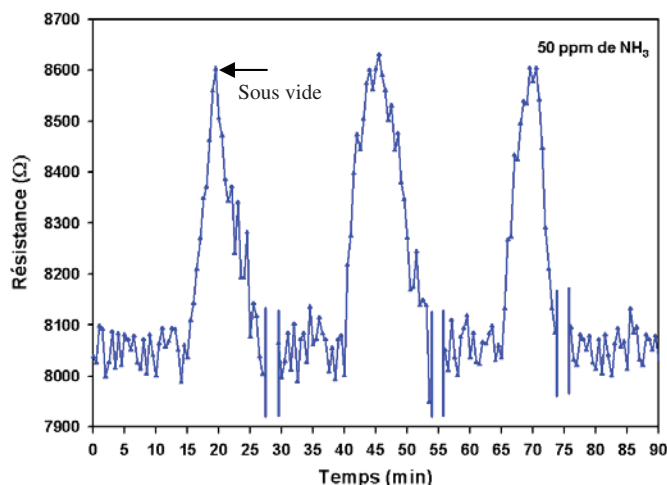


Figure IV. 9 - Réponses reproductibles suite à l'exposition de 50 ppm de NH_3 .

IV.4.3 Quantités minimales du NH_3 détectées

Les réponses électriques du capteur à base de couche hybride à différentes concentrations de NH_3 comprises entre 1 et 100 ppm, mesurées à température ambiante sont représentées en Figure IV.10. Avant chaque test, le même capteur utilisé précédemment est stabilisé sous air sec pendant 24 heures et ensuite exposé à différentes concentrations de NH_3 pendant 5 minutes. Suite à une détection de NH_3 , le capteur est exposé au vide puis sous air sec afin de retrouver la ligne de base, comme décrit dans le paragraphe précédent.

Comme pour l'ozone, ces résultats confirment le « comportement capteur » des couches hybrides, puisque l'on constate une variation de la résistance électrique avec l'augmentation de la concentration d'ammoniac dans l'air et après plusieurs passages sous gaz, la résistance revient à sa valeur d'origine lorsque le capteur est exposé sous vide puis sous air sec.

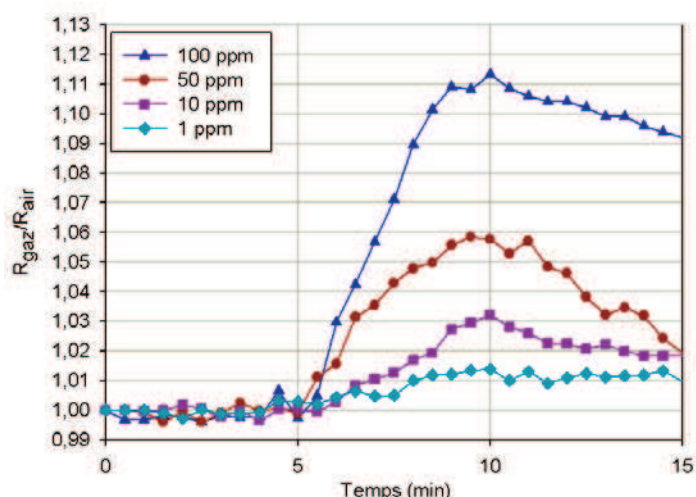


Figure IV. 10 - Réponses électriques du capteur $SnO_2/SWNTs$ en fonction de la concentration en NH_3 (1 à 100 ppm).

Si l'on raisonne en termes de performances de détection, les couches hybrides de type $SnO_2/SWNTs$ confèrent au capteur une stabilité et une réversibilité satisfaisantes. La faible concentration en NH_3 détectée pour ces couches (1 ppm) à température ambiante est le point remarquable à signaler ici.

En comparaison avec les travaux de Van Hieu et al. [4], où la sensibilité annoncée atteint 60 ppm pour des dispositifs à base de $MWNTs/SnO_2$, la sensibilité des couches testées ici est largement améliorée.

Sur la série de mesures effectuées, le temps d'exposition sous gaz de 5 minutes était suffisant pour avoir une réponse significative du capteur. Compte tenu d'une période de 3 minutes nécessaire pour remplir la cellule de mesure, un temps d'exposition au gaz de deux minutes permet la détection de faibles quantités de NH_3 .

Au regard de ces points positifs, l'inconvénient majeur de ces couches hybrides est la difficulté de retour à la ligne de base suite à une exposition à NH_3 .

Ce phénomène, probablement dû à une interaction forte entre NH_3 et la couche hybride, nécessite impérativement un dégazage sous vide des capteurs pour recouvrer leur surface sensible.

Vu le faible niveau de vide à appliquer pour désorber les molécules de NH_3 (vide primaire) il est fort possible que d'autres procédés tels que la désorption thermique conduisent également à une désorption satisfaisante de l'ammoniac. Ce procédé n'a pas pu être testé faute de temps.

Globalement, les couches hybrides permettent la détection de NH_3 dans la mesure où un système de désorption peut être associé à ces dispositifs.

Abordons à présent une rapide synthèse relative à l'interaction de chacun de ces composé cible avec les surfaces sensibles de matériau hybride.

Dans le cas de la détection d'ozone, l'analyse des réponses électriques montre une modification de comportement suite à la première exposition à ce gaz. Cette modification de comportement a été attribuée à une modification chimique irréversible des surfaces sensibles. D'après la littérature, cette modification est probablement due à une oxydation de la surface, du fait du caractère très oxydant de l'ozone.

Concernant le cas de l'ammoniac, même si un retour à la ligne de base est finalement obtenu après dégazage des échantillons, il n'empêche que ce gaz présente une certaine affinité avec la surface sensible.

En conséquence, que l'on soit en présence de l'ozone ou de NH₃, ces deux polluants interagissent suffisamment avec la surface pour induire soit une modification chimique irréversible, soit une désorption lente du composé cible.

L'analyse des courbes de réponse permet de constater ces phénomènes sans toutefois les expliquer. Pour cette raison, une caractérisation physico-chimique des surfaces sensibles après détection de chacun des polluants doit être nécessairement envisagée.

IV.5 Caractérisation des couches hybrides SnO₂/SWNTs après détection de O₃ et NH₃.

Afin de vérifier si l'exposition des couches hybrides à des flux d'ozone ou d'ammoniac affecte les propriétés de la surface sensible, des caractérisations physico-chimiques des matériaux sensibles ont été réalisées par spectroscopies XPS et Raman.

IV.5.1 Analyse par spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

Les analyses XPS ont été réalisées afin d'analyser d'éventuelles modifications chimiques induites par une interaction possible entre le matériau hybride et le polluant. Cependant, les analyses sur les couches hybrides se sont révélées peu concluantes et difficiles à interpréter puisque nous n'avons pas pu déceler la présence des SWNTs (absence du pic caractéristique C1s) dans le spectre de l'échantillon analysé.

L'alternative adoptée dans ce cas a été de réaliser des analyses sur des échantillons uniquement constitués de SWNTs en considérant qu'à température ambiante, la matrice de dioxyde d'étain ne subit aucune modification lors de l'exposition à un flux d'ozone ou d'ammoniac.

IV.5.1.1 Appareillage

Les analyses XPS ont été réalisées en utilisant un dispositif Thermoelectron modèle « ESCALAB 250 » fonctionnant à une pression de $5 \cdot 10^{-9}$ Torr (CNRS PROMES Font-Romeu). Les spectres d'émission de photoélectrons ont été enregistrés en utilisant une source monochromatique (400 W) Al-K α ($h\nu = 1486,6$ eV). L'aire analysée correspond à une surface de $0,2 \text{ mm}^2$. L'énergie cinétique des photoélectrons est mesurée en utilisant un spectromètre CHA (analyseur hémisphérique concentrique) et le flux d'énergie a été fixé à 20 eV. L'étalonnage en énergie du spectromètre a été effectué en utilisant les pics de photoélectrons Au 4F^{7/2} ($83,98 \pm 0,1$ eV) et Cu 2p^{3/2} ($932,67 \pm 0,1$ eV). Les concentrations atomiques de surface sont déterminées à partir des aires des pics photoélectroniques en utilisant les facteurs de sensibilité atomique présentés par Scofield [12], en tenant compte de la fonction de transmission de l'analyseur ou en utilisant les facteurs de sensibilité atomique établis à partir des échantillons de référence. Les pics de photoélectrons ont été analysés par lissage de pic Lorentzien/ gaussien. La largeur fixe à mi-hauteur FWHM ($0,9 \pm 0,05$ eV) ainsi que les positions fixes des composants sont similaires à celles recueillies sur les échantillons de référence.

IV.5.1.2 Préparation des échantillons

Les analyses ont porté sur des échantillons de 0,5-1 mg de SWNTs (Nanoledges® synthèse par arc électrique - diamètre 1,4 nm) recuits en atmosphère oxydante à 300°C pendant une heure, ceci afin de se rapprocher des conditions de préparation des couches sensibles des capteurs. Dans le but d'étudier les différentes modifications chimiques potentiellement induites par l'interaction de NH₃ ou de O₃ avec les CNTs, les échantillons ont été soumis à un flux constant de ces deux polluants dans les conditions suivantes :

- débit de gaz : $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,
- durée de traitement : 1 heure,
- température de traitement : ambiante.

Trois échantillons ont été préparés. Ils sont dans un premier temps exposés à un flux d'air synthétique pendant une heure. Le premier échantillon (SWNTs+NH₃) a été traité en présence de 100 ppm de NH₃ puis le second échantillon (SWNTs+O₃) a été traité en présence de 870 ppb d'O₃. Enfin, le troisième échantillon (SWNTs) n'a subi aucun traitement gazeux et constituera l'échantillon de référence.

Le but d'une telle préparation était de reproduire un protocole expérimental identique à celui utilisé pour l'obtention des réponses électriques sous chacun de ces gaz.

IV.5.1.3 Résultats

Pour chaque échantillon, l'acquisition du spectre large permet d'identifier les différents composants chimiques de l'échantillon et de les quantifier. La Figure IV.11 représente les spectres caractéristiques des trois échantillons analysés.

Le Tableau IV.1 fait la synthèse des compositions atomiques (% at.) calculées à partir des pics des photoélectrons C1s, O1s, Mo3d et N1s, collectés sur la surface des échantillons SWNTs, SWNTs+O₃ et SWNTs+NH₃.

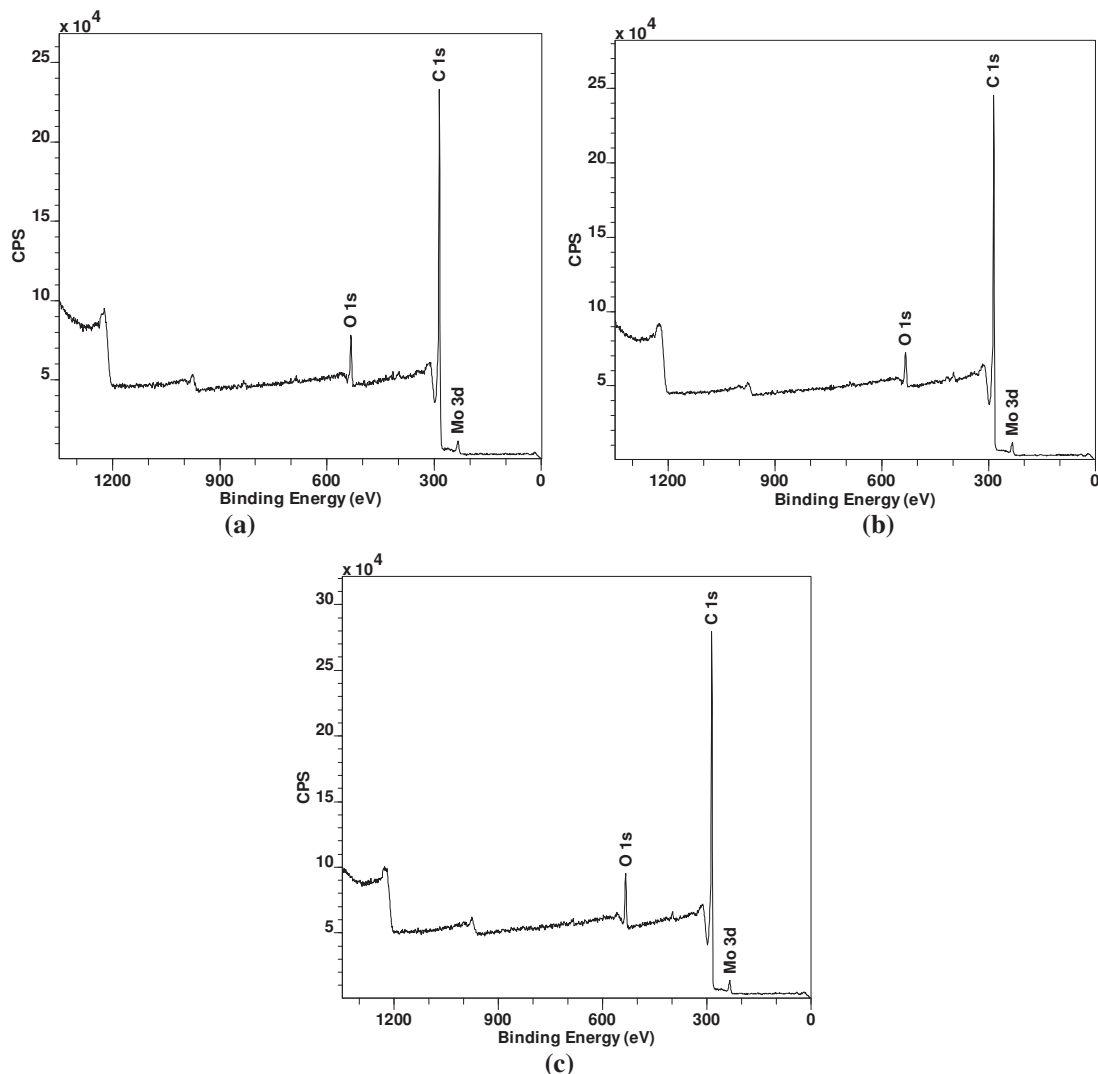


Figure IV. 11 - Spectres XPS larges pour les SWNTs recuits à 300°C : (a) sans traitement gazeux, (b) exposés à l'ozone, (c) exposés à NH₃.

