

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES ET MÉTALLURGIE

ENSMM - Annaba -



Département de Science et Génie Des Matériaux

Mémoire de fin d'études présenté pour l'obtention du diplôme d'INGENIEUR

En : Science et Génie des Matériaux

Par : Mohamed Amine BELKHIR

THEME

**ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES
COUCHES MINCES D'OXYDE DE VANADIUM
DÉPOSÉES SUR MICROBALANCE A CRISTAL DE
QUARTZ (QCM) :**

APPLICATION POUR CAPTEUR DE GAZ TOXIQUE

Encadré par : M.Noureddine GABOUZE

Directeur de Recherches/CRTSE Alger

Co-encadré par : M.Tarek TAHRAOUI

Maitre de conférence B/ENSMM Annaba

Membres du jury :

- **Dr MATOUGUI**
- **Mme LEMBOUB**

Juin 2016

Remerciements

Ce présent travail à été réalisé au sein du laboratoire couche mince, surfaces et interfaces au centre de recherche en technologie des semi –conducteurs pour l'énergétique CRTSE Alger

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **Mr Noureddine GABOUZE**, encadreur de mon travail, pour m'avoir accueilli dans la Division et dans son équipe de recherche, pour sa disponibilité, son aide pour que ce travail puisse s'achever, ainsi qu'à ses précieux conseils scientifiques qu'il ma a donné tout au long de la période de mon stage

Mes remerciements à Mme **Malika BEROUAKEN** qui a suivi mon travail avec beaucoup de patience, je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance pour l'aide qu'elle m'a apportée et le temps qu'elle m'a consacré.

Mes sincères remerciements à **M. Tarek Tahraoui** pour avoir accepté de co-encadrer ce travail, et pour ses remarques constructives, ce qui m'a permis de me surpasser et d'apprendre.

En hommage à leur sympathie, je tiens à remercier tout le personnel de la division CMSI/CRTSE de leur chaleureux accueil et de leurs multitudes d'aides avec une grande sincérité et gratitude.

Je tiens à remercier l'équipe du laboratoire de l'école nationale supérieure des mines et métallurgie pour m'avoir accueilli et fourni une aide précieuse au sein du laboratoire de caractérisation RX, MEB et EDX.

Je remercie toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I Étude bibliographique.....	5
I. Introduction	6
II. Notions sur les capteurs.....	6
II.1. Définition d'un capteur.....	6
II.2. Définition d'un capteur chimique de gaz	7
II.3. Caractéristiques des capteurs.....	7
II.4. Critères d'évaluation des performances d'un capteur de gaz	8
II.4.a. Stabilité	8
II.4.b. Sensibilité.....	8
II.4.c. Sélectivité.....	8
II.4.d. Temps de réponse	9
II.4.e. Limite de détection	9
II.4.f. Reproductibilité.....	9
II.4.g. Fidélité	9
II.4.h. Erreur systématique	10
II.4.i. Résolution	10
II.4.j. Justesse.....	10
II.4.k. Précision.....	10
II.5. Capteurs résonnants (piézo-électriques).....	10
II.6. La Piézoélectricité	10
III. Composants du capteur élaboré.....	11
III.1. Transducteur	11
III.1.a. Transducteurs mécaniques.....	11
III.1.b. Modèle de Sauerbrey d'une QCM oscillant.....	14
III.2. La couche sensible.....	15
III.2.a. Les oxydes métalliques.....	16
III.2.b. Le vanadium	16
III.2.c. L'oxyde de vanadium	17
IV. Techniques de dépôt des couches minces	18
IV.1. L'évaporation sous vide.....	19

IV.2.	Avantages et inconvénients de l'évaporation par effet Joule	20
V.	Principe de détection du capteur de gaz élaboré	20
VI.	Principe de l'adsorption moléculaire.....	21
VI.1.	Définition de l'adsorption moléculaire.....	22
VI.2.	Différents phénomènes d'adsorption.....	23
VI.2.a.	Adsorption physique.....	23
VI.2.b.	Adsorption chimique	24
VII.	Conclusion.....	24
Chapitre II	Élaboration et caractérisation	26
I.	Introduction	27
I.1.	Méthode d'élaboration du capteur	28
I.2.	Les différents composants et matières utilisés	29
II.	Élaboration du capteur	29
II.1.	Préparation des microbalances à cristal de quartz	29
II.2.	Le dépôt par évaporation sous vide par effet Joule	31
II.2.a.	Dispositif expérimental.....	31
II.2.b.	Procédure de manipulation	31
II.2.c.	Vérification de la valeur du parcours moyen L	32
II.3.	Le recuit des couches minces déposées sur QCMs	33
III.	Calcul de l'épaisseur par le modèle de Sauerbrey.....	34
IV.	Caractérisation des structures élaborées.....	35
IV.1.	Caractérisation structurale par Diffraction RX.....	35
IV.1.a.	Détermination de la taille de grains : Equation de Scherrer	36
IV.2.	Caractérisation par MEB	37
IV.2.a.	Analyse chimique élémentaire EDS	39
V.	Conclusion.....	40
Chapitre III	Étude des performances des échantillons élaborés à la présence d'un gaz ...	41
I.	Introduction	42
II.	Mesure de la réponse du capteur élaboré à la présence d'un gaz.....	43
II.1.	Dispositif expérimental.....	43
II.2.	Procédures de la manipulation.....	44
III.	Interprétation des résultats de mesure	46
III.1.	Test de sensibilité	46

III.1.a. Effets de la durée de recuit	46
III.1.b. Effets de la variation de concentration	48
III.2. Test de linéarité	49
III.3. Reproductibilité et réversibilité	50
III.4. Test de stabilité dans le temps	51
IV. Conclusion.....	52
Conclusion générale	54
Références bibliographiques	58
Annexes	61
Perspectives	70
Résumé.....	71

Liste des figures

Chapitre I Étude bibliographique

Figure I.1 Schéma explicatif du principe d'un capteur.	6
Figure I.2 Schéma représentant le principe du capteur.	7
Figure I.3 Temps de réponse et de recouvrement d'un capteur chimique.	9
Figure I.4 Illustration de l'effet piézoélectrique directe.	11
Figure I.5 Capteur à onde de surface (SAW).	12
Figure I.6 Vibration en cisaillement d'épaisseur d'un capteur à onde de volume QCM constitué d'un quartz de coupe AT.	14
Figure I.7 Représentation schématique des constituants d'une microbalance à cristal de quartz.	14
Figure I.8 Couche sensible en couche mince déposée sur un transducteur en QCM.	16
Figure I.9 La structure cristalline du vanadium.	17
Figure I.10 Structure cristalline de V_2O_5	18
Figure I.11 Principe de l'évaporation sous vide par effet Joule.	19
Figure I.12 Représentation schématique d'un capteur piézoélectrique.	21
Figure I.13 Représentation schématique des interactions avec différents gaz à la surface d'un solide semi-conducteur.	22
Figure I.14 Principe de la physisorption d'une molécule sur une surface.	23
Figure I.15 Principe de la chimisorption d'une molécule sur une surface.	24

Chapitre II Élaboration et caractérisation

Figure II.1 Organigramme de la méthode d'élaboration du capteur.	28
Figure II.2 Étapes suivies pour l'obtention de la microbalance à cristal de quartz.	30
Figure II.3 Dispositif de l'évaporation sous vide par effet Joule.	31
Figure II.4 QCM avant et après dépôt de couche mince sur l'une des électrodes.	32
Figure II.5 Le four utilisé pour recuit.	33
Figure II.6 Diffractogramme Rx de la couche mince d'oxyde de vanadium déposée sur QCMs et après avoir subi un recuit à 200°C pendant 2 heures.	36
Figure II.7 Image MEB de la morphologie de la couche Ag/quartz sans recuit.	37
Figure II.8 Image obtenue par MEB d'oxyde de vanadium déposé sur Ag/QCM sans recuit.	38
Figure II.9 Image obtenue par MEB d'oxyde de vanadium déposé sur Ag/QCM avec recuit à 200°C /2h.	38
Figure II.10 Spectre EDS effectué sur V/Ag/QCM avec recuit à 200°C pendant 2 heures.	39

Chapitre III Étude des performances des échantillons élaborés à la présence d'un gaz

Figure III.1 dispositif expérimental utilisé pour la mesure de la réponse du capteur élaboré	43
Figure III.2 Schéma explicatif des étapes suivies pour l'étude de la réponse des structures élaborées.	44
Figure III.3 Variation de la fréquence de résonance du capteur lors de l'injection et l'évacuation du CO ₂	45
Figure III.4 la variation de la fréquence d'une QCM lors du cycle d'élaboration du capteur.	46
Figure III.5 Évolution de la variation de la fréquence de résonance des échantillons suite à l'injection de 39,99mbar de CO ₂	47
Figure III.6 Évolution de la variation de la fréquence de résonance de l'échantillon Q ₃ suite à l'injection de différentes concentrations de CO ₂	48
Figure III.7 Variation de la fréquence de résonance de Q ₃ en fonction de la concentration de CO ₂ . 50	
Figure III.8 Reproductibilité de la réponse de Q ₃ lors de deux cycles d'injection de 39,99mbar, et deux autres de 66,66mbar de CO ₂	51
Figure III.9 Représentation deux résultats de détection de CO ₂ prises avec une concentration de 39,99mbar dans intervalle de 10 jours	52

Liste des tableaux

Tableau I.1 Les différentes orientations de coupe du quartz.....	13
Tableau II.1 Les différents composants utilisés lors de l'élaboration du capteur	29
Tableau II.2 Les échantillons préparés pour l'étude du capteur	34
Tableau II.3 Les différentes valeurs de l'épaisseur calculée à partir du modèle de Sauerbrey.....	34
Tableau III.1 les valeurs de concentration introduites dans le milieu de détection	45
Tableau III.2 Temps de réponse et de recouvrement et amplitude maximale de la réponse des échantillons suite à l'injection de 39,99mbar de CO ₂	47
Tableau III.3 Temps de réponse et de recouvrement et amplitude maximale de la réponse de l'échantillon Q ₃ suite à l'injection des différentes concentrations de CO ₂	49

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Ces dernières années, la demande accrue en méthodes de détection et de mesure de concentration de gaz, liée aux préoccupations environnementales, de sécurité ou de contrôle de procédé industriel, nécessite la mise en place de solutions pour mettre fin aux risques engendrés par la présence de ces produits chimiques dans l'environnement quotidien (domaine industriel, sécurité, médecine, agriculture, recherche scientifique) ce qui menace la vie humaine, les milieux professionnels, et l'équilibre écologique.

La naissance des mécanismes pour prendre en charge la détection des gaz toxiques est primordiale en ce moment, vu que cette problématique prend de l'ampleur à cause des incidents, des accidents et des catastrophes chimiques qui se produisent chaque année, résultant de la dispersion accidentelle des gaz ou leurs utilisations à des fins mal intentionnées.

Les capteurs de gaz font partie d'objets de recherche que depuis peu de temps, une recherche qui vise la maîtrise et la conception des dispositifs sensibles aux gaz toxiques comme NH_3 , Cl_2 , O_3 , NO_2 , H_2S , SO_2 , cet objet de recherche souffre malheureusement d'un manque d'applications environnementales, la courte durée de vie des dispositifs, la gamme de gaz à détecter, et la difficulté de fonctionnement sous température ambiante.

Les capteurs de gaz ont connu des améliorations de sensibilité telles qu'elles permettent d'envisager l'emploi de cette technologie pour la mesure de certains polluants atmosphériques. La miniaturisation de l'élément de détection est aussi d'importance gigantesque, Il est donc intéressant de suivre ces développements et concevoir un capteur de gaz qui peut améliorer ces propriétés.

La sensibilité aux gaz mesurés des capteurs est très variable selon la technique d'élaboration suivie, ainsi que la durée de vie, la stabilité dans le temps et la sensibilité aux autres gaz présents dans le milieu à surveiller. On voit que la sélection d'une technique devra faire appel à plusieurs critères, de plus, les différentes techniques ne donnent pas accès aux mêmes espèces chimiques et non plus la gamme des concentrations accessibles, tout les deux sont également différentes d'un système à l'autre.

L'émergence de nouvelles technologies a poussé le domaine de mesure chimique, et la combinaison avec la science des matériaux, qui représente l'état fondamental pour définir les classes des matériaux de composition des capteurs, et les propriétés recherchées pour l'élaboration,

définissant en grande partie les performances du capteur, Les anciens outils d'élaboration sont souvent encombrants, onéreux à l'achat et surtout lents, ce qui rend la maîtrise de la science des matériaux indispensable pour proposer aux capteurs des solutions d'élaboration rapides, sensibles, simples de mise en œuvre, de faible coût et facilement adaptables à la production de masse.

Ils existent plusieurs familles de capteurs chimiques qui se distinguent en se référant au matériau constituant de la couche sensible d'une part, responsable de la reconnaissance des molécules de gaz à détecter, et d'autre part le principe de transfert de cette reconnaissance en un signal détectable (transducteur), dans notre cas d'étude on s'intéresse aux propriétés de l'oxyde de vanadium comme couche sensible du capteur élaboré, en s'appuyant sur la propriété piézoélectrique du cristal de quartz, adoptée comme transducteur chez les capteurs appelés capteurs résonnants.

Dans ce contexte, et en se basant sur un certain nombre de travaux référenciés dans ce domaine, nous allons réaliser et optimiser un capteur chimique de gaz, dédié à la détection des gaz toxiques à température ambiante, en employant une microbalance à cristal de quartz (QCM) revêtue d'une couche mince sensible à base d'un oxyde métallique qui est l'oxyde de vanadium, Les capteurs résonnants à base d'une couche d'oxyde de vanadium permettent de répondre à de multiples critères et tirent profit de leur simplicité, leur faible encombrement, consommation énergétique, coût et temps de réponse, qui en font des instruments pratiques pour les mesures sur site et le contrôle de procédé.

Le travail a porté principalement sur le dépôt à partir de la poudre du pentoxyde de vanadium V_2O_5 des couches minces d'oxyde de vanadium, sur microbalances à cristal de quartz (QCMs) par la technique d'évaporation sous vide par effet Joule, afin d'élaborer un capteur de gaz toxique miniature, et de mesurer sa réponse à la présence d'un gaz CO_2 à température ambiante. Ce travail est structuré comme suit :

- **Chapitre 1 :** Le première chapitre de ce mémoire est consacré à l'étude bibliographique des différentes notions nécessaires pour la compréhension de la problématique.

- **Chapitre 2 :** Dans le seconde chapitre, le contexte dans lequel se situe le sujet est les étapes suivies pour l'élaboration du capteur, et les méthodes de caractérisations des structures élaborées par microscopie électronique à balayage MEB, diffraction des rayons X DRX et spectroscopie EDS.
- **Chapitre 3 :** Le troisième chapitre est dédié à l'étude des performances du capteur, par la mesure de la réponse spécifique du capteur à la présence d'un gaz CO₂.

Chapitre I Etude bibliographique

Chapitre I :
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

Ce chapitre est destiné à l'imprégnation aux notions des capteurs de gaz qui ont connus des difficultés par rapport aux aspects scientifiques et techniques, dans le but de résoudre la problématique, en s'appuyant sur la science des matériaux et à l'aide de la conception électronique, on a défini une méthodologie qui décrit avec précision le caractère métrologique des capteurs, introduit avec des schémas explicatifs du principe de fonctionnement, ainsi que les multiples critères de performance et les caractéristiques de mesure typique des capteurs, L'application de la microbalance à cristal de quartz dans les capteurs résonnants est largement expliquée, dans son rôle de transducteur, et en abordant le phénomène de la piézoélectricité, cette propriété chez certains matériaux est la source de transfert de la mesurande à capter (concentration du gaz). D'autre part l'oxyde de vanadium et ses propriétés sont mentionnés pour éclairer le principe de fonctionnement de la couche sensible déposée par la méthode d'évaporation sous vide par effet Joule, explicitée à son tour. La couche sensible est responsable de la reconnaissance des gaz. Cette reconnaissance est traitée à travers l'explication du phénomène de l'adsorption moléculaire au niveau de la surface de la couche.

II. Notions sur les capteurs

II.1. Définition d'un capteur

Le terme capteur provient du latin Captor, c'est un dispositif qui a pour but de capturer et délivrer à partir d'une grandeur physique dite mesurande en une autre grandeur, souvent électrique représentée par un signal récupérable en fonction de la première grandeur, de façon continue et renversible, cette transformation est désignée par le terme transduction. Il est également désigné par le terme senseur (sensor, en anglais). [1, 2]

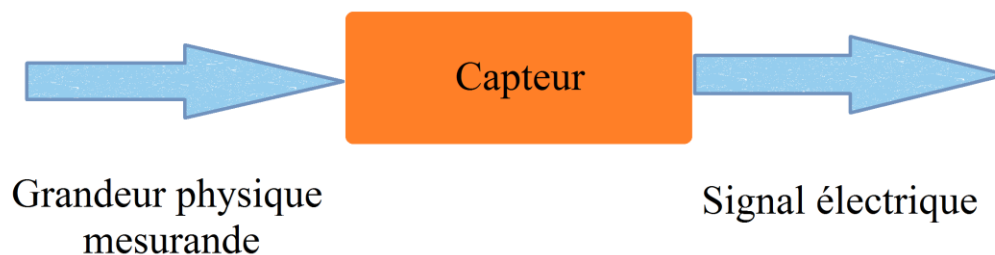


Figure I.1 Schéma explicatif du principe d'un capteur.

II.2. Définition d'un capteur chimique de gaz

Constitué généralement par une interface permettant la reconnaissance du gaz avec lequel elle interagit appelée couche sensible, et un système transducteur transformant l'interaction chimique en un signal électrique. [16] schématisé dans la **Figure I.2**.

Un capteur chimique de gaz est un dispositif dans lequel une réaction réversible à lieu sur une surface semi-conductrice au contact du gaz cible, modifiant ainsi une de ses propriétés électriques mesurables, telles la résistance, la capacité ou la fréquence. [19]

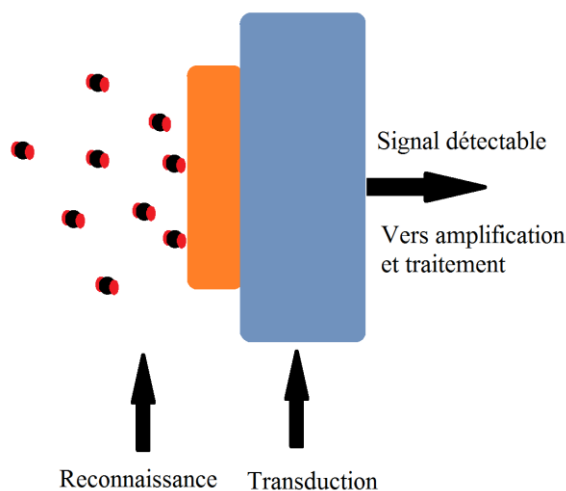


Figure I.2 Schéma représentant le principe du capteur.

II.3. Caractéristiques des capteurs

Les critères essentiels qui différencient un capteur d'un autre dépendent généralement des résultats de mesure, ces critères métrologiques sont la sensibilité, la stabilité, et la sélectivité, les caractéristiques d'un capteur peuvent dépendre de la consommation énergétique, le coût et la durée de vie, d'autre part. [1, 3].

1. Coût : l'étude du coût d'un capteur introduit la valorisation individuelle de chacun de ses composants, ce qui est crucial pour l'industrialisation d'un produit concurrentiel dans le marché, et pour cela il faut choisir un matériau le moins onéreux possible, avec une moindre valeur ajoutée.
2. Consommation énergétique : sélectionner les matériaux constitutifs du circuit électrique dont la résistance électrique est faible, ce qui induit une moindre consommation énergétique.

3. Encombrement : pour éviter la surcharge volumique, la miniaturisation du capteur est un choix qu'il faut prendre afin de faciliter l'intégration dans les installations, et pour avoir plus de liberté par rapport au positionnement dans les systèmes de détection.

4. Robustesse : un détecteur doit être solidement constitué, pour supporter un éventuel choc dans le système, dans le cas contraire, l'intervalle d'utilisation d'un détecteur devient étroit.

5. Réversibilité : elle représente la capacité d'un capteur à donner le même résultat empirique initial après élimination de l'excitant. Dans le cas où la réponse subit un changement remarquable, on peut dire que le capteur a subi un empoisonnement, un critère sur lequel il faut se baser pour concevoir un capteur immunisé. [4]

6. Durée de vie : elle correspond au temps d'un bon déroulement de mesures exécutées correctement par le capteur, il est préférable d'augmenter cette valeur en dépassant le programme prévu des étalonnages et de la révision du dispositif. [19]

II.4. Critères d'évaluation des performances d'un capteur de gaz

Les performances des capteurs sont caractérisées par différents paramètres dont les principaux sont les suivants :

II.4.a.Stabilité :

Elle est vérifiée lorsqu'un capteur donne des réponses en signal fixe pour la même mesurande, par rapport à une période temporelle, ce changement est désigné par la stabilité de la ligne de base dans des conditions fixe. [5]

II.4.b. Sensibilité :

Elle correspond à la valeur de la variation du signal de sortie en fonction de la variation de la mesurande, plus la sensibilité est grande plus la réponse en signal de sortie est importante par rapport à une variation faible de la mesurande. [4]

II.4.c.Sélectivité :

C'est l'aptitude à détecter en signal quantitatif non perturbé la présence du gaz cible, cette reconnaissance du gaz est vérifiée à l'exclusion de tout autre gaz interférents mathématiquement présenté par le rapport de la sensibilité d'un gaz sur la sensibilité d'un autre gaz pour des

concentrations données. Elle est d'autant plus grande d'autant le capteur est moins sensible pour les gaz interférents. [5]

II.4.d. Temps de réponse:

C'est le temps requis pour atteindre 90 % de la réponse en amplitude pleine du signal après mise en contact avec le gaz à détecter, outre la constante de temps est donnée pour 63%, la valeur de la réponse est souvent désignée par (α). [16]

Le temps du retour à son état initial est dit temps de recouvrement ou de récupération une fois le gaz devient absent [6, 7], les deux variantes sont représentées dans le graphe de la **Figure I.3**.

