

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA JIJEL

Faculté des sciences et de la technologie

Département de L'Electronique

N° :...../2022

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE: Sciences et Technologies

FILIERE: Electronique

SPECIALITE: Microélectronique

Thème

**Caractérisation de couches minces sensibles pour
une application capteur**

Présenté Par: MEFTAH Wafa

Encadré Par: Pr. MEZDOUR Douniazad

ZEGHIMA Youssra

Date de soutenance: 13/07/2022

Jury de Soutenance

Président : M. AYAD Fayçal

Grade : MCA

UnivMSB jijel

Encadreur : Mme. MEZDOUR Douniazad

Grade : Professeur

Univ MSB jijel

Examineur 1:M.REMOUCHE Riad

Grade : MCA

Univ MSB jijel

Examineur 2: M.BENKEDIDAH Toufik

Grade : MCA

Univ MSB jijel

Promotion: 2021/2022

Dédicaces

Je dédie ce mémoire

à ma chère mère et mon cher père

*pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs
encouragements.*

à mes frères et mes sœurs

à mes amies et mes camarades.

*A mon amie Youssra avec qui j'ai eu le grand plaisir de
travailler ainsi qu'à sa famille,*

*Sans oublier tous mes professeurs qu'ils soient du
primaire,*

du moyen, du secondaire

ou de l'enseignement supérieur.

WAFA

Dédicaces

Je dédie ce mémoire

*à ma chère mère et mon cher père que dieu les garde
pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs
encouragements.*

à mes frères, et mes soeurs

à mes amies et mes camarades.

*A mon amie Wafa avec qui j'ai eu le grand plaisir de
travailler ainsi qu'à sa famille,*

*Sans oublier tous mes professeurs qu'ils soient du
primaire,*

du moyen, du secondaire

ou de l'enseignement supérieur.

YOUSSRA

Remerciement

Nous remercions en premier lieu ALLAH qui nous a donné ce bien là et pour que nous vivons ce jour et la force et la patience pour terminer ce travail.

*Nous tenons à exprimer nos remerciements à notre encadreur **Pr. MEZDOUR Douniazad** qui a proposé et dirigé ce travail.*

*Aussi **Melle. FERKHA Djouweyda** pour ses conseils et son aide.*

Nous remercions monsieur le président de jury, ainsi que les membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail.

Nous tenons à remercier les responsables et tout le personnel du département d'Electronique de JJEL pour les facilités qu'ils nous ont accordés pour terminer ce travail.

Le travail de mémoire que nous avons effectué doit beaucoup à certaines personnes que nous tenons à remercier sincèrement.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à notre formation et à l'élaboration de ce modeste mémoire.

A tous, un grand Merci.

LISTE des figures

Chapitre I:

Figure I.1: Structure d'un capteur[2]	03
Figure I.2: Principe de fonctionnement d'un capteur	04
Figure I.3: Structure d'un capteur chimique[8]	06
Figure I.4: Cellule de détection de gaz [20].....	08
Figure.I.5: Variation de la réponse S en fonction de la température T, permettant de déduire la température de fonctionnement d'un capteur à base de CuO-SnO ₂ [8]	10
Figure I.6: Présentation schématique des temps de réponse et de recouvrement.....	11

Chapitre II:

Figure II.1: Structure chimique de la polyaniline.....	14
Figure II.2: Structure chimique de: (a) l'imine, (b) l'amine.....	15
Figure II.3: Formule chimique du polystyrène[10].....	16
Figure II.4: Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et sous la forme d'une poudre Blanche appelée <zinc blanc > (b).....	19
Figure II.5: Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) Rocksalt cubique, (b) Zinc blende, (c) Hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir[16].....	20

Figure II.6: Organigramme de synthèse de couches minces d'Oxyde de Zinc (ZnO) pur et dopé	23
Figure II.7: Schéma représentatif de la méthode des quatre pointes.....	24
Figure II.8: Schéma de Principe du spectrophotomètre[24].....	25
Figure II.9: Cellule de détection de gaz réalisée.....	26

Chapitre III:

Figure III.1: Absorbance UV-vis de films constitués de plusieurs couches de ZnO: Pr 1% avant exposition aux gaz	28
Figure III.2: Absorbance UV-vis de films de ZnO (a: 5 couches, b: 10 couches) après exposition aux gaz durant 30min	29
Figure III.3: Absorbance UV-vis de films de ZnO:Pr avant et après exposition de gaz. (a: Ethanol, b: Méthanol, c: Acétone, d: Ammoniac, e: Eau).....	30
Figure III.4: Absorbance UV-vis du film de PS contenant 10 % en masse de PANI avant et après exposition à la vapeur d'Ammoniac.....	31
Figure III.5: Transmittance UV-vis de films constitués de plusieurs couches de ZnO: Pr 1% avant exposition aux gaz	32
Figure III.6: Transmittance UV-vis de films de ZnO :Pr (a : 5couches , b :10 couches) après exposition aux gaz	33
Figure III.7: Transmittance UV-vis de films de ZnO :Pr avant et après exposition aux gaz (a: Ethanol , b: Méthanol, c: Acétone, d: Ammoniac, e: Eau	34
Figure III.8: Détermination de l'énergie de gap E_g des couches minces de ZnO : Pr avant et après exposition aux gaz (a: Ethanol, b: Méthanol, c: Acétone, d:Ammoniac, e: Eau).....	36

LISTE des tableaux

Chapitre I:

Tableau I.1: Classification des capteurs en fonction du mécanisme de transduction [4].....05

Tableau I.2: Quelques oxydes semi-conducteurs testés pour la détection de différents gaz[18].....11

Chapitre II:

Tableau II.1: Quelques propriétés électriques de ZnO[17].....21

Tableau II.2: Quelques propriétés optiques de ZnO[18]21

Tableau II.3: Température d'évaporation de quelque solvants.....27

Chapitre III:

Tableau III.1: Variation relative de l'énergie de gap $\Delta E_g/E_g$ des couches minces de ZnO : Pr exposées aux gaz.....37

Tableau III.2: Résultats expérimentaux obtenus par la méthode des quatre pointes pour des couches minces organique et inorganique.....38

Table des matières

Introduction générale.....	01
Chapitre I: Généralités sur les capteurs	
Introduction	03
I.1. Structure d'un capteur.....	03
I. 2. Principe de fonctionnement d'un capteur.....	03
I.3. Les type de capteur.....	04
I.4. Classification des capteurs	05
I.5. Les capteurs chimiques	06
I.5.1. Structure d'un capteur chimique	06
I.5.1.1. L'élément sensible du capteur	06
I.5.1.2. Les transducteurs	07
I.5.2. Exemple de capteur chimique-Capteur de gaz	08
I.5.2.1. Performances d'un capteur de gaz.....	09
I.5.2.2 Matériaux semi-conducteurs pour la détection des gaz	11
Conclusion	12
Chapitre II: Partie Expérimentale	
Introduction	14
II.1 Matériaux utilisés	14
II.1.1. Films PS /PANI.....	14
II.1.1.1. La polyaniline comme Semi-conducteur organique	14
II.1.1.2. Le polystyrène	16
II.1.1.3. Synthèse des poudres composites PS/PANI.....	18
II.1.1.4. Dépôt des films de PS/PANI :.....	18