Tableau IV. 1 - Compositions atomiques (% at)

	C	N	O	Mo
SWNTs	93,9	/	3,3	0,5
SWNTs+O ₃	96,9	/	5,5	0,3
SWNTs+NH ₃	94,8	/	4,9	0,3

Le pic caractéristique du Molybdène (Mo3d) sur les trois échantillons (<1%) est expliqué par le fait que cet élément chimique est utilisé comme catalyseur dans la synthèse des SWNTs [11].

a- Etude des échantillons SWNTs traités par NH₃

L'azote n'est pas détecté sur la surface de l'échantillon exposé à NH₃. Trois hypothèses peuvent être proposées dans ce cas :

- l'azote est présent en faible quantité, dans ce cas son pic caractéristique peut être masqué par le pic du Mo, sachant que les positions des pics des photoélectrons N 1s et Mo 3p_{3/2} (oxydes de Mo) sont proches (plus ou moins 1 eV). Ce résultat ne permet pas de confirmer l'existence d'une réaction chimique entre les nanotubes de carbone et l'ammoniac,

- l'azote est présent en quantités inférieures aux limites de détection de la technique et n'est donc pas détecté ici,

- des groupements azotés sont présents avant analyse mais la mise sous ultra-vide pendant l'analyse a provoqué la désorption de ce dernier.

En conclusion ce résultat ne permet pas de confirmer qu'il n'y a pas d'interaction NH₃/SWNTs ni de confirmer qu'il y en a une. Seules des hypothèses peuvent être proposées dans ce cas et en première approche ces analyses montrent que l'exposition des NTs à un flux d'ammoniac à température ambiante ne modifie pas la composition chimique de ces derniers.

b- Etudes des échantillons de SWNTs traités à O₃

Nous avons remarqué une augmentation du taux d'oxygène sur l'échantillon exposé à l'ozone par rapport au taux mesuré sur l'échantillon de référence.

En effet, les atomes d'oxygène à la surface augmentent de 3,3% à 5,5% quand les SWNTs sont traités avec l'ozone de concentration de 870 ppb pendant une heure.

Cette observation est en accord avec les études réalisées par Li et al. [13], qui ont montré une augmentation de la teneur en oxygène avec le traitement à l'ozone.

La suite de cette étude porte sur une caractérisation précise de l'environnement chimique de chaque élément constitutif des NTs. Ceci est réalisé par décomposition des photoélectrons (C1s)

La Figure IV.12 montre les résultats de la décomposition des pics de photoélectrons C1s obtenue pour les trois types d'échantillons analysés (SWNTs, SWNTs +O₃ et SWNTs +NH₃).

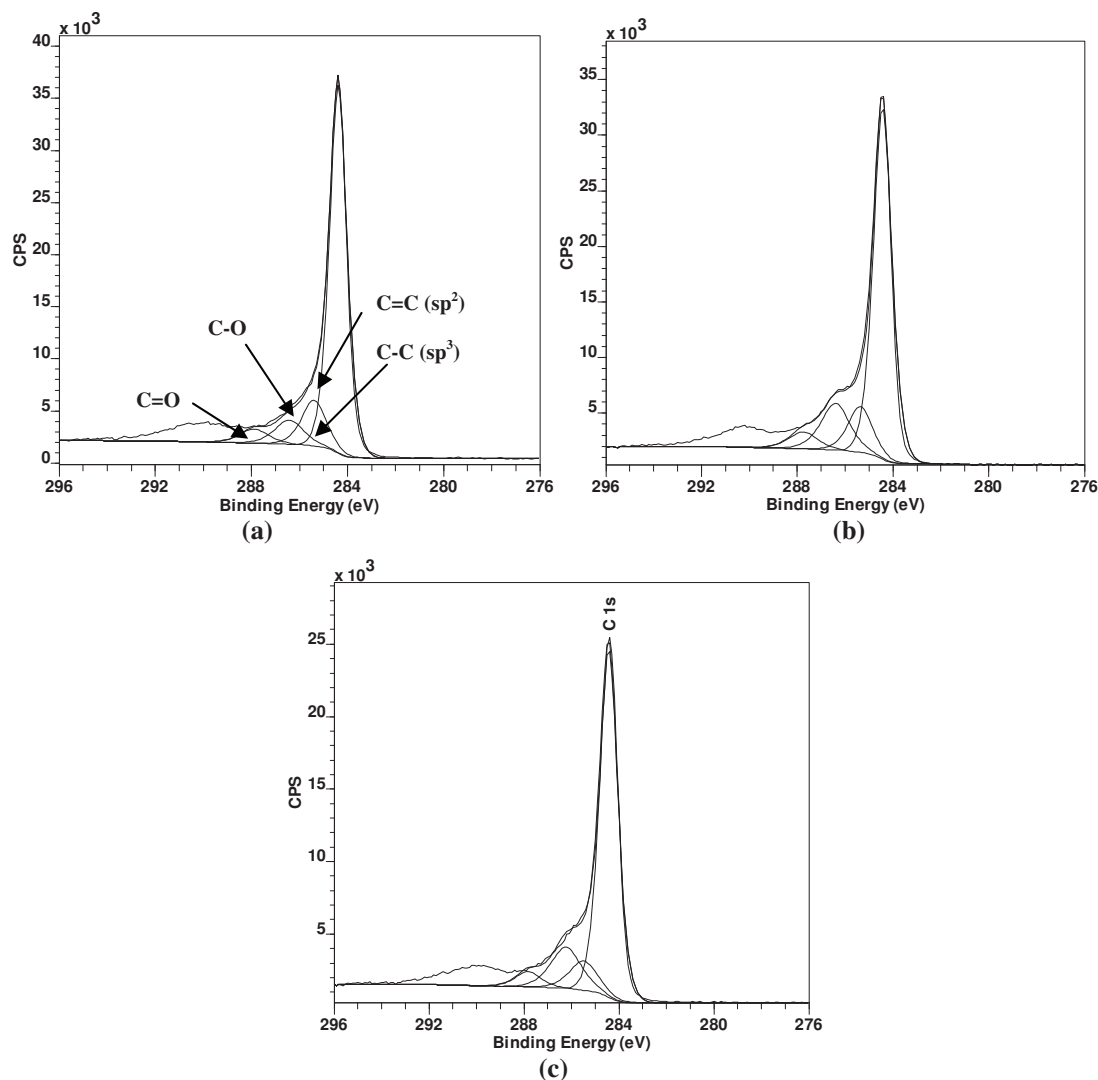


Figure IV. 12 - Pics de photoélectrons C 1s : (a) SWNTs, (b) SWNTs exposés à O₃ et (c) SWNTs exposés à NH₃.

Les résultats de la décomposition des pics de photoélectrons C1s collectés sur les trois échantillons ainsi que les proportions des composantes de décomposition sont résumés dans le Tableau IV.2.

Tableau IV. 2 - Résultat global de la décomposition des pics de photoélectrons C1s

Pics de photoélectrons C1s : El =284.35+/- 0.05 ev, FWHM = 0.9+/-0.05 ev							
N° composante	El (eV)	FWHM (eV)	Liaisons chimiques	Environnement chimique	SWNTs	SWNTs- O ₃	SWNTs- NH ₃
C1	284,4+/-0,1	0,9 +/-0,5	C=C (sp ²)	C-C ₄ , carbone graphite	71,7	68,7	74,1
C2	285,2+/-0,1	1,15 +/- 0,5	C- C (sp ³), C-H	C-C ₄ , C-C/C-H	9,5	12	13,1
C3	286,3+/-0,1	1,3 +/-0,5	C-O	C oxydé	14,3	14,3	8,1
C4	287,8+/-0,1	1,4 +/-0,5	C=O	C oxydé	4,5	5,1	4,7

L'échantillon traité avec de l'ozone (SWNTs+O₃), montre une diminution de la composante C1 et une augmentation de la composante C2 par rapport à l'échantillon de SWNTs non exposé. Ces résultats indiquent la diminution du taux des liaisons C=C (sp²) et l'augmentation du taux des liaisons C-C (sp³). Ceci suggère une attaque des liaisons carbone-carbone double par les molécules de O₃ à la surface des SWNTs et par la suite leur transformation en liaisons C-C.

En examinant l'échantillon de SWNTs exposé à l'ozone, nous avons remarqué que la fraction des groupes C-O n'a pas changé par rapport à l'échantillon de référence. Ceci suggère que le groupe C-O n'est qu'une espèce intermédiaire qui pourrait être oxydé rapidement en d'autres formes telles que le groupe C=O. Cette hypothèse est étayée par l'augmentation de la proportion de ces groupements qui passent de 4,5% pour l'échantillon de référence à 5,1% pour l'échantillon traité par l'ozone [13]. Ces analyses XPS ont permis de mettre en évidence des modifications de la structure chimique des nanotubes de carbone suite à l'adsorption de O₃. Ces modifications irréversibles peuvent permettre d'expliquer la modification irréversible de la réponse électrique observée lors de la première détection d'ozone par le capteur hybride.

Dans le cas des SWNTs traités avec NH₃, nous avons constaté trois types de modifications : une augmentation des liaisons C=C et C-C et une diminution des liaisons C-O. Les conclusions apparaissent moins évidentes que dans le cas de l'effet de l'ozone. Du fait de son caractère réducteur, il peut être envisagé ici la réduction du taux d'oxygène en surface des échantillons d'où une diminution de la proportion de liaisons C-O au profit de la formation de liaison C-C et C=C.

Pour conclure, les analyses XPS ont montré que les nanotubes de carbone subissent des modifications chimiques très nettes (formation de groupements C=O) lorsqu'ils sont traités sous flux d'ozone, alors qu'à l'inverse l'ammoniac semble plutôt induire une réduction de la surface sensible par diminution de la teneur en groupements C-O.

Rappelons que les analyses XPS ont porté sur les nanotubes de carbone seuls et non pas sur la matrice SnO₂/SWNTs. Dans le but d'approfondir ces résultats, nous avons fait appel à la spectroscopie Raman, une technique bien adaptée à la caractérisation des nanotubes de carbone, permettant surtout ici l'analyse de la matrice SnO₂/SWNTs. Cette technique permettant de mettre en évidence le greffage covalent des groupements divers sur les parois des SWNTs, est utilisée dans notre cas pour caractériser les interactions SWNTs/atmosphère gazeux et comprendre la nature des modifications induites par l'ozone et l'ammoniac.

IV.5.2 Analyse par Spectroscopie RAMAN

Les analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées au Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux (LCVN - UMR 5587) de Montpellier.

IV.5.2.1 Principe et appareillage

La spectroscopie Raman permet l'analyse de manière macroscopique des SWNTs et présente également l'avantage de sonder aussi bien les SWNTs semi-conducteurs que les SWNTs métalliques.

En spectrométrie Raman, les nanotubes de carbone sont excités sur une gamme de longueur d'onde large à savoir entre 400 et 900 nm, et ce sont les transitions vibrationnelles qui sont observées pour chaque longueur d'onde d'excitation. Il existe deux bandes caractéristiques des SWNTs : celles liées aux modes de vibration tangentielle d'une part, vers 1600 cm⁻¹ (bande G), et celles liées aux modes de vibration radiale d'autre part (RBM pour Radial Breathing Mode), entre 150 et 400 cm⁻¹. Une bande liée au désordre est parfois visible vers 1350 cm⁻¹ lors de la présence des défauts (bande D).

Les analyses Raman ont été réalisées à température ambiante en utilisant un laser He-Ne et un laser Ar à 633 nm (1,96 eV) et 514,5 nm (2,41 eV) respectivement. L'appareillage utilisé comporte un microscope (objectif 50 x, N.A 0,5) couplé à un spectromètre Jobin Yvon iHR550 (réseau 1800 gr/mm) équipé d'un détecteur CDD refroidi à l'azote liquide.

IV.5.2.2 Préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés sous forme de couche mince de 1 cm² de surface, obtenue par dépôt du sol SnO₂/SWNTs (0,3%) par « dip-coating » et recuite à 300°C en atmosphère oxydante pendant une heure. Rappelons que ce protocole est identique à celui utilisé précédemment pour la préparation des capteurs.

Trois échantillons ont été caractérisés par diffusion ex situ micro-Raman :

- un échantillon hybride constituant une référence exposée à l'air uniquement,
- un échantillon hybride-NH₃ soumis à un flux constant de 100 ppm de NH₃ pendant 40 min à température ambiante,
- un échantillon hybride-O₃ soumis à 870 ppb d'ozone pendant 40 min à température ambiante.

IV.5.2.3 Résultats

En première approche, les spectres ont été mesurés à deux longueurs d'onde (523 nm et 623 nm) avec une faible résolution (réseau 300 Traits/mm) sur les trois échantillons. Ces conditions de mesures ont été insuffisantes pour constater des modifications entre les spectres des différents échantillons. Les spectres ont été mesurés alors dans le rouge (633 nm) avec une meilleure résolution (réseau 1800 Traits/mm).

Comme prévu pour ce type d'échantillon, les résultats ont montré :

- un profil typique de la bande G des SWNTs semi-conducteurs enregistré dans le vert (514 nm) (Figure IV-12a) [14],
- un profil typique de la bande G des SWNTs métalliques enregistré dans le rouge (633 nm) (Figure IV-12b) [14].

Les spectres des SWNTs semi-conducteurs représentés sur la Figure IV-13a sont semblables pour les trois échantillons, alors que les écarts sont significatifs entre les spectres mesurés sur les SWNTs métalliques (Figure IV-13b). Comme le montre la Figure IV-13b, la largeur et l'intensité relative de la composante large centrée autour de 1530 cm⁻¹ est très sensible à l'état de dopage des tubes. Elle est de largeur maximale lorsque le tube est "intrinsèque", c'est à dire lorsque le niveau de Fermi coïncide avec le niveau de neutralité du tube (échantillon de référence). La largeur est réduite pour l'échantillon hybride traité à l'ozone et augmentée pour l'échantillon hybride traité par NH₃, comparativement à l'échantillon de référence. Ce résultat est en accord avec la littérature qui montre l'extrême sensibilité de la bande métallique G à l'évolution du niveau de Fermi causée par l'atmosphère environnante [15]. Ces résultats peuvent être interprétés de la manière suivante : les tubes exposés à l'air sont légèrement oxydés et le traitement à l'ozone accentue cette oxydation (la légère augmentation de l'intensité de la bande D autour de 1320 cm⁻¹ suggère la création de défaut dans la structure) et le traitement par NH₃ réduit les tubes et les rapproche de leur niveau de neutralité.

En outre, ceci suggère qu'une partie du transfert de charge ou de la modification qui se produit lors de l'exposition de la couche hybride à l'ozone ou à l'ammoniac, est irréversible dans l'air à température ambiante (les mesures Raman ont été effectuées plusieurs semaines après l'exposition au gaz).

En résumé, ces modifications ont été observées uniquement pour les SWNTs métalliques alors que pour les SWNTs semi-conducteurs, aucune modification n'a pu être mise en évidence.