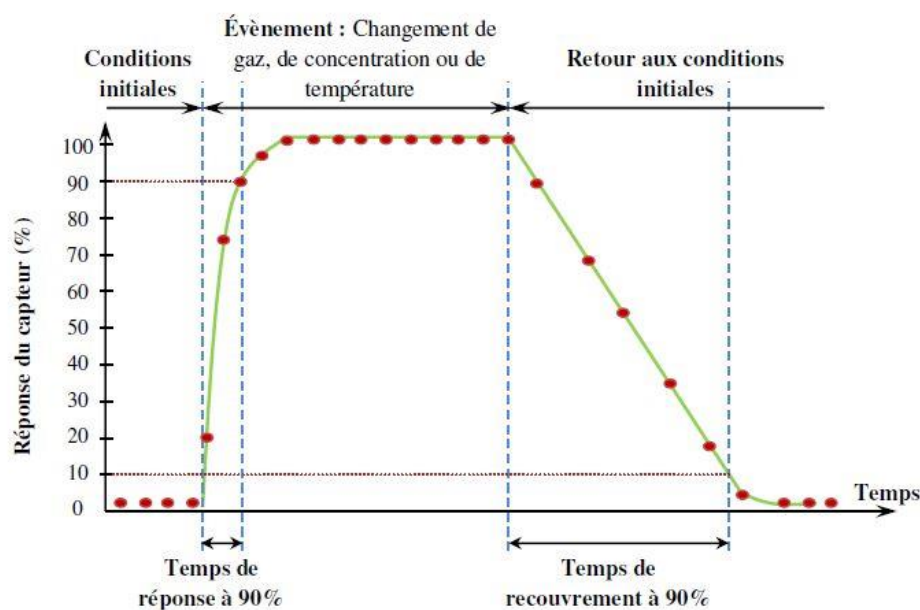


Figure I.3 Temps de réponse et de recouvrement d'un capteur chimique. [5]

II.4.e.Limite de détection :

Valeur maximale à partir de laquelle la variation du signal n'est plus perceptible à un écart près. [7]

II.4.f. Reproductibilité :

La capacité d'une série de capteurs similaires à donner la même réponse dans limite d'incertitude prédéterminée. [5]

II.4.g.Fidélité :

C'est la capacité d'un capteur à délivrer le même signal pour la même donnée de mesurande, cette condition doit être vérifiée lors d'une répétition de mesure. [2, 8]

La fidélité définie l'aptitude du capteur à détecter le gaz cible en cours de plusieurs cycles de longues durées, sans avoir dégradé sous l'effet de l'humidité, de la température ou d'autres facteurs environnementaux. [6]

II.4.h. Erreur systématique

C'est l'écart entre la valeur réelle et celle mesurée; la possibilité de présence de cette anomalie est provoquée par un mauvais réglage ou un mauvais étalonnage du détecteur, ou simplement par sa présence. [8]

II.4.i. Résolution :

La plus petite variation de mesurande que le capteur est susceptible de détecter et délivrer [2], ou dans le contexte des capteurs de gaz, la concentration minimale détectable en gaz cible. [16]

II.4.j. Justesse :

Désignée par l'accord entre la valeur réelle de la mesurande et la moyenne d'une série de mesures.

II.4.k. Précision :

La délivrance des valeurs très proches, pour la valeur réelle du mesurande, au cours de plusieurs répétitions. Un capteur précis est donc à la fois fidèle et juste. [8]

II.5. Capteurs résonnants (piézo-électriques)

Constitués principalement par un dispositif résonnant appelé microbalance à quarts cristal (QCM) qui est la partie responsable de la transduction de la mesurande physique acquise, ils possèdent une étendue de mesure de 550KHz à 3GHz qui se manifeste à un intervalle d'oscillation soumise au capteur. Le phénomène de la piézoélectricité représente la base du fondement de ce type de capteurs, vu qu'il donne l'aspect de la réversibilité de mesure, ce qui est d'avantage par rapport aux caractéristiques des capteurs [24], qui sont généralement destinés à la mesure de pression, accélération, vibration, viscosité. La fréquence de résonnance spécifique du capteur est sensible aux différentes mesurandes physiques comme la température et pression qui sont à leurs tours mesurables. [25]

II.6. La Piézoélectricité

Les frères Jacques et Pierre Curie ont découvert en 1880 l'apparition du phénomène physique réversible de piézoélectricité, lors de l'application d'une contrainte sur la surface de certains cristaux comme le quartz (SiO_2), cette contrainte provoque la naissance d'un potentiel électrique

proportionnel à l'amplitude de la contrainte, ce qui est appelé phénomène piézoélectrique, dérivée de (piezein) ce qui signifie presser en grecque.

Cette propriété se présente chez les matériaux qui cristallisent dans un réseau sans centre de symétrie, il en résulte la formation de dipôles lors du déplacement des atomes du matériau acentrique.

Cette découverte n'était pas complète sans la vérification de l'effet inverse, ce qui a poussé les deux frères à exécuter une méthode expérimentale qui consiste à appliquer un potentiel électrique entre les faces du matériau piézoélectrique et en avoir une contrainte qui apparaît au sein du matériau. [37]

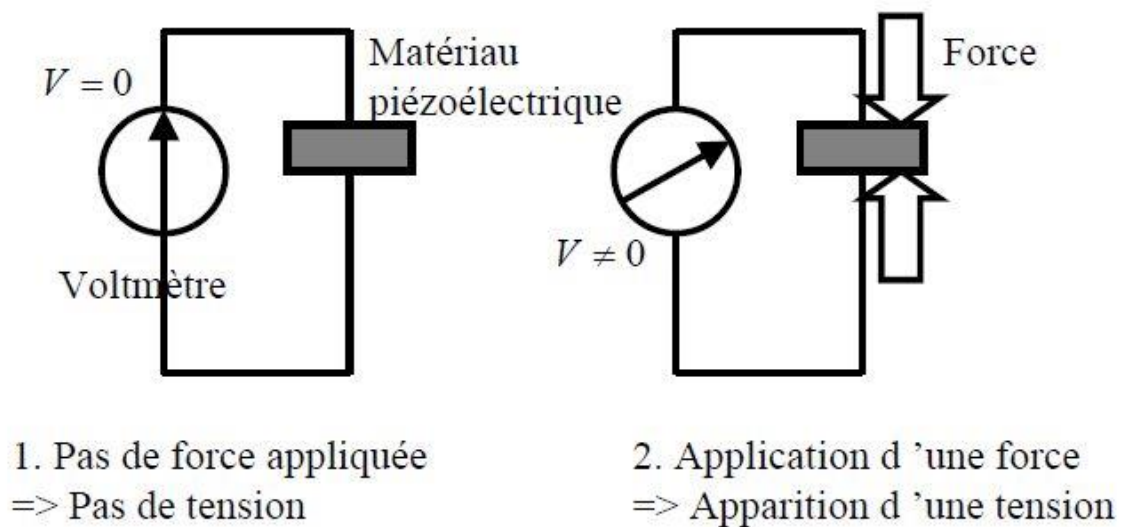


Figure I.4 Illustration de l'effet piézoélectrique direct. [32]

III. Composants du capteur élaboré

III.1. Transducteur

Même si la capacité de reconnaissance spécifique de la molécule de gaz est assurée par la couche sensible, un capteur doit être capable de traduire la reconnaissance en un signal physiquement mesurable. C'est le rôle assuré par le transducteur. Une méthode de transduction doit donner des informations non seulement sur la qualité de la reconnaissance mais aussi sur la quantité d'analytes reconnus. Le choix du transducteur va également dépendre de l'application du capteur, le type de réaction, et la substance libérées ou consommées. [10]

III.1.a. Transducteurs mécaniques

Sont basés sur la propriété piézoélectrique obtenue à partir de l'utilisation des matériaux anisotropes diélectriques, qui se distinguent par la possibilité d'être polarisés électriquement durant

l'application d'une force de direction convenable, ce qui leur permet de modifier les caractéristiques mécaniques par une interaction moléculaire, cette méthode est l'axe principal qui a donné naissance aux mesures des petites masses de nanogrammes à quelques microgrammes déposées sur le matériau piézoélectrique. [12]

Il existe deux mécanismes de fonctionnement qui caractérisent les transducteurs mécaniques, le capteur à onde de volume qui est la microbalance à cristal de quartz (QCM), et le capteur à onde de surface comportant des électrodes interdigitées (SAW). [10]

i. Les transducteurs à ondes acoustiques de surface SAW

Les transducteurs à ondes acoustiques de surface SAW sont constitués par un matériau piezo-électrique, dont lequel sont déposées deux paires d'électrodes interdigitées l'une, pour l'excitation des ondes (émetteur), l'autre pour leur détection après propagation (récepteur), ce dispositif est complété par le dépôt d'une couche sensible sur la trajectoire de l'onde entre les deux électrodes qui permet l'adsorption sélective de l'analyte, cette adsorption provoque une variation de la propagation de l'onde et donc de la fréquence de résonance, Les fréquences sont beaucoup plus élevées dans les dispositifs à onde de volume dans la bande (30-500MHz), Des électrodes interdigitées excitent un matériau piézoélectrique créant une onde de surface (par exemple de Rayleigh ou de Love). Cette onde se propage à la surface du matériau, elle est ensuite détectée par de nouvelles électrodes interdigitées, ce couple d'électrodes possède la couche spécifique, un autre n'en possède pas et sert de cellule de référence. [26] le principe du fonctionnement est montré dans la **Figure I.5**

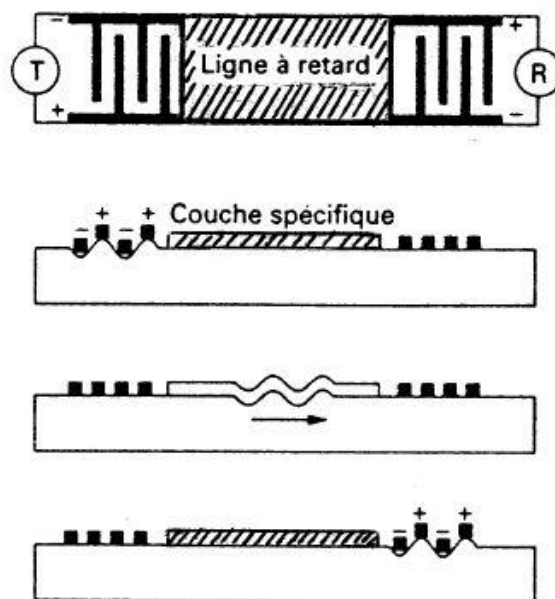


Figure I.5 Capteur à onde de surface (SAW). [34]

ii. Microbalance à cristal de quartz (QCM)

La microbalance à cristal de quartz, également appelée QCM (Quartz Crystal Microbalance) est un outil basé sur le phénomène de piézoélectricité, qui permet de faire des mesures de haute précision, elle est constituée d'une fine lame de quartz (SiO_2) de coupe AT (disque, plaque rectangulaire). les paramètres du **Tableau I.1** spécifiques pour chaque orientation de coupe.

Tableau I.1 Les différentes orientations de coupe du quartz. [9]

Coupe	Angle par rapport au plan de symétrie (ZOX)	Mode de vibration	Gamme de fréquence (MHz)
AT	$+35^\circ 15'$	Cisaillement d'épaisseur	0,5 à 100
BT	-49°	Cisaillement d'épaisseur	5 à 15
CT	38°	Cisaillement de surface	0,2 à 1
DT	-52°	Cisaillement de surface	0,2 à 0,5
X	/	Elongation	0,03 à 0,1

Cette lame en quartz est prise en sandwich entre deux électrodes métallique circulaire déposées en couche mince de (100 à 200nm). Lors de l'application d'un champ électrique alternatif au niveau de ces deux électrodes par l'intermédiaire d'un circuit oscillateur asservi fait apparaître une fréquence de résonance qui varie en fonction de l'épaisseur de la lame en quartz (substrat piézoélectrique) et de la masse de ses deux électrodes généralement en or (Au), platine (Pt) ou argent (Ag) dans notre cas d'étude, [37], la microbalance à quartz est susceptible de détecter des variations de masse de l'ordre de nanogrammes à la surface d'une des deux électrodes [9].

Le quartz est privilégié dans les applications des capteurs. Il offre une faible résistance à la propagation des ondes, il est assez aisé d'en obtenir des cristaux très purs et il est stable chimiquement, notamment au contact des solutions. [11]

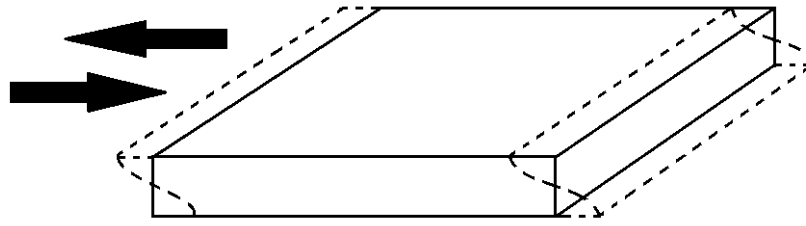


Figure I.6 Vibration en cisaillement d'épaisseur d'un capteur à onde de volume QCM constitué d'un quartz de coupe AT.

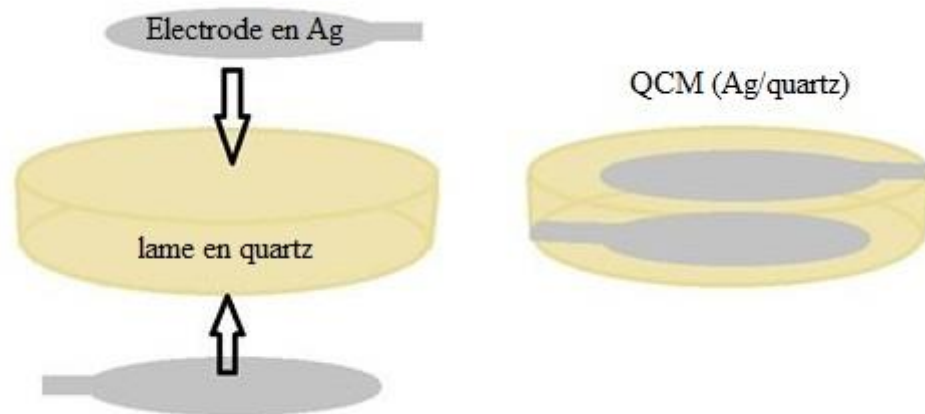


Figure I.7 Représentation schématique des constituants d'une microbalance à cristal de quartz.

III.1.b. Modèle de Sauerbrey d'une QCM oscillant

Une étude quantitative a été effectuée par Sauerbrey en 1959 qui exprima la différence de fréquence de résonance du quartz Δf (en Hz) en fonction de la masse légère Δm (en g) d'une des électrodes [28] dans l'équation suivante :

$$\Delta f = - \frac{2f_0^2}{A_{El} \sqrt{\rho_q \mu_q}} \Delta m$$

Équation I.1.

Avec

f_0 : fréquence de résonance du quartz (Hz) ;

ρ_q : la masse volumique du quartz (en g.cm^{-3}) ;

μ_q : module de cisaillement du quartz ($\text{g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$) ;

A_{El} : l'aire de l'électrode (en cm^2).

La relation montre que la variation de la fréquence du quartz est proportionnelle à la variation de masse surfacique du dépôt. Elle est donc indépendante de l'aire de l'électrode, ce facteur de proportionnalité est appelé sensibilité du quartz, ce facteur varie selon le carré de la fréquence de résonance fondamentale du quartz f_0 , on voit donc une façon d'augmenter la sensibilité du capteur est d'augmenter sa fréquence de résonance par diminution de l'épaisseur de la lame en quartz. [9]

Une étude effectuée par Lu et Czenderna montre que le modèle Sauerbrey est valide que pour les petits changements massifs de 2% de la masse du quartz, et dans le cas d'une couche, rigide, homogène, et sans glissement la masse ajoutée va être traitée comme étant une masse supplémentaire du quartz. [29]

L'addition d'une masse sur la surface du QCM va créer une baisse de sa fréquence de résonance.

Le modèle de Sauerbrey donne la variation de la fréquence de résonance d'une QCM en fonction de la variation de sa masse. Combinée avec la relation suivante.

$$\Delta m = \rho_{cs} e_{cs} A_{El}$$

Équation I.2.

e_{cs} : épaisseur de la couche sensible (en cm) ;

ρ_{cs} : la masse volumique de la couche sensible (en g.cm^{-3}) ;

Qui relie la variation de masse d'une QCM à l'épaisseur de la couche sensible déposée sur l'une de ses électrodes.

On obtient la relation qui relie l'épaisseur de la couche sensible en fonction de la variation de la fréquence de résonance des QCMs. [5]

$$e_{cs} = -\frac{\sqrt{\mu_q \rho_q}}{2f_0^2 \rho_{cs}} \Delta f$$

Équation I.3.

III.2. La couche sensible

Le principe de fonctionnement de cette partie du capteur est d'établir une interaction physique et/ou chimique avec les molécules de gaz cible, dans le but de faire varier une grandeur physique qui est la masse de la partie sensible du capteur et en avoir par la suite une variation de plus en plus ample de fréquence du capteur, se qui se traduit par la modification des propriétés de la couche sensible lors de l'adsorption physico-chimique des molécules de gaz sur la surface du capteur, et la capacité de retenir un seul type de gaz par rapport aux autres gaz interférents dans le milieu de mesure, du fait, on conclue que les performances du capteur dépendent en grande partie de la

couche sensible utilisée, cette dernière est souvent obtenue par dépôt d'un matériau (oxydes métalliques, polymères) sur la surface du transducteur. [17]

III.2.a. Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques utilisés pour réaliser les couches sensibles des capteurs de gaz ont un caractère semi-conducteur, et donc leur comportement physique et électrique peut être modélisé à partir des concepts développés pour expliquer le fonctionnement des semi-conducteurs classiques. Une couche mince d'oxyde sur un substrat **Figure I.8**, va subir une variation de fréquence en présence d'une masse sur le dépôt semi-conductrice. Ce type de capteur repose sur la mesure de la fluctuation de la valeur de la fréquence en fonction de la quantité de gaz adsorbable présent. Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques. La première concerne les types P (conduction par trous). Ils ont une conductivité qui augmente avec l'augmentation de la pression d'oxygène. Les oxydes métalliques de types P sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température. La seconde famille regroupe les oxydes métalliques de types N (conduction par électrons). Ils ont une conductivité qui diminue avec l'augmentation de la pression d'oxygène. [21,22,23]

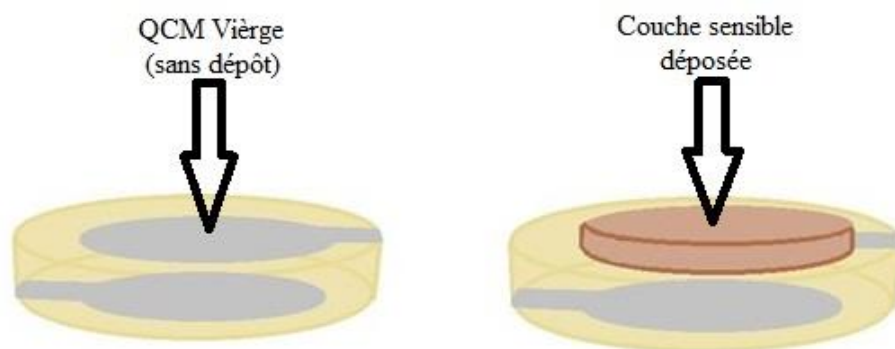


Figure I.8 Couche sensible déposée sur un transducteur en QCM

III.2.b. Le vanadium

Le vanadium fut découvert en 1801 à Mexico par A.M. Del Rio contesté, puis redécouvert en 1831 par N. G. Selfström à Falun, en Suède. Etymologie du nom : vient de Vanadis, déesse de la beauté dans la mythologie scandinave.

Le vanadium est l'élément chimique de symbole V, de numéro atomique 23 et de configuration électronique $[Ar] 3d^3 4s^2$ situé à la 5^{ème} colonne du tableau de Mendeleïev. Disponible sous plusieurs formes comprenant le clinquant, les granules, les poudres et les tiges.

