

Titre en français : Elaboration, caractérisation et application des capteurs de gaz à base d'hétérostructures de d'oxydes métalliques ZnO-WO₃

Title in English: Elaboration, characterization, and application of gas sensors based on heterostructures of metal oxides ZnO-WO₃

Nom du directeur de thèse : Marc Bendahan ; PR

Codirection : Sandrine Bernardini ; MCF

Tel : 04 13 94 23 03 / 04 13 94 23 02

E-Mail : marc.bendahan@univ-amu.fr / sandrine.bernardini@univ-amu.fr

Laboratoire : IM2NP, UMR 7334

Financement : demandé

Type de financement : Contrat Doctoral ED353

Résumé en français :

Cette thèse se positionne dans le cadre du développement de capteurs pour le suivi de la qualité de l'air dans les environnements urbains qui est de nos jours un enjeu majeur de santé publique. Les villes mettent de plus en plus en place des réseaux de capteurs de qualité de l'air pour mesurer et comprendre les niveaux de polluants (<https://www.etheralabs.com/capteurs-qualite-air-exterieur/>). Pour améliorer la surveillance et la détection, une solution est de multiplier le nombre de capteurs et d'augmenter leur sensibilité tout en diminuant leur coût et leur consommation énergétique afin qu'ils soient accessibles à tous. Ces capteurs jouent un rôle crucial en fournissant des données en temps réel pour soutenir la modélisation et la prévision de la pollution, et constituent une aide à la décision pour atténuer l'impact de la pollution atmosphérique sur la santé publique. Les microcapteurs qui pourraient répondre à l'ensemble de ces exigences sont au centre de ce projet de thèse. En effet, les capteurs chimiques à base d'oxyde semiconducteur métallique (capteurs résistif MOS) sont les plus étudiés dans le domaine des capteurs de gaz [Aguir, Comini]. En effet, leur fonctionnement repose sur l'échange de porteurs de charges et le changement de leur conductivité résultant de l'adsorption de molécules de gaz à leur surface [Barsan].

Cette thèse se focalisera sur le développement de microcapteurs chimiques à base d'hétérostructures pour exploiter leurs propriétés de détection. Les capteurs résistifs à base de semiconducteurs sont considérés comme les plus à même d'être miniaturisés en raison de leur sensibilité élevée et de leur coût relativement faible. Ils nécessitent cependant pour leur fonctionnement des températures élevées (200°C à 400°C) pour obtenir une bonne adsorption et désorption des gaz [Acuautla]. Une des solutions envisagées pour contourner ces difficultés consistent à développer des hétérostructures de nanoparticules de d'oxydes métalliques ZnO-WO₃ présentant de grande surface spécifique (grand rapport surface/volume). Ainsi, le transport des porteurs, la haute cristallinité des nanoparticules conduiront à une stabilité améliorée pour assurer une grande stabilité à long terme pendant leur fonctionnement. De plus, les capteurs résistifs MOS souffre d'un manque de sélectivité. Jusqu'à présent, les stratégies traditionnelles telles que le dopage en masse et la fonctionnalisation de surface induisent une sélectivité modérée. Pour répondre à ce challenge, la construction d'hétérojonctions permettra d'améliorer la sensibilité et la sélectivité en jouant sur les quantités de nanoparticules de ZnO et de WO₃ et mènera à la réduction de la température de fonctionnement et de la consommation d'énergie du capteur [Da silva].

L'objectif de cette thèse sera d'élaborer des couches sensibles en jouant sur les proportions de nanoparticule de ZnO et de WO₃ ainsi que sur les paramètres de recuit après dépôt. Les réactions d'adsorptions des molécules de gaz oxydant et réducteurs pourront alors être soit activée thermiquement soit optiquement en jouant sur les défauts créés par la sous stœchiométrie des hétérostructures [Bernardini]. Une des originalités de l'étude sera d'élaborer des solutions qui pourront être directement utilisées pour réaliser des microcapteurs par spray ultrasonique. Les dépôts pourront être réalisés soit en alternant les couches des deux matériaux soit en les mélangeant directement dans la solution à déposer.