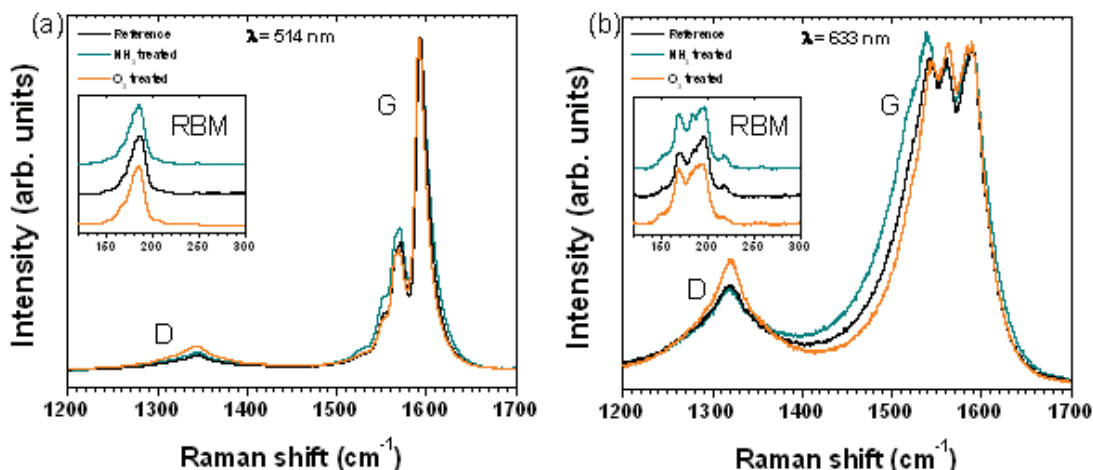


Figure IV. 13 - Spectres Raman (régions des bandes G et D) du matériau hybride $SnO_2/SWNTs$ mesurés avec les longueurs d'onde d'excitation de 514 nm (a) et de 633 nm (b).

IV.6 Discussion

Dans cette partie, les corrélations entre les différents résultats expérimentaux obtenus (Raman et XPS) sont utilisées pour mettre en évidence le rôle de la nature du gaz sur la variation de la réponse électrique de la couche hybride. L'origine du comportement électrique observé sous ozone et NH_3 sera également recherchée.

- Couches sensibles à base de SnO_2

Les résultats obtenus ont d'abord confirmé que le capteur à base de SnO_2 pur ne répond ni à NH_3 ni à l'ozone à température ambiante. Ces résultats signifient, à priori qu'il n'y a pas de transferts de charges entre O_3 et SnO_2 d'une part et NH_3 et SnO_2 d'autre part à cette température.

- Couches sensibles à base de SWNTs

A l'inverse, les capteurs à base de SWNTs ont permis la détection de l'ozone et de NH_3 à température ambiante. Les réponses électriques ont montré une diminution de la résistance électrique lors de l'exposition au gaz oxydant (O_3) et une augmentation de la résistance lors de l'exposition au gaz réducteur (NH_3).

Ces résultats expérimentaux confirmant que les SWNTs se comportent comme un semi-conducteur de type p, sont conformes à la littérature [16, 17]. Le mécanisme de la variation de leur résistance électrique lorsqu'ils sont exposés à O_3 ou à NH_3 peut donc être décrit comme suit. De fait de ses caractéristiques oxydantes, l'ozone réagit en surface en se réduisant. En supposant que les molécules de O_3 réagissent avec les CNTs, il est alors possible d'envisager un transfert d'électrons des nanotubes de carbone à la molécule d'ozone. Pendant l'adsorption, la concentration en porteurs de charges majoritaires dans les nanotubes de carbone (trous) augmente

et conduit donc à la diminution de la résistance électrique, observée expérimentalement. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Park et al. [7] et Zhang et al. [18].

Dans le cas de l'ammoniac, ce gaz se comporte comme un gaz réducteur, un transfert d'électrons peut avoir lieu lors de l'adsorption de ce dernier, de la molécule cible vers les nanotubes de carbone. Dans ce cas, lors de l'adsorption de ce gaz, des phénomènes de recombinaisons e^- /trous peuvent se produire en induisant une diminution de la densité de trous dans le matériau. Ce phénomène conduit globalement à une augmentation de la résistance électrique des SWNTs pendant l'adsorption d'ammoniac globalement [19].

- Couches hybrides à base de SnO_2 /SWNTs

En ce qui concerne le matériau hybride SnO_2 /SWNTs, le même comportement que pour les couches SWNTs a été observé du fait que ces couches se comportent également comme des semi-conducteurs de type p. Des résultats similaires ont été rapportés précédemment par Hoa et al. [20] et Van Hieu et al. [4] pour la détection de NH_3 . Les résultats mentionnés dans ce chapitre montrent que les capteurs à base de couches hybrides sont plus sensibles que les couches à base des SWNTs. En se référant aux résultats de Van Hieu et al. [4], Wei et al. [16] et Lu et al. [22], un mécanisme de détection de gaz par les couches SnO_2 /SWNTs peut être proposé en se basant sur la modulation du transfert de charge. En effet, Wei et al. [16] proposent la formation d'une hétéro-structure à l'interface du matériau hybride. Cette hypothèse suppose que la présence de SnO_2 (matériau de type n) et des nanotubes de carbone (matériau de type p) peut conduire à la formation d'une jonction électronique de type p/n. L'adsorption d'un gaz cible induit probablement une modulation de la charge de surface qui influe directement sur le transfert électronique de la jonction et induit ainsi une variation de la résistance de la couche de détection. Ainsi, l'adsorption de NH_3 (donneur d'électrons) à la surface de la couche hybride conduit probablement à une augmentation des charges négatives et donc à une augmentation des recombinaisons p/n. Dans ce cas, le nombre des trous positifs diminue dans le matériau, ce qui entraîne une augmentation de sa résistance électrique globale. Au contraire, dans le cas de la détection d'ozone, qui est un polluant accepteur d'électrons, l'adsorption de ce dernier à la surface de la couche hybride conduit à une diminution des charges négatives, ce qui induit une diminution des recombinaisons p/n et de ce fait une diminution de la résistance électrique de la couche de détection.

Concernant l'ozone, les résultats de caractérisations XPS et Raman suite à l'étude du comportement électrique des capteurs, montrent bien l'existence de liaisons fortes entre les SWNTs et les molécules d'ozone. Ceci explique la modification irréversible du comportement

électrique entre la première et la deuxième détection, que l'on peut attribuer à une oxydation de la chaîne carbonée.

Concernant l'ammoniac, les résultats XPS et Raman ne confirment pas l'existence d'un dopage des SWNTs par l'azote. Cependant le retour à la ligne de base du capteur lors de son exposition à NH_3 était difficile.

Dans la littérature, l'étude théorique de l'adsorption des molécules de NH_3 sur des SWNTs sans défauts se fait par un processus de physisorption [23]. Des résultats théoriques présentés par Chang et al. [24] confirment bien que les interactions des molécules [$CNTs+NH_3$] sont de type physisorption et non de type chimisorption.

Cependant, les études expérimentales de l'adsorption des molécules de NH_3 sur les SWNTs confirment la co-existence des phénomènes de physisorption et de chimisorption [25, 26]. Dans ce cas, la chimisorption peut exister et peut être reliée à la nature des nanotubes et plus particulièrement à la présence des défauts sur ces derniers [25]. Quand les nanotubes ne subissent pas de traitement de purification avant leur utilisation, une éventuelle présence de défauts et d'impuretés sur les nanotubes peut exister, ce qui constitue des sites spécifiques d'adsorption aux extrémités des tubes et sur les parois [26].

Dans ce cas, lorsque les nanotubes sont exposés à NH_3 , les sites d'adsorption disponibles peuvent être saturées par les molécules de NH_3 , il en résulte donc une possibilité de chimisorption entre les SWNTs et les molécules de NH_3 .

IV.7 Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre ont montré la possibilité de détection d’ozone et d’ammoniac à température ambiante en utilisant des couches hybrides de type $SnO_2/SWNTs$.

Par rapport aux capteurs « classiques » uniquement constitués de SnO_2 et fonctionnant à température élevée, les couches hybrides montrent pour ces deux gaz des performances de détection similaires. Cependant, l’intérêt majeur de ces dernières est la possibilité de détection à température ambiante.

Ensuite, par comparaison avec les couches uniquement constituées de $SWNTs$, le comportement des couches hybrides développées ici est semblable. Remarquons toutefois que les quantités minimales détectées pour O_3 et NH_3 sont supérieures dans le cas de couches hybrides, comparées aux couches à base de nanotubes. Ce résultat confirme l’intérêt de combiner le SnO_2 avec les NTs dans les couches sensibles.

Les caractéristiques de fonctionnement des couches hybrides souffrent néanmoins de temps de recouvrement longs suite à une détection de l’un ou l’autre des polluants. Cet effet est d’autant plus marqué dans le cas de l’ammoniac. Ceci constitue un inconvénient non négligeable dans le cas de l’utilisation de ces couches en tant que capteurs de gaz.

Il convient donc pour la suite de l’étude d’envisager une optimisation des caractéristiques de fonctionnement des couches hybrides dans le but :

- d’améliorer la désorption des espèces adsorbées,
- d’améliorer encore les performances de détection.

Une phase importante de la suite de ce travail porte sur l’étude de l’influence de la nature des nanotubes de carbone ou encore sur l’influence de la température de recuit des couches hybrides sur la sensibilité des capteurs. Ce point fait l’objet du chapitre suivant.

Liste des tableaux

Tableau IV. 1 - Compositions atomiques (% at)	133
Tableau IV. 2 - Résultat global de la décomposition des pics de photoélectrons C1s	135

Liste des figures

Figure IV. 1 - Réponses électrique des capteurs à base d'une couche de SnO ₂ pure, d'une couche de SWNTs et d'une couche hybride SnO ₂ /SWNT en présence de 174 ppm de O ₃ (a) et 50 ppm de NH ₃ (b) à température ambiante.....	121
Figure IV. 2- Modification de la réponse électrique entre la première et la deuxième détection de O ₃	122
Figure IV. 3 - Réponses électriques reproductible et réversible suite à la détection d'O ₃ (87 ppb).	123
Figure IV. 4 - Réponses électriques à différentes concentrations de l'ozone (de 21,5 à 290 ppb).	124
Figure IV. 5 - Réponse électrique à 21.5 ppb d'ozone.....	125
Figure IV. 6 - Réponse du capteur SnO ₂ /SWNTs après 5 minutes d'exposition sous ozone.	125
Figure IV. 7 - Courbe d'étalonnage : pente en fonction de la concentration d'ozone.	126
Figure IV. 8 - Réponse du capteur en présence de 50 ppm de NH ₃ à température ambiante et recouvrement sous air (a), sous vide + air (b).	128
Figure IV. 9 - Réponses reproductibles suite à l'exposition de 50 ppm de NH ₃	129
Figure IV. 10 - Réponses électriques du capteur SnO ₂ /SWNTs en fonction de la concentration en NH ₃ (1 à 100 ppm).	130
Figure IV. 11 - Spectres XPS larges pour les SWNTs recuits à 300°C : (a) sans traitement gazeux, (b) exposés à l'ozone, (c) exposés à NH ₃	133
Figure IV. 12 - Pics de photoélectrons C 1s : (a) SWNTs, (b) SWNTs exposés à O ₃ et (c) SWNTs exposés à NH ₃	135
Figure IV. 13 - Spectres Raman (régions des bandes G et D) du matériau hybride SnO ₂ /SWNTs mesurés avec les longueurs d'onde d'excitation de 514 nm (a) et de 633 nm (b).	139

Bibliographie

- [1] S. M. Kanan, O. M. El-Kadri, I. A. Abu-Yousef and M. C. Kanan, Semiconducting metal oxide based sensors for selective gas pollutant detection, Review, Sensors, 9 (2009) 8158-8196.
- [2] T. Ueda, K. Takahashi, F. Mitsugi and T. Ikegami, Preparation of single-walled carbon nanotube/TiO₂ hybrid atmospheric gas sensor operated at ambient temperature, Diamond and Related materials, 18 (2009) 493-496.
- [3] C. Bittencourt, A. Felten, E. H. Espinosa, R. Ionescu, E. Llobet, X. Correig, J-J. Pireaux, WO₃ films modified with functionalised multi-wall carbon nanotubes: Morphological, compositional and gas response studies, Sensors and Actuators B, 115 (2006) 33-41.
- [4] N.V. Hieu, L.T.B. Thuy, N.D. Chien, Highly sensitive thin film NH₃ gas sensor operating at room temperature based on SnO₂/MWCNTs composite, Sensors and Actuators, B 129 (2008) 888-895.
- [5] L. Berry, J. Brunet, Oxygen influence on the interaction mechanisms of ozone on SnO₂ sensors, Sensors and Actuators B, 129 (2008) 450-455.
- [6] S. Picozzi, S. Santucci, L. Lozzi, C. Cantalini, C. Baratto and G. Sberveglieri, I. Armentano, J. M. Kenny, and L. Valentini, B. Delley, Ozone adsorption on carbon nanotubes: Ab initio calculations and experiments, Journal of Vacuum Science & Technology A, 22 (2004) 1466-1472.
- [7] Y. Park, K. Y. Dong, J. Lee, J. Choi, G. N. Bae, B. K. Ju, Development of an ozone gas sensor using single walled carbon nanotubes, Sensors and Actuators B, 140 (2009) 407- 411.
- [8] O. K. Varghese, P. D. Kichambre, D. Gong, K. G. Ong, E. C. Dickey, and C. A. Grimes, Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes, Sensors and Actuators B, 81, 1 (2001) 32-41.
- [9] T. Prasse, J.-Y. Cavaille, and W. Bauhofer, Electric anisotropy of carbon nanofibre/epoxy resin composites due to electric field induced alignment, Composites Science and Technology, 63, 13 (2003) 1835-1841.
- [10] A. Goldoni, L. Petaccia, L. Gregoratti, B. Kaulich, A. Barinov, S. Lizzit, A. Laurita, L. Sangaletti, R. Larciprete, Spectroscopic Characterization of Contaminants in purified Single-walled Carbon Nanotubes: Cleaning Procedure and Influence on The Interaction With Gases, Carbon, 42 (2004) 2099.
- [11] http://www.swentnano.com/tech/docs/SWenT_tech_bulletin_SWNT_001.pdf.
- [12] J. H. Scofield, Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 8, 2 (1976) 129-137.
- [13] M. Li, M. Boggs, T. P. Beebe, C.P. Huang, Oxidation of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous solutions by ozone as affected by ultrasound, Carbon, 46 (2008) 466-475.
- [14] T. Michel, M. Paillet, D. Nakabayashi, M. Picher, V. Jourdain, J. C. Meyer, A. A. Zahab, and J.-L. Sauvajol, Indexing of individual single-walled carbon nanotubes from Raman spectroscopy, Physical Review B, 80 (2009) 245416.
- [15] K.T. Nguyen, A. Gaur, and M. Shim, Fano lineshape and phonon softening in single isolated metallic carbon nanotubes, Phys. Rev. Lett. 98, 145504 (2007), Sensors and Actuators B, 131 (2008) 174-182.
- [16] B.Y. Wei, M.C. Hsu, P.G. Su, H.M. Lin, R.J. Wu, H.J. Lai, A novel SnO₂ gas sensor doped with carbon nanotubes operating at room temperature, Sensors and Actuators B, 101, (2004) 81-89.