Dans le cristal les atomes de vanadium occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées **Figure I.9**, sous sa structure cristalline l'oxyde de vanadium est un semi conducteur. [14]

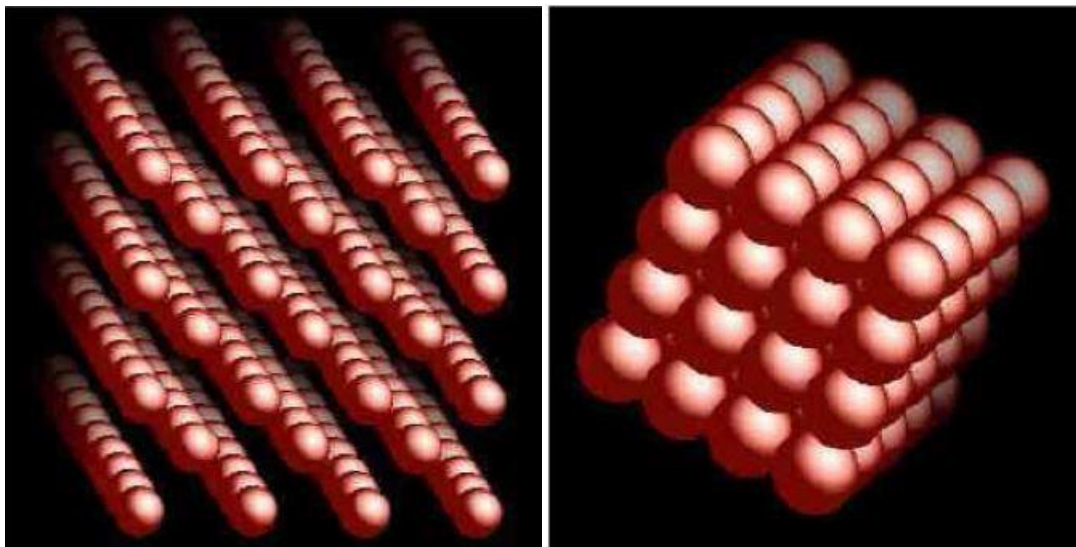
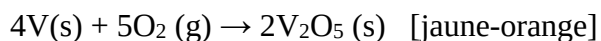


Figure I.9 La structure cristalline du vanadium. [14]

III.2.c. L'oxyde de vanadium

Dans l'environnement, le vanadium offre une chimie complexe. Dans les minéraux, son degré d'oxydation peut être de +2, +3, +4 ou +5. Par dissolution dans l'eau, V_{3+} et V_{4+} sont rapidement oxydés au degré +5, constituant la forme la plus stable du vanadium dans le milieu. Sa forme commerciale la plus courante est le pentoxyde de vanadium (V_2O_5), qui se présente sous la forme d'une poudre cristalline de couleur jaune orangée. [14]

A la température ambiante, le vanadium métal ne s'oxyde pratiquement pas à l'air. Par contre, il réagit avec l'oxygène excessif O_2 , lors du chauffage à $660^\circ C$.



i. Le pentoxyde de vanadium

Le pentoxyde de vanadium (V_2O_5) est classiquement considéré comme un isolant diamagnétique. Le vanadium est formellement au degré d'oxydation +5 correspondant à une configuration électronique « $d0$ ».

La structure lamellaire de V_2O_5 peut être décrite à partir de deux types de blocs unitaires : soit par des pyramides VO_5 à base pseudo-carrée soit par des pseudooctaèdres VO_6 irréguliers. **Figure I.10**

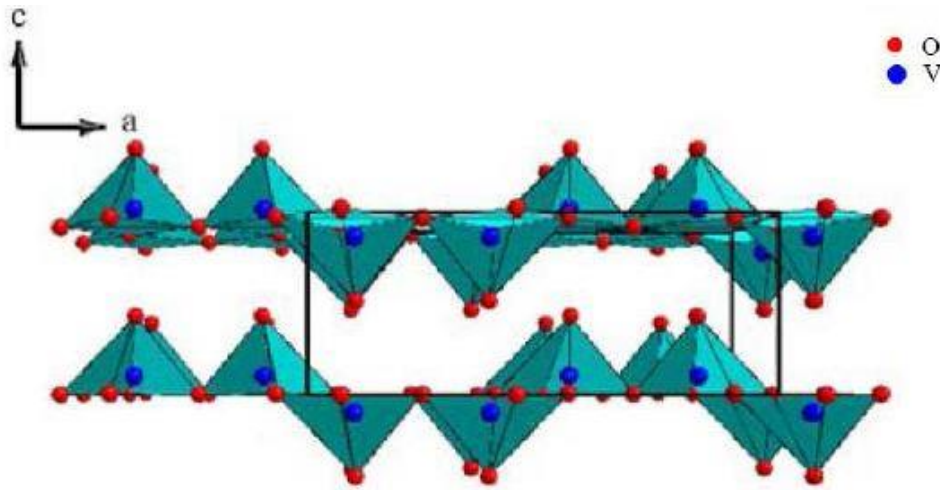


Figure I.10 Structure cristalline de V_2O_5 [13]

En effet, le vanadium forme avec l'oxygène une distance $V=O$ courte (liaison vanadyle : 1,57 Å), et quatre liaisons $V-O$ (liaisons "basales" : entre 1,7 et 2,0 Å). Une sixième liaison $V-O$ (2,8 Å) peut être considérée afin de compléter la coordinence pseudo-octaédrique.

Le pentoxyde de vanadium (V_2O_5) cristallise dans une structure orthorhombique avec le groupe d'espace $Pmmn$. Les paramètres de maille sont $a = 11.512 \text{ Å}$, $b = 3.564 \text{ Å}$ et $c = 4.368 \text{ Å}$. [99]

Le motif de base est constitué par deux polyèdres joints par une arête. **Figure I.10**

ii. Les propriétés physiques de V_2O_5 [18]

L'oxyde de vanadium V_2O_5 synonyme de pentoxyde de vanadium possède les propriétés physiques suivantes :

- couleur : jaune orange
- aspect : solide cristallin, cristal liquide ou bien sous forme de poudre
- point de fusion : 670°C à 690 °C
- Point d'ébullition : 1800 °C
- Densité : 3,36 g/cm³.

IV. Techniques de dépôt des couches minces

Plusieurs techniques pour la réalisation de couches minces existent, l'évaporation thermique, l'ablation laser, la pulvérisation cathodique, le dépôt sol-gel, la CVD. Les principales méthodologies de fabrication utilisées par les fabricants de composant électroniques actifs ou passifs font appel à des procédures physiques de dépôt. Dans ce qui suit, nous allons exposer brièvement les principes de fonctionnement de techniques de déposition physique et chimique sous vide les plus couramment citées dans la littérature.

IV.1. L'évaporation sous vide

Le dépôt sous vide est une technique de fabrication de couches de dimension micro ou nanométrique d'un matériau recouvrant un autre support (métal, céramique, verre,...), appelé substrat. Ces couches minces ont pour but de modifier les propriétés mécaniques, électriques, optiques,... tout en conservant ses propriétés massives. [35]

Aujourd'hui, le dépôt sous vide est une technologie utilisée dans des domaines aussi variés que l'optique ophtalmologique, l'optique de précision, la microélectronique, les semi-conducteurs, l'aéronautique, l'automobile, le spatial, le biomédical, la décoration, l'agro-alimentaire. Cette technique fait appel à différents procédés dont le dépôt physique en phase vapeur et le dépôt chimique en phase vapeur. [35]

Est une technique qui permet de produire des vapeurs de divers matériaux, puis de transporter ces vapeurs sous un bon vide et de les déposer sur un ou plusieurs substrats. Les vapeurs sont obtenues à partir des matériaux que l'on désire déposer et qui sont chauffés soit par effet Joule dans des creuset, filament, nacelles, etc., par couplage d'un générateur haute fréquence sur un creuset ; par canon à bombardement électronique ; faisceau laser, ou un arc électrique. Le processus de dépôt s'effectue sous un bon vide (en général 10^{-5} à 10^{-6} torr) ce qui fait que les atomes évaporés ne subissent pratiquement pas de collisions et se déplacent en lignes droites entre la source d'évaporation et leur condensation sur les substrats. Ces substrats sont en général au potentiel de masse, c'est-à-dire non polarisés. [15]

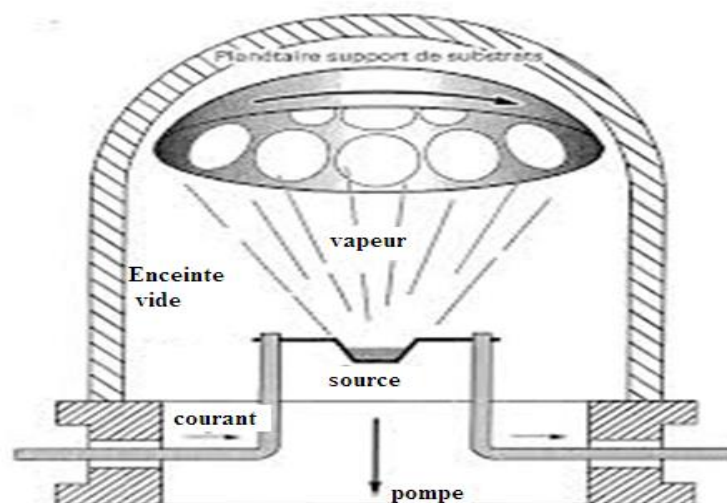


Figure I.11 Principe de l'évaporation sous vide par effet Joule. [35]

Un appareil d'évaporation sous vide comprend les sous-ensembles suivants :

- chambre à vide,
- groupe de pompage,
- appareil de mesure de vide (pression totales et partielles),
- sources d'évaporation avec caches,
- porte-substrats avec chauffe-substrats,
- mesure de vitesse et d'épaisseur des dépôts,
- contrôleur des processus (éventuellement),
- appareil de mesure de température des substrats.

IV.2. Avantages et inconvénients de l'évaporation par effet Joule [31]

Les avantages de cette technique sont :

- Vitesse de dépôt élevée (de 1 nm/min à 10µm/min),
- Méthode simple d'utilisation,
- Haute pureté des matériaux,
- Adapté aux applications électriques et optiques,
- Bon pouvoir de recouvrement.

Les inconvénients liés à cette technique sont :

- La contamination potentielle par la nacelle elle-même,
- L'impossibilité d'évaporer des métaux à haute température de fusion,
- La limite sur l'épaisseur de la couche déposée étant donnée la faible quantité de métal pouvant être déposée dans la nacelle,

Voir **Annexes I** pour plus d'explication du principe de fonctionnement de la technique d'évaporation par effet Joule.

V. Principe de détection du capteur de gaz élaboré

Le changement de masse de l'ordre de quelques nanogrammes, du à l'adsorption d'une molécule cible (gaz toxique) sur la couche sensible (oxyde de vanadium), induit une variation de la fréquence de résonance du quartz proportionnelle à la quantité de matière adsorbée à sa surface ; elle peut être quantifiée en reliant le circuit oscillateur à un fréquencesmètre de précision qui génère un champ électrique alternatif, le résonateur en QCM entre en mouvement, une onde acoustique va être créée et se propager. Nous mesurons alors la fréquence de résonance. La fréquence de résonance du capteur va être modifiée par rapport à f_0 (fréquence initiale du capteur), le décalage relatif de la

résonance en fréquence dépend de la masse adsorbée de molécules de gaz, suivant la loi de Sauerbrey. Il est aussi possible de connaître l'épaisseur du dépôt de la couche sensible, et la masse des molécules de gaz adsorbée. [27,28]

A titre indicatif, une couche de gaz toxique adsorbée sur une électrode ajoute une masse de quelques nanogrammes. En effet, l'équation de Sauerbrey résulte de l'approximation que la masse déposée peut être assimilée au quartz lui-même ($\ll 2\%$ masse de quartz). [16]

Le schéma général d'un détecteur piézoélectrique à base de QCM comporte une QCM, un circuit oscillateur, une alimentation électrique stabilisée et un fréquencemètre, reliés entre eux comme cela est illustré sur la **Figure I.11**. Il est aussi envisageable de relier ce système à un microordinateur afin de faciliter son pilotage et le traitement des données. [19]

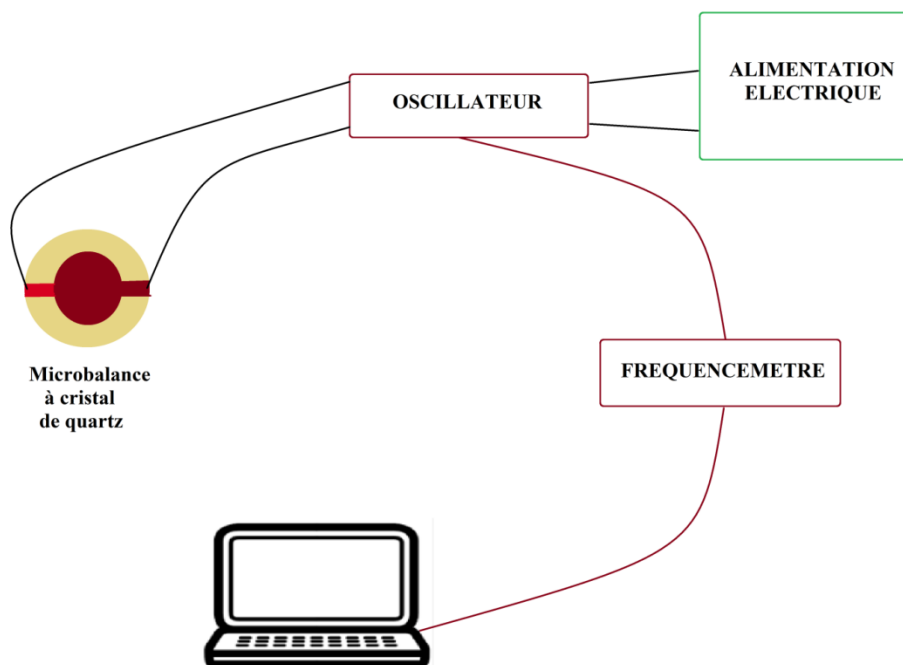


Figure I.12 Représentation schématique d'un capteur piézoélectrique.

VI. Principe de l'adsorption moléculaire

Le capteur est composé d'un film sensible à caractère semi-conducteur. Si le film est mis en contact avec un mélange gazeux, il y a adsorption en surface d'un ou plusieurs gaz constituant le mélange (**Figure 1.13**).

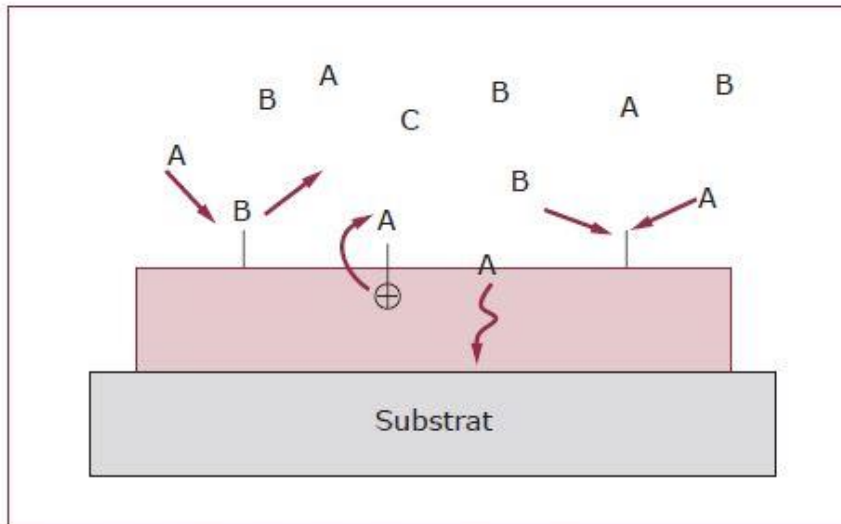


Figure I.13 Représentation schématisée des interactions avec différents gaz à la surface d'un solide semi-conducteur. [16]

Lorsque le gaz adsorbé est un accepteur d'électrons (tel que O_2 , SO_2 , NO_x ...), il y a transfert d'électrons du film vers les molécules adsorbées, le nombre de charges positives au sein du film s'accroît dans le cas d'un semi-conducteur de type p ou le nombre d'électrons diminue pour un semi-conducteur de type n. La conductivité du film augmente donc dans le premier cas et diminue dans le second.

Lors du contact avec un gaz donneur (comme l'ammoniac NH_3), dans les conditions normales, on observe une diminution de la conductivité due à l'annulation des effets des gaz accepteurs. Cette propriété est vraie pour tous les gaz donneurs d'électrons avec toutefois une nuance à apporter dans le cas de l'action de l'eau qui a un comportement assez complexe. Pour les semi-conducteurs de type n, on observe l'effet inverse. [16]

De nombreux phénomènes seront ici mis en jeu :

- Phénomènes d'adsorption-désorption ;
- . Cinétiques de réactions à la surface ;
- . Réactions compétitives ;
- . Diffusion de gaz.

VI.1. Définition de l'adsorption moléculaire

L'adsorption est à une interaction entre une molécule gazeuse et une surface solide. Elle est réversible (l'opération inverse s'appelle la désorption), exothermique et limitée par la saturation de la surface solide. Elle est fonction des propriétés chimiques (acidité, et affinité pour les composés

polaires) et physiques (porosité et surface spécifique) de la surface solide, appelée adsorbant et de la nature de la molécule adsorbée, appelée adsorbat. [33]

VI.2. Différents phénomènes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption, ou les captures d'atomes ou de molécules par une surface, se classifient en fonction des propriétés caractéristiques de la liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant. On distingue :

- l'adsorption activée ou non ;
- l'adsorption physique ou chimique.

On parlera d'adsorption activée lorsque, pour se fixer sur une surface, la particule doit surmonter une barrière énergétique, comme c'est le cas s'il y a dissociation d'une molécule (par exemple, l'adsorption d'un atome d'hydrogène passe par la dissociation endothermique de la molécule de H_2). Ce type d'adsorption se caractérise expérimentalement par une cinétique augmentant très vite avec la température et bien plus lente, en général, que les réactions non activées qui voient leur vitesse diminuer avec la température (l'agitation thermique casse les liaisons avec l'adsorbant). [30]

VI.2.a. Adsorption physique

L'adsorption physique est le résultat de la présence de forces intermoléculaires d'attraction électrostatiques. et de répulsion, ces forces (forces de Van der Waals) agissent entre deux particules voisines les molécules de gaz, les liaisons entre le solide et le gaz sont de faible énergie (0 à 40kJ/mol).

La physisorption atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes).Au contraire, il peut durer longtemps selon la dimension des pores. [34,35]

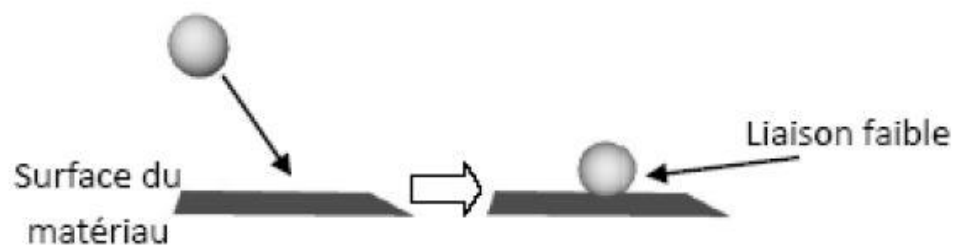


Figure I.14 Principe de la physisorption d'une molécule sur une surface. [10]

VI.2.b. Adsorption chimique [36]

Dans le cas où l'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz est une liaison chimique, il s'agit donc de chimisorption, les énergies d'interaction sont élevées, généralement supérieures à 40 kJ/mol, s'accompagnent par la formation des liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbât. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbât. Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons ionique ou covalente.