II.1.2.L'oxyde de zinc dopé Persodium comme oxyde transparent Semi-conducteur.....	19
II.1.2.1. Les propriétés de l'oxyde de Zinc.....	19
II.1.2.2. Applications de l'Oxyde de Zinc (ZnO)	22
II.1.2.3. Elaboration de couches minces d'oxyde de zinc par la technique Sol Gel / Spin Coating.....	23
II.2.Méthodes de Caractérisation	24
II.2.1. Méthode des quatre pointes	24
II.2.2. La spectroscopie UV-Visible	25
II.3. Dispositif final réalisé.....	26
Conclusion	26
 Chapitre III: Résultats et discussion	
Introduction	28
III.1. Propriétés optique.....	28
III.1.1. Absorbance des couches minces de ZnO	28
III.1.2. Absorbance de la couche mince PS/PANI	31
III.1.3. Transmittance des films de ZnO.....	32
III. 1.4. Gap optique	35
III.2. Propriétés électriques	38
Conclusion	39
Conclusion générale	41

Table des matières

Introduction générale.....	01
Chapitre I: Généralités sur les capteurs	
Introduction	03
I.1. Structure d'un capteur.....	03
I. 2. Principe de fonctionnement d'un capteur.....	03
I.3. Les type de capteur.....	04
I.4. Classification des capteurs	05
I.5. Les capteurs chimiques	06
I.5.1. Structure d'un capteur chimique	06
I.5.1.1. L'élément sensible du capteur	06
I.5.1.2. Les transducteurs	07
I.5.2. Exemple de capteur chimique-Capteur de gaz	08
I.5.2.1. Performances d'un capteur de gaz.....	09
I.5.2.2 Matériaux semi-conducteurs pour la détection des gaz	11
Conclusion	12
Chapitre II: Partie Expérimentale	
Introduction	14
II.1 Matériaux utilisés	14
II.1.1. Films PS /PANI.....	14
II.1.1.1. La polyaniline comme Semi-conducteur organique	14
II.1.1.2. Le polystyrène	16
II.1.1.3. Synthèse des poudres composites PS/PANI.....	18
II.1.1.4. Dépôt des films de PS/PANI :.....	18

II.1.2.L'oxyde de zinc dopé Persodium comme oxyde transparent Semi-conducteur.....	19
II.1.2.1. Les propriétés de l'oxyde de Zinc.....	19
II.1.2.2. Applications de l'Oxyde de Zinc (ZnO)	22
II.1.2.3. Elaboration de couches minces d'oxyde de zinc par la technique Sol Gel / Spin Coating.....	23
II.2.Méthodes de Caractérisation	24
II.2.1. Méthode des quatre pointes	24
II.2.2. La spectroscopie UV-Visible	25
II.3. Dispositif final réalisé.....	26
Conclusion	26
 Chapitre III: Résultats et discussion	
Introduction	28
III.1. Propriétés optique.....	28
III.1.1. Absorbance des couches minces de ZnO	28
III.1.2. Absorbance de la couche mince PS/PANI	31
III.1.3. Transmittance des films de ZnO.....	32
III. 1.4. Gap optique	35
III.2. Propriétés électriques	38
Conclusion	39
Conclusion générale	41

Introduction

INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années l'élaboration de couches minces par différents procédés de dépôt font l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches en vue de fonctionnaliser la surface des matériaux dans le but de leur procurer des propriétés superficielles particulières.

Les oxydes semi-conducteurs en couches minces envahissent de plus en plus le monde en raison de l'extraordinaire apport qu'ils procurent et la possibilité d'utiliser des matériaux en dimensionnalités nanométriques dont l'intérêt majeur réside dans la modification de leurs propriétés d'origine par des effets de confinement quantique. Dans ce contexte, une recherche vaste a été développée pour l'utilisation de semi-conducteurs de taille nanométrique. Sous forme de couches minces, ces derniers ont permis l'intégration de milliers de composants conduisant ainsi à la miniaturisation des dispositifs utilisés dans des applications technologiques, telles que les diodes électroluminescentes, les dispositifs lasers, les cellules photovoltaïques et comme couche sensible dans les capteurs. L'un de ces semi-conducteurs et le plus convoité est l'oxyde de zinc (ZnO), c'est un oxyde semi-conducteur qui présente des propriétés physiques intéressantes qui laissent entrevoir un grand champ d'applications. On le trouve dans plusieurs domaines d'application comme la piézoélectricité, l'optoélectronique, la détection des gaz ainsi que le domaine biomédical comme couches antibactériennes.

La spécificité des propriétés mécanique des polymères (grande flexibilité, résistance aux chocs, au vieillissement à la fatigue...) et chimiques (résistance à l'abrasion et aux agents chimiques) suscite un intérêt grandissant dans l'industrie pour répondre à des problèmes techniques de plus en plus complexes dans les domaines aussi exigeants que l'automobile, l'aéronautique... Parmi les polymères semi-conducteurs utilisés dans les capteurs, on cite la polyaniline (PANI).

Notre travail consiste à caractériser des couches minces sensibles organiques (Polystyrène/polyaniline) et inorganiques (ZnO dopé Persodium) en vue de leur utilisation comme couche sensible pour la détection des gaz.

Dans le 1^{er} chapitre nous avons donné un aperçu général sur les capteurs chimiques et les capteurs de gaz en particulier, leurs propriétés et leurs applications.

Dans le 2^{ème} chapitre nous avons présenté les matériaux utilisés dans cette étude (le polystyrène, la polyaniline et le ZnO), leurs propriétés et leurs applications ainsi que les différentes techniques de caractérisation de ces matériaux.

Le 3^{ème} chapitre a porté sur les résultats expérimentaux et leurs interprétation suivi d'une conclusion générale.

Chapitre I

Introduction :

Les capteurs sont des composants essentiels de la chaîne d'acquisition dans un système fonctionnel. Ce sont les premiers éléments rencontrés dans une chaîne de mesure, ils prélèvent une information sur le comportement de la partie opérative qui sera utilisée à des fins de mesure ou de commande [1]. Dans ce chapitre nous allons présenter les différents types de capteurs, leurs structure et leur fonctionnement.

I.1. Structure d'un capteur:

Un capteur est un organe de prélèvement d'informations qui élabore à partir d'une grandeur physique (information entrante) une autre grandeur physique de nature différente (la plus part du temps, électrique). C'est à dire qu'il transforme les grandeurs que l'on veut mesurer appelées mesurandes. Cette mesure peut être physique (lumière, pression, chaleur...) ou chimique (gaz, liquide, acide...). La grandeur résultante en sortie, représentative de la grandeur prélevée, est exploitée par la partie commande d'un processus ou d'une installation en signaux électriques (Fig.I.1).

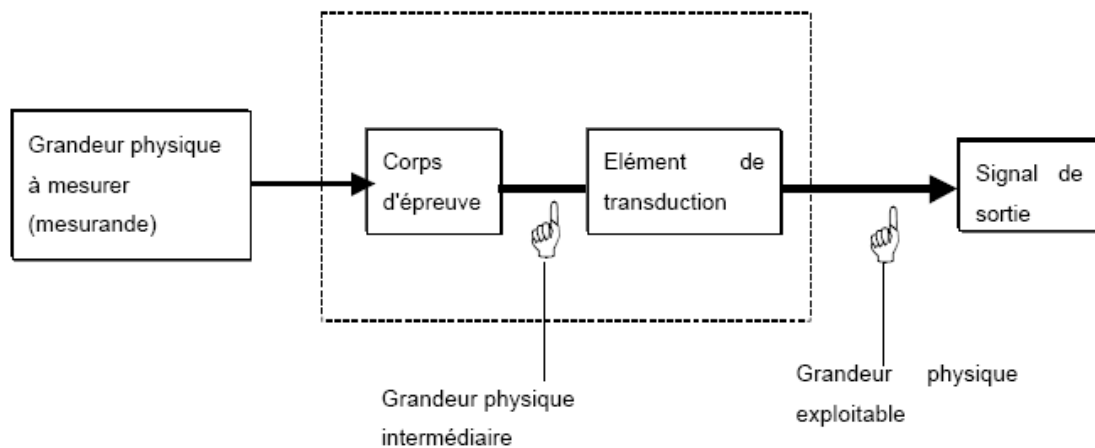


Figure I.1 : Structure d'un capteur [2].