- [17] L. Valentini, I. Armentano, J.M. Kenny, C. Cantalini, L. Lozzi, S. Santucci, Sensors for sub-ppm NO₂ gas detection based on carbon nanotube thin films, *Applied Physics Letters*, 82 (2003) 961-963.
- [18] T. Zhang, S. Mubeen, N.V. Myung, M.A. Deshusses, Recent progress in carbon nanotubes-based gas sensor, *Nanotechnology*, 19 (2008) 332001.
- [19] M. Sanchez, M.E. Rincon, Sensor response of sol-gel multiwalled carbon nanotubes- TiO₂ composites deposited by screen-printing and dip-coating techniques, *Sensors and Actuators B*, 140 (2009) 17-23.
- [20] N.D. Hoa, N. V. Quy, Y. S. Cho, D. Kim, Nanocomposite of SWNTs and SnO₂ fabricated by soldering process for ammonia gas sensor application, *physica status solidi*, 6 204 (2007) 1820-1824.
- [21] S. Kono, T. Saito, S.H. Kang, W.H. Jung, B.Y. Kim, H. Kawata, T. Goto, Y. Kakefuda, H.W. Yeom, Band diagram for chemical vapor deposition diamond surface conductive layer : Presence of downward band bending due to shallow acceptors, *Surface Science*, 604 (2010) 1148-1165.
- [22] J. Lu, A. Ma, S. Yang, K. Ming Ng, Surfactant Assisted Solid-State Synthesis and Gas Sensor Application of a SWCNT/SnO₂ Nanocomposite Material, *Nanoscience and Nanotechnology*, 7 (2007) 1589-1595.
- [23] M. R. Babaa, N. Dupont, E. Pavlovsky, K. McRae, M. Varlot, Physical adsorption of carbon tetrachloride on as-produced and on mechanically opened single walled carbon nanotubes, *Carbon*, 42 (2004) 1549-1554.
- [24] H. Chang, J.D. Lee, S.M. Lee, Y.H. Lee, Adsorption of NH₃ and NO₂ molecules on carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*, 79 (23) (2001) 3863–3865.
- [25] S.G. Wang, Q. Zhang, D.J. Yang, P.J. Sellin, G.F. Zhong, Multi-walled carbon nanotube-based gas sensors for NH₃ detection, *Diamond and Related Materials*, 13 (2004) 1327-1332.
- [26] H-Q Nguyen, J-S Hu, Behavior of single-walled carbon nanotube-based gas sensors at various temperatures of treatment and operation, *Sensors and Actuators B*, 117 (2006) 426-430.

Chapitre V

Facteurs influants sur les propriétés de détection des capteurs à base de couche hybride.

V.1 Introduction

Les résultats du chapitre précédent ont permis de valider l'intérêt d'utiliser les couches hybrides SnO_2/NTs pour la détection de gaz. Ces résultats préliminaires vont à présent être complétés par une étude d'optimisation des performances de détection de ces couches hybrides. L'étude de l'influence de trois paramètres a été envisagée au cours de ce chapitre, à savoir :

- la température de recuit des couches sensibles,
- les caractéristiques des nanotubes de carbone (pureté, diamètre...) et leur teneur dans le matériau sensible,
- la température de fonctionnement des couches sensibles.

La première partie concerne l'étude de l'influence de la température de recuit sur l'efficacité de détection des couches sensibles. Les résultats de détection seront comparés aux résultats obtenus pour les couches à base de SWNTs seuls dans le but de révéler le rôle joué par le SnO_2 dans les mécanismes de détection de la couche hybride.

Des analyses supplémentaires par analyses XPS seront réalisées dans le but de préciser la nature des modifications induites par le recuit des SWNTs à différentes températures.

La deuxième phase d'optimisation concerne l'étude de l'influence des caractéristiques des nanotubes de carbone sur l'efficacité des capteurs. Les études ont porté d'une part sur l'influence de la concentration et de la pureté des nanotubes et d'autre part, sur l'effet du procédé de fabrication et du diamètre des nanotubes sur la sensibilité des capteurs.

Une dernière partie, portera enfin sur l'étude de l'effet de la température de fonctionnement du capteur sur les propriétés de détection des couches hybrides.

V.2 Etude de l'influence du traitement thermique de la couche hybride sur les propriétés de détection des capteurs

V.2.1 Intérêt du traitement thermique

Le traitement thermique est la dernière étape incontournable dans la fabrication d'un capteur de gaz à base d'oxyde métallique car elle conditionne les propriétés électriques des matériaux sensibles.

Ce traitement a pour effet principal de cristalliser l'oxyde d'étain afin de créer une bonne cohésion au sein de la couche. En effet, au cours du frittage du SnO_2 , les particules s'agglomèrent

pour donner un ensemble cohésif en établissant des connexions plus ou moins étroites entre les grains. Au cours de cette étape, le matériau sensible va subir des évolutions morphologiques qui par la suite entraînent des modifications des propriétés électriques (conductance et sensibilité).

L'influence de la température de recuit du dioxyde d'étain sur la réponse des capteurs à base de SnO_2 a été largement étudiée dans la littérature [1-3]. Yamazoe et al. [1] ont constaté une augmentation importante de la sensibilité sous CO et H_2 lorsque la taille des grains est faible (<10 nm). Vincent [2] obtient une diminution de la sensibilité avec l'augmentation de la température de recuit, d'autre part Murakami et al. [3] observent que pour des températures de recuit comprises entre 300°C et 1100°C , la sensibilité augmente avec la température, alors qu'au delà de 1200°C une diminution de la sensibilité est constatée.

Il est important de noter qu'il est difficile de comparer qualitativement les résultats, car bien souvent les origines des poudres et leur mise en forme ne sont pas forcément identiques ce qui crée des différences notables sur les caractéristiques des poudres et les valeurs de conductance électriques finales. Cependant, les mêmes tendances microstructurales et propriétés électriques sont retrouvées.

Concernant l'influence de la température de recuit des couches hybrides sur la sensibilité des capteurs, peu d'études sont mentionnées dans la littérature.

Van Hieu et al. [4] ont montré que la sensibilité des capteurs hybrides $\text{SnO}_2/\text{MWNTs}$ augmente avec l'augmentation de la température de calcination. En effet, le capteur calciné à 550°C sous vide (10^{-2} torr) est plus performant que celui calciné à 500°C (Figure V1a). Cependant, une deuxième étude de l'effet de la température intermédiaire de recuit (530°C) montre que le capteur recuit à 530°C a une réponse meilleure que celui recuit à 500°C et celui recuit à 550°C (Figure V1b), donc ils considèrent que 530°C est une température de calcination optimale au regard de la sensibilité du capteur.

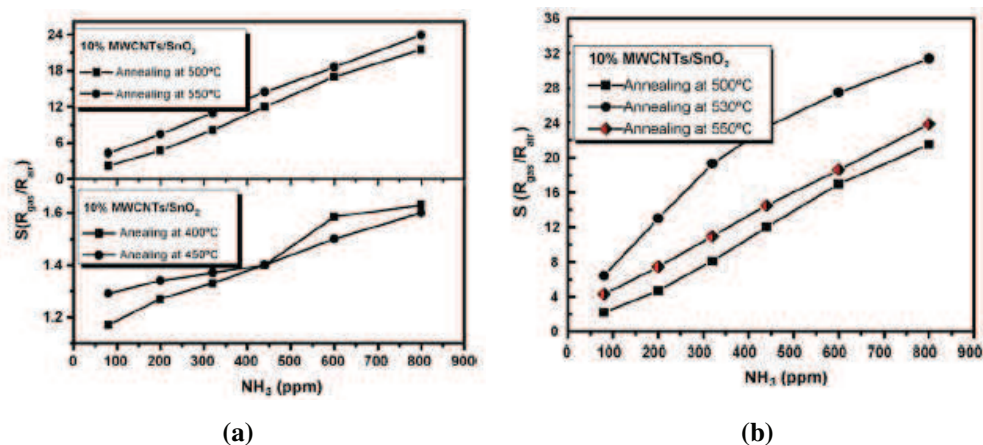


Figure V. 1 - Effet de la température de calcination sur la réponse du capteur hybride :
(a) températures de calcination de 400 à 550°C avec un pas de 50°C et (b)
températures de calcination de 500, 530 et 550°C [4].

D'après Van Hieu et al. [4], l'amélioration des performances de détection du capteur hybride est dépendante de la nature des contacts entre les nanoparticules de SnO_2 et les nanotubes de carbone. Selon ces auteurs, l'augmentation de la température de recuit entraîne l'augmentation de la taille des grains de SnO_2 et par la suite l'amélioration du contact entre les nanoparticules de SnO_2 et les NTs et par conséquent, les performances de détection du capteur. Cependant, une température de recuit élevée peut également provoquer l'oxydation des nanotubes de carbone et induire un endommagement de la structure chimique de ces derniers. Dans ces conditions, la réponse du capteur diminue. Pour cette raison, la détermination de la température optimale de recuit des couches sensibles est nécessaire pour obtenir un capteur optimisé en terme de sensibilité.

D'autre part, des travaux se sont intéressés à l'effet de la température de recuit sur le fonctionnement des capteurs à base de SWNTs.

Nguyen et al. [5] ont montré que le recuit des nanotubes à une température de 200°C permet non seulement la suppression des impuretés résiduelles présente au sein des SWNTs, mais également d'ouvrir l'extrémité des tubes. Ce traitement à 200°C contribue à une amélioration de la sensibilité des capteurs.

D'après ces auteurs un recuit à une température élevée supérieure à 400°C , provoque la transformation des tubes semi-conducteurs en tubes métalliques ce qui se traduit globalement par une diminution de la sensibilité des couches sensibles (Figure V.2).

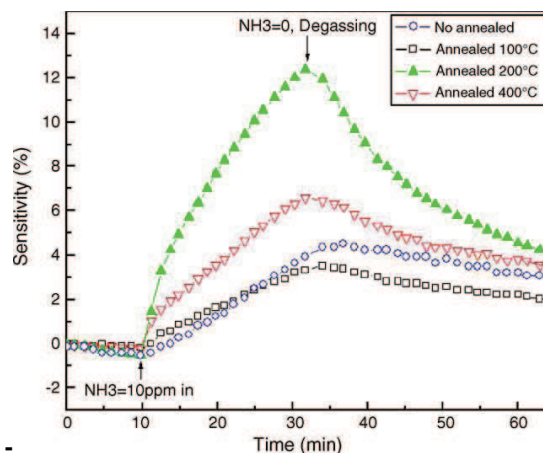


Figure V. 2 - Réponse des capteurs à base de SWNTs recuits à différentes températures en présence de NH_3 [5].

Ces quelques résultats nous montrent l'importance du traitement thermique sur les propriétés de détection des capteurs à base de couches hybrides et à base de SWNTs. En effet, l'étude de la température de recuit est primordiale pour maintenir une bonne conduction électronique du matériau hybride. D'un côté, une haute température de recuit permet d'assurer un meilleur contact entre le SnO_2 et les SWNTs et d'un autre côté, cette température ne doit pas être trop élevée car elle peut induire des dommages structuraux dans les nanotubes de carbone.

En comparant la température de recuit optimale pour le matériau hybride et pour les SWNTs seuls, nous observons que la tendance n'est pas la même. Ceci montre bien le rôle important que joue le SnO_2 dans les performances de détection de la couche hybride. Face à ce constat, il est apparu nécessaire de déterminer expérimentalement la température optimale de recuit des couches hybrides développées dans le cadre de cette étude et les comparer aux SWNTs seuls. En effet, une comparaison de la réponse des capteurs à base de couche hybride et à base de SWNTs seul, recuits à différentes températures nous permettra aussi de mettre en valeur le rôle joué par le dioxyde d'étain dans le mécanisme de détection de la couche hybride.

V.2.2 Effet de la température de recuit sur les réponses électriques des capteurs

Cette partie porte sur l'effet de la température de recuit de la couche hybride en environnement oxydant, sur les performances de détection des capteurs. Des analyses physico-chimiques ont également été réalisées afin de pouvoir corréler les modifications électroniques observées aux éventuelles modifications chimiques des couches hybrides.

Trois types d'expérimentations ont été menés. Une couche sans recuit (séchage à 100°C en étuve) et deux autres couches recuites en atmosphère oxydante pendant une heure à 300°C et à 500°C ont été testées pour la détection de 174 ppb d'ozone et 100 ppm de NH_3 .

Le choix de ces températures est basé sur les considérations suivantes :

- 100°C est la température minimale pour l'évaporation du solvant (alcool- eau),
- 300°C est la température de début de cristallisation du dioxyde d'étain,
- 500°C est la température maximale de traitement thermique. Cette température a été fixée en s'appuyant sur des résultats d'analyses thermogravimétriques mentionnant le fait que les SWNTs subissent une forte oxydation à partir de 470°C (1^{er} pic de la courbe dérivée) et l'apparition d'espèces carbonées différentes des nanotubes de carbone à partir de 506°C [6].

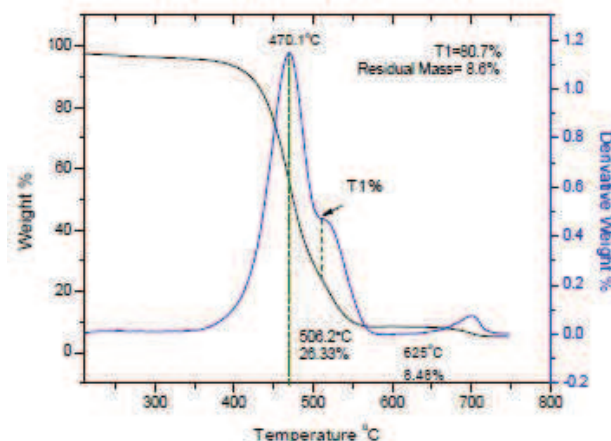


Figure V. 3 - Analyse thermogravimétrique des SWNTs [6].

Les résultats résumés sur la Figure V.4a et la Figure V.4b, montrent que la température de recuit est un paramètre important à prendre en compte dans la sensibilité du capteur. En effet, les couches non recuites présentent une très faible réponse électrique en présence de O_3 et de NH_3 , par rapport aux capteurs recuits à des températures supérieures à $300^\circ C$ (Figure V.4a et b). Ces résultats montrent également qu'une température de recuit de $500^\circ C$ ne conduit pas à des conditions expérimentales optimales de détection de l'ozone et de l'ammoniac.