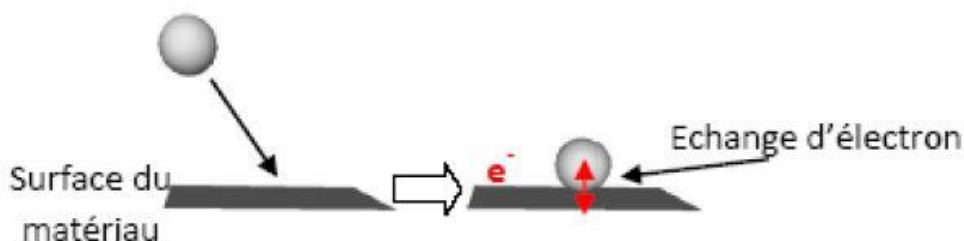


Figure I.15 Principe de la chimisorption d'une molécule sur une surface. [10]

VII. Conclusion

Ce premier chapitre permettra de comprendre que les capteurs de gaz sont soumis à plusieurs principes fondamentaux, qu'il faudra connaître pour nous aider à l'élaboration des structures capables de mieux interagir avec les molécules de gaz. La faisabilité de la plupart des capteurs de détection d'espèces chimiques gazeuses passe par la compréhension des phénomènes d'adsorption moléculaire à la surface des matériaux, essentiellement motivées par les impératifs de la technologie des semi-conducteurs, ce qui permet dans le tout, la possibilité de développement des capteurs de gaz. [30]

On a présenté un rappel de la méthode de déposition par voie physique (PVD) ensuite nous avons décrit le dispositif d'évaporation sous vide par effet Joule utilisé, ainsi que les paramètres imposées par la technique de dépôt, comme le vide secondaire de l'ordre de 10^{-6} mbar à l'intérieur de l'enceinte d'évaporation, le courant élevé qu'il faut imposer pour atteindre l'évaporation de la poudre de V_2O_5 à une température supérieure à 1800°C,

Les propriétés fascinantes et les applications larges des oxydes de vanadium en général, et du pentoxyde de vanadium, en particulier sous forme de films minces, ont suscité un intérêt remarquable vu leurs multivalence, large bande interdite optique, bonne stabilité chimique et

thermique, excellentes propriétés thermoélectriques, sont des propriétés qui font de l'oxyde de vanadium un matériau prometteur. Il peut être utilisé comme un catalyseur, capteur à gaz, comme une fenêtre optique dans les cellules solaires photovoltaïques, dans les OLED, dans des dispositifs électrochromes et dans la fabrication de micro batteries à couches minces (TFB). **[18]**

Chapitre II :
ÉLABORATION
ET
CARACTÉRISATION

I. Introduction

Dans une seconde partie, le contexte dans lequel se situe le sujet est les étapes suivies pour l'élaboration du capteur en premier lieu, ces étapes sont définies à partir des connaissances acquises dans le premier chapitre, à propos des principaux constituants du capteur qui sont la microbalance à cristal de quartz QCMs, avec dépôt d'une couche mince sensible en oxyde de vanadium,

Les QCMs sont réalisées à partir des résonateurs à quartz de 6MHz de fréquence de résonance disponible sur le marché, ensuite les QCMs vont subir la déposition des couches minces d'oxyde de vanadium par évaporation sous vide par effet Joule, la préparation de 4 échantillons avec différents temps et température de recuit,

En deuxième lieu, les résultats sont interprétés par les méthodes de caractérisations, et en fonction du temps de recuit, par microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie (EDS), avec interprétation des résultats.

I.1. Méthode d'élaboration du capteur

L'objectif visé est le dépôt des couches minces du matériau sensible choisi pour la conception d'une gamme de prototypes du capteur, sur des microbalances à cristal de quartz QCMs, afin de réaliser une étude générale du capteur de gaz élaboré. La démarche mise en place pour concrétiser ce travail est présentée sur l'organigramme de la **Figure II.1**

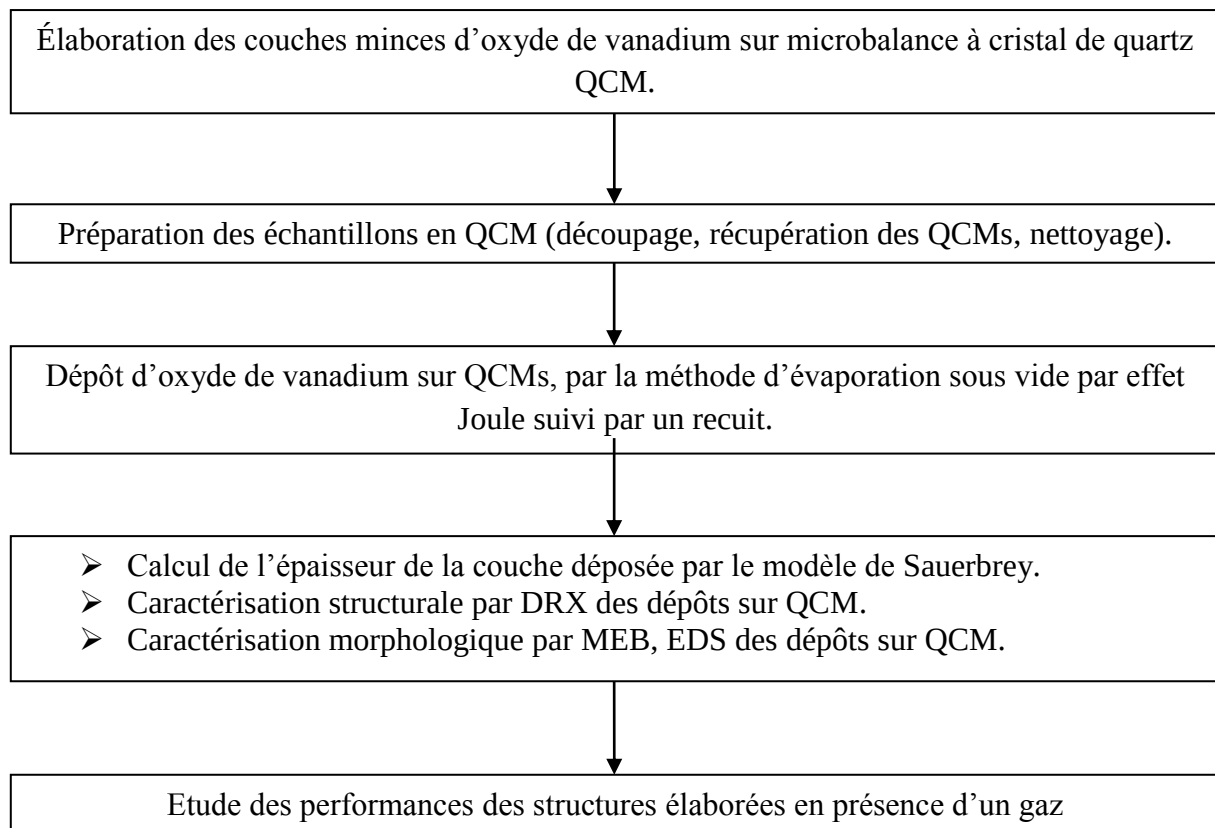


Figure II.1 Organigramme de la méthode d'élaboration du capteur.

I.2. Les différents composants et matières utilisés

En termes de définition de la matière première utilisée pour la réalisation du capteur, le **Tableau II-1** donne la description et les caractéristiques de chaque composant.

Tableau II.1 Les différents composants utilisés lors de l'élaboration du capteur.

Composant	Description	Caractéristiques
Résonateur à quartz	Dispositif résonnant à base d'une QCM encapsulée dans un boîtier	Fréquence de résonance de 6MHz
Microbalance à cristal de quartz QCM	Lame de quartz recouverte par deux électrodes en argent Ag pré déposées en couches minces	Fréquence de résonance de 6MHz
Pentoxyde de vanadium V_2O_5	Poudre de couleur jaune – orange	Pureté 99,98%

II. Élaboration du capteur

Une procédure permettant la conception d'un capteur de gaz à base de QCM, consiste à retirer une QCM d'un résonateur à quartz, couvrir la surface d'une électrode par une couche mince d'un matériau sensible capable d'interagir avec le gaz cible puis la relier à un circuit oscillateur adéquat [11, 14].

Les étapes de préparation des échantillons sont :

II.1. Préparation des microbalances à cristal de quartz

Les microbalances à cristal de quartz utilisées pour la conception du capteur dans notre cas sont récupérées à partir d'un résonateur à quartz qui est un dispositif résonnant à base d'un cristal de quartz soumis à une oscillation rapide, de 500 kHz à 3 GHz ; il comporte une QCM encapsulée dans un boîtier métallique. Dans notre cas les résonateurs utilisés sont de 6MHz, ils ont été préparés selon la procédure suivante :

- 1- Découper les boîtiers des résonateurs à quartz par une scie et retirer les QCMs ;
- 2- Les QCMs récupérées vont subir par la suite un nettoyage par acétone et un séchage par gaz d'azote ;
- 3- On fixe les QCMs nettoyées sur un support destiné à l'appareil de dépôt, et on couvre les parties non concernées par le dépôt par un papier aluminium.

La **Figure II.2** Représente les étapes suivies pour l'obtention des QCMs.

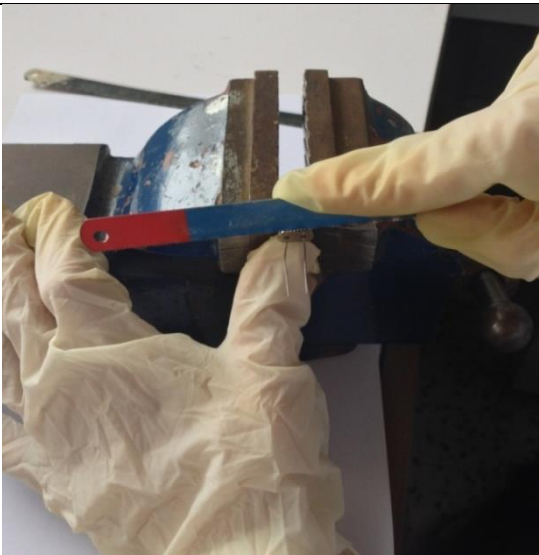
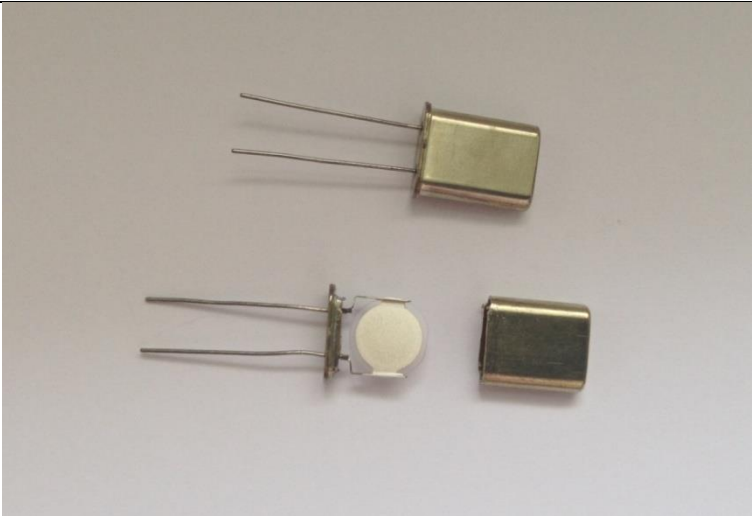
1) Résonateur à quartz fixé avant découpage	
2) Processus de découpage du résonateur.	
3) QCM récupérée après découpage de boîtier	

Figure II.2 Étapes suivies pour l'obtention de la microbalance à cristal de quartz.

II.2. Le dépôt par évaporation sous vide par effet Joule

II.2.a. Dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental du processus de l'évaporation sous vide par effet Joule est représenté dans la photo de la **Figure II.3**.



Figure II.3 Dispositif de l'évaporation sous vide par effet Joule.

II.2.b. Procédure de manipulation :

On effectue le dépôt sous vide des couches minces sensibles en oxyde de vanadium en fixant la microbalance à cristal de quartz QCM sur un support de l'appareil de l'évaporation, dans la chambre à vide, puis on met la poudre de V_2O_5 de 99,98% de pureté, dans la nacelle (creuset) métallique en Tantale (Ta).

On ferme l'enceinte et on lance la pompe à vide, pendant 5 heures jusqu'à l'obtention d'un vide de 10^{-5} à 10^{-6} mbar, le dépôt est d'autant plus homogène lorsque la pression est plus petite.

Parcourir le circuit reliant la nacelle par un courant électrique très élevé de l'ordre d'une dizaine d'ampères à l'aide d'un générateur de courant de type HI2000 ALCATEL, donnant par effet Joule, l'énergie nécessaire pour atteindre l'évaporation de la poudre V_2O_5 , durant quelques minutes avec une température supérieure à 690 °C.

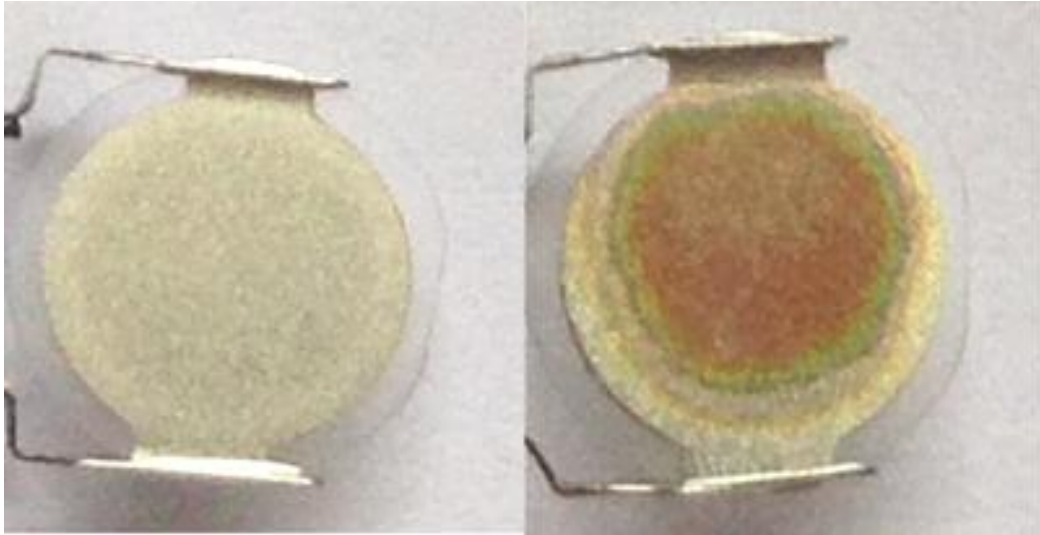


Figure II.4 QCM avant et après dépôt de couche mince sur l'une des électrodes.

En général, l'évaporation ne pose aucun inconvénient à une grande partie des matériaux, par contre il y'en a certains comme le Si, Al, Co, Fe et Ni qui sont amplement réactifs et nécessitent la mise en place des creusets biens spécifiques en matière de constitution, Au cas où des réactions chimiques demeuraient possibles à se lancer avec la nacelle, on peut éventuellement choisir un creuset en céramique. Enfin, il est fortement à priori de s'assurer aussi la non réactivité chimique indésirable du pentoxyde de vanadium en poudre avec l'atmosphère résiduelle. [15]

II.2.c. Vérification de la valeur du parcours moyen L

La pression P dans l'espace d'évaporation doit être assez basse pour que le libre parcours moyen L des atomes ou molécules évaporés soit supérieur ou égal à la distance h qui sépare le substrat de la nacelle. Le contrôle de la pression est important afin d'éviter des collisions multiples entre les atomes et/ou molécules du milieu ambiant (N_2 , H_2O , CO_2 , etc.) et les atomes évaporés en molécules du V_2O_5 . [35]

$$N = N_0 \exp(-h/L)$$

Équation II.1.

Ou N_0 est le nombre total des atomes, et N est la fraction d'atomes qui sont déviés de leur direction originale dans une direction aléatoire après les collisions, ce qui veut dire qu'une mauvaise valeur de pression dans l'enceinte fermée implique que ce n'est pas tout ce qui s'évapore en quantité de poudre de V_2O_5 , se déplace vers la direction voulue et/ ou avec la même quantité évaporée en couche mince déposée sur le substrat.

$$L [cm] = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{P [Torr]}$$

Équation II.2.

Pour une atmosphère résiduelle d'air.

La distance prise entre la nacelle et le support d'échantillon est de $h = 12\text{cm}$.

$P = 10^{-5}$ à 10^{-6} mbar = $7,5 \cdot 10^{-6}$ à $7,5 \cdot 10^{-7}$ Torr.

$L = 2/3 \cdot 10^3$ à $2/3 \cdot 10^4 \text{cm} > h = 12\text{cm}$.

Le parcours moyen L est supérieur à h ce qui implique que la condition est vérifiée.

II.3. Le recuit des couches minces déposées sur les QCMs

On procède au traitement thermique par l'opération de chauffage jusqu'à différentes températures, et on maintient cette température, suivies d'un refroidissement à une vitesse plus ou moins accélérée en vue de donner au métal des propriétés appropriées. Le traitement thermique ne modifie pas la composition chimique, mais apporte des modifications du point de vue : [31]

1-constitution ;

2-structure (taille du grain) ;

3-Etat de contraintes.

On fait un recuit en déposant les échantillons obtenus dans un four de marque Carbolite **Figure II.5**, dans le but d'améliorer les propriétés structurales des couches minces déposées sur les QCMs, et avoir une structure stable de l'oxyde de vanadium, ce qui peut évoluer la capacité de la couche sensible de notre capteur à détecter avec plus de sensibilité, la présence d'un gaz toxique en fonction de la température et le temps de recuit.



Figure II.5 Le four utilisé pour recuit.

Le V_2O_5 est l'état d'oxydation le plus stable, obtenu à une température supérieure ou égale à 450°C , [18] pour cela on a procédé à un recuit de 450°C , il s'est avéré qu'une oxydation se passe au niveau des électrodes Ag du QCM avec dépôt, en altérant la valeur de la fréquence de résonance du QCM ; après plusieurs essais de températures de recuits, la valeur maximale jugée faisable sans toucher au bon fonctionnement du QCM est de 200°C , pour cela le recuit est fait à 200°C à différentes durées. Pour les échantillons en QCM avec dépôt, montrés dans le **Tableau II-2**

Les différents échantillons préparés sont cités dans le tableau suivant :

Tableau II.2 Les échantillons préparés pour l'étude du capteur.

Échantillons en QCM	Temps de recuit (heures)	Dépôt V_2O_5
Q_v	Sans	Sans
Q_{V2H}	2	Sans
Q_0	Sans	AVEC
Q_2	2	AVEC
Q_3	3	AVEC

III. Calcul de l'épaisseur par le modèle de Sauerbrey

Afin de déterminer l'épaisseur de la couche mince déposée sur l'une des électrodes des QCMs, en utilisant la relation qui relie l'épaisseur de la couche sensible à la variation de la fréquence de résonance des QCMs :

$$e_{cs} = -\frac{\sqrt{\mu_q \rho_q}}{2f_0^2 \rho_{cs}} \Delta f$$

Equation I.3.

En appliquant cette relation sur les paramètres des échantillons après avoir exécuté la mesure de la fréquence de résonance avant et après dépôt.

On obtient le **Tableau II.3** qui indique les épaisseurs calculées et les variations de fréquences de résonance mesurées.

Tableau II.3 Les différentes valeurs des épaisseurs calculées à partir du l'Equation I.3.

Échantillon	Variation de fréquence (Hz)	Épaisseur (nm)
Q_0	5056	184
Q_2	4065	149
Q_3	5264	193

Les valeurs obtenues des épaisseurs des couches minces d'oxydes de vanadium sont proches, ce qui implique que l'évaporation sous vide par effet Joule est stable, et valable pour le dépôt des couches minces d'oxyde de vanadium.

IV. Caractérisation des structures élaborées

La caractérisation des couches minces a été entreprise par différents moyens, caractérisation morphologique et structurale telle que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), et analyse chimique élémentaire EDS.

IV.1. Caractérisation structurale par Diffraction RX

La caractérisation cristallographique des matériaux est assurée au moyen de la technique de diffraction des rayons X, La technique permet d'identifier les phases cristallines en présence ainsi que la texture, La **Figure II.6** montre le diffractogramme RX de la couche mince d'oxyde de vanadium déposée sur QCMs et après avoir subi un recuit à 200°C pendant 2 heures. Voir rappel du principe de la technique de caractérisation DRX dans **Annexe II**.

Chez un matériau polycristallin, dans le cas général, les grains ont des orientations préférentielles qui forment la texture cristallographique, l'orientation préférentielle a une influence primordiale sur les propriétés et la performance des couches minces réalisées. Les couches minces d'oxyde de vanadium élaborées par des techniques en phase vapeur présente en général une orientation différente selon le type de substrat et la technique d'élaboration choisie. [31]

Nous remarquons sur la **Figure II.6** que le diffractogramme obtenu pour une couche mince d'oxyde de vanadium déposée sur Ag/QCM, avec un recuit à 200°C pendant 2 heures, fait apparaître des raies de diffraction, cette couche est donc cristalline à 33,55° et nano-cristallisée à 43.84°, 76.88°, 47.90°, 81.10°.