I. 2. Principe de fonctionnement d'un capteur :

Le capteur étant défini comme un composant qui convertit la mesure en un signal qui peut être exploité, le principe de fonctionnement d'un capteur est illustré par la figure I.2 [3]:

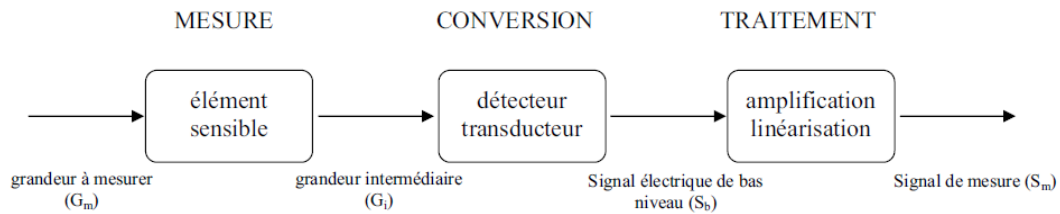


Figure I.2 : Principe de fonctionnement d'un capteur.

La chaîne de mesure du capteur nous donne une relation entre la mesurande et le signal de sortie qui est caractérisée par les notions suivantes [3]:

- Linéarité ;
- Bande passante, temps de réponse ;
- Vieillesse ;
- Sensibilité à la grandeur mesurée ;
- Influence des perturbations ;
- Etalonnage.

I.3. Les types de capteur:

On peut classer les capteurs selon différents paramètres :

- Les capteurs peuvent être définis en fonction de la grandeur mesurée (Mesurande): on distingue les capteurs de position, de température, de vitesse, de force, de pression, de gaz,....
- On peut aussi les définir en fonction du caractère de l'information (espèces chimiques : particules, solutions, vapeurs ou gaz ..)
- Selon le type de contact, on peut distinguer deux types de capteurs : capteurs à contact direct avec la grandeur qu'on veut capter et les capteurs de proximité qui ne nécessitent pas de contact direct avec la grandeur mais il suffit de l'approcher de cette dernière pour obtenir l'information ; chacun de ces deux types se divise en trois catégories qui sont les capteurs mécaniques, électriques et pneumatiques [3].
- Suivant leur principe de fonctionnement, on distingue :

a. Les capteurs actifs:

Les capteurs qui fonctionnent en générateur sont dits actifs, c'est à dire qu'ils assurent la conversion de la grandeur à mesurer qui est un effet physique en signal électrique, on peut citer parmi ces effets [3]:

- L'effet thermoélectrique ;

- L'effet piézoélectrique ;
- L'effet électrodynamique ;
- L'effet photoélectrique ;
- L'effet Hall.

b. Les capteurs passifs:

Les capteurs dont le signal électrique délivré est une variation d'impédance et dont l'un des paramètres (résistivité, perméabilité magnétique, constante diélectrique) est sensible au mesurande sont dits passifs car ils nécessitent une source d'énergie électrique pour que l'on puisse lire le signal. Le circuit dans lequel ils sont incorporés est appelé conditionneur. Tous les transducteurs à impédance variable font partie de cette catégorie. On peut citer à titre d'exemple [3]:

- Les potentiomètres rotatifs ou linéaires ;
- Les jauges de contrainte ;
- Les thermistances métalliques ;
- Les thermistances à semi-conducteurs.

I.4. Classification des capteurs:

Selon les matériaux utilisés et le mode de transduction incluant le mode de fonctionnement et les mécanismes de détection, on peut distinguer plusieurs grandes familles de capteurs. Le tableau I.1 présente l'ensemble des capteurs classés en fonction du mécanisme de transduction [4].

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

Tableau I.1: Classification des capteurs en fonction du mécanisme de transduction [4].

I.5. Les capteurs chimiques:

Un capteur chimique est un système qui transforme une information chimique, comme la concentration ou la composition d'un échantillon à analyser, en un signal exploitable. L'information chimique peut naître d'une réaction chimique de l'échantillon analysé ou d'une propriété physique du système étudié [5-6].

I.5.1. Structure d'un capteur chimique:

Les capteurs chimiques sont divisés en deux parties principales: éléments de reconnaissance moléculaire (couche sensible) et le transducteur (Fig. 1.3). Parfois, l'élément sensible et le transducteur sont confondus, comme par exemple, dans les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques (MOX) [7].

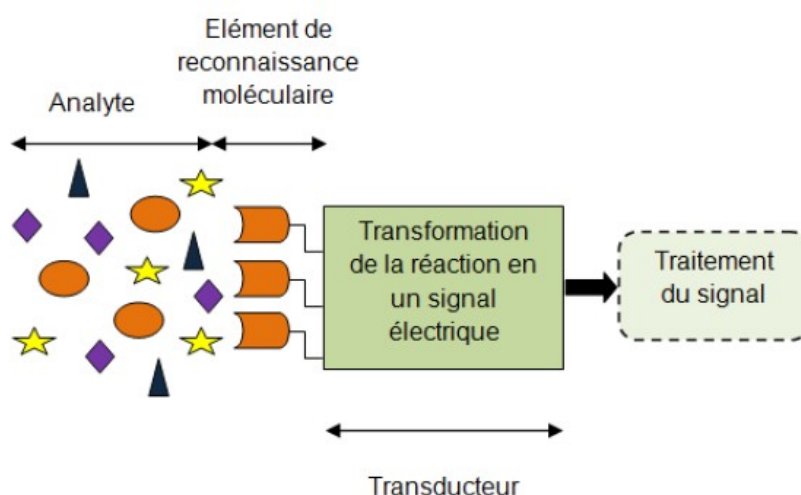


Figure I.3. Structure d'un capteur chimique [8].

I.5.1.1. L'élément sensible du capteur:

Le principe de fonctionnement des capteurs chimiques est basé sur le choix de la couche sensible dont dépend le signal émis qui est dû à l'interaction physique et/ou chimique entre un matériau sensible et l'espèce chimique. Ces matériaux sont choisis pour entrer en réaction spécifique avec une espèce chimique, ainsi on assure une bonne sélection. En effet, les travaux de recherches menés jusqu'à présent, s'intéressent au développement de nouvelles couches sensibles pour l'élaboration de ce type de capteur. L'adsorption physico-chimique sur la surface du capteur conduit à la modification d'une grandeur physique qui est le plus souvent la résistivité du matériau et parfois la variation de la masse de l'élément sensible [9]. Selon le matériau utilisé comme matière de base pour la fabrication du capteur chimique, on peut distinguer deux types de capteurs : à base de dépôt du matériau (cas des oxydes

métalliques et des polymères) ou par immobilisation du matériau biologique (cas des bio-récepteurs) sur la surface du transducteur [10].

- Les oxydes métalliques:

Plusieurs capteurs de gaz basé sur les oxydes métalliques à semi-conducteurs ont été rapportés. Les principaux avantages de ces capteurs sont : la facilité d'utilisation et la robustesse. Les oxydes métalliques de formule générale MO (M pour métal et O pour oxygène), tels que WO_3 , Y_2O_3 [3], SnO_2 et ZnO [11] sont des matériaux semi-conducteurs de type n utilisés en tant que couche active de capteurs. Une couche mince d'oxyde sur un substrat va subir une variation de résistivité en présence d'une atmosphère oxydante. Ce type de capteur repose sur la mesure de la fluctuation de la valeur de la résistivité en fonction de la quantité de gaz adsorbable présent.