Déroulement de la thèse/ méthodologie :

- Etude bibliographique sur la détection de gaz à partir de matériaux composites à base de ZnO et WO₃.
- Conception et Réalisation des micro-capteurs :
 - Conception et réalisation de structures de tests (rigides : Si/SiO₂) munies d'électrodes interdigitées : techniques utilisées pour la réalisation des électrodes de mesure : photolithographie
 - Utilisation de solutions composites à base de ZnO et WO₃.
 - Dépôt de la couche sensible à partir de solutions composites à base de ZnO et WO₃ par spray sur les structures de tests réalisées.
- Comparaisons par rapport à des structures réalisées en couches minces par des technologies de pulvérisation cathodique RF.
- Caractérisations physico chimiques des matériaux déposés
- Caractérisations électriques : sensibilité, fiabilité, reproductibilité, vieillissement en présence de différents gaz oxydants et réducteurs caractéristiques des gaz à effet de serre.

Ce projet est basé sur l'expertise de l'équipe MCI dans le développement de capteurs, de la microélectronique, de la métrologie et de la mesure avec les capteurs servant à la prise d'information. D'autre part les applications visées sont directement en lien avec l'environnement et l'amélioration du cadre de vie. La doctorante ou le doctorant aura l'opportunité de présenter ses travaux dans de nombreuses conférences internationales.

Profil du candidat recherché :

Un diplôme de Master 2 ou équivalent est obligatoire. Le travail à réaliser comprendra une partie volet expérimental important. La candidate ou le candidat devra donc savoir faire preuve d'esprit pratique et avoir un goût prononcé pour l'expérimentation. Un bon relationnel et un esprit d'initiative et de curiosité sont attendus. La rigueur et de l'organisation seront des atouts supplémentaires pour mener à bien cette thèse. Les candidatures, comprenant un CV complet, les relevés de notes, la liste des publications (le cas échéant), doivent être envoyées par voie électronique.

Publications sur le sujet :

[Aguir] Khalifa Aguir, Sandrine Bernardini, Bruno Lawson, and Tomas Fiorido, Trends in metal oxide thin films: Synthesis and applications of tin oxide, Tin Oxide Materials, (2020) Elsevier, pp. 219-246, [10.1016/B978-0-12-815924-8.00008-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815924-8.00008-6), Series Editor : Ghenadii Korotcenkov, Edited by: Marcelo Ornaghi Orlandi, [hal-02327662](https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100099)

[Comini] E. Comini, Metal oxides nanowires chemical/gas sensors: recent advances, Mater. Today Adv. 7 (2020) 100099. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100099>.

[Barsan] N. Barsan, D. Koziej, U. Weimar, Metal oxide-based gas sensor research: How to? Sensors Actuators, B Chem. 121 (2007) 18–35. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.09.047>.

[Acuautla] M. Acuautla, S. Bernardini, L. Gallais and M. Bendahan; Ammonia sensing properties of ZnO nanoparticles on flexible substrate. International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems. Volume 7, Issue 5, Pages 1-4, 2020, doi: [10.21307/ijssis-2019-031](https://doi.org/10.21307/ijssis-2019-031), [hal-02867072](https://doi.org/10.21307/ijssis-2019-031)

[Da Silva] L. F. Silva, J. C. M'Peko, A. C. Catto, S. Bernardini, V. R. Mastelaro, Khalifa Aguir, Caue Ribeiro, Elson Longo, "UV-enhanced ozone gas sensing response of ZnO-SnO₂ heterojunctions at room temperature", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, 2017, 240, pp.573-579, [10.1016/j.snb.2016.08.158](https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.158), [hal-01633135](https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01633135).

[Bernardini] S. Bernardini, M. Hameda Bencheekroun, K. Aguir, O. Margeat, J. Ackermann and C. Videlot-Ackermann "NO₂ Gas Sensing at Room Temperature under Ultra- Violet Light of ZnO Nanocrystals", *Sensors & Transducers*, Vol. 222, Issue 6, 2018, pp. 1-5, [hal-01844844](https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01844844)

Insertion professionnelle après thèse : publique et/ou privée

Laboratoires de recherches académique ou grande institution du domaine de la microélectronique ou de la qualité de l'air.