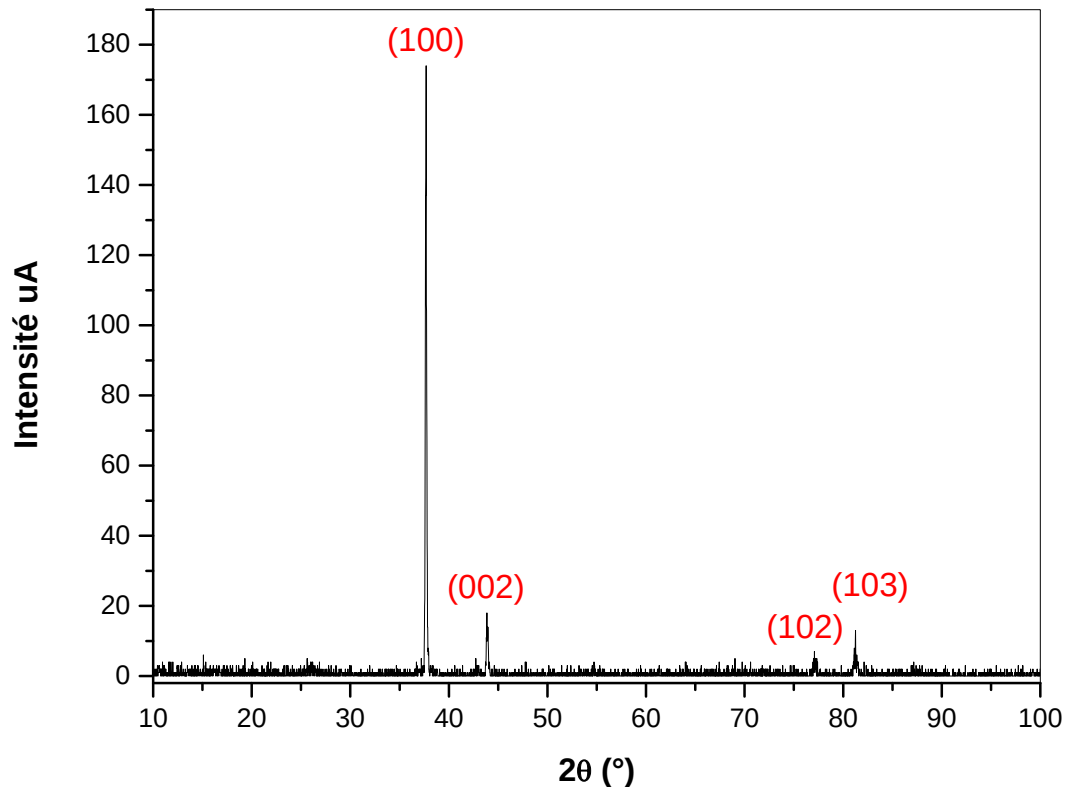


Figure II.6 Diffractogramme Rx de la couche mince d'oxyde de vanadium déposée sur QCMs et après avoir subi un recuit à 200°C pendant 2 heures.

Les motifs de diffraction des rayons X du film d'oxyde de vanadium déposé sur des Ag/QCM avec recuit à 200 °c pendant 2 heures est représentés sur la **Figure II.6**.

Les pics centrés à 37.55°, 43.84°, 76.88°, 47.90°, 81.10° représentent les plans (100) , (002) , (102) et (103), respectivement, qui correspondent à la structure VO cubique avec une constante de réseau de $a = b = c = 4,1200 \text{ \AA}$, la valeur en conformité avec la fiche **ASTM (01-075-0048)**.

IV.1.a. Détermination de la taille de grains : Equation de Scherrer

La taille moyenne des grains (D) a été calculée à partir la largeur à mi-hauteur de pics des rayons X de diffraction en utilisant l'équation de Scherrer correspondante
La relation utilisée pour évaluer les paramètres du réseau est donnée par :

$$D = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta)$$

Équation II.3.

K : est une constante qui dépend de la forme des particules, (**K** = 0,9)

λ : est la longueur d'onde du rayonnement de rayons X ;

β : la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale en radian ;

θ : angle de réflexion « position du pic ».

Les largeurs β ont été calculées à partir du graphe.

La taille des grains après calcul est d'environ 64 nm

IV.2. Caractérisation par MEB

L'oxyde de vanadium peut se présenter sous diverses morphologies, selon son degré d'oxydation qui dépend de plusieurs paramètres qui influent sur sa formation structurale. Voir **Annexes III** pour un rappel de principe de la technique de caractérisation MEB.

Dans ce travail, les micrographies des couches sont réalisées au moyen du microscope électronique à balayage MEB avec tension d'accélération des électrons utilisée est de 10,4 jusqu'à 15,4 KV.

Notre but dans cette partie est d'observer d'abord la morphologie des couches minces d'oxyde de vanadium déposées sur les électrodes des QCMs, ces dernières sont des couches minces d'argent Ag, et de définir ensuite les caractéristiques morphologiques des couches, en fonction des paramètres que nous avons imposé durant l'élaboration (recuit 200°C pendant 2 heures)

Les résultats typiques obtenus sont représentés par les deux images des **Figures II.7 II.8 II.9**, ci-dessous.

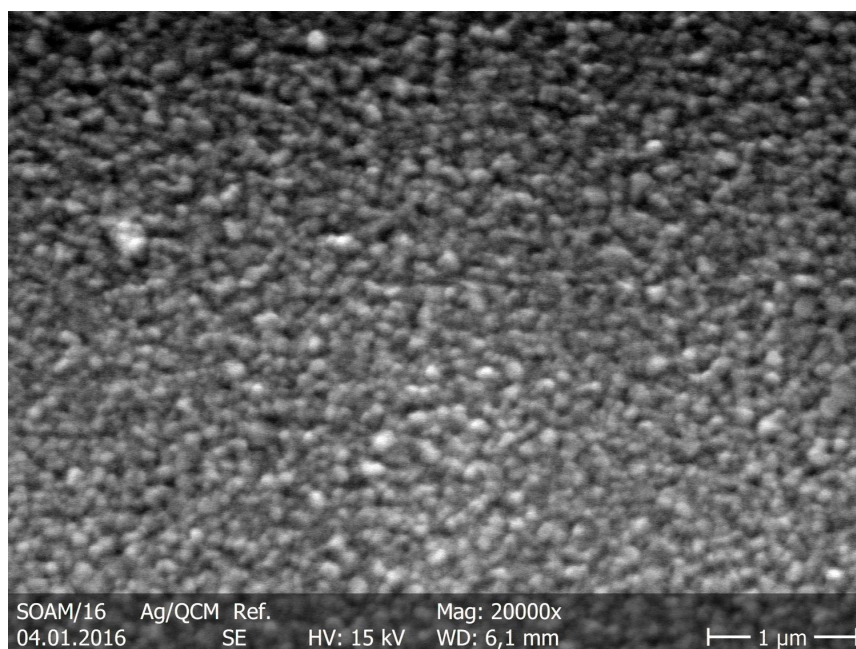


Figure II.7 Image MEB de la morphologie de la couche Ag/quartz sans recuit

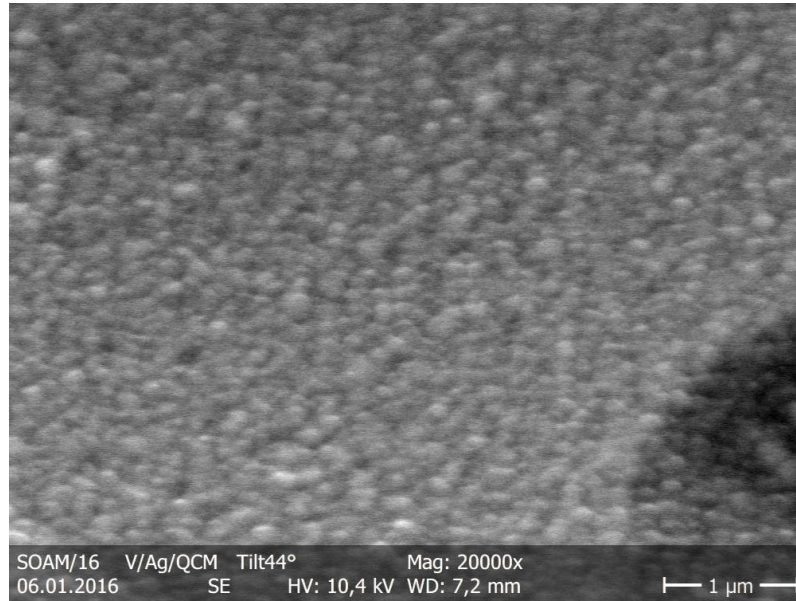


Figure II.8 Image obtenue par MEB d'oxyde de vanadium déposé sur Ag/QCM sans recuit.

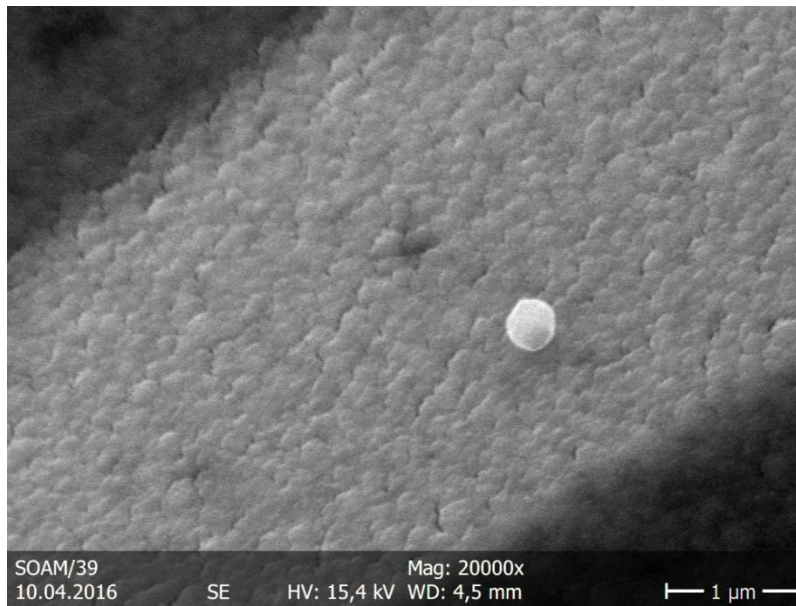


Figure II.9 Image obtenue par MEB d'oxyde de vanadium déposé sur Ag/QCM avec recuit à 200°C /2h.

Les images montrent l'aspect granulaire de la morphologie de surface d'Ag/QCM dans la **Figure II.7**, pareille pour V/Ag/QCM sans recuit et V/Ag/QCM avec recuit de 200°C pendant 2 heures **Figure II.8** et **Figure II.9**, avec des surfaces de plus en plus moins poreuses.

On observe que la taille des particules augmente entre V/Ag/QCM sans recuit et V/Ag/QCM avec recuit de 200°C pendant 2 heures, provoquant la diminution des pores on peut liée cette augmentation de la taille des particules au recuit. La taille augmente à cause de la température de

recuit, conduisant à des grains plus petits qui se rejoignent ensemble pour former des grains plus grands.

La dépendance de la taille des grains avec le recuit suggère que le mécanisme de croissance des grains des couches minces d'oxyde de vanadium est activé thermiquement.

La morphologie de la couches minces d'oxyde de vanadium déposée est similaire à la celle du substrat, on peut dire que le film épouse la forme du substrat.

La morphologie de la couche mince change avec exécution de recuit, le changement a lieu principalement dans la taille, la forme et dans les caractéristiques de distribution des grains.

IV.2.a. Analyse chimique élémentaire EDS

Dans le but de faire une analyse chimique des phases qui sont mises en évidence par l'image effectuée en électrons rétrodiffusés en contrastes de composition chimique, et déterminer la stoechiométrie de matériaux présents dans la structure de la couche mince d'oxyde de vanadium déposée sur Ag/QCM avec recuit à 200°C pendant 2 heures, on a obtenu le spectre EDS de la **Figure II.10**.

Voir **Annexe IV** pour rappel du principe de la technique d'analyse chimique élémentaire EDS

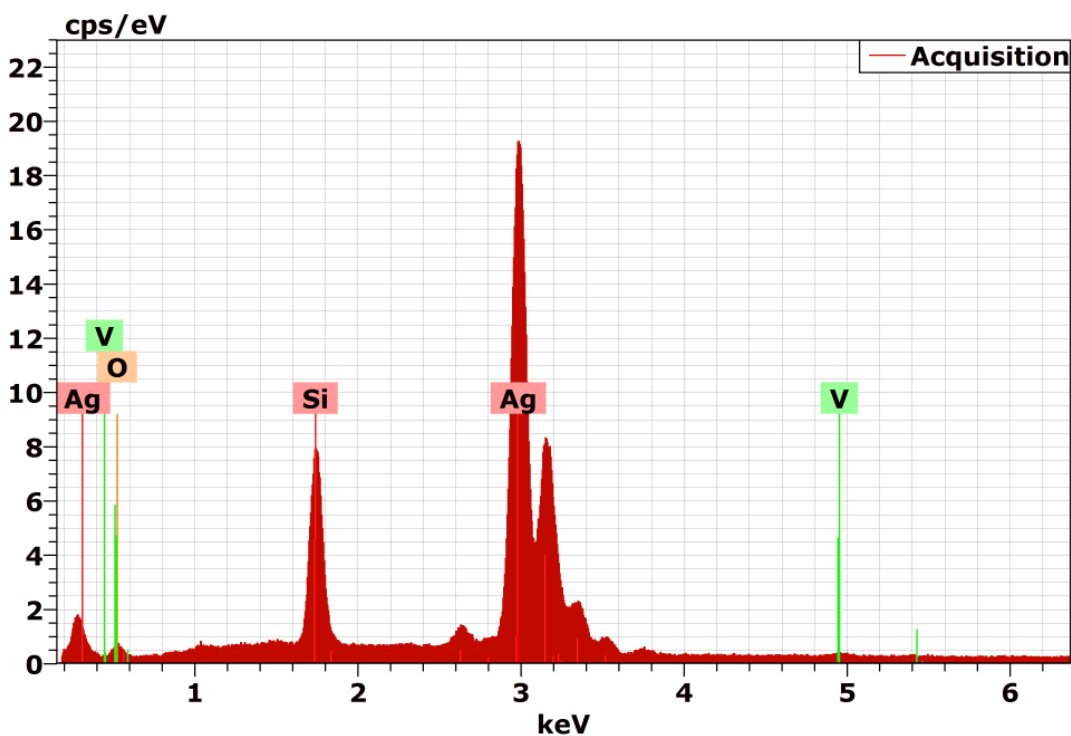


Figure II.10 Spectre EDS effectué sur V/Ag/QCM avec recuit à 200°C pendant 2 heures

- Le spectre EDS montre les éléments chimiques prévus dans les structures élaborées.

- Le silicium (Si) est l'élément constituant avec l'oxygène la molécule de la silice « quartz »,
- L'argent (Ag) est le constituant de l'électrode, il peut être à l'état oxyde,
- Le vanadium (V) est présent en quantité plus au moins modeste, constituant la couche mince déposée à l'état VO « oxyde »

On déduit, à partir de l'analyse chimique des phases qui sont mises en évidence la non-existence du Tantale (Ta), chose qui prouve sa non-réactivité chimique avec le vanadium pendant l'évaporation. Le creuset de l'évaporateur sous vide est valable pour la mise en couche mince de la poudre V_2O_5 ,

V. Conclusion

Les techniques utilisées dépendent du type d'information qu'on veut obtenir. En effet, la diffraction des rayons X permet nous a permet de déterminer le degré de cristallinité de la couche mince d'oxyde de vanadium déposée sur Ag/QCM, et d'identifier le VO comme structure représentant l'état d'oxydation du vanadium, et le calcul de la taille moyenne des grains d'environ 64 nm, le images MEB ont permet par la suite la morphologie granulaire de la couche mince.

Chapitre III Etude des performances des échantillons élaborées à la présence d'un gaz

Chapitre III:

**ÉTUDE DES PERFORMANCES
DES ÉCHANTILLONS
ELABORÉS A LA PRÉSENCE
D'UN GAZ**

I. Introduction

Ce chapitre est réservé à la conception d'un dispositif expérimental permettant l'étude des performances d'un capteur de gaz à base d'une microbalance à cristal de quartz. Cette étude des performances du capteur reposera sur l'étude de réponse des quatre échantillons élaborés.

Dans le but d'étudier l'efficacité des structures élaborées à la présence d'un gaz CO_2 , ce qui représente l'objectif de cette étude, ce dernier chapitre est dédié à l'étude des performances du capteur, en traitant le tracé des graphes obtenus à partir de la mesure de la variation de fréquence des couches sensibles d'oxyde de vanadium, déposées sur QCMs à différentes températures et durées de recuit, et à partir des caractéristiques des capteurs abordées dans le premier chapitre, on lance une évaluation comparative pour définir la structure optimale élaborée, en terme de propriétés recherchées chez les capteurs (sensibilité, linéarité, reproductibilité, réversibilité, et stabilité dans le temps) .

II. Mesure de la réponse du capteur élaboré à la présence d'un gaz

II.1. Dispositif expérimental

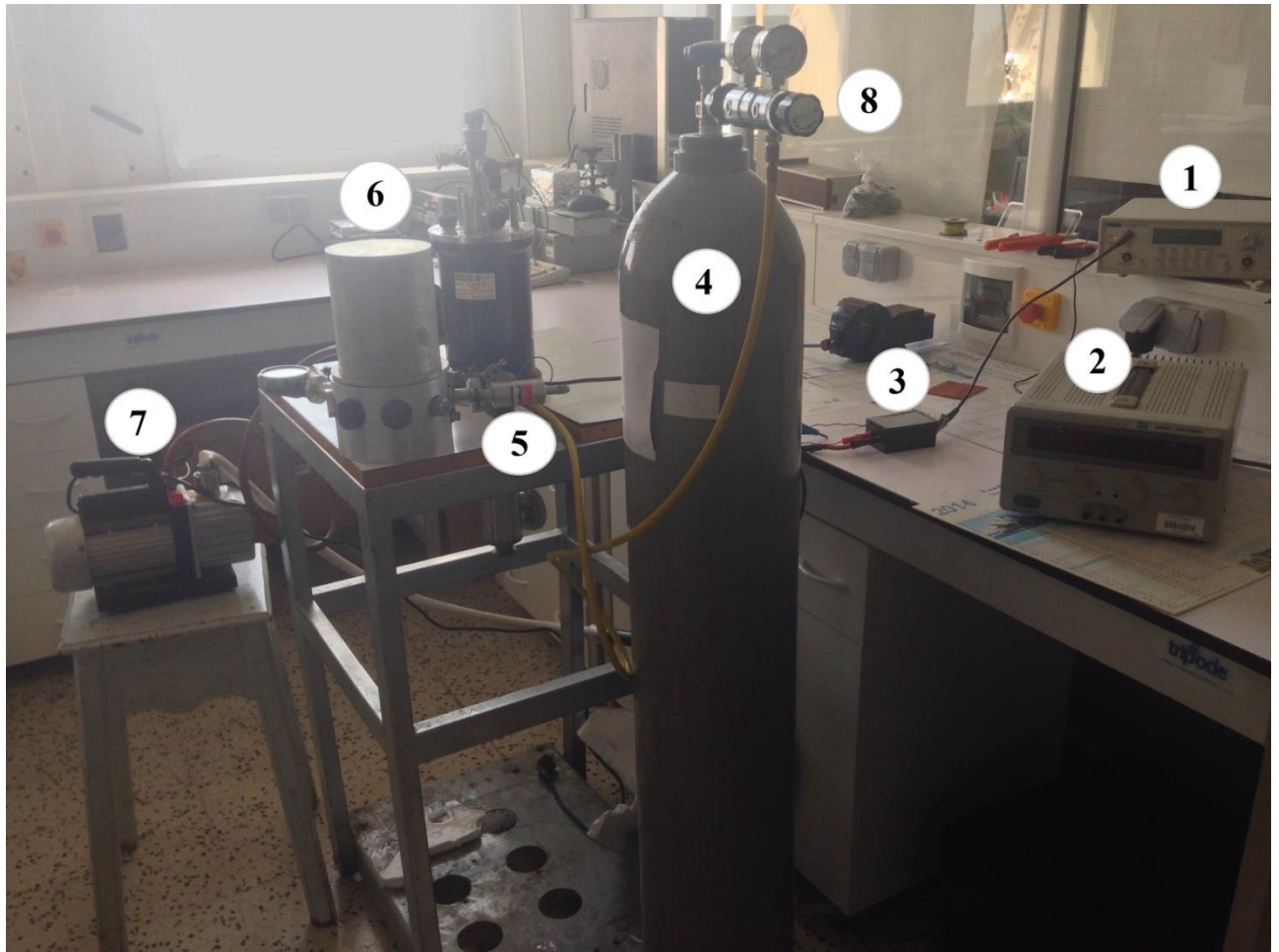


Figure III.1 dispositif expérimental utilisé pour la mesure de la réponse du capteur élaboré

1 : Un fréquencesmètre

8 : manomètre

2 : Une alimentation

3 : Circuit oscillateur

4 : Une bouteille de gaz CO₂

5 : micro vanne

6 : Une cloche à vide

7 : Une pompe à vide

II.2. Procédures de la manipulation

Le système de mesure de la réponse en fréquence de résonnance est conçu dans le but d'évaluer la réponse des capteurs élaborés pour différentes concentrations de gaz CO_2 contrôlées dans l'environnement de mesure (la cloche), en visualisant les valeurs de variation de la fréquence de résonnance pour chaque échantillon et de faire entrer les données dans un microordinateur, dans le but de tracer le graphe représentant cette variation, l'acquisition de la variation nous permet de quantifier plusieurs paramètres de performance du capteur, à partir de l'allure du graphe tracé.