Ces tendances ont été observées lors de test d'une seule concentration de chaque gaz.

Afin de vérifier si cette tendance est confirmée pour les autres concentrations, des tests sous différentes concentrations de l'un des deux gaz ont été réalisées. L'ammoniac a été choisi pour réaliser ce test.

Les trois capteurs ont été successivement exposés à des atmosphères dont la teneur en NH_3 croît (1, 10, 50 et 100 ppm). Les réponses électriques sont présentées dans la Figure V.4c. Ces résultats suivent bien la tendance observée dans les expériences précédentes à savoir que la température optimale de recuit est de $300^\circ C$.

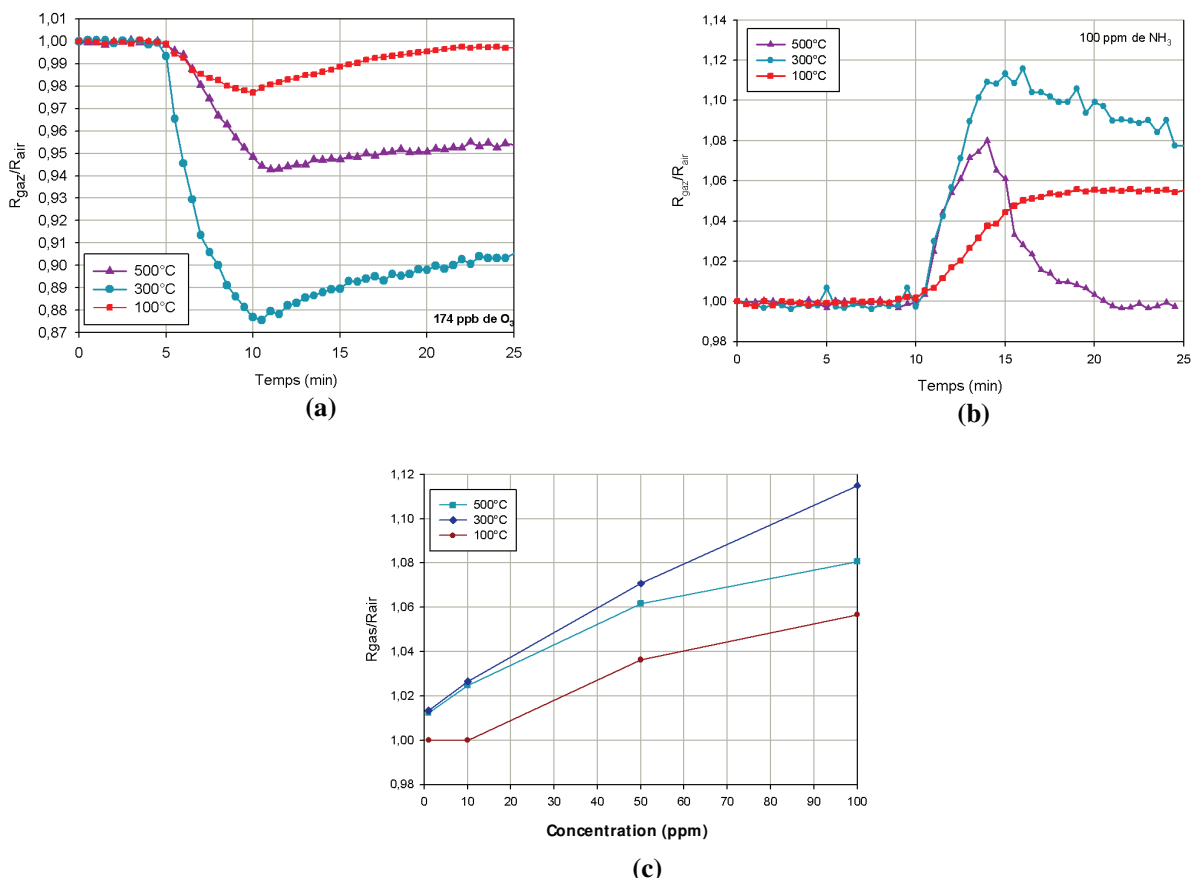


Figure V. 4 - Effet de la température de recuit sur la sensibilité du capteur exposé à (a) 174 ppb de O_3 , (b) 100 ppm de NH_3 , (c) comparaison de la réponse électrique de trois capteurs à base de $SnO_2/SWNTs$ recuits à $100^\circ C$, $300^\circ C$ et $500^\circ C$ en fonction de la concentration de NH_3 .

Ces expériences confirment que la température de calcination optimale est de 300°C et que l'efficacité du capteur diminue pour des températures de recuit de 100°C et 500°C.

Dans le but d'expliquer l'évolution de l'efficacité de détection du capteur suivant la température de recuit, des expérimentations similaires ont été réalisées sur des couches sensibles à base de nanotubes de carbone seuls. Ces expériences permettent d'expliquer le rôle joué par le dioxyde d'étain dans la détection de la couche hybride. Afin d'apprécier plus finement l'influence de la température de recuit, des températures de recuit intermédiaires de 200°C et 400°C ont été envisagées.

Ainsi, cinq capteurs à base de SWNTs seuls et cinq autres capteurs à base de couche hybrides SnO₂/SWNTs ont été préparés simultanément dans les mêmes conditions expérimentales. Toutes les couches ont ensuite été recuites à différentes températures comprises entre 100°C et 500°C pendant une heure. La Figure V.5 résume les amplitudes de réponses obtenues pour chacune de ces couches exposées à 174 ppb de O₃ à température ambiante avec : $R_r (\%) = (R_{\text{gaz}} - R_{\text{air}}) / R_{\text{air}}$.

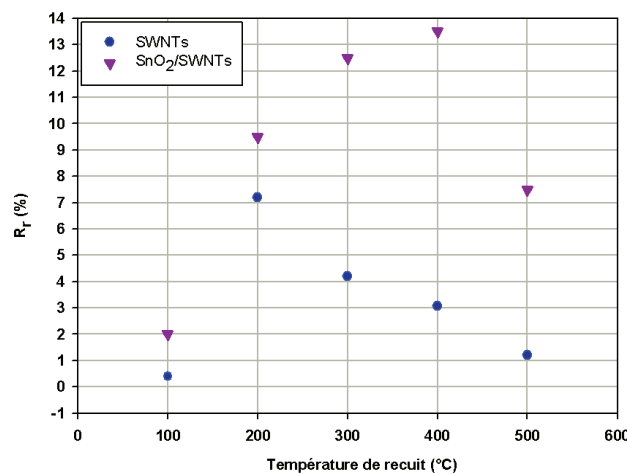


Figure V. 5 - Evolution des performances de détection des capteurs à base de SWNTs purs et à base de couches hybrides SWNTs/SnO₂ en fonction de la température de recuit.

Ces résultats indiquent clairement que la sensibilité des capteurs à base de SWNTs seuls est fortement affectée par le recuit des SWNTs à des températures supérieures à 200°C. De plus, les capteurs recuits à 100°C montrent une sensibilité plus faible en comparaison à ceux recuits à 200°C. Cependant, la sensibilité diminue pour des températures de recuit supérieures à 300°C. Ce résultat montre qu'un traitement thermique des SWNTs à des températures de l'ordre de 200°C conduit aux couches les plus sensibles. Signalons de plus que cette tendance est conforme à celle observée par Nguyen et al. [7].

Cette diminution de la sensibilité peut être expliquée par le fait que dans le cas des SWNTs non recuits ou recuits à basse température (<200°C), les tubes sont généralement fermés aux deux extrémités [8]. Pour les SWNTs fermés, il existe trois sites d'adsorption possibles pour les

molécules de gaz (les interstices entre les tubes adjacents, les canaux interstitiels entre trois ou plusieurs tubes et les surfaces externes [6,9]) et dans ce cas, la sensibilité est faible. En revanche, le recuit des SWNTs à une température suffisamment élevée (200°C) dans un environnement oxydant, entraîne une ouverture des extrémités des tubes et dans ce cas il existe quatre sites possibles pour l'adsorption de gaz : les trois sites précités et le canal interne de chaque tube [5, 6, 9, 10].

Le recuit des nanotubes de carbone à 200°C peut également provoquer un élargissement du diamètre des tubes [11], pouvant favoriser l'adsorption de gaz à l'intérieur de ces derniers. Lors de l'exposition au gaz, les molécules du composé cible sont tout d'abord adsorbées à l'intérieur des tubes, puis dans les canaux interstitiels et enfin sur la surface externe des fagots de nanotubes [5,6,9,10]. L'ensemble de ces phénomènes peut expliquer l'amélioration de la réponse des capteurs à base de SWNTs recuits à 200°C. D'autres études rapportées par Sayago et al. [12] ont montré que le traitement thermique des SWNTs à des températures entre 25°C et 300°C permet de diminuer la résistance électrique de contact entre les électrodes et les SWNTs, ce qui conduit à une amélioration de la sensibilité du capteur en présence des gaz polluants.

Ensuite, lorsque la température de recuit atteint un certain seuil (350°C), une partie des nanotubes voit leur caractère semi-conducteur évoluer vers un caractère métallique [13-16], entraînant ainsi une diminution de la sensibilité, même si la quantité de gaz adsorbé sur les SWNTs est plus importante. Ceci pourrait expliquer la diminution de la sensibilité obtenue dans le cas des capteurs à base de SWNTs recuits à une température supérieure à 300°C.

Concernant à présent les capteurs à base de couche hybride, la réponse des capteurs pour des températures de recuit de 100°C et 200°C est due à l'ouverture des tubes (création d'un site supplémentaire) et à l'élargissement du diamètre des nanotubes de carbone. Cependant cette réponse reste faible en comparant avec celle des capteurs recuit à 300 et 400°C. Ceci est peut être dû au fait qu'à cette température le frittage de SnO₂ n'est pas assuré et ce dernier est très faiblement cristallisé (Chapitre II).

Une amélioration de la réponse a été observée à 300°C et 400°C, température de début de cristallisation de SnO₂, alors qu'un recuit à 500°C se traduit par une diminution de la sensibilité de la couche hybride. Il est possible que cette diminution soit due à la forte oxydation des nanotubes de carbone à cette température [5]. Les couches sensibles s'apparentent dans ce cas davantage à des couches majoritairement constituées de dioxyde d'étain qu'à des couches hybrides. Les couches de dioxyde d'étain fonctionnant de façon inefficace à température ambiante, ceci pourrait permettre d'expliquer la perte de sensibilité lors de recuit à une température de l'ordre de 500°C.

Remarquons, que la réponse des capteurs à base de couches hybrides à différentes températures de recuit ne suit pas les mêmes tendances que celles à base de SWNTs seuls et qu'elle dépend de l'état de cristallisation de SnO_2 . Ceci souligne le rôle de SnO_2 dans le fonctionnement des couches hybrides à température ambiante.

Pour résumer :

Concernant les capteurs à base de SWNTs, la sensibilité diminue à partir d'une température de recuit de 300°C , phénomène probablement dû à une oxydation des nanotubes de carbone. Concernant les capteurs à base de couches hybrides $\text{SnO}_2/\text{SWNTs}$, une diminution de la sensibilité n'est apparue qu'à partir d'une température de recuit de 500°C .

L'augmentation de la température de recuit jusqu'à 500°C favorise à la fois la cristallisation de SnO_2 et le contact entre les nanotubes de carbone et le SnO_2 suite une augmentation de la taille des grains de ce dernier. Bien qu'à ces températures de recuit, les nanotubes de carbone subissent une dégradation chimique important, les couches sensibles continuent à voir leur sensibilité augmenter, ce qui nous amène à penser que le dioxyde d'étain constitue un matériau influant dans les mécanismes de détection et non une simple matrice de matériau « support » des nanotubes.

Ensuite, au-delà de 500°C , les nanotubes sont fortement oxydés, d'où une nette diminution de la sensibilité.

A ce stade de l'étude, il a été montré que la température de recuit est un paramètre très influant sur la sensibilité des couches hybrides. Désormais, afin de pouvoir préciser l'effet de la température de recuit sur les caractéristiques physico-chimiques des couches, des analyses XPS ont été réalisées sur les nanotubes de carbone recuits à différentes températures dans le but de préciser la nature des dégradations subies par ces matériaux. Les résultats de ces investigations font l'objet de la partie suivante.

V.2.3 Analyses XPS

Pour évaluer l'influence des paramètres de recuit sur les propriétés physico-chimiques des nanotubes de carbone, les caractérisations ont porté sur 3 échantillons :

- SWNTs en poudre sans recuit,
- SWNTs en poudre recuit à 300°C en atmosphère oxydante pendant une heure,
- SWNTs en poudre recuit à 500°C en atmosphère oxydante pendant une heure.

Pour chaque échantillon, l'acquisition du spectre large permet d'identifier les différentes composantes chimiques présentes. La Figure V.6 représente les spectres caractéristiques des trois échantillons analysés.

Le Tableau V.1 résume les résultats de compositions atomiques (% at.) calculées à partir des pics des photoélectrons C1s et O1s collectés sur la surface des échantillons SWNTs non recuits, SWNTs recuits à 300°C et à 500°C.