Summary:

This thesis focuses on the development of sensors for monitoring air quality in urban environments, which is now a major public health issue. Cities are increasingly setting up networks of air quality sensors to measure and understand pollutant levels (<https://www.ether-labs.com/capteurs-qualite-air-exterieur/>). One way of improving monitoring and detection is to increase the number and sensitivity of sensors, while reducing their cost and energy consumption so that they are accessible to all. These sensors play a crucial role in providing real-time data to support pollution modelling and forecasting, as well as providing decision support to mitigate the impact of air pollution on public health. Microsensors that could meet all these requirements are the focus of this thesis project.

Chemical sensors based on metal oxide semiconductors (MOS resistive sensors) are the most widely studied in the field of gas sensors [Aguir, Comini]. Their operation is based on the exchange of charge carriers and the change in their conductivity resulting from the adsorption of gas molecules on their surface [Barsan]. This thesis will focus on the development of chemical microsensors based on heterostructures in order to exploit their detection properties. Semiconductor-based resistive sensors are considered to be the most suitable for miniaturization due to their high sensitivity and relatively low cost. However, they need to operate at high temperatures (200°C to 400°C) to achieve good gas adsorption and desorption [Acuautla]. One of the solutions being considered to overcome these difficulties is to develop heterostructures of ZnO-WO₃ metal oxide nanoparticles with a large specific surface area (high surface area to volume ratio). In this way, the transport of carriers and the high crystallinity of the nanoparticles will lead to improved stability to ensure long-term stability during operation. Furthermore, MOS resistive sensors suffer from a lack of selectivity. Until now, traditional strategies such as bulk doping and surface functionalization have resulted in moderate selectivity. To meet this challenge, the construction of heterojunctions will make it possible to improve sensitivity and selectivity by adjusting the quantities of ZnO and WO₃ nanoparticles and will lead to a reduction in the sensor's operating temperature and power consumption [Da Silva].

The aim of this thesis will be to develop sensitive layers by adjusting the proportions of ZnO and WO₃ nanoparticles and the annealing parameters after deposition. The adsorption reactions of the oxidizing and reducing gas molecules can then be activated either thermally or optically by playing on the defects created by the sub-stoichiometry of the heterostructures [Bernardini]. One of the original aspects of the study will be to develop solutions that can be used directly to produce microsensors by spray. Deposits can be made either by alternating layers of the two materials or by mixing them directly in the solution to be deposited.

Progress of the thesis/methodology:

- Bibliographical study of gas detection using ZnO and WO₃ composite materials.
- Design and production of micro-sensors:
 - Design and production of test structures (rigid: Si/SiO₂) fitted with interdigitated electrodes: techniques used to produce measurement electrodes: photolithography.
 - Use of composite solutions based on ZnO and WO₃.

- Deposition of the sensitive layer from ZnO and WO₃ based composite solutions by spray on the test structures produced.
- Comparisons with structures produced as thin films using RF sputtering technologies.
- Physical and chemical characterization of the deposited materials
- Electrical characterization: sensitivity, reliability, reproducibility, ageing in the presence of various oxidizing and reducing gases characteristic of greenhouse gases.

This project is based on the MCI team's expertise in sensor development, microelectronics, metrology and measurement, with sensors used to collect information. In addition, the applications targeted are directly related to the environment and improving the quality of life. The PhD student will have the opportunity to present his or her work at numerous international conferences.

Candidate profile:

A Master 2 degree or equivalent is required. The work to be carried out will include a significant experimental component. The candidate will therefore need to be practical and have a strong taste for experimentation. Good interpersonal skills and a spirit of initiative and curiosity are expected. Thoroughness and organizational skills will be additional assets in the successful completion of this thesis. Applications including a full CV, academic records, publication list (if applicable), should be sent electronically.