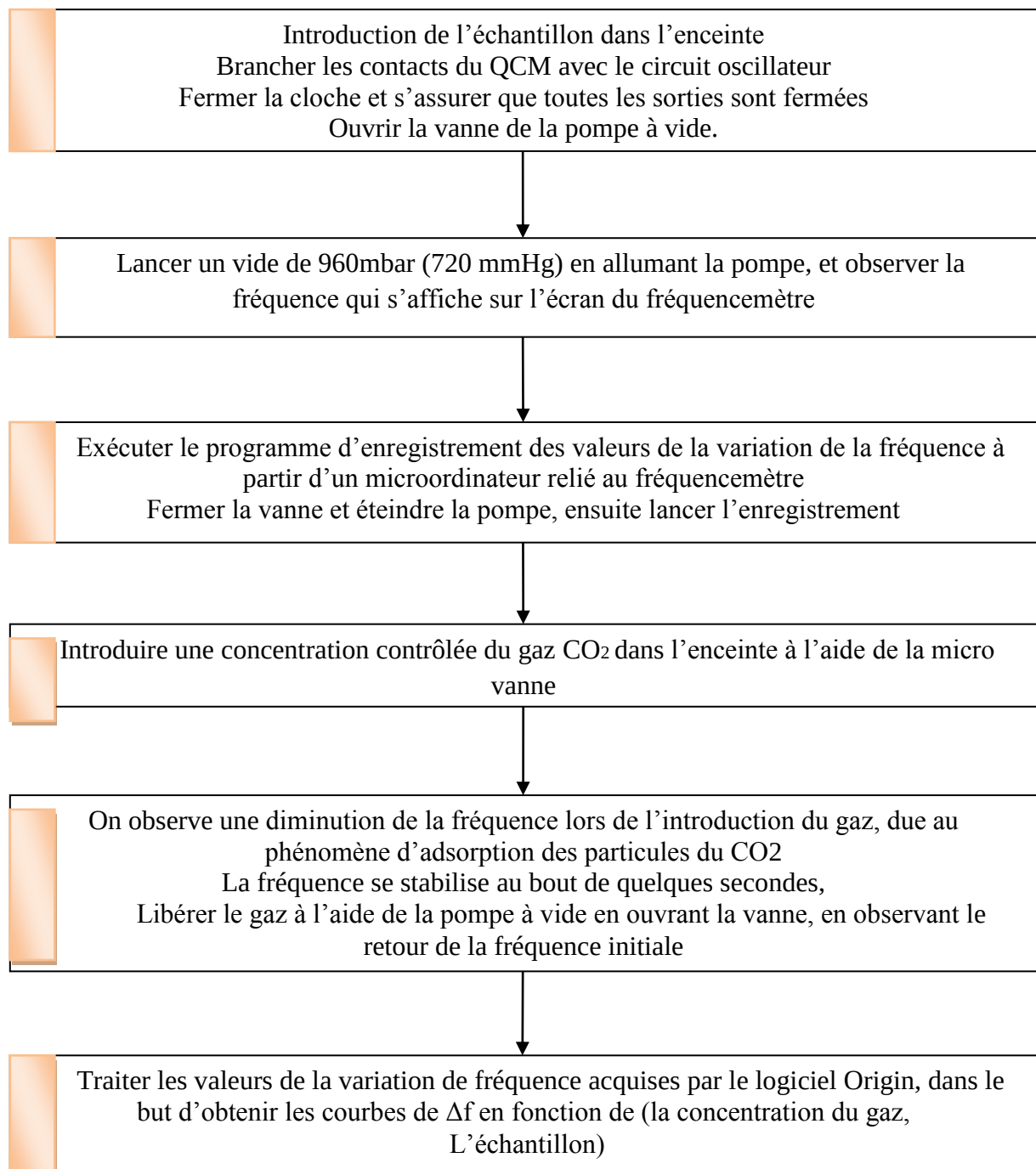


Figure III.2 Schéma explicatif des étapes suivies pour l'étude de la réponse des structures élaborées.

Les étapes suivies dans l'organigramme de la Figure III.2 sont répétées en introduisant différentes concentrations de CO₂ à chaque échantillon, dans le but d'évaluer la réponse de chaque structure élaborée,

Tableau III.1 les valeurs de concentration introduites dans le milieu de détection

Échantillons	Concentrations (mbar)				
Q _v	13,33	39,99	66,66	93,32	119,98
Q ₀					
Q ₂					
Q ₃					

Les valeurs de concentration sont prises en premier lieu en mmHg dont les valeurs sont :

10, 30, 50, 70, 90 mmHg, ensuite on a fait la conversion vers mbar.

L'allure de la réponse en variation de fréquence de résonance est montrée dans la **Figure III.3** lors de l'injection et l'évacuation d'une concentration donnée.

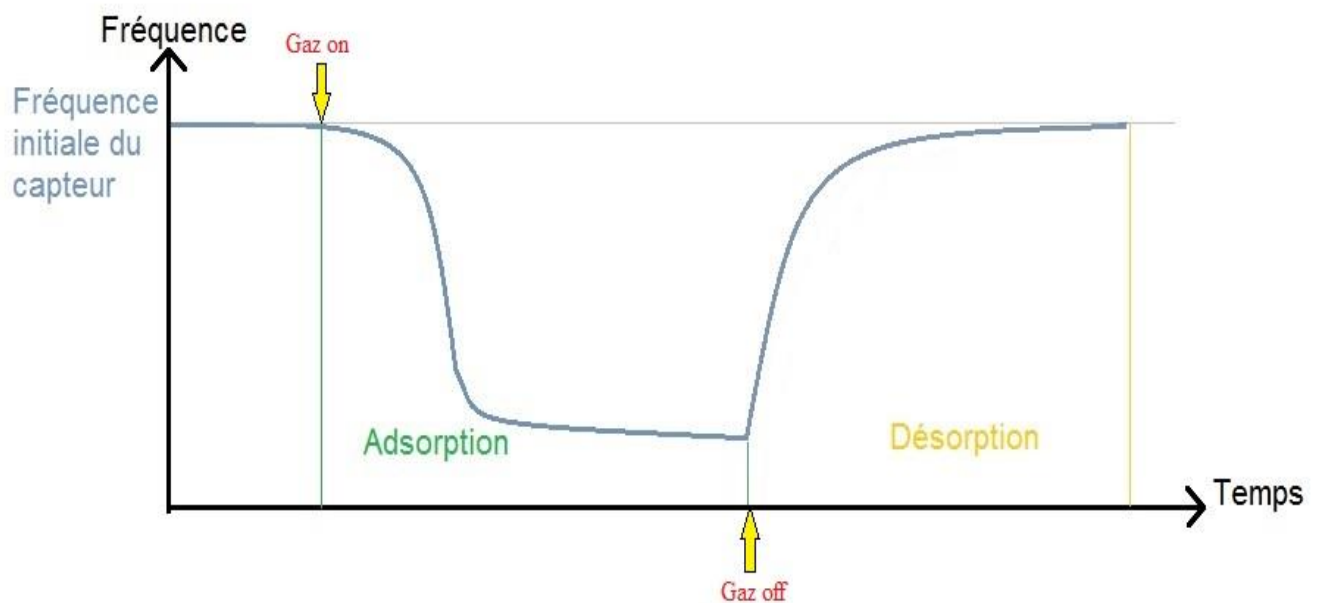


Figure III.3 Variation de la fréquence de résonance du capteur lors de l'injection et l'évacuation du CO₂.

La variation de la fréquence de résonance du capteur est due à l'accrochage des molécules de gaz injectées, au niveau de la couche sensible, ce qui provoque une baisse de fréquence du capteur liée à la masse de ces molécules, cet effet est proportionnel à la quantité de molécules adsorbées.

dans la couche mince en oxyde de vanadium. La **Figure III.4** montre le principe de détection, et la variation de fréquence engendrée par les étapes de l'élaboration et la détection.

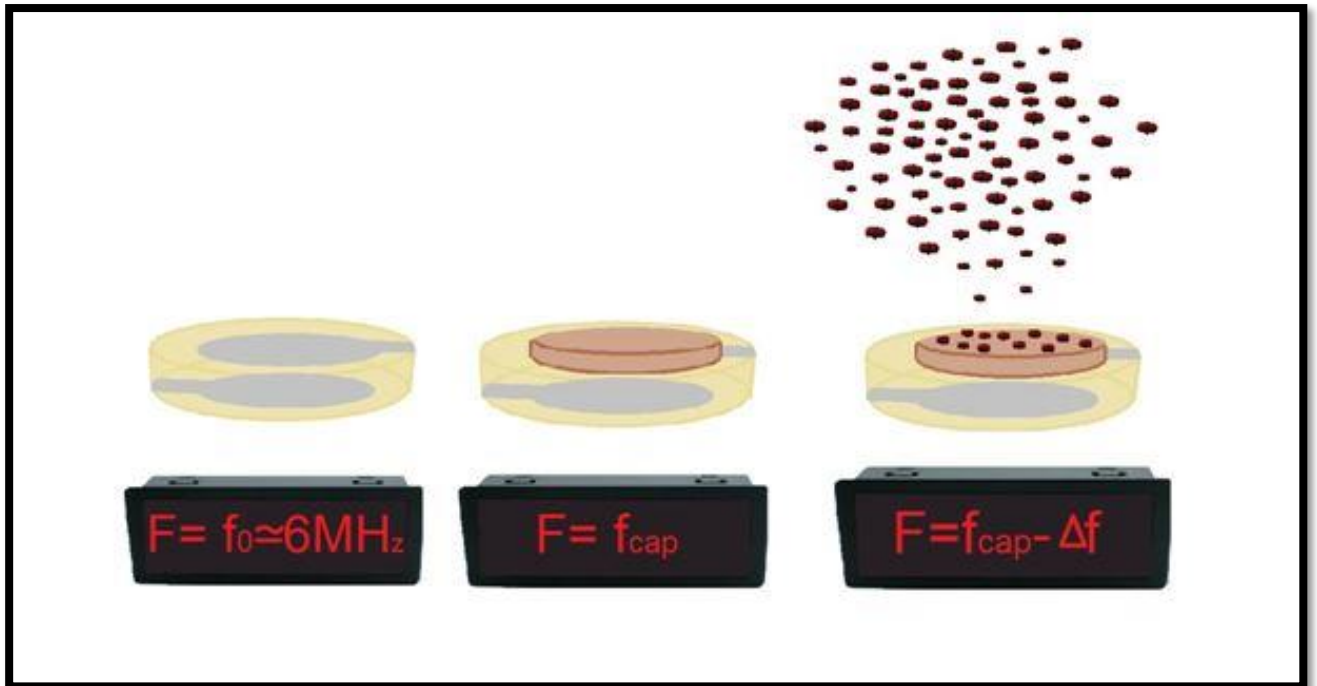


Figure III.4 la variation de la fréquence d'une QCM lors du cycle d'élaboration du capteur.

III. Interprétation des résultats de mesure

Après traitement par logiciel Origin des résultats enregistrés, et dans le but d'étudier l'influence de certains paramètres (concentration de CO₂ et temps de recuit des couches) pour en obtenir les informations nécessaires pour l'étude des performances comme la sensibilité.

III.1. Test de sensibilité

III.1.a. Effets de la durée de recuit

On introduit une concentration fixe de 39,99mbar, et on trace la variation de la fréquence de résonance pour chaque échantillon, **Figure III.5**

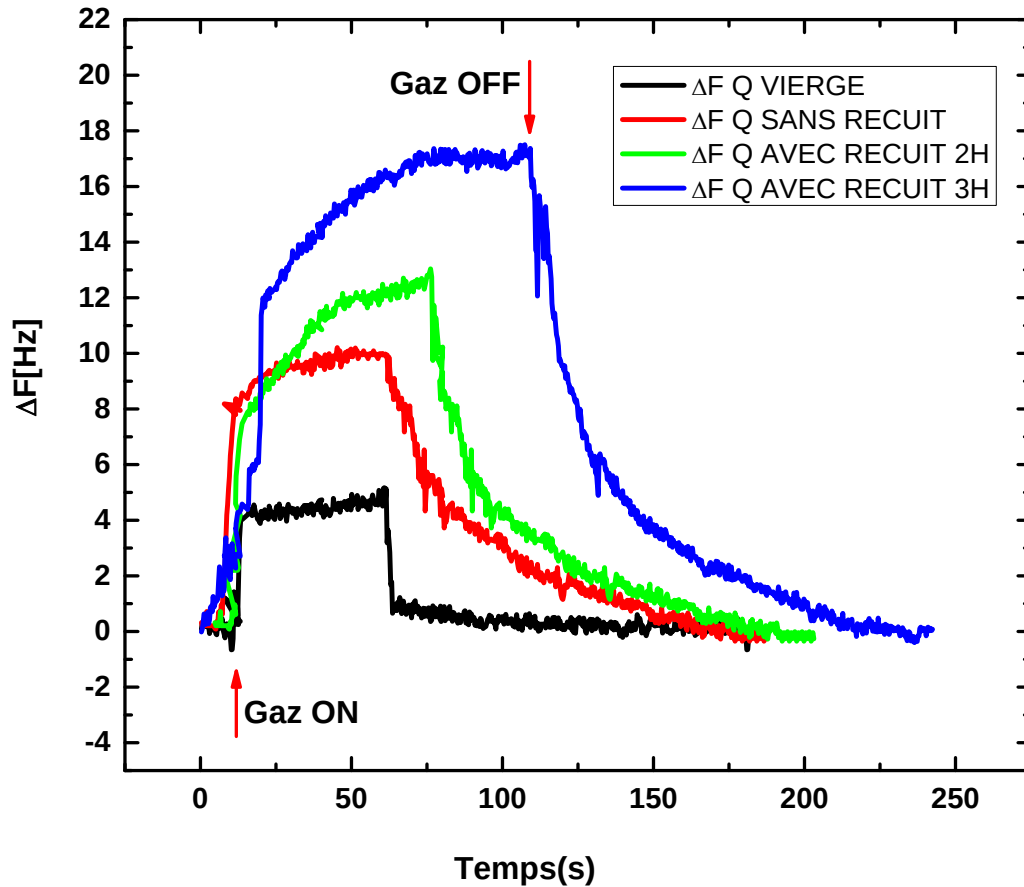


Figure III.5 Évolution de la variation de la fréquence de résonance des échantillons suite à l'injection de 39,99mbar de CO_2

On peut extraire à partir du graphe de la **Figure III.5** les valeurs maximales de variation de fréquence pour chaque échantillon, ainsi que le temps de réponse et de recouvrement qui correspondent respectivement à 90% de variation maximale à partir de « gaz on », et -90% à partir de gaz off. Le **Tableau III.2** énumère les valeurs calculées.

Tableau III.2 Temps de réponse et de recouvrement et amplitude maximale de la réponse des échantillons suite à l'injection de 39,99mbar de CO_2 .

Échantillon	Variation maximale de fréquence (Hz)	Temps de réponse (s)	Temps de recouvrement (s)
Q_v	5	26,4	25,8
Q_0	9,95	17,4	55,8
Q_2	12,8	44	59
Q_3	17	49	66

Par rapport à la même quantité de gaz de CO_2 injectée, on remarque d'après le **Tableau III.2** que :

- L'amplitude maximale d'une QCM vierge est plus petite à celle d'une QCM avec dépôt, d'où on conclue l'effet positif de la couche mince déposée en oxyde de vanadium pour augmenter la sensibilité.
- L'amplitude maximale d'un échantillon sans recuit est plus petite à celle d'une QCM avec recuit, d'où on conclue l'effet positif du recuit pour augmenter la sensibilité.
- L'amplitude maximale est proportionnelle au temps de recuit, on conclue l'effet positif de la durée de recuit pour augmenter la sensibilité.
- Ces résultats sont valides par rapport à la sensibilité.

III.1.b. Effets de la variation de concentration

On a choisi l'échantillon Q_3 puisqu'il est le plus sensible par rapport au test précédent

On effectue sur l'échantillon Q_3 un autre test de variation de concentration du gaz CO_2 , avec enregistrement de la variation de la fréquence de résonance,

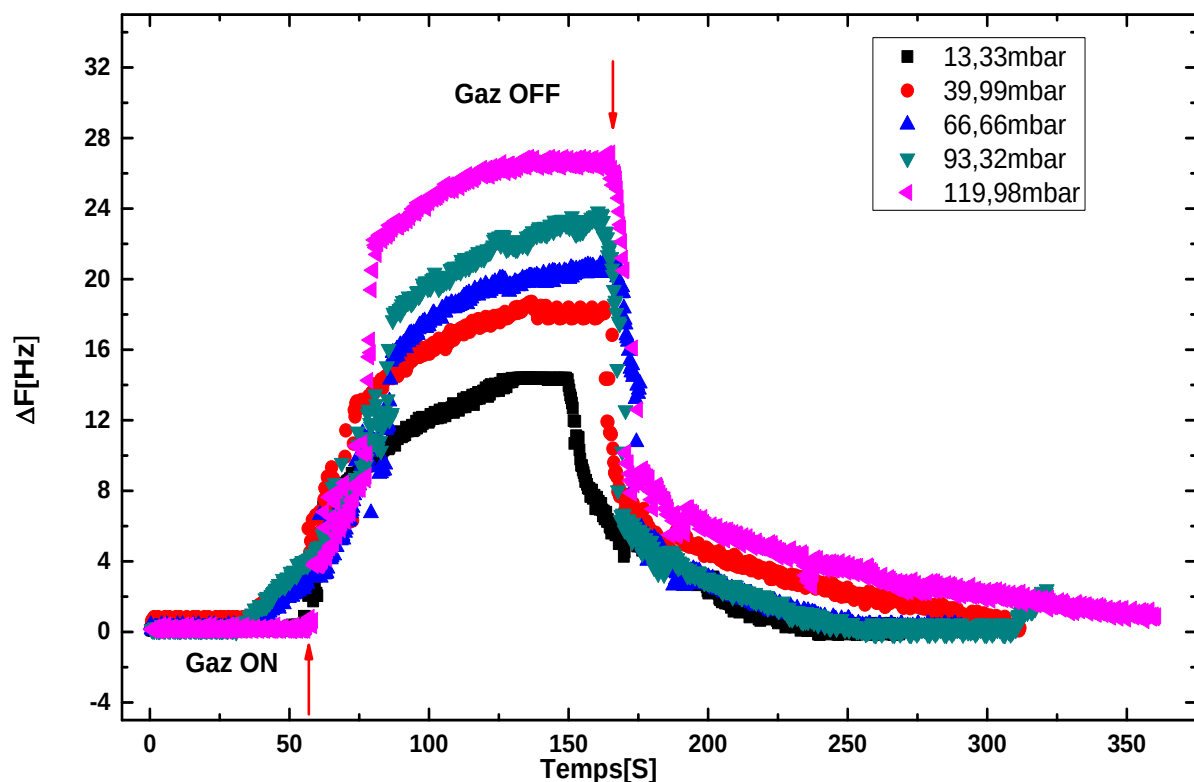


Figure III.6 Évolution de la variation de la fréquence de résonance de l'échantillon Q_3 suite à l'injection de différentes concentrations de CO_2

On peut extraire à partir du graphe de la **Figure III.6** les valeurs maximales de variation de fréquence pour chaque échantillon, ainsi que le temps de réponse et de recouvrement, calculés dans le **Tableau III.3**

Tableau III.3 Temps de réponse et de recouvrement et amplitude maximale de la réponse de l'échantillon Q₃ suite à l'injection des différentes concentrations de CO₂

Échantillon	Concentration injectée de CO ₂ (mbar)	Variation maximale de fréquence (Hz)	Temps de réponse (s)	Temps de recouvrement (s)
Q ₃	13,33	14,5	57	43
	39,99	18,7	51	90
	66,66	20,8	55	42
	93,32	23,6	57	45
	119,98	26,9	45	99

Par rapport aux différentes quantités de gaz CO₂ injectées, on remarque d'après le **Tableau III.3** que :

L'amplitude maximale de Q₃ est d'autant plus grande lorsqu'on injecte une plus grande quantité de gaz CO₂, cette proportionnalité représente la sensibilité de l'échantillon Q₃ à la variation des concentrations de gaz. En d'autres termes l'échantillon tiré à partir du test précédent est fiable pour des concentrations plus grandes de CO₂

III.2. Test de linéarité

Après vérification de la bonne sensibilité de l'échantillon Q₃, il est important d'étudier la linéarité des réponses données à différentes concentration de CO₂, ce qui est représenté dans la **Figure III.7**

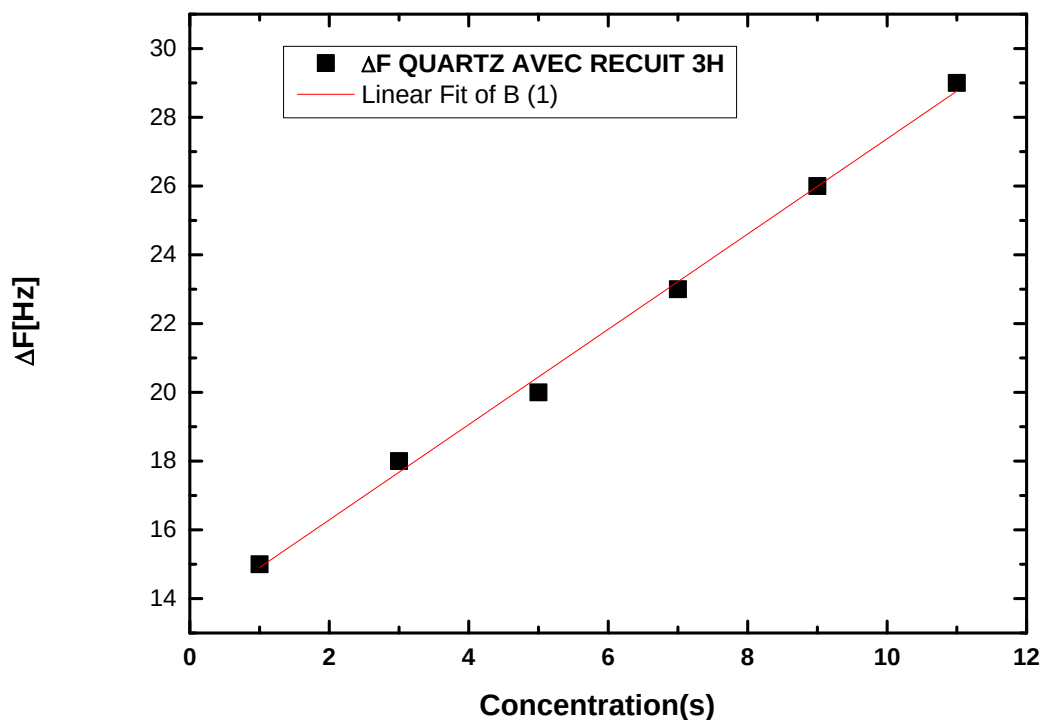


Figure III.7 Variation de la fréquence de résonance de Q_3 en fonction de la concentration de CO_2 .