Tableau V. 1 - Compositions atomiques (% at)

	C	O
SWNTs	94,2	5,3
SWNTs 300°C	93,9	5,5
SWNTs 500°C	64,7	27,8

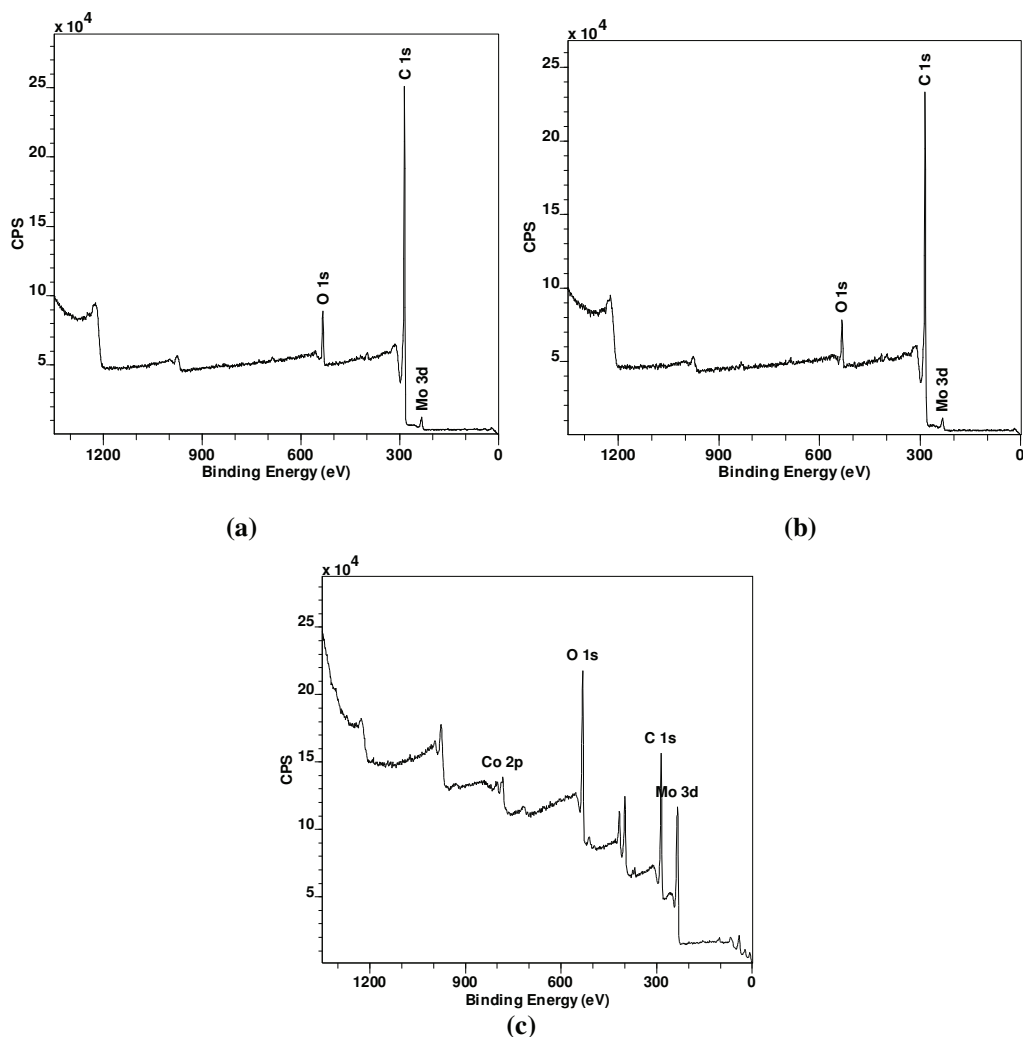


Figure V. 6 - Spectres XPS larges pour les SWNTs sans recuit (a), recuit à 300°C (b) et recuit à 500°C (c).

La proportion C/O varie considérablement entre les échantillons recuits à 300°C et 500°C. En revanche, seule une légère augmentation du taux d'oxygène a été remarquée sur l'échantillon recuit à 300°C comparé à l'échantillon de référence. Par ailleurs, une diminution significative du taux de carbone est observée parallèlement à l'augmentation du taux d'oxygène.

Afin de caractériser plus précisément l'environnement chimique de chaque atome, une décomposition de chacun des pics a été réalisée.

La Figure V.7 montre les pics de photoélectrons C1s de l'échantillon de SWNTs non recuit pris comme référence (Figure V.7a) et des échantillons recuits à 300°C (Figure V.7b) et à 500°C (Figure V.7c).

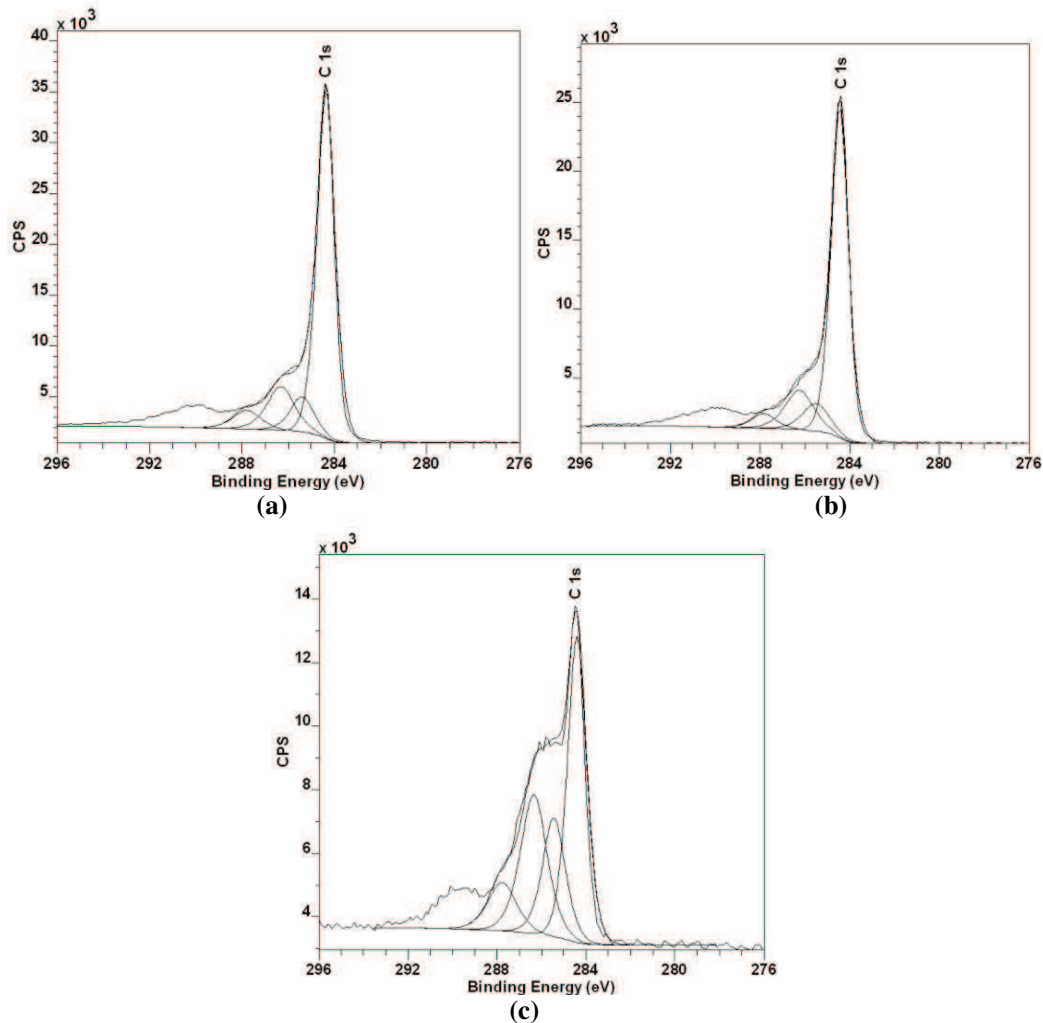


Figure V. 7 - Analyse XPS des (a) SWNTs sans recuit, (b) SWNTs recuits à 300°C sous air, (c) SWNTs recuits à 500°C sous air.

Le tableau V.2 résume les résultats de la décomposition des pics de photoélectrons C1s ainsi que les proportions des composantes obtenues.

Tableau V. 2 - Décomposition des pics de photoélectrons C1s.

Pics de photoélectrons C1s : Eb=284,35+/- 0,05 ev, FWHM = 0,9+/-0,05ev						
N° composante	El (eV)	FWHM (eV)	Liaisons chimiques	SWNTs sans recuit (%)	SWNTs- 300°C (%)	SWNTs- 500°C (%)
C1	284,4+/-0,1	0,9 +/-0,5	C=C (sp ²)	70,8	71,7	42,7
C2	285,2+/-0,1	1,15 +/- 0,5	C- C (sp ³), C-H	9,6	9,5	20,0
C3	286,3+/-0,1	1,3 +/-0,5	C-O	13,8	14,3	27,2
C4	287,8+/-0,1	1,4 +/-0,5	C=O	5,8	4,5	10,1

A 300°C, aucune modification chimique significative n'a été observée sur la composante C1 en comparaison avec l'échantillon de référence (sans recuit). Par contre, pour l'échantillon (recuit à 500°C), une augmentation importante des proportions de liaisons C-C sp^3 (C2) et des liaisons C-O (C3) et C=O (C4) a été mise en évidence au détriment de la proportion de liaisons C=C (composante C1). Ceci confirme une nette dégradation des SWNTs pendant le traitement thermique à 500°C.

Ces effets conjoints de diminution de la proportion de liaisons C=C au profit de liaisons C-C et C-O ou C=O sont en accord avec la littérature [17-19]. Ce phénomène est caractéristique d'une oxydation des nanotubes de carbone, induisant une rupture des liaisons C=C.

Globalement, les résultats d'analyses XPS indiquent clairement une oxydation des nanotubes de carbone pour des températures de recuit supérieures à 300°C.

Plus précisément, les travaux de Valentini et al. [11] montrent qu'une température de recuit supérieure à 250°C induit un réarrangement microstructurale irréversible de la structure des nanotubes de carbone.

V.2.4 Synthèse et discussion

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de la température de recuit des couches sensibles sur les performances de détection des capteurs à base de couches hybrides.

Les analyses par spectroscopie XPS ont confirmé que le recuit des SWNTs à des températures supérieures à 300°C dans un environnement oxydant, induit des modifications chimiques irréversibles des nanotubes de carbone. Ces modifications se traduisent par l'oxydation des liaisons C-C.

Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

- la sensibilité des capteurs à base de SWNTs est améliorée lorsque la température de recuit est augmentée de 100°C à 200°C. Ceci est dû au fait qu'une température de 200°C provoque l'élimination complète des impuretés des SWNTs par oxydation de ces dernières et à l'ouverture des tubes d'où l'augmentation du nombre de sites d'adsorption sur les tubes,
- la sensibilité des capteurs à base de SWNTs seuls diminue à partir d'une température de recuit de 200°C. Cette gamme de température correspond à la transformation des nanotubes de carbone passant d'un comportement semi-conducteur à un caractère métallique. Ceci peut expliquer la diminution de la sensibilité des couches sensibles. D'autre part, pour des températures supérieures à 300°C, une forte oxydation des nanotubes de carbone est induite,

- les capteurs à base de couche hybride ont montré une faible réponse pour des températures inférieures à 300°C et supérieures à 500°C. Le recuit à des températures de l'ordre de 300°C-400°C a permis l'obtention d'une sensibilité optimale de la couche hybride. Prenant en considération que pour une température de recuit de 400°C, une diminution de la sensibilité des SWNTs est observée, deux hypothèses peuvent dans ce cas être proposées :

- dans le cas des couches hybrides, les NTs sont présents dans la matrice et peu en surface et subissent donc une oxydation moins forte que dans le cas des couches uniquement constituées de SWNTs. Le SnO₂ joue dans ce cas le rôle d'une barrière limitant la diffusion de l'oxygène vers les NTs,

- le SnO₂ joue un rôle non négligeable dans les phénomènes de détection de la couche hybride et un recuit à température élevée (400°C) améliore la cristallinité et par suite induit une augmentation de la taille des grains. Ce point a été confirmé par des analyses DRX présentés dans le chapitre II. Dans ces conditions optimales de recuit, un compromis entre une cristallisation satisfaisante du SnO₂ et une oxydation limitée des nanotubes de carbone est certainement obtenue,

- pour les températures de recuits supérieures à 400°C, le frittage de SnO₂ est amélioré mais par contre, les nanotubes de carbone sont fortement oxydés. De ce fait la configuration de la couche hybride se rapproche, dans ce cas d'avantage d'une couche sensible uniquement constituée de SnO₂, plutôt qu'à une couche mixte constituée de SWNTs et de SnO₂.

La sensibilité des couches de SnO₂ étant reconnue comme très faible voire nulle à température ambiante, la diminution de la sensibilité des couches hybrides apparaît donc comme logique dans le cas d'un recuit à une température supérieure à 400°C.

V.3 Influence des caractéristiques et de la concentration des SWNTs sur la sensibilité du capteur

L'étude de l'influence de divers paramètres tels que la pureté, la concentration, le procédé de fabrication et le diamètre des nanotubes de carbone, sur les performances du capteur hybride a été envisagé dans cette partie.

L'étude de l'influence de ces différents paramètres a été réalisée suivant deux étapes :

- détermination de l'effet de la concentration et de la pureté des nanotubes de carbone sur la réponse électrique du capteur à base de couche hybride,

- détermination de l'influence des caractéristiques physico-chimiques des nanotubes de carbone (diamètre et procédé de fabrication) sur la sensibilité du capteur.

V.3.1 Etude de l'influence de la concentration et de la pureté des nanotubes de carbone sur la sensibilité du capteur

Pour cette étude, les nanotubes de carbone utilisés sont ceux fournis par la société Nanoledges®. Afin d'étudier l'effet de la teneur des nanotubes dans les couches, sur les performances des capteurs, divers échantillons ont été préparés en faisant varier le taux des nanotubes de carbone dans le sol. Le tableau V.3 détaille la préparation des différents sols.

Rappelons que des sols à plus de 0,3% en masse n'ont pas pu être préparés du fait de problèmes de stabilité des sols. En effet, lorsque la teneur en CNTs excède 0,3% en masse, les sols gélifient rapidement et deviennent donc inutilisables pour la préparation de couches sensibles.

Tableau V. 3 - Les différents capteurs testés.

Type de capteur	SWNTs (g)	Sol (g)
SnO ₂ /SWNTs (0,003%)	0,0003	10
SnO ₂ /SWNTs (0,03%)	0,003	10
SnO ₂ /SWNTs (0,3%)	0,03	10

Les mesures des réponses électriques des capteurs sont obtenues après une exposition à 100 ppm de NH₃ pendant une heure. La Figure V.8 donne les réponses obtenues par des capteurs dont les teneurs en nanotubes vont de 0,003 % jusqu'à 0,3 % en masse.

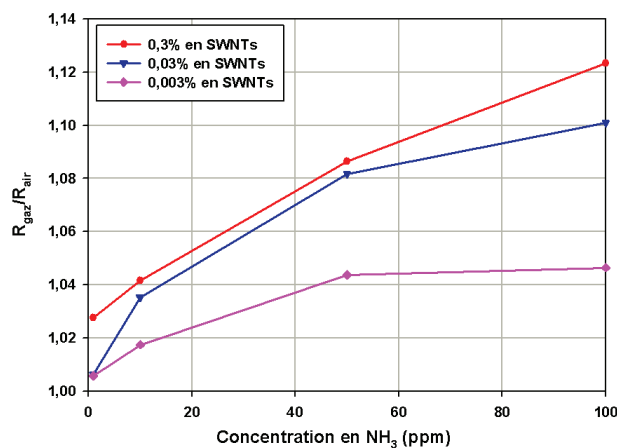


Figure V. 8 –Influence de la teneur des nanotubes de carbone sur la détection du NH₃.

Les résultats montrent que plus la concentration en nanotubes de carbone augmente, plus la sensibilité des capteurs augmentent. La meilleure sensibilité est finalement obtenue avec une concentration de 0,3 % en masse.