- Les matériaux polymères:

L'utilisation des matériaux polymères dans le développement des capteurs chimiques prend une grande importance pour les chercheurs à cause de leurs propriétés électriques et optiques intéressantes. Ces films minces élaborés à base de matériaux polymères sont avantageux parce qu'ils ont [12]:

- une faible constante diélectrique.
- une bonne stabilité thermique.
- une bonne adhésion (que ce soit au substrat, au conducteur ou à lui-même).
- une faible absorption d'eau.
- une bonne polarisabilité.
- une bonne facilité de mise en œuvre.

D'une part, les molécules d'une phase gazeuse peuvent diffuser dans le film polymère à partir de la forme, la taille et la polarité de ces molécules cibles. D'autre part, cette diffusion des molécules conduit à un changement de la densité, de la polarisabilité, de l'anisotropie, de l'indice de réfraction et de la conductivité dans le cas des polymères conducteurs [13]. Des études ont démontré que la sensibilité et la sélectivité sont directement reliées à la taille de grain, la morphologie de la surface et à la porosité du film déposé, donc à la technique de dépôt [14-15].

I.5.1.2. Les transducteurs:

Le transducteur représente l'élément physique du capteur. Il sert à exploiter la modification chimique issue d'une interaction entre une analyte et la couche sensible du capteur pour la transformer en signal électrique. Suivant le type de la modification chimique, on choisira le

type de transducteur approprié pour exploiter au mieux l'effet créé par la couche sensible en présence du gaz à détecter. Différents systèmes de transduction, basés sur plusieurs principes, sont généralement utilisés afin de convertir la reconnaissance moléculaire en un signal électrique exploitable. Certains transducteurs peuvent être employés, pour la mesure d'enthalpie de réaction (thermistance), du changement de la masse (cristal piézoélectrique), l'épaisseur de couche (réflectométrie)...etc [8].

I.5.2. Exemple de capteur chimique - Capteur de gaz:

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

La Figure I.4 illustre d'une manière très simplifiée le principe de fonctionnement d'un capteur de gaz.

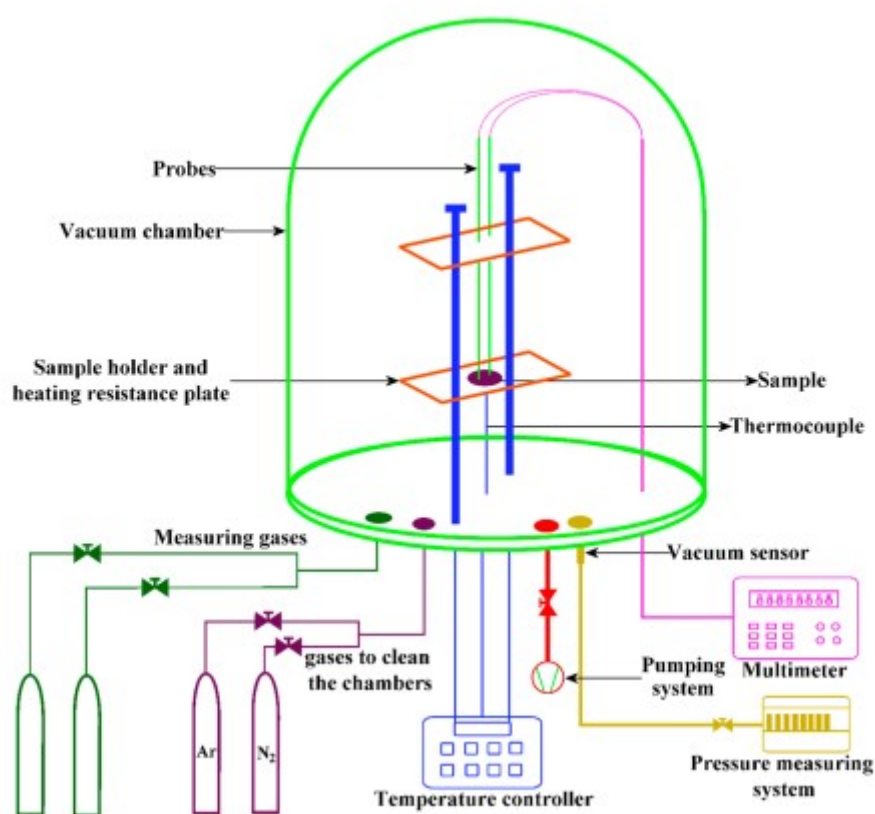


Figure I.4 : Cellule de détection de gaz [20].

I.5.2.1. Performances d'un capteur de gaz:

Plusieurs critères peuvent être généralement pris en compte pour définir les performances d'un capteur. L'importance des uns par rapport aux autres dépend

logiquement de l'application qui est visée. Les auteurs définissent souvent les performances d'un capteur de gaz par « la règle des 3S » (Sensibilité, Stabilité, Sélectivité).

Les caractéristiques présentées ci-dessous sont utilisées pour évaluer les performances des capteurs de gaz [7].

a. Sensibilité:

La sensibilité, par définition, est le rapport de la variation de la réponse électrique du capteur à celle de la concentration du gaz :

$$S = \frac{\Delta R}{\Delta [C_{gaz}]} \quad (I.1)$$

Cependant, dans le domaine des capteurs MOX, on utilise parfois d'autres paramètres pour traduire la sensibilité du capteur.

R_s/R_o sensibilité relative ;

$(R_s - R_o)/R_o$ sensibilité fractionnelle ;

$\ln(R_s/R_o)$ sensibilité logarithmique.

L'indice s et o correspondent respectivement à la mesure sous gaz et sous air. Quelle que soit la définition utilisée, plus la valeur du paramètre est grande, mieux le capteur réagit au gaz. Actuellement, les capteurs de gaz sont suffisamment sensibles [6].

b. Stabilité:

Ce paramètre est utilisé pour caractériser la dérive du signal du capteur dans le temps. Il existe un vieillissement du capteur, ce qui limite son utilisation à long terme. L'instabilité peut être considérée comme une source supplémentaire d'incertitude, d'autant plus grande que la durée d'utilisation du capteur sera grande. Différentes solutions sont proposées pour y remédier, notamment par un traitement préalable de la couche sensible [16].

c. Sélectivité:

La sélectivité est définie comme étant la capacité d'un capteur à répondre à un certain gaz en présence des gaz interférents. C'est le paramètre le plus important car le capteur est souvent utilisé pour détecter un gaz dans une atmosphère contenant plusieurs gaz. Actuellement, les capteurs à base d'oxydes métalliques souffrent d'un manque important de sélectivité et de nombreuses méthodes sont étudiées pour résoudre ce problème [7].

d. Réversibilité:

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

e. Température de fonctionnement:

Le processus d'adsorption et de désorption des molécules de gaz à la surface du capteur dépend fortement de sa température de fonctionnement. Afin de garantir une bonne réversibilité des phénomènes d'adsorption et de désorption, les capteurs MOX fonctionnent à température élevée, typiquement entre 300 °C et 500 °C. La réduction de la température de fonctionnement entraîne une diminution de la puissance électrique consommée. Dans ce but, des recherches sur des capteurs fonctionnant à des températures plus basses ou à température ambiante sont en cours [7].

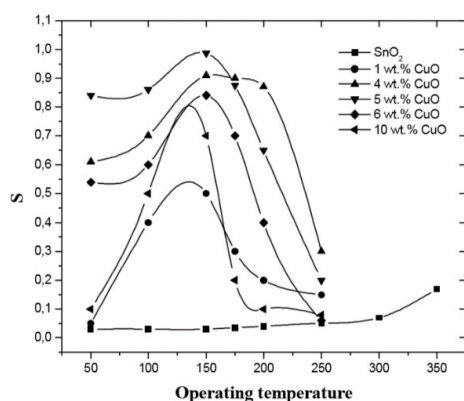


Figure I .5: Variation de la réponse S en fonction de la température T, permettant de déduire la température de fonctionnement d'un capteur à base de CuO-SnO₂.