Les résultats, basés sur le tracé du graphe de la **Figure III.7**, montrent que si on relie les valeurs de mesure de réponses pour différentes ΔF concentration de CO_2 s données par l'échantillon Q_3 , convergent vers une droite, avec une sensibilité calculée de $s=1,5 \text{ Hz.mbar}^{-1}$.

III.3. Reproductibilité et réversibilité

La **Figure III.8** représente les résultats des tests de reproductibilité caractérisant l'échantillon Q_3 , le graphe illustre les variations de fréquence correspondant à deux cycles de détection relatifs à la concentration de 39,99mbar et deux autres de 66,66mbar de CO_2 .

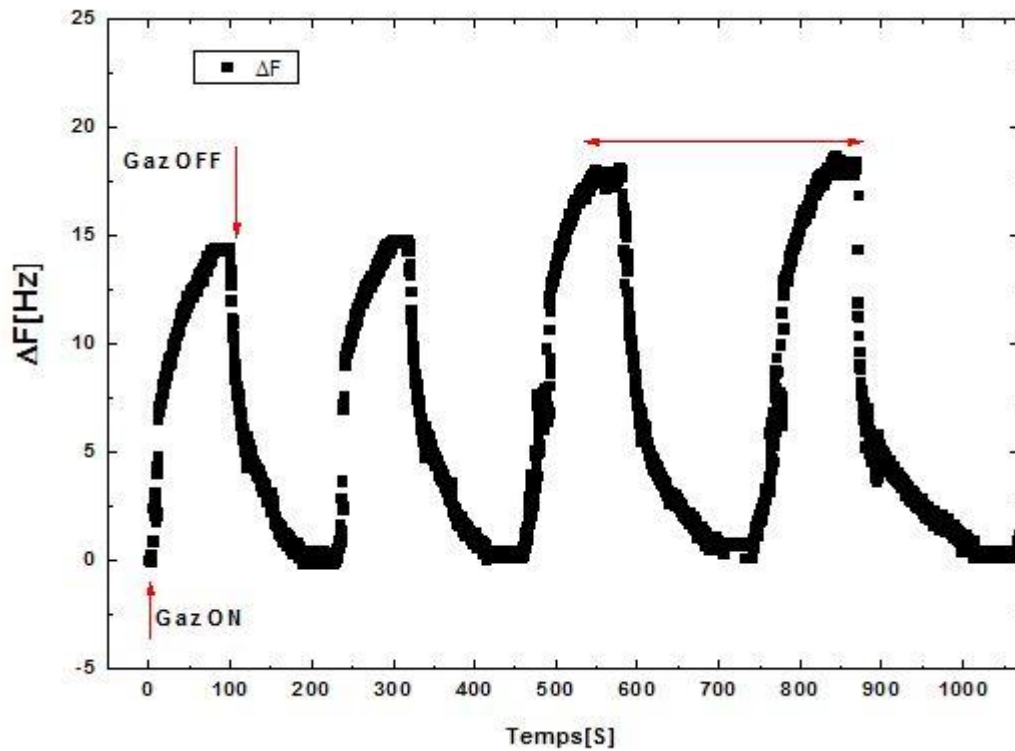


Figure III.8 Reproductibilité de la réponse de Q_3 lors de deux cycles d'injection de 39,99mbar, et deux autres de 66,66mbar de CO_2 .

Les courbes de la **Figure III.8** montrent la réversibilité de réponse de l'échantillon Q_3 et une assez bonne reproductibilité de la réponse de détection de CO_2 dans le domaine des concentrations de 39,99mbar et 66,66mbar.

III.4. Test de stabilité dans le temps

Pour vérifier la stabilité de détection dans le temps, il faudra prendre la mesure de réponse et de reprendre une autre après quelques jours, ensuite faire une comparaison entre les valeurs des deux réponses. La **Figure III.9** représente la détection de CO_2 pour une concentration de 39,99mbar prises dans un intervalle de 10 jours (on a pris que 10 jours puisque l'étude est limitée par le temps).

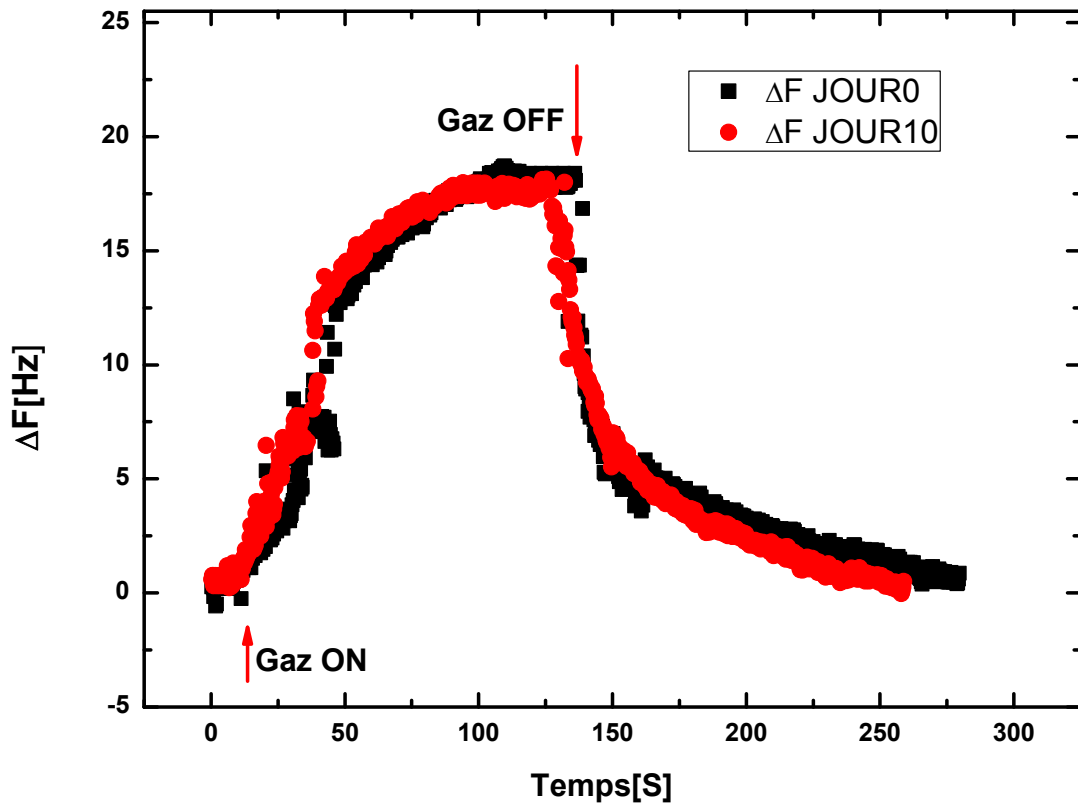


Figure III.9 Représentation deux résultats de détection de CO_2 prises avec une concentration de 39,99mbar dans intervalle de 10 jours

Les deux graphes sont confondus, ce qui indique la stabilité dans le temps de la structure de Q_3 .

IV. Conclusion

Après l'étude caractéristique de la réponse des structures élaborées à la présence de CO_2 , on conclue que la structure de Q_3 a fait preuve de stabilité, de bonne linéarité, de reproductibilité et de réversibilité, ce qui souligne le rôle primordial de l'oxyde de vanadium comme couche sensible du capteur, et le temps de recuits, pour la réponse du capteur élaboré.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Les notions de théorie retenues dans la première partie ont un effet explicite du principe de fonctionnement du capteur élaboré, ce qui a donné de l'intérêt de suivre les étapes de préparation du capteur lors de l'élaboration, en observant le rôle de chaque matière utilisée, et comprendre la contribution de la couche mince sensible en oxyde de vanadium, et le transducteur en QCM à la détection des gaz toxiques.

Les références choisies sont en grande partie repère d'excellence et de nouveauté, vu que la qualité d'informations prises est d'une grande valeur par rapport à la satisfaction des données de l'objet d'étude, quant aux réponses positives des matériaux choisis pour la conception du capteur, et les positions importantes occupées par l'oxyde de vanadium et la QCM dans ce domaine, en s'articulant sur le déroulement réussi des étapes de détection du gaz CO₂, ce qui nous a permis de mettre en avant :

- Le choix convenable du transducteur qui est la microbalance à cristal de quartz, et ses qualités de détection de petite variation de masse pour les capteurs de gaz toxiques.
- L'utilisation d'un oxyde métallique semi-conducteur comme couche mince sensible pour la détection de gaz, ou l'oxyde de vanadium a été choisi grâce à ces propriétés électriques et de surface, et la possibilité de détection à température ambiante, pouvant faire la différence dans le domaine des capteurs de gaz, et ce, par rapport aux autres matériaux utilisés (facilité de la mise en couche mince par un procédé moins onéreux, moins coûteux, adapté pour la détection des gaz).

En se basant sur les facteurs les plus déterminants des points de force de la mesure faite par les capteurs élaborés, dans le but de montrer son efficacité, on a suivie le chevauchement suivant : analysé les structures élaborées avec l'énumération suivante :

- La préparation des échantillons par la déposition des couches minces en oxyde de vanadium sur QCMs par la méthode d'évaporation sous vide par effet Joule, et le calcul de l'épaisseur de ces couches par le modèle de Sauerbrey.
- La caractérisation morphologique par MEB, structurale par DRX, sans oublier l'analyse des éléments présents dans la structure par EDS.

- Etudier les performances du capteur à la présence d'un gaz (sensibilité, temps de réponse et de recouvrement, la reproductibilité) par l'intégration des échantillons dans un dispositif typiquement mis en place.
- Le calcul d'épaisseur des couches minces par le modèle de Sauerbrey a donné des valeurs proches entre 147 et 196nm.
- La caractérisation morphologique par MEB a montré une morphologie granulaire de la couche déposée qui a moyennement épousé celle de la couche mince d'argent, avec un grossissement des grains lié au temps de recuit.
- La caractérisation structurale par DRX a aidé notre travail, qui a donné de résultats de présence des éléments de la phase VO, comme états d'oxydation du vanadium, chose qu'on peut retenir à propos de la teneurs en oxydes, en fonction de la matière (poudre de V_2O_5) et les conditions fixées par la technique de l'évaporation sous vide par effet Joule.
- L'analyse chimique EDS a confirmé la présence des éléments chimiques prévus en surface de la couche mince, et valide le Ta comme matériau utilisé pour la nacelle de l'évaporateur.

On a réalisé un montage miniature de détection de gaz par intégration de l'échantillon préparé dans un dispositif typiquement réalisé, dans le but de définir les performances en termes de sensibilité, reproductibilité, temps de réponses et réversibilité après traitement des résultats acquis de la variation de fréquence en fonction de la concentration de gaz d'une part, et le temps de mesure d'autre part.

Le traitement des résultats obtenus au quatre échantillons préparés a donné les interprétations suivantes:

- En augmentant la concentration on observe toujours une linéarité des réponses du gaz cible.
- Une sensibilité proportionnelle au temps de recuit de chaque échantillon.
- Une légère baisse du temps de réponse à l'augmentation du temps de recuit.
- La reproductibilité et la réversibilité sont vérifiées en premier lieu par rapport à toutes les concentrations prises du gaz cible, et en fonction des multiples temps de recuit.
- L'échantillon ayant donné le meilleur résultat en termes de sensibilité élevée est 'l'échantillon avec 3 heures de recuit (Q_3).

- On n'a pas eu d'effet positif du recuit sur le temps de réponse et de recouvrement.
- La stabilité dans le temps de la réponse du capteur Q₃ est vérifiée après 10 jours.

RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] P. Fabry et C. Gondran, Chimie-physique, mesure – Capteurs électrochimiques : Fonctionnement, utilisation, conception, Édition Ellipses, Paris, 2008.
- [2] I. Hafaid, Études physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, 2009.
- [3] P. Gundler, Chemical sensors: An introduction for scientists and engineers, Springer Edition, Berlin, 2007.
- [4] P. Menini, Du capteur de gaz à oxydes métalliques vers les nez électroniques sans fil, Thèse d'Habilitation à Diriger des Recherches, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2012.
- [5] F. Merdj, Élaboration de polymères à base de polypyrrole : Application à la détection des substances toxiques (COVs), Mémoire de Magister, École Militaire Polytechnique, Bordj- El-Bahri, 2013. pp 8 22.
- [6] P.R. Padole, Studies on gas sensors based on semiconductive metal oxides, Thèse de Doctorat, Amravati University, Amravati, 2002.
- [7] N. Margossian, Aide mémoire : Risque chimique, Édition Dunod – 2ème Ed, Paris, 2007.
- [8] J.P. Girardot, Capteurs et instrumentations utilisés en océanographie physique, Laboratoire de physique des océans, Brest, 2002.
- [9] T. Pauporté et D. Lincot, Microbalance à cristal de quartz, Techniques de l'ingénieur, P2220, 2006.
- [10] Ali, B, mémoire de magister. Modification de la sensibilité d'une QCM (Quartz Cristal Microbalance) par le dépôt dessus de films minces élaborés par plasma à partir de vapeurs de TEOS . Constantine, Algérie, 2009, pp 14 20 27.
- [11] B. Adhikari et al, Polymers in sensor applications, J. Progress in Polymer Science, Vol. 29, p. 699–766, 2004.
- [12] Ali, B. THESE DE DOCTORAT. Elaboration d'un capteur pour la détection des composés organiques volatils à base d'une microbalance à quartz . Constantine, Algérie, 2013, pp 15.
- [13] A. BENAYAD, thèse de doctorat « Etude par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS) de matériaux potentiels d'électrode positive pour micro accumulateurs au lithium », Université de Bordeaux I, 14 décembre 2005.
- [14] D. VOLUER, article « Vanadium et Composés ».
- [15] K. N. Tu, J.W. Mayer, Thin film interdiffusion and reaction, Ed Wiley- Interscience
- [16] DEBLIQUY, M, Capteurs chimiques à semi-conducteurs organiques, Techniques de l'Ingénieur, 2002

- [17] Thomas Mazingue, “ Conception et élaboration d'un capteur optique à ondes guidées pour la détection d'espèces chimiques”, thèse de doctorat, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, 2005.
- [18] Fariza, F.. memoire de magister. Elaboration de l'oxyde de vanadium V_2O_5 par APCVD Application photovoltaïque . TIZI-OUZOU, Algérie, 2011, pp 24 36.
- [19] Sabrina, A, mémoire de magister. étude des performances des capteurs chimiques à base de polymères organiques déposés en couches minces sur du quartz . Algérie, 2015 ,pp 7.
- [20] Ulrich Hoefer, Joachim Frank, Maximilian Fleischer, “High temperature Ga_2O_3 -gas sensors and SnO_2 –gas sensors: a comparison ”, Sensors and Actuators B, Vol. 78, 2001, pp. 6 11.
- [21] M Frédéric Parret, “Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire”, thèse de doctorat, L'institut national polytechniques, Toulouse, 2006.
- [22] A. Šetkus, “Heterogeneous reaction rate based description of the response kinetics in metal oxide gas sensors”, Sensors and Actuators B, Vol. 87, 2002, pp. 346-357.
- [23] J. Ding, T.J. McAvoy, R.E. Cavicchi, S. Semancik., “Surface state trapping models for SnO_2 -based microhotplate sensors,” Sensors and Actuators B, Vol. 77, 2001, pp. 597-613.
- [24] Cédric AYE LA, “Micromembranes résonantes à actionnement et détection piézoélectriques intégrés pour la détection de molécules biologiques en temps réel”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier – Toulouse III, 2007.
- [25] Saloua HELALI, “Conception et réalisation de matériaux biofonctionels pour des dispositifs capteurs impedimetriques”, thèse de doctorat, école centrale de Lyon et de la Faculté des sciences de Tunis, 2005.
- [26] Matthieu Guirardel, “Conception, réalisation et caractérisation de biocapteurs micromécaniques résonants en silicium avec actionnement piézoélectrique intégré : détection de l'adsorption de nanoparticules d'or”, thèse de doctorat, l'Université Paul Sabatier – Toulouse III, 2003.
- [27] JEANNE-MARIE LAGLEIZE, “Morphologie et propriétés mécaniques de films lubrifiants auto-assemblés réticulés en milieu aqueux”, thèse de doctorat, Université de BORDEAUX 1, N° d'ordre 4175, 2010.
- [28] G. Sarerbrey, “Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung”, Z. Phys, Vol. 155, 1990, p. 206.
- [29] Jean-Michel FRIEDT, “Introduction à la microbalance à quartz : aspects théoriques et expérimentaux”, IMEC - 3001 Leuven – Belgique, Vol. 97, 2003, pp. 429-440.
- [30] Alfred PERMUY, E. D. (s.d.). E3092. Capteurs à semi-conducteurs . Techniques de l'ingénieur.

- [31] BOUDISSA, R., mémoire de magister. Etude du système Ni-Si sous forme de couches minces formées par évaporation par effet joule. 2011, pp 21 37 59.
- [32] DEFAÏ, E, Thèse de doctorat. Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb(Zr,Ti)O₃ sur silicium pour applications aux microsystemes , 1999, pp. 17
- [33] Sophie LAUTRETTE, “Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs de Oet N-glycosylation Application à la synthèse d’analogues de saponines et de nucléosides”, Thèse de doctorat, université de Limoges, 2004.
- [34] ZDANEVITCH, I, veille technologique. capteurs de gaz . ineris, 2000, pp. 13
- [35] A. Richard, A. M. Durand, « La pratique du vide et des dépôts de couches minces », Ed In Fine, pp. 177
- [36] Cyril 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 de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2009.
- [37] Hubert PERROT, « Capteurs chimiques, biocapteurs et biopuces », chapitre 4 transduction piézoélectrique (QCM)

Annexes

ANNEXES

I. Évaporation par effet Joule

L'effet Joule est un effet de production de chaleur qui se produit lors du passage du courant électrique dans un conducteur présentant une résistance.

Il se manifeste par une augmentation de l'énergie thermique du conducteur et de sa température. L'effet porte le nom du physicien anglais James Prescott Joule qui l'a étudié vers 1860. Ce type d'évaporation consiste à déposer le matériau désiré par évaporation par un filament, nacelle ou creuset, généralement fabriqué à base de métaux réfractaires (tungstène, tantale, molybdène ou en alumine) dans une chambre sous vide de l'ordre 10^{-6} à 10^{-7} mbar. La nacelle est ensuite portée à haute température par effet Joule. Les grains fondent puis le métal s'évapore. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute.

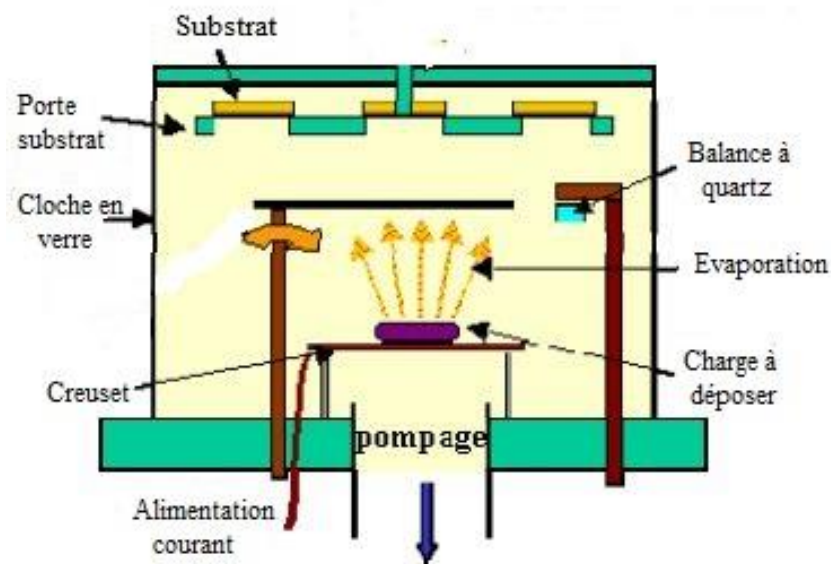


Figure 1 Schéma de l'évaporation par effet Joule

Afin d'assurer une qualité optimale du film déposé l'enceinte est constamment sous vide secondaire grâce au pompage cryogénique. Le substrat à métalliser est positionné au-dessus du creuset contenant le matériau à déposer. Ce creuset est chauffé (effet Joule) jusqu'à permettre l'évaporation du matériau. Celui-ci va se déposer par « condensation » sur le substrat. La rotation du substrat pendant le dépôt assure une bonne homogénéité de l'épaisseur. Cette épaisseur est contrôlée in-situ à l'aide d'un système de balance à quartz.