D'autre part, l'étude de l'effet de la pureté des nanotubes de carbone sur la sensibilité des capteurs à base de $\text{SnO}_2/\text{SWNTs}$ est présentée dans le tableau V.4. Ces résultats montrent la diminution de la réponse des capteurs lorsque la pureté des nanotubes diminue.

Tableau V. 4 - Effet de la pureté des nanotubes de carbone sur la sensibilité des capteurs.

$(R_{\text{gaz}}-R_{\text{air}})/R_{\text{air}}$	$\text{SnO}_2/\text{SWNTs}$ (0,3% wt)	$\text{SnO}_2/\text{SWNTs}$ (0,03% wt)	$\text{SnO}_2/\text{SWNTs}$ (0,003% wt)
60%	1,234	1,10	1,0465
40%	1,0984	1,0767	1,0443

Les nanotubes de carbone utilisés ici sont synthétisés par la méthode de décharge par arc électrique. Dans ce cas, les échantillons synthétisés ne contiennent pas uniquement des nanotubes de carbone, mais aussi des nanoparticules, des fullerènes et du carbone amorphe. Ces impuretés, en particulier le carbone amorphe, n'interviennent pas dans le processus de détection des gaz, ce qui explique logiquement la diminution de la sensibilité des capteurs lorsque le pourcentage de pureté des nanotubes dans l'échantillon diminue.

V.3.2 L'effet de la nature des nanotubes sur les performances de détection

Suivant le mode d'élaboration des nanotubes de carbone, il est possible d'obtenir des familles de NTs de caractéristiques différentes. Parmi les fournisseurs commerciaux, l'un des paramètres utilisé pour la différenciation des familles de NTs est le diamètre.

Afin d'évaluer l'influence de ce paramètre sur l'efficacité des couches sensibles, différentes formulations de sol ont été élaborées à partir de nanotubes de carbone de diamètres différents.

Dans ce cadre, trois diamètres différents de nanotubes de carbone fournis par la société Comocat[®] ont été utilisés. Les caractéristiques physico-chimiques des nanotubes de carbone utilisés sont résumées dans le tableau V.5.

Tableau V. 5 - Propriétés des nanotubes de carbone fournis par la société Comocat[®] [6]

Propriétés	CVD Petit Φ	CVD Moyen Φ	CVD Large Φ
Diamètre des tubes (nm)	0,8 +/- 0.1	0,9 +/- 0.2	1 +/- 0.3
Longueur des tubes (nm)	900	800	800
Quantité en carbone	> 90%	> 90%	> 90%
Quantité en SWNTs	80%	80%	75%
Chiralité	50 % (6,5)	> 50 % (7,6)	-
Rapport métal/semi-conducteur	>90% des tubes sont semi-conducteurs	Grande conductivité électrique	Grande conductivité électrique

Une deuxième phase a consisté à vérifier si le procédé de synthèse des NTs a une influence sur la sensibilité des couches hybrides. Pour ceci, les résultats obtenus avec les NTs fournis par Nanoledges® seront comparés à ceux fournis par Comocat®.

Rappelons que les nanomatériaux fournis par la société Nanoledges® sont fabriqués par le procédé « Arc électrique » et ont un diamètre de 1,4 nm alors que ceux fournis par la société Comocat® sont synthétisés par le procédé CVD (dépôt chimique en phase vapeur) et sont caractérisés par des diamètres plus petits ($0,8 < \varnothing < 1$ nm).

Tous les tests sous gaz ont été réalisés en présence de O_3 et NH_3 , dans des conditions identiques à celles utilisées précédemment, à savoir 174 ppb d’ozone et 100 ppm d’ammoniac.

Les résultats de détection présentés sur la Figure V.9a montrent clairement que la réponse électrique du capteur en présence d’ozone dépend fortement des caractéristiques des nanotubes de carbone, à savoir leurs procédés de fabrication et leurs diamètres. La même tendance a également été observée en présence de NH_3 (Figure V.9b).

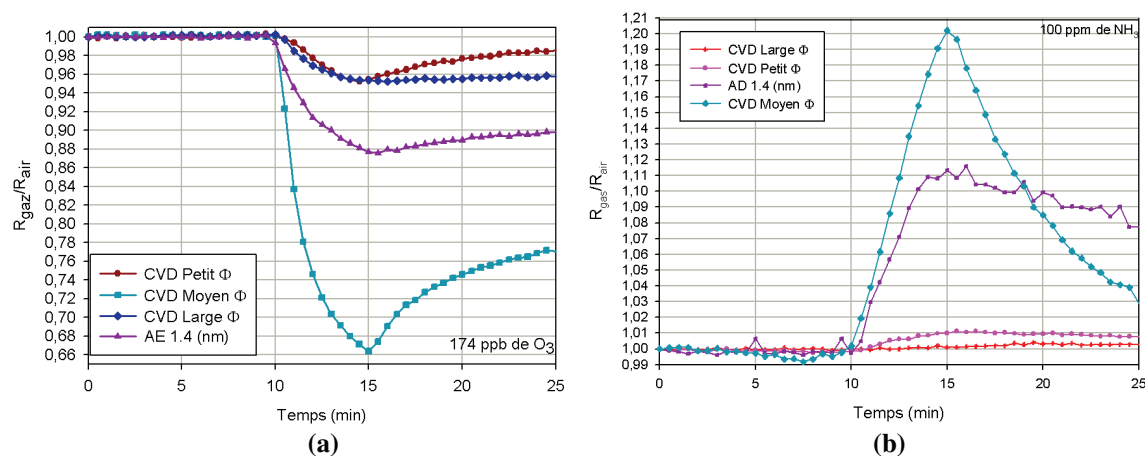


Figure V. 9 - Influence des caractéristiques des SWNTs sur la sensibilité du capteur hybride en présence de O_3 (a) et de NH_3 (b).

Les capteurs à base de couche hybride SnO_2 /SWNTs avec des nanotubes de carbone de diamètre moyen (0,9 nm) conduisent à de meilleurs résultats en termes de sensibilité que les couches élaborés à partir de SWNTs de 0,8 nm et 1 nm de diamètre.

Les réponses sous gaz ont également montré que le procédé de fabrication des nanotubes de carbone a une influence sur l’efficacité de détection des capteurs que ce soit en terme de sensibilité ou de temps de recouvrement.

D’une façon plus globale, une corrélation directe entre les diamètres des SWNTs et la performance de détection des capteurs n’a pu être mise en évidence. Par ailleurs, il semble difficile à ce stade de l’étude, d’identifier quels sont les paramètres intrinsèques des SWNTs qui

affectent effectivement les propriétés de détection puisque d'une part, tous les CNTs n'ont pas été obtenus à partir du même procédé de fabrication (influence de la pureté 60% pour les nanotubes de carbone synthétisés par arc électrique et 90% pour les nanotubes de carbone synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur) et d'autre part, au sein de la famille « CVD », le diamètre n'est pas le seul paramètre changeant d'un échantillon de NTs à un autre. D'autres paramètres que le diamètre varient. C'est notamment le cas du rapport Métal/Semi-conducteur, de l'hélicité, du facteur de forme...

Le problème rencontré ici est que tous les paramètres ne varient pas forcément de façon logique avec le diamètre [20].

En conséquence, à ce stade de l'étude, il apparaît difficilement possible de préciser quel paramètre influe sur les propriétés de détection. Il n'en résulte pas moins l'intérêt de nos résultats qui montrent que les propriétés physico-chimiques des CNTs influent considérablement sur l'efficacité de détection des couches hybrides.

Les résultats de détection obtenus avec les nanotubes de carbone de 1,4 nm sont à considérer avec précautions. En effet, si l'on considère l'ensemble des résultats présentés sur les figures V.9a et b, il semble se dessiner une tendance selon laquelle les CNTs de diamètre 0,9 nm conduisent à l'efficacité de détection la plus forte. Or, si l'on peut comparer les résultats obtenus avec les nanotubes de type « CVD » de diamètres compris entre 0,8 et 1 nm (même procédé de fabrication), il est en revanche difficile de comparer les performances de détection obtenues avec les CNTs nanoledges 1,4 nm et les autres. En effet, le procédé de fabrication étant dans ce cas différent, les caractéristiques physico-chimiques des nanotubes sont très probablement très différentes de celles obtenues par procédé CVD.

Des essais de répétabilité des mesures réalisés à l'aide de la couche ayant montré la meilleure sensibilité (diamètre de 0.9 nm) ont permis de confirmer la stabilité et la réversibilité de ces dispositifs.

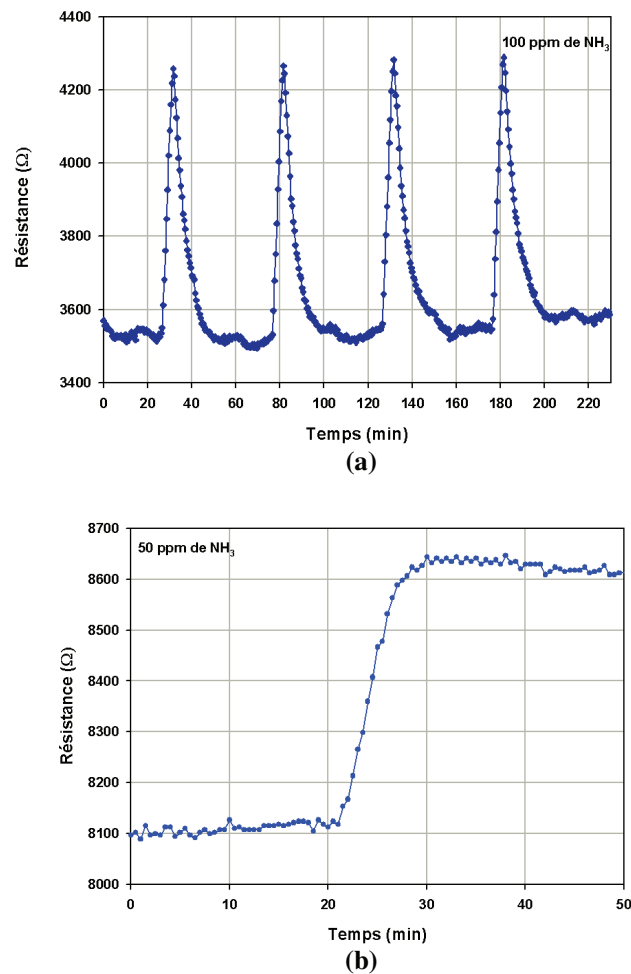


Figure V. 10 - Réponse électrique du capteur à base de $\text{SnO}_2/\text{SWNTs}$ (CVD moyen Φ) (a), Arc électriques (b) avec recouvrement sous air.

Concernant la réversibilité, la figure V-10a montre une possibilité de recouvrement de la surface sous air en moins de 15 min (Figure 10a) sans avoir besoin d'un traitement sous vide. A l'inverse, les capteurs à base de $\text{SnO}_2/\text{SWNTs}$ fabriqué par arc électriques montrent une difficulté de recouvrement sous air (Figure V-10b) et nécessitent un traitement sous vide pour recouvrir leur ligne de base.

V.4 Optimisation de la température de fonctionnement

Rappelons que l'objectif de ce travail de thèse est de développer un capteur opérationnel à température ambiante. A ce stade, les résultats obtenus ont effectivement confirmé la possibilité de travailler à température ambiante. Il est toutefois nécessaire d'étudier dans un deuxième temps le comportement des capteurs en fonction de la température de fonctionnement, ceci dans le but de caractériser complètement leurs performances de détection et vérifier que la température ambiante correspond effectivement à la température optimale de fonctionnement.

A cet effet, nous avons étudié la réponse électrique des capteurs à base de couche hybride $\text{SnO}_2/\text{SWNTs}$ (AE) en présence de 174 ppb d'ozone à différentes températures de fonctionnement allant de la température ambiante jusqu'à 175°C .

Les réponses électriques obtenues dans chacune de ces conditions sont résumées en Figure V.11.

Les différents tests réalisés montrent une nette diminution de la sensibilité lorsque la température de fonctionnement augmente.

Cette même tendance a été observée par Leghrib et al. [21], qui ont montré qu'une augmentation de la température de fonctionnement de l'ambiante à 150°C entraîne une diminution de la sensibilité des capteurs à base de couche hybride $\text{MWNTs}/\text{SnO}_2$ en présence de NO_2 ou CO .

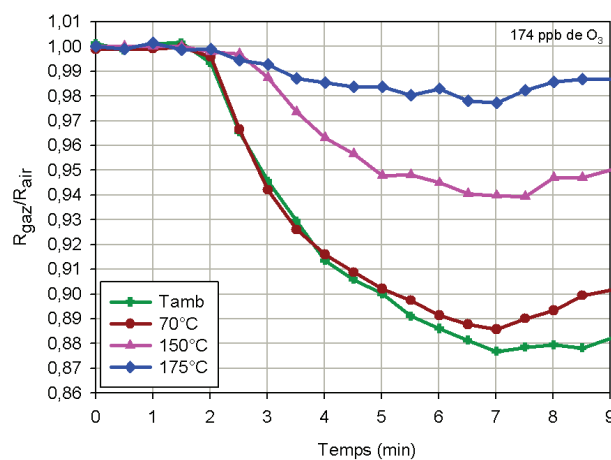


Figure V. 11 - Réponse du capteur à différentes températures de fonctionnement.

Cette perte de sensibilité peut trouver deux origines relatives aux mécanismes de détection :

- la première concerne le fait que l'adsorption de l'ozone sur les nanotubes de carbone soit plutôt favorisée à basse température qu'à haute température. Par conséquent, lorsque la température de la couche sensible augmente, la quantité d'ozone adsorbée en surface du matériau sensible diminue et de ce fait l'amplitude de la résistance électrique diminue également,

- la seconde concerne quant à elle le fait que lorsque la température augmente, la conductivité électronique du SnO_2 augmente (augmentation de la concentration des électrons et de la mobilité). Dans ce cas, étant en présence d'un matériau composé d'un semi-conducteur de type n (SnO_2) et d'un semi-conducteur de type p (nanotubes), le nombre de recombinaisons é/trous augmente avec la température. Le matériau dans son ensemble, se comporte comme un semi-conducteur de type p, la diminution du nombre de trous positifs conduit dans ce cas à une augmentation de la résistance du matériau et donc à une diminution de l'efficacité de détection pour une concentration donnée.

V.5 Conclusion

Après avoir étudié le fonctionnement des capteurs à base de couche hybride en présence de gaz oxydant (O_3) et réducteur (NH_3), l'objectif de ce dernier chapitre était de déterminer l'influence de la température de recuit et des propriétés physico-chimiques des nanotubes de carbone sur les propriétés électriques des couches hybrides développées.