[H₂S] = 100 ppm [17].

f. Temps de réponse:

Les temps de réponse et de recouvrement quantifient le temps que met le capteur à réagir à un évènement (temps de réponse t_{90%}) et le temps mis pour revenir dans la configuration initiale une fois l'évènement disparu (temps de recouvrement t_{r90%}) (Fig. I-6). En pratique, ces temps sont mesurés lorsque 90 % du signal est atteint [4].

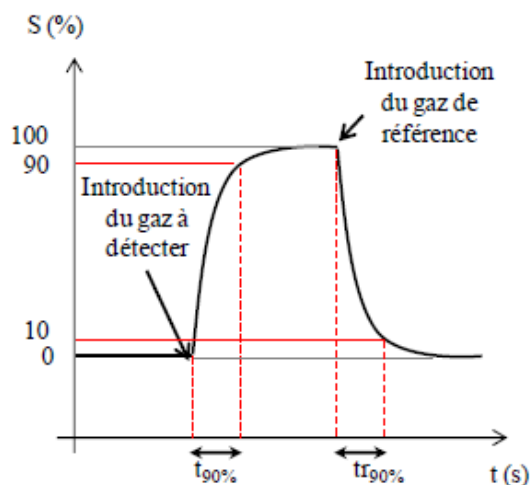


Figure I.6 : Présentation schématique des temps de réponse et de recouvrement.

I.5.2.2. Matériaux semi-conducteurs pour la détection des gaz:

Il existe un grand nombre d'oxydes métalliques présentant des variations de conductivité électrique en présence de gaz. Le Tableau I.2 regroupe quelques exemples de matériaux sensibles connus et leur gamme de température de fonctionnement optimale, mais seuls quelques-uns d'entre eux sont commercialisés (SnO_2 , WO_3 , ZnO) du fait de leur bonne sensibilité.

Oxydes métalliques	Gaz détectés	Températures optimales (°C)
SnO_2	O_2 , CH_4 , CO , H_2 , NH_3 , C_3H_8 , SO_2 , Cl_2	300-500
ZnO	CH_4 , H_2 , CO , NOX	200-400
WO_3	O_2 , O_3 , CH_4 , CO , H_2 , NH_3 , C_3H_8 , NO_2 , H_2S	250-450
SrTiO_3	CO_2	619
CeO_2	O_2	700-1100
CuO-BaTiO_3	CO_2	400
CuO	H_2 , CO , NH_3 , $\text{H}_2\text{S}...$	-

Tableau I.2 : Quelques oxydes semi-conducteurs testés pour la détection de différents gaz [18].

La plupart de ces oxydes sont sensibles aux gaz toxiques tels que le cobalte (CO) ou encore le NO_2 . Le SnO_2 est le plus utilisé du fait de ses propriétés de détection très performantes (bonne sensibilité, stabilité...) Il détecte aussi bien les gaz réducteurs tels que le CO ou les gaz oxydants comme les NOx . Son inconvénient

majeur comme la plupart des oxydes métalliques est sa faible sélectivité quand il est en présence de plusieurs gaz à la fois. Les variations de conductivité électrique des oxydes métalliques en présence de gaz sont complexes. Elles dépendent à la fois de la nature des porteurs de charge des semi-conducteurs (type n ou type p, jonction p-n) et du type de gaz à détecter (gaz réducteur ou oxydant) [19].

Conclusion:

Ce premier chapitre a été consacré aux capteurs, leurs types et leur structure, notamment la couche sensible. En fonction de la disponibilité des matériaux au niveau de l'université de Jijel, l'étude portera sur les couches minces de ZnO et de Polystyrène /Polyaniline que nous présenterons au chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] S. Poujouly IUT CACHAN / Module2-Capteurs : Capteurs – présentation.
- [2] S. Helali, « Conception et réalisation de matériaux bio fonctionnels pour des dispositifs capteurs impedimetriques », Thèse de doctorat de L'école Centrale de Lyon, (2005).
- [3] I. Zdanevitch, « Veille technologique capteurs de gaz », Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) », (2000).
- [4] I. El Younsi, « Elaboration et caractérisation de nouvelles couches sensibles pour la réalisation de capteurs de CO₂ », Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2015)
- [5] G. Asch, « Les capteurs en instrumentation industrielle », Edition: 4, Dunod, (1993).
- [6] kieu An Ngo, « Etude d'un système multi capteur pour la détection sélective des gaz », Thèse de doctorat, université de droit, d'économie et des sciences –Aix Marseille III, (2006).
- [7] H. Baha, « Conception d'un capteur de gaz intelligent », Thèse de doctorat, université Hadj Lakhdar Batna , (2012).
- [8] M. BOUATMEN, « étude et caractérisation d'un capteur chimique a base de couches minces », Thèse de doctorat, Université de constantine 1, (2014).
- [9] T. Mazingue, « Conception et élaboration d'un capteur optique à ondes guidées pour la détection d'espèces chimiques », Thèse de Doctorat, Université de Paul Cézanne Aix-Marseille III, (2005).
- [10] G. Noubel, « Élaboration des couches minces sensibles à la présence de vapeur d'eau par polymérisation plasma », Thèse de doctorat, Université de constantine, (2011).
- [11] Q. Wenmin, A. Haeusler, Joerg-Uwe, W. Wlodarski , «*Thick-film Gas and Humidity sensing Array Based on Semiconducting Metal Oxides*», IEEE, 384, (1999).
- [12] H. Muguruma, I. Karube, «*Plasma-polymerized films for biosensors*», Elsevier Science B , Trends in Auolytical Chemistry, 18(1), 62, (1999).
- [13] F. Ménil, « *Microcapteurs de gaz* », Lavoisir 75008, Paris, (2008).

- [14] T. Islam, H. Saha, « *Study of long-term drift of a porous silicon humidity sensor and its compensation using ANN technique*», *Sensors and Actuators A phys*, 133, 472, (2007).
- [15] Youngdeuk Kim, Bongbu Jung, Hunkee Lee, Hyejin Kim, Kunhong Lee, Hyunchul Park, « *Capacitive humidity sensor design based on anodic aluminum oxide*», *Sensors and Actuators B: chemical* , 141 (2), 441, (2009).
- [16] M. Kamionka, « *Développement des systèmes multi capteurs et multi variables pour la mesure en continu de polluants atmosphériques* », Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Saint Etienne, (2005).
- [17] J. Liu, X. Huang, G. Ye, W. Liu, Z. Jiao, W. Chao, Z. Zhou, Z. Yu, « *H2S detection sensing characteristic of CuO/SnO2 sensor*», *Sensors*, 3,110, (2003).
- [18] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao, « *Metal oxide gas sensors: Sensitivity and Influencing Factors*», *Sensors*, 19, 6, 1285, (2010).
- [19] M .Moussouni, « *Etude d'un capteur de gaz à base de TCO: cas du SnO₂ obtenu par APCVD* », Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2010).
- [20] V. Krishna Karthik Tangirala , H.Gómez-Pozos ,V. Rodríguez-Lugo , M. De La Luz Olvera , « *A Study of the CO Sensing Responses of Cu-, Pt- and Pd-Activated SnO₂ Sensors: Effect of Precipitation Agents, Dopants and Doping Methods* » *sensors (Academic Editor)* , 17(5), 4, (2017).

Chapitre II

Introduction:

Dans ce chapitre, nous parlerons des couches sensibles étudiées (les composites polystyrène/polyaniline et les films d'oxyde de zinc dopés Persodium en abordant leurs applications, leurs propriétés ainsi que les techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation de ces échantillons.

II.1. Matériaux utilisés:

II.1.1. Films de Polystyrène/Polyaniline:

Le choix du polystyrène (PS) comme matrice contenant les particules de polyaniline (PANI) est dicté par ses propriétés de transparence et de souplesse compensant les mauvaises propriétés mécaniques de la polyaniline. Dans ce qui suit, nous donnons une brève description de ces deux matériaux.

II.1.1.1. La polyaniline comme semi-conducteur organique:

La polyaniline, souvent abrégée en PANI, est un polymère conducteur ayant de nombreuses applications en raison de sa stabilité chimique, de sa conductivité électrique élevée et de sa facilité de synthèse et de dopage. Elle est obtenue par polymérisation d'aniline. Sa formule chimique est illustrée par la figure ci-dessous:

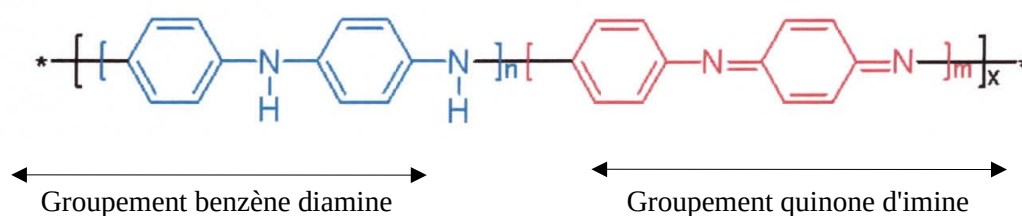


Figure II.1 : Structure chimique de la polyaniline.

L'aniline peut polymériser en formant des liaisons amine C-NH-C ou des Liaisons imine C=N-C (Figure II-2) dont la proportion respective détermine le degré d'oxydation du polymère final: les liaisons amine correspondent à l'état réduit tandis que les liaisons imine correspondent à l'état oxydé.

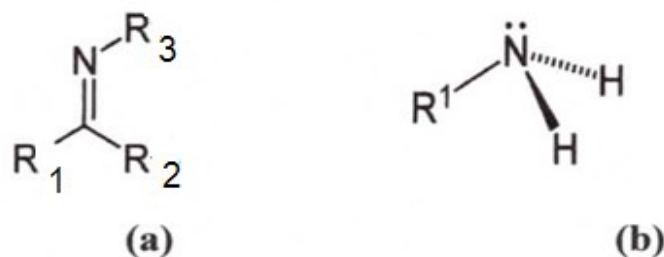


Figure II.2: Structure chimique de: (a) l'imine, (b) l'amine.

a. Propriétés de la PANI:

- les Propriétés redox font passer la polyaniline de l'état réduit isolant (leucoéméraldine) à l'état oxydé conducteur (éméraldine protonée) s'accompagnant d'un changement de couleur (de l'incolore au bleu), dû au déplacement des bandes d'absorption électronique [1] dotant la polyaniline de propriétés d'électrochromisme.
- La Conductivité de la Poly aniline est contrôlable en raison du type de polymérisation utilisée pour former la PANI, de la quantité et de la nature du dopant [2]. Il est en effet possible de convertir par dopage la PANI en une forme conductrice comparable aux métaux. La polyaniline dans sa forme base présente une conductivité électrique inférieure à 10^{-6} S/cm.
- La conjugaison aussi bien que la présence de liaisons hydrogène causent non seulement l'insolubilité dans la majorité des solvants, mais sont aussi la raison de l'infusibilité de la PANI.

b. Applications de la polyaniline:

Les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés dans des applications technologiques qui étaient réservés aux semi-conducteurs inorganiques [3].

D'un point de vu économique, la poly aniline est avantageée car son monomère (l'aniline) est parmi les moins chers du marché, sa synthèse est simple et ses propriétés peuvent être modelées facilement. Elle se trouve ainsi être un bon candidat pou la fabrication de dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes organiques (OLED), les cellules photovoltaïques organiques [4] ou les transistors [5-6].

Le niveau élevé de conductivité qu'elle peut atteindre et la constante diélectrique "modérée" (inférieure à celle des métaux), sont particulièrement intéressants pour le secteur militaire, notamment dans le domaine de la furtivité et le blindage électromagnétique (absorptions de radiations électromagnétiques) [7,8]. Des composites à base de poly aniline sont aussi utilisés pour la protection des métaux contre la corrosion [9].

II.1.1.2. Le polystyrène:

Le polystyrène est obtenu par la polymérisation du styrène (Figure II-3), un matériau issu de la pétrochimie. Plus de 90 % de la production du styrène provient de la déshydrogénation de l'éthylbenzène fabriqué à partir du benzène et de l'éthylène [10]. Sa formule chimique est $(C_8H_8)_n$. Il ne contient que du carbone et de l'hydrogène comme éléments chimiques.

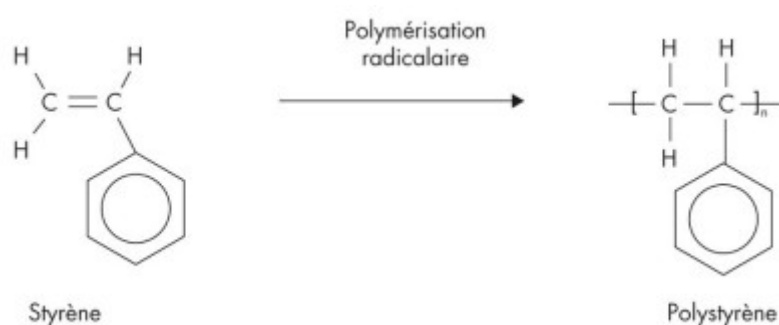


Figure II.3: Formule chimique du polystyrène [10].

a. Propriétés du polystyrène:

- D'une manière pratique, on reconnaît le PS à son côté cassant avec un blanchissement sur les zones de contraintes, Le polystyrène, outre son côté cassant, souffre aussi d'une faible résistance chimique et d'une faible résistance à la fissuration sous contrainte [10].
- Les polymères styréniques possèdent de bonnes propriétés d'isolation électrique. Ils peuvent recevoir des additifs pour devenir antistatiques ou conducteurs. Ils conduisent faiblement la chaleur [10].
- Les polymères styréniques sont facilement combustibles et dégagent une odeur sucrée [10].

- Une exposition prolongée à l'extérieur provoque l'oxydation des polymères styréniques. La couche superficielle des objets devient jaunâtre et s'effrite. L'incorporation d'agents protecteurs ou la coloration permet d'améliorer la résistance au vieillissement [10].
- Les PS sont facilement attaqués par de nombreux solvants: Leur résistance aux produits inorganiques et des produits alimentaires est bonne. L'acétone les dissout très facilement comme les hydrocarbures chlorés et aromatiques. Les corps gras les fragilisent rapidement. Leur stabilité dimensionnelle (capacité à maintenir leurs dimensions face aux variations de température, d'humidité et à certaines charges physiques) est excellente. [10]
- Le PS possède un pouvoir calorifique élevé compris entre 31700 et 41200 kJ/kg. Il est imperméable et a une très faible absorption d'eau. Comme tous les polymères basés sur une chaîne d'hydrocarbure, le PS est classé comme non biodégradable dans un horizon séculaire [10]

b. Utilisations du polystyrène:

Le polystyrène expansé (PSE), composé de 98 % d'air et de 2 % de matière solide, est moins dispendieux que d'autres types d'emballages et confère une protection aux produits fragiles sur emballés. Ses propriétés d'isolant thermique permettent de garder les aliments au chaud ou au froid. Le PSE est abondamment utilisé comme contenants, des plateaux, etc. Il est également utilisé pour la fabrication de vaisselles à usage unique.

Les propriétés de stabilité, de durabilité et d'insensibilité à l'action de l'humidité du PSE favorisent sa large utilisation dans l'isolation thermique, dans le secteur du bâtiment, de la construction et du froid (camions frigorifiques, glacières et chambre frigorifiques). Il est également utilisé en milieu agricole (contenants de semis et bacs à fleurs) pour le peu de développement des bactéries et moisissures qu'il permet.

Le PS standard est utilisé pour des applications où la transparence et la rigidité sont nécessaires. Il est utilisé dans des produits tels que des couverts, des tasses, des récipients yogourt, de boulangerie et de fruits et de légumes. Les boîtes de Petri et

autres contenants de laboratoire tels que tubes à essai et microplaques sont également faits à base de PS.

Le PS est très utilisé dans les jouets, les équipements récréatifs et les articles ménagers. Il est utilisé dans le domaine de l'audio vidéo: boîtiers de Compact Disc (CD) et de DVD, parties de téléviseurs, parties de chaîne stéréo.

II.1.1.3. Synthèse des poudres composites PS/PANI:

Des matériaux composites conducteurs en volume utilisés dans cette étude ont été préparés en faisant réagir le monomère d'aniline avec des particules de PS ayant une densité de 860000 Da. L'acide organique Dodecyl Benzene Sulfonique (DBSA) a été utilisé comme dopant [11]. Le protocole adopté est le suivant: Pour la préparation du sel d'anilinium, la quantité d'aniline estimée a été dissoute dans le volume nécessaire de la solution acide. La solution résultante a été agitée vigoureusement grâce à un agitateur magnétique pendant 1 heure. Une quantité déterminée de particules de PS a été ensuite ajoutée à la solution. L'agitation de la dispersion obtenue a été maintenue pendant une heure supplémentaire jusqu'à obtention d'un mélange de dispersion homogène. A la fin, la solution d'oxydant (solution aqueuse de persulfate d'ammonium) a été ajoutée à la dispersion. A la fin du processus, la dispersion de couleur vert foncé obtenue a été rincée avec de l'eau distillée pour éliminer les résidus de réaction. Les particules de PS/PANI précipitées ont ensuite été filtrées à travers un Buchner. Après filtration, les particules ont été séchées sous vide pendant 48 h à une température de 60 °C [11].

II.1.1.4. Dépôt des films de PS/PANI:

A partir des particules de PS/PANI, des films ont été élaborés par évaporation de solvant. Les poudres composites contenant de 10 % en masse de PANI ont été dissoutes par agitation magnétique dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2) dans une proportion de 5 % de poudre dans la solution. A la fin de l'agitation, la solution a été versée dans un bécher contenant une lame de verre de façon à immerger complètement la surface de la lame. Les béchers ont ensuite été laissés à l'air libre, le solvant s'évaporant naturellement à température ambiante [11].

II.1.2. L'oxyde de zinc dopé Persodium comme oxyde transparent Semi-conducteur :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur non toxique à large bande interdite (3,37 eV à température ambiante). L'oxyde de zinc est un matériau semi-conducteur binaire II-VI de type n à l'état naturel [12], qui fait partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) [13].

II.1.2.1. Les propriétés de l'oxyde de Zinc:

L'oxyde de zinc (ZnO) est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans certain nombre de domaines comme l'optoélectronique [14].

Le matériau ZnO se trouve à l'état naturel sous forme de < Zincite > (Figure II.4) :

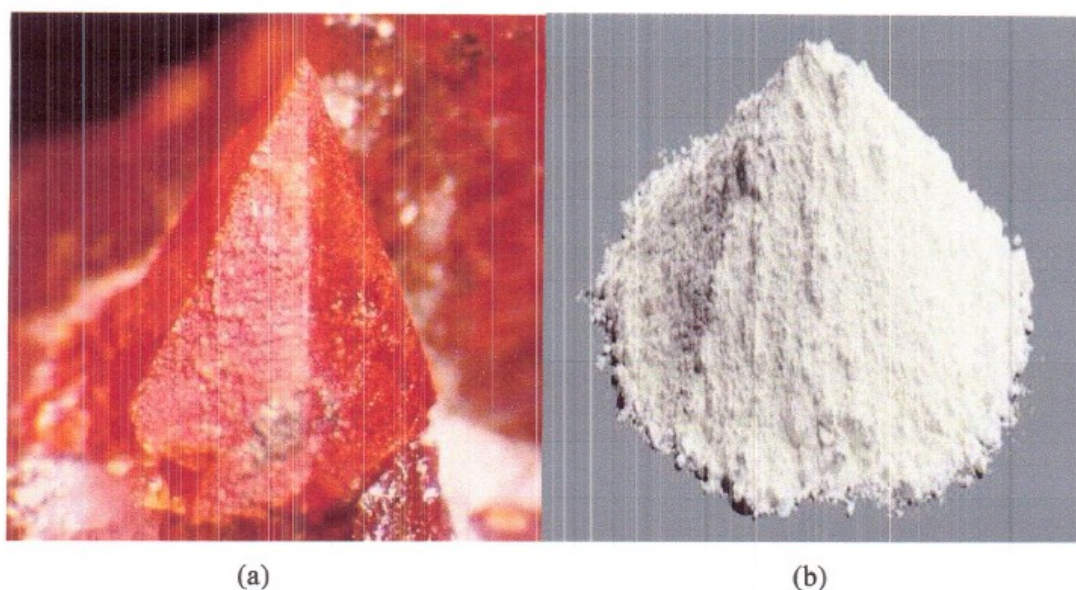


Figure II.4: Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et sous forme d'une poudre blanche appelée <zinc blanc > (b).

a. Propriétés Structurales:

L'oxyde de zinc (ZnO) peut se présenter sous trois différentes formes cristallines : la structure Wurtzite hexagonale B4, cubique de Zinc blende B3 ou la structure cubique de sel gemme métastable B1 (Rocksalt) qui se forme à haute pression (10-15 GPa). Chaque atome de Zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de type sp^3 [15].

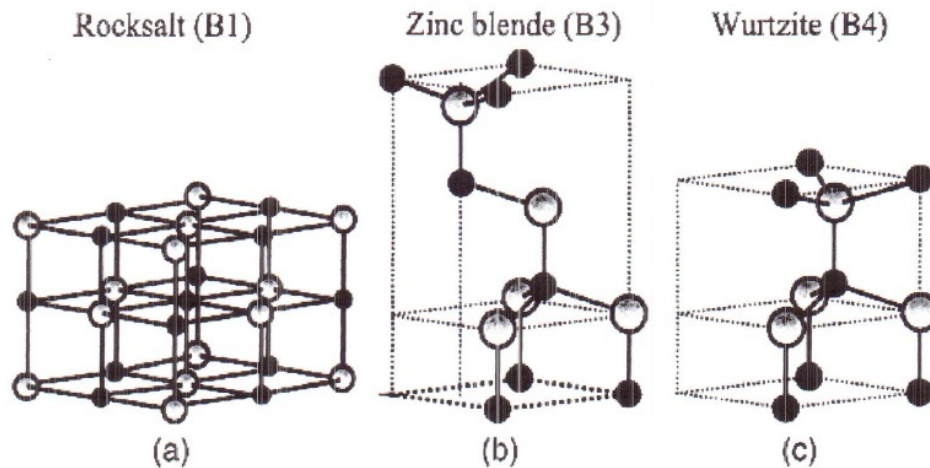
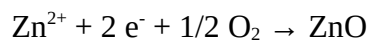


Figure II-5: Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rochelle cubique, (b) zinc blende, (c) hexagonale wurtzite. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir [16].

b. Propriétés électroniques:

La réaction de formation de ZnO est la suivante:



Lorsque Zn et O se lient dans le matériau ils forment un semi-conducteur. La largeur de la bande interdite pour le ZnO est de 3.37 eV à la température ambiante. Cette valeur varie avec la température, Une énergie supérieure ou égale à celle du gap peut créer un électron libre dans la bande de conduction en laissant derrière lui un trou dans la bande de valence. Ces deux particules sont liées par l'interaction de coulomb en formant une seule quasi-particule appelée l'exciton, d'une énergie estimée à 60 meV, cette énergie de liaison est supérieure à l'énergie thermique à 300 °K qui est d'environ 25 meV, ce qui signifie que l'exciton ne sera pas annihilé thermiquement [15]. Le tableau suivant résume les propriétés électroniques du ZnO

Nature de la bande interdite	Directe
------------------------------	---------

Largeur de la bande interdite à 300°K	3.4±0.02 ev.
Type de conductivité	N ou P
Masse effective des électrons	0.28 m ₀
Masse effective des trous	0.6 m ₀
Densité d'états dans BC	3.71*10 ¹⁸ cm ⁻³
Densité d'états dans BV	1.16*10 ¹⁹ cm ⁻³
Résistivité maximale	10 ⁶ Ω. cm
Résistivité minimale	10 ⁻¹ Ω. cm

Tableau II.1: Quelques propriétés électroniques de ZnO [17].

BC: Bande de conduction, BV: Bande de valence.

C. Propriétés optiques:

Le seuil d'absorption est d'environ 380 nm. Cette caractéristique de ZnO est très importante en optique puisqu'un électron dans la bande de conduction a la possibilité de se désexciter en émettant un photon ultraviolet. L'oxyde de zinc est donc un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous forme massive est égal à 2. En couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant la littérature. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [15]. Le tableau 1.4 regroupe quelques propriétés optiques de ZnO.

Constante diélectrique	$\epsilon_{//} = 8.7$ $\epsilon_{\perp} = 7.8$
Coefficient d'absorption	10 ⁴ cm ⁻¹ dans l'UV
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 90 %

Tableau II.2: Quelques propriétés optiques de ZnO [18].

L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (Oxyde Conducteur Transparent). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de forte énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons, ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des

traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche ultraviolet (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [19].

d. Propriétés électriques:

D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi-conducteur de type n. Il est possible de modifier la résistivité électrique de l'oxyde de zinc par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène ainsi créés, se comportent comme des donneurs d'électrons, et conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau [15].

Les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde de zinc en couche mince se situent dans une large gamme de 10^{-4} - 10^{12} Ω cm. Ces valeurs sont très dépendantes des paramètres technologiques et en particulier des traitements thermiques.

La résistivité électrique dépend du nombre des porteurs libres et de leur mobilité.

Selon le mode de préparation, on peut obtenir des mobilités différentes [15].

II.1.2.2. Applications de l'Oxyde de Zinc:

De nos jours, l'utilisation de ZnO sous forme de couches minces est devenue fréquente, que ce soit en électronique, en optique, en chimie, ou en mécanique.

En effet, L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de mener à de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et

l'optoélectronique [20]. Ce dernier pourrait être utilisé dans le développement et la fabrication de nouveaux dispositifs optoélectroniques émettant dans l'ultraviolet, telle une diode électroluminescente (LED) [21].

II.1.2.3. Elaboration de couches minces d'oxyde de zinc par la technique Sol-Gel Spin /Coating.

a. Sol-Gel :

Cette technique est utilisé principalement pour déposer la plus part des couches minces d'oxydes métalliques comme le ZnO en vue d'applications dans différents domaines.

La figure II.1 représente l'organigramme de synthèse de l'oxyde de zinc pur et dopé Persodium (Pr), par le procédé sol-gel spin-coating.

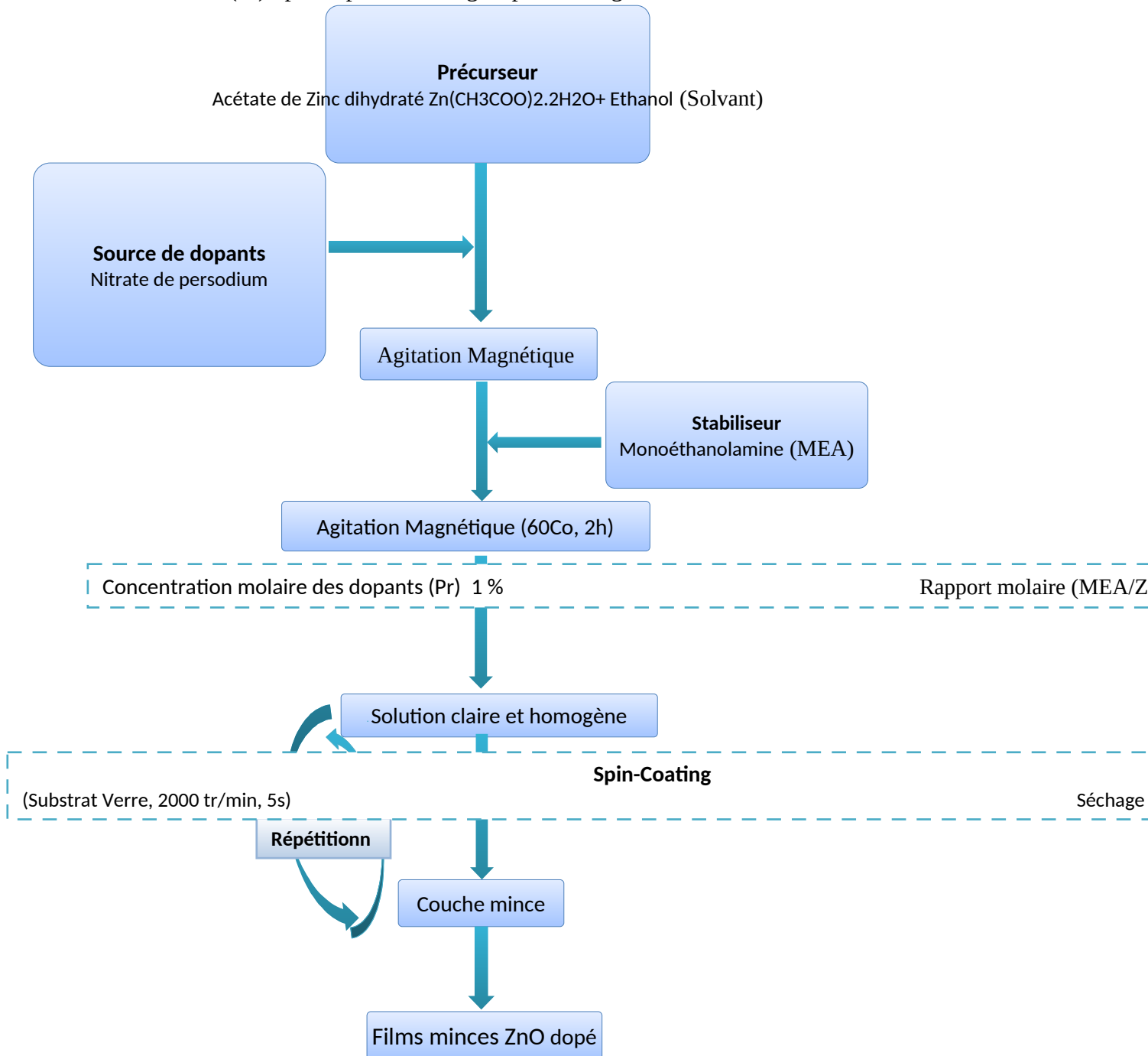


Figure II.6: Organigramme de synthèse de couches minces d'Oxyde de Zinc dopé.

b. Dépôt des couches minces par spin-coating:

Le dépôt s'effectue à l'aide d'un montage de spin-coating. Dans cette technique, quelques gouttes de la solution se distribuent de façon uniforme sur la surface du substrat fixé sur un support rotatif à vitesse contrôlable.

Toutes les couches ont été synthétisées dans les mêmes conditions:

- La vitesse de rotation est de 2000 tr/min pour un temps de rotation de