II. Diffraction des rayons X

II.1 Introduction

La diffraction des rayons X est la plus ancienne et la puissante méthode d'analyse de la structure des matériaux, avec une profondeur de pénétration supérieure de 10 μm et une résolution en profondeur de 200 $\text{\AA}$ [62]. Les rayons X sont des radiations électromagnétiques avec des énergies de photons dans l'intervalle 100 eV- 100 KeV.

Dans les applications de la diffraction X, seules les courtes longueurs d'onde (rayons X durs) de quelques angströms à 0.1 angströms (1 KeV – 100 KeV) sont utilisées. Du fait que la longueur d'onde des rayons X est comparable à la dimension atomique, et qu'ils peuvent pénétrer profondément dans la matière, alors on les utilise pour fournir des informations sur la structure cristalline, particulièrement la taille et l'orientation des cristallites. Dans une expérience de diffraction de rayons X, l'échantillon peut être un solide monocristallin, polycristallin ou bien encore une poudre.

II.2 Principe de la technique

La méthode la plus simple d'obtention d'un faisceau intense de rayons X est de bombarder dans le vide une anticathode métallique par un faisceau d'électrons accélérés par une tension continue de quelques dizaines de kilovolt. Le rendement énergétique en rayonnement X est de l'ordre de 0.5 à 2% (lié à la probabilité de l'interaction favorable électron – matière) ; la plus grande partie de l'énergie du faisceau d'électrons incidents est transformée aux ions métalliques sous forme de vibrations thermiques, ce qui exige un refroidissement important de l'anticathode. Si l'énergie des électrons est suffisante pour exciter les niveaux de cœur (K, L, M...) des atomes de l'anticathode, leur désexcitation produit l'émission de photons X. Les cibles les plus communes utilisées dans les tubes à rayons X sont en cuivre et en molybdène, émettant des énergies d'onde d'environ 8.04 $\text{\AA}$ et 17.44 $\text{\AA}$ [66], ce qui correspond à des longueurs d'onde d'environ 1.54 $\text{\AA}$ et 0.71 $\text{\AA}$ respectivement. Les raies caractéristiques les plus intenses sont les raies K_α qui correspondent aux transitions des couches L vers les couches K.

Les photons X diffractés par les plans du matériau sont détectés par le détecteur, lorsque l'échantillon tourne d'un angle θ , le détecteur tourne à son tour d'un angle 2θ et ne collecte que les rayons diffractés par les plans cristallins (hkl) sous un angle θ vérifiant la loi de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n\lambda$$

Afin de ne laisser que les raies K_α moyenne, le diffractomètre est muni d'un filtre monochromateur en nickel. Un équipement électronique permet la conversion signal spectre. Après

amplification et intégration, on obtient un diagramme I (2 θ) formé des pics correspondants aux raies de réflexion (hkl). La position des pics est donnée par l'angle 2 θ alors que leur aire mesurée au dessus du fond continu est proportionnelle à l'intensité I_{hkl} . La diffraction des rayons X présente l'avantage d'être non destructive et de ne pas nécessiter une préparation spéciale des échantillons.

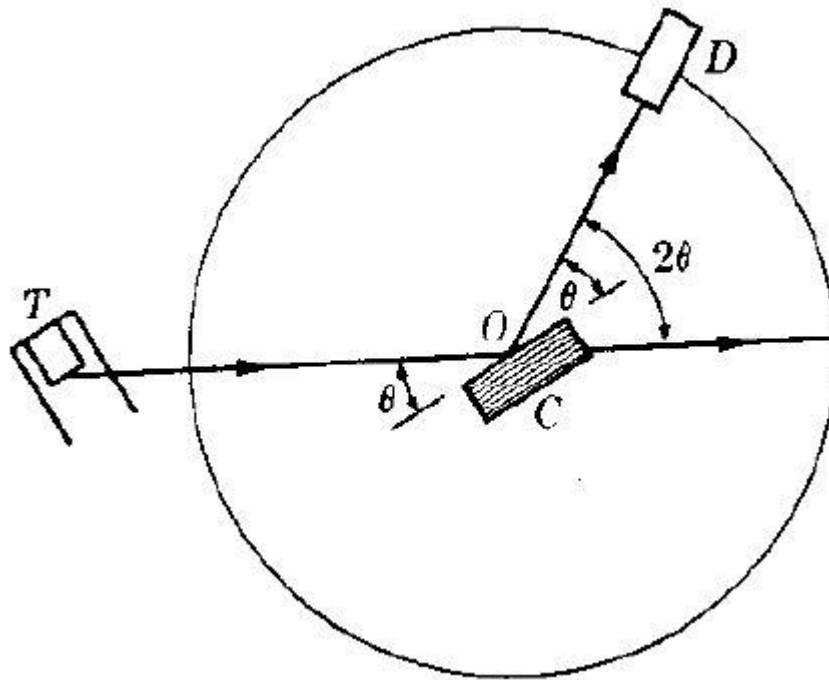


Figure 2 Schéma descriptif d'un diffractomètre de rayons X

II.3 Le but de la technique

La diffraction des rayons X en mode θ -2 θ est une méthode qui permet de donner de précieuses informations :

- L'indexation des plans (hkl) qui donne la direction selon laquelle les atomes sont empilés.
- L'identification de la composition des couches simples et la stoechiométrie des couches composées.
- La microstructure des couches formées (polycristalline, monocristalline, amorphe).
- Déduction des paramètres de la maille dans la quelle cristallise la couche analysée.
- La structure cristallographique.
- La détermination de contraintes résiduelles.
- La détermination de la taille des grains « d » des couches formées à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie principale de la raie principale selon la formule :

$$D = K\lambda / (\beta \cos\theta)$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X,

D: diamètre du cristallite, le long du vecteur de diffusion (perpendiculaire à la couche pour la géométrie Thêta/2Theta utilisée),

θ : position du pic,

0.9 : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites (généralement proche de 1). Cette formule montre que l'élargissement dû à l'effet de taille dépend de l'angle de diffraction.

β : la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale en radian.

Cette relation est applicable pour dimensions cristallines comprise entre 5 et 120 nm.

II.4 Méthodes de dépouillement des spectres DRX (Indexation des pics de diffraction)

Les spectres enregistrés sont dépouillés à l'aide des fiches ASTM. A partir des spectres $I(2\theta)$ expérimentaux obtenus sur le matériau étudié :

- Réparer les angles $2\theta_{exp}$ des pics diffractés.
- Comparaison des $2\theta_{exp}$ avec les $2\theta_{ASTM}$.
- En supposant que l'élément identifié cristallise dans la structure de prédilection, on identifie les orientations dominantes (hkl) des plans atomiques en comparant la position des raies expérimentales avec celles des fiches (ASTM).

II.5 Les montages du diffractomètre

Dans le cas générale, l'appareil possède un goniomètre « à deux cercles », c'est - à - dire ne permettant de faire varier que deux angles : l'angle d'incidence γ des rayons X sur l'échantillon et l'angle de déviation 2θ . Ceci peut être réalisé par deux montages, dits « θ - 2θ » (thêta –deux thêtas) et « θ - θ » (thêta- thêta). Dans les deux cas, le détecteur est mobile, c'est sa position qui détermine la déviation 2θ ; la différence est dans la détermination de l'incidence γ :

- Montage θ - 2θ : le tube à rayons X est fixe, le porte-échantillon est motorisé ; le tube étant la partie la plus lourde, ce montage est le plus simple d'un point de vue mécanique; son nom vient du fait qu'en géométrie Bragg-Brentano, l'angle que parcourt la porte-échantillon par rapport à la déviation 0 vaut $\frac{1}{2}.2\theta = \theta$ tandis que le détecteur parcourt un angle 2θ .
- Montage θ - θ (thêta-thêta) : le porte-échantillon est fixe, le tube est mobile ; l'avantage de ce montage est que le porte-échantillon reste horizontal, ce qui empêche la poudre de s'écouler et facilite le montage d'un dispositif autour du porte –échantillon ; son nom vient du qu'en géométrie Bragg-Brentano, l'angle que parcourt le tube et le détecteur par rapport à la déviation 0 vaut θ .

Les diffractomètres de ce type sont les plus versatiles, on peut en effet faire varier la géométrie et faire :

- Des mesures en bercement (rocking curves) : l'angle de déviation reste fixe, seul change l'angle d'incidence ;
- Sur un appareil θ - 2θ , le détecteur est fixe et le porte-échantillon bouge ;
- Sur un appareil θ - θ , le tube et le détecteur bougent ensemble ;
- De type Debye-Scherrer : le porte-échantillon est un fin tube de verre (un capillaire), et l'angle d'incidence est fixe, seul varie la position du détecteur (balayage en 2θ , ou 2θ scan).

III. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le principe de base du M.E.B permet une formation d'image électronique correspondante à l'échantillon balayé par une sonde électronique émettant des informations de diverses formes et qui sont par la suite transformées en signal électrique avec une correspondance ponctuelle entre un point de l'objet et un point de l'image sur l'écran.

L'image est transmise point par point et ne devienne complète qu'après une période de balayage, c'est une image de type télévision qui permet une grande souplesse dans le traitement des informations. La résolution du M.E.B atteint 100 Å et un agrandissement variant de quelques unités jusqu'à 100.000 d'où un recouvrement de la loupe au microscope électronique à transmission.

Il est constitué par :

- Une sonde qui comprend:
 - Un canon à électron dont la tension d'accélération V_0 est de quelques keV;
 - Un système de 02 lentilles qui forme une image réduite;
 - Un système de filament en Tungstène.
- Un système de balayage qui permet le déplacement de la sonde sur l'objet par un système de déflection alimenté par un générateur à balayage, la durée de balayage est de 10 à 5 s, l'aire balayée sur l'objet peut être variée par un système potentiométrique.

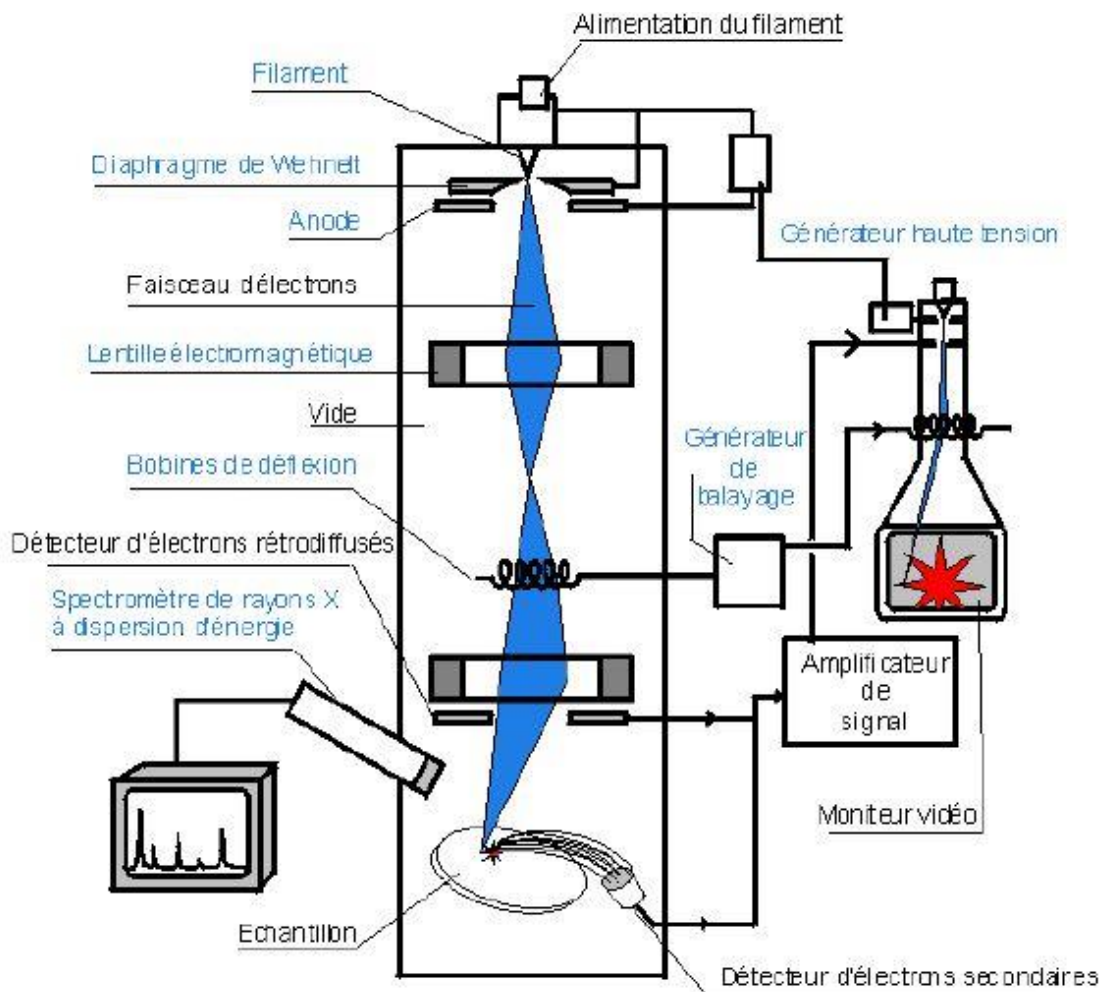
L'appareil comprend deux oscilloscopes dont le balayage est synchrone. Pour l'observation visuelle on utilise un écran à grande rémanence, pour une prise de vue on a un écran à faible rémanence.

- Une platine goniométrique sur laquelle est porté l'échantillon et permettant les divers mouvements de translation et de rotation. L'échantillon massif, avec des dimensions de l'ordre du cm, dont forme une image par réflexion doit répondre aux conditions suivantes: supporter le vide et le bombardement électronique intense; présenter une conductibilité superficielle de l'échantillon pour écouler les charges.

Un système de traitement de l'information: L'interaction électron-matière donne naissance à divers rayonnements. Ce sont ces rayonnements qui transportent les informations sur l'objet; électrons secondaires et rétrodiffusés, électrons transmis, rayons X et électrons Auger.

A chacun de ces phénomènes correspond un mode de fonctionnement avec formation d'image.

Le microscope électronique à balayage (MEB) est utilisé pour l'étude de la morphologie de la surface des films déposés (rugosité de la surface), de la continuité des couches, de l'uniformité des films ainsi que de la détection des défauts tels que les fissures et les trous. La **Figure 3** illustre le schéma et le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.



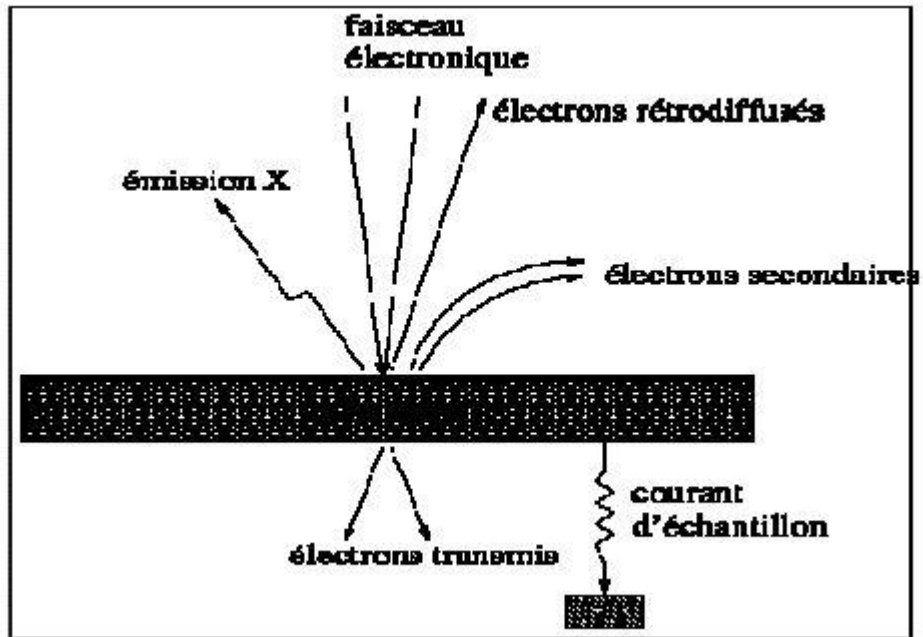


Figure 3 Schéma des processus mis en jeu par le microscope électronique à balayage

IV. Analyse chimique élémentaire (EDS)

L'énergie des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes dépend de leur nature chimique (ce sont les raies caractéristiques). En analysant le spectre des rayons X, on peut effectuer une analyse élémentaire, c'est-à-dire savoir quels types d'atomes sont présents. Le faisceau balayant l'écran, on peut même dresser une cartographie chimique, avec toutefois une résolution très inférieure à l'image en électrons secondaires (de l'ordre de 3 μm). L'analyse peut se faire par dispersion de longueur d'onde (WDS, *Wavelength Dispersive Spectroscopy*), c'est le principe de la microsonde de Castaing inventée en 1951 par Raymond Castaing, ou par dispersion d'énergie (EDS, *Energy Dispersive Spectroscopy*).

La technique utilisant les longueurs d'onde est plus précise et permet des analyses quantitatives alors que celle utilisant l'énergie est plus rapide et moins coûteuse. En dispersion d'énergie, la détection des photons X est réalisée par un détecteur constitué d'une diode de cristal de Silicium dopé en Lithium en surface (Si(Li)). Ce cristal est maintenu à la température de l'azote liquide pour minimiser le bruit électronique, et ainsi améliorer la résolution en énergie et donc la résolution spectrale.

Le détecteur est protégé par une fenêtre en béryllium pour éviter son givrage lors d'un contact avec l'air ambiant. Les photons X provoquent des ionisations dans le matériau, les paires électrons libre/trous migrent sous l'effet du champ électrique de polarisation et provoquent des impulsions dont la hauteur est proportionnelle à l'énergie du photon. On peut séparer par un discriminateur les impulsions selon leur hauteur, et donc compter les photons incidents selon leur énergie (**Figure 4**).

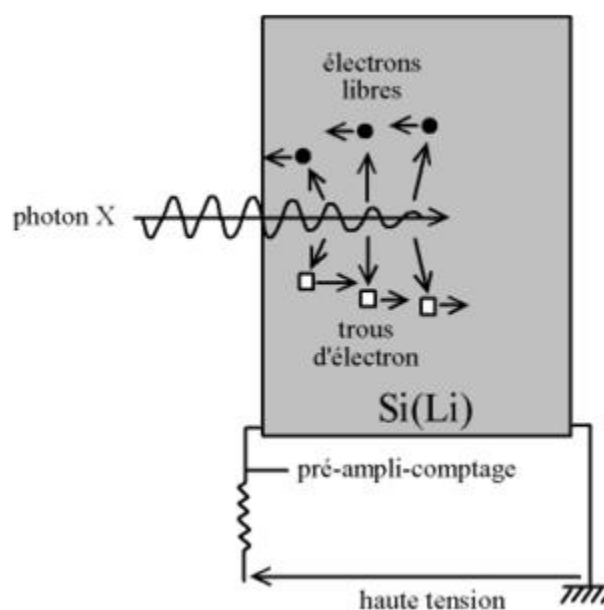


Figure 4 Schéma de principe de la spectrométrie d'énergie dispersiv

Perspectives

- Faire une étude comparative de dépôt de couche mince par pulvérisation cathodique magnétron avec des cibles en V_2O_5 .
- Réaliser un recuit rapide pour éviter l'oxydation des électrodes.
- Prendre des mesures de détection avec d'autre gaz.
- L'étude de la dégradation de la surface par des réactions chimiques irréversibles qui altèrent les propriétés électriques des structures.
- Améliorer la sélectivité par prendre des mesures à la présence d'autre gaz interférents.
- Améliorer la sensibilité du capteur en dopant la couche sensible.

Résumé

L'objet de ce travail consiste à élaborer des dépôts d'oxyde de vanadium sur un substrat piézoélectrique représenté par la microbalance à cristal de quartz (QCM) en vue de la réalisation d'un capteur de gaz toxiques. Les couches minces d'oxyde de vanadium sont déposées sur les QCMs par la méthode d'évaporation sous vide par effet Joule, suivi par un recuit à différentes températures. L'influence de la température de recuit sur la structure et la morphologie des films élaborés a été étudiée par la microscopie électronique à balayage (MEB), et diffraction des rayons X DRX.

Les capteurs piézoélectriques sont susceptibles de fournir une signature du gaz par la variation de la fréquence d'oscillation du QCM quand une espèce chimique s'adsorbe à la surface. Une étude de la réponse électrique des structures élaborées a été effectuée en présence de gaz toxiques.

Mots clés : couche mince, oxyde de vanadium, microbalance à cristal de quartz, capteur.