L'étude de l'influence du recuit thermique, a permis de conclure que les propriétés électriques des couches hybrides dépendent de la température de recuit. Le recuit des couches hybrides permet de cristalliser le SnO_2 et de consolider la couche. Une température optimale de $400^\circ C$ permet l'obtention d'une couche de SnO_2 suffisamment cristallisée tout en limitant le phénomène d'oxydation des NTs.

Ces résultats confirment bien le rôle de la matrice SnO_2 dans les mécanismes de détection de la couche hybride. Celle-ci ne jouant pas uniquement le rôle de matrice support des nanotubes de carbone.

En ce qui concerne l'effet de la nature des nanotubes, il a été montré que :

- la sensibilité des capteurs augmente avec la concentration et la pureté des nanotubes de carbone dans la couche hybride,
- les caractéristiques des SWNTs jouent un rôle important sur la sensibilité des capteurs hybrides.

Il a également été montré que le diamètre des nanotubes de carbone ne peut pas être considéré comme étant le seul paramètre influant. En effet, d'autres paramètres tels que l'hélicité, le facteur de forme, le rapport métal/semi-conducteur, qui ne varient pas forcément de façon systématique avec le diamètre doivent être également pris en compte dans les mécanismes de détection.

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, l'étude de l'effet de la température de fonctionnement des capteurs hybrides a confirmé que la meilleure réponse au gaz est obtenue à température ambiante.

Liste des tableaux

Tableau V. 1 - Compositions atomiques (% at)	155
Tableau V. 2 - Décomposition des pics de photoélectrons C1s.	156
Tableau V. 3 - Les différents capteurs testés.....	159
Tableau V. 4 - Effet de la pureté des nanotubes de carbone sur la sensibilité des capteurs.....	160
Tableau V. 5 - Propriétés des nanotubes de carbone fournis par la société Comocat® [6]	160

Liste des figures

Figure V. 1 - Effet de la température de calcination sur la réponse du capteur hybride : (a) températures de calcination de 400 à 550°C avec un pas de 50°C et (b) températures de calcination de 500, 530 et 550°C [4].....	148
Figure V. 2 - Réponse des capteurs à base de SWNTs recuits à différentes températures en présence de NH ₃ [5].....	149
Figure V. 3 - Analyse thermogravimétrique des SWNTs [6].....	150
Figure V. 4 - Effet de la température de recuit sur la sensibilité du capteur exposé à (a) 174 ppb de O ₃ , (b) 100 ppm de NH ₃ , (c) comparaison de la réponse électrique de trois capteurs à base de SnO ₂ / SWNTs recuits à 100°C, 300°C et 500°C en fonction de la concentration de NH ₃	151
Figure V. 5 - Evolution des performances de détection des capteurs à base de SWNTs purs et à base de couches hybrides SWNTs/SnO ₂ en fonction de la température de recuit.	152
Figure V. 6 - Spectres XPS larges pour les SWNTs sans recuit (a), recuit à 300°C (b) et recuit à 500°C (c).	155
Figure V. 7 - Analyse XPS des (a) SWNTs sans recuit, (b) SWNTs recuits à 300°C sous air, (c) SWNTs recuits à 500°C sous air.	156
Figure V. 8 –Influence de la teneur des nanotubes de carbone sur la détection du NH ₃	159
Figure V. 9 - Influence des caractéristiques des SWNTs sur la sensibilité du capteur hybride en présence de O ₃ (a) et de NH ₃ (b).	161
Figure V. 10 - Réponse électrique du capteur à base de SnO ₂ / SWNTs (CVD moyen Φ) (a), Arc électriques (b) avec recouvrement sous air.	163
Figure V. 11 - Réponse du capteur à différentes températures de fonctionnement.....	164

Bibliographie

- [1] N. Yamazoe, New approaches for improving semiconductors gas sensors, Proceeding of the third international meeting in chemical sensors September (1990) 24-26.
- [2] S. Vincent, Influence du prétraitement thermique sur les propriétés électriques du dioxyde d'étain polycristalin. Application à la détection du méthane, Thèse, Ecole des Mines de St Etienne (1992).
- [3] N. Murakami, K. Tanaka, K. Sasaki, K. Ihokura, The influence of sintering temperature on the characteristics of SnO₂ combustion monitor sensors, Analytical Chemistry Symposia Series, 17 (1983) 165-170.
- [4] N. V. Hieu, L. T. B. Thuy, N. D. Chien, Highly sensitive thin film NH₃ gas sensor operating at room temperature based on SnO₂/MWCNTs composite, Sensors and Actuators, B 129 (2008) 888-895.
- [5] K. T. Nguyen, A. Gaur, and M. Shim, Fano lineshape and phonon softening in single isolated metallic carbon nanotubes, Sensors and Actuators, B 131 (2008) 174-182.
- [6] http://www.swentnano.com/tech/docs/SWNT_tech_bulletin_SWNT_001.pdf.
- [7] H-Q Nguyen, J-S Hu, Behavior of single-walled carbon nanotube-based gas sensors at various temperatures of treatment and operation, Sensors and Actuators B, 117 (2006) 426-430.
- [8] J. H. Scofield, Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2 (1976) 129-137.
- [9] T. Michel, M. Paillet, D. Nakabayashi, M. Picher, V. Jourdain, J. C. Meyer, A. A. Zahab, and J. -L. Sauvajol, Indexing of individual single-walled carbon nanotubes from Raman spectroscopy, Physical Review, B 80 (2009) 245416-245422.
- [10] B.Y. Wei, M. C. Hsu, P. G. Su, H. M. Lin, R. J. Wu, H. J. Lai, A novel SnO₂ gas sensor doped with carbon nanotubes operating at room temperature, Sensors and Actuators B, 101 (2004) 81-89.
- [11] L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny, C. Cantalini, L. Lozzi, S. Santucci, Sensors for sub-ppm NO₂ gas detection based on carbon nanotube thin films, Applied Physics Letters, 82 (2003) 961-963.
- [12] I. Sayago, E. Terrado, M. Aleixandre, M. C. Horrillo, M. J. Fernández, J. Lozano, E. Lafuente, W. K. Maser, A. M. Benito, M. T. Martinez, J. Gutiérrezand, E. Muñoz, Novel selective sensors based on carbon nanotube films for hydrogen detection, Sensors and Actuators B, 122 (2007) 75-80.
- [13] T. Zhang, S. Mubeen, N.V. Myung, M. A. Deshusses, Recent progress in carbon nanotubes-based gas sensor, Review, Nanotechnology, 19 (2008) 332001 (14 pp).
- [14] M. Sanchez, M. E. Rincon, Sensor response of sol-gel multiwalled carbon nanotubes- TiO₂ composites deposited by screen-printing and dip-coating techniques, Sensors and Actuators B, 140 (2009) 17-23.
- [15] C. M. Aguirre, P. L. Levesque, M. Paillet, F. Lapointe, B. C. St-Antoine, P. Desjardins, R. Martel, The role of the oxygen/water redox couple in suppressing electron conduction in field-effect transistors, Advanced Materials, 21(30) (2009) 3087-3091.
- [16] N. D. Hoa, N. V. Quy, Y. S. Cho, D. Kim, Nanocomposite of SWNTs and SnO₂ fabricated by soldering process for ammonia gas sensor application, Physica status solidi, 204 (2007) 1820-1824.

- [17] S. Kono, T. Saito, S.H. Kang, W.H. Jung, B.Y. Kim, H. Kawata, T. Goto, Y. Kakefuda, H.W. Yeom, Band diagram for chemical vapor deposition diamond surface conductive layer: Presence of downward band bending due to shallow acceptors, *Surface Science*, 604 (2010) 1148-1165.
- [18] G. Speranza, L. Minati, The surface and bulk core lines in crystalline and disordered polycrystalline graphite, *Surface Science*, 600 (2006) 4438-4444.
- [19] H. Estrade-Szwarckopf, XPS photoemission in carbonaceous materials: A defect peak beside the graphitic asymmetric, *Carbon*, 42 (2004) 1713-1721.
- [20] T. W. Odom, J-L. Huang, P. Kim, and C. M. Lieber, Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes, *Nature*, 391 (1998) 62-64.
- [21] R. Leghrib, R. Pavelko, A. Felten, A. Vasiliev, C. Cané, I. Gràcia, J. J. Pireaux, E. Llobet, Gas sensing properties of MWCNTs decorated with tin oxide nanoclusters, *Sensors and Actuators B*, 145 (2010) 411-416.

CONCLUSION GENERALE

Initialement orienté sur deux directions d'études (élaboration de couches sensibles aux gaz fonctionnant à température ambiante et élaboration de couches sélectives), ce travail de thèse n'a finalement porté que sur le premier point visant à réduire la température de fonctionnement des capteurs chimiques à base d'oxyde métallique. Dans son cheminement, ce travail de thèse, dans un premier temps, a porté sur la validation du procédé de synthèse d'une couche de dioxyde d'étain en utilisant conjointement le procédé sol-gel et la méthode de dépôt de couches minces par procédé drop-coating. Sans toutefois présenter une forte originalité, cette partie d'étude s'est avérée nécessaire pour fixer le protocole d'élaboration de la « matrice » de dioxyde d'étain, matrice utilisée ensuite pour l'élaboration des couches hybrides. Globalement les couches sensibles constituées de la « matrice » de dioxyde d'étain ont montré un comportement satisfaisant en terme de détection de gaz puisque des faibles teneurs de benzène ont été détectées en portant la surface sensible à 420°C, ce qui d'après la littérature correspond au fonctionnement classique des capteurs à base d'oxyde métallique.

Cette première phase étant validée, la suite de ce travail a porté sur l'élaboration de couches hybrides constituées de dioxyde d'étain et de nanotubes de carbone monoparois. Cet aspect constitue la partie originale de ce travail de thèse puisque à l'origine de cette étude, aucun travail de ce type n'était mentionné dans la littérature. Les expérimentations de détection ont principalement porté ici sur l'ammoniac et l'ozone. Le premier obstacle à surmonter a concerné le développement d'une structure support adaptée au dépôt des couches hybrides. Malheureusement, le substrat fourni par le LAAS, s'étant révélé bien adapté au dépôt de la matrice de dioxyde d'étain est apparu totalement inadapté au dépôt du sol d'étain modifié par les nanotubes de carbone. En effet, certainement en raison de problèmes de tensions superficielles en surface des gouttes de sol à déposer, les nanotubes de carbone se répartissaient systématiquement en surface de la goutte de sol et de ce fait ne mouillaient pas sur la surface du substrat. Dans ces conditions une étude à caractère davantage technologique que scientifique a été entreprise dans le but de développer une électrode support compatible avec le dépôt des couches hybrides. Plusieurs dispositifs développés en salle blanche ont été envisagés et une structure en peignes interdigitées déposée sur un wafer de silicium oxydé a finalement été retenue. Les couches minces de matériau hybride déposées sur ces substrats ont permis d'une part leur caractérisation physico-chimique et d'autre part l'évaluation de leurs performances de détection sous gaz. Curieusement et malgré l'utilisation de techniques performantes de caractérisation (HR-TEM) la présence de nanotubes de carbone aussi bien en surface que dans le volume des couches n'a pas été clairement mise en évidence et seules quelques analyses sur des grains de matière isolés ont permis de confirmer leur présence. Malgré tout, la présence de nanotubes au sein de la matrice peut être confirmée par le fait que comparé à du dioxyde d'étain pur, les couches hybrides présentent contre toute attente un

caractère semi-conducteur de type P. Du point de vue de l'efficacité de détection, les couches hybrides ont montré des performances de détection intéressantes pour les deux gaz cibles, mais plus particulièrement encore pour l'ozone. Les traces d'ozone détectées à température ambiante (21 ppb environ), confirment ce point. De plus, comparées aux performances de détection de couches uniquement constituées de SWNTS, les couches hybrides montrent une sensibilité plus importante à l'ammoniac et à l'ozone.

Donc globalement, bien que présents en faibles quantités dans les couches sensibles, les nanotubes de carbone modifient considérablement les caractéristiques électriques des couches hybrides. Un mécanisme de détection s'appuyant sur la notion de jonction de type n/p a été proposé en s'appuyant sur certains résultats de la littérature. Ce mécanisme semble pouvoir expliquer le rôle joué par chacun des matériaux constituant la couche hybride dans les processus de détection de l'ozone et de l'ammoniac.

Afin de préciser davantage le rôle joué par les nanotubes de carbone dans les mécanismes de détection et de s'orienter progressivement vers l'élaboration de couches sélectives, les expérimentations réalisées en dernière partie de ce travail ont porté sur l'étude de l'influence des propriétés physico-chimiques de nanotubes sur l'efficacité de détection des couches hybrides. Les résultats ont montré qu'il est essentiel de pouvoir disposer de nanotubes dont les caractéristiques sont bien connues et maîtrisées. En effet, les procédés d'élaboration (arc électrique ou CVD) ou les variations de paramètres d'élaboration pour un procédé donné conduisent à des caractéristiques de nanomatériaux très différentes en termes de longueur, diamètre, chiralité, propriétés électriques...

Les résultats ont montré que les réponses électriques et donc l'efficacité des capteurs dépend étroitement du type de nanotube utilisé. La principale difficulté rencontrée dans cette dernière partie de l'étude porte sur le fait qu'il n'est pas envisageable de faire varier un des paramètres caractéristiques des nanotubes sans modifier les autres. Il est de ce fait impossible à ce stade de pouvoir définir quel est le paramètre influant dans les mécanismes de détection.

Globalement cette dernière partie a permis de montrer l'importance de maîtriser les propriétés des nanotubes de carbone utilisés, mais n'a pas permis de préciser si l'utilisation de nanotubes peut conduire à l'obtention de couches sélectives.

Néanmoins l'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de ce travail de thèse permet de poser les bases d'une étude ultérieure destinée à développer des couches sensibles et sélectives fonctionnant à température ambiante. En effet le fait de pouvoir fonctionner à température ambiante est un atout non négligeable ouvrant très certainement une porte vers l'élaboration de couches sélectives, puisque il est désormais envisageable de pouvoir utiliser des nanotubes de carbone chimiquement modifiés par des matériaux organiques ou des métaux.

Par conséquent les perspectives d'études faisant suite à ce travail pourront s'orienter suivant deux voies :

- étude de la fonctionnalisation des nanotubes,
- influence de la fonctionnalisation sur les mécanismes d'adsorption des composés cibles.

Ce deuxième point nécessitera une approche différente et complémentaire à celle suivie dans cette étude, puisqu'il sera alors nécessaire d'envisager une étude précise des mécanismes d'adsorption des composés cibles avec en particulier l'utilisation de techniques spécifiques telles que la balance à quartz, l'ATG ou encore la chromatographie frontale. Les investigations menées dans cette direction constitueront un travail amont qui permettra une sélection précise des nanomatériaux présentant une affinité précise avec un gaz cible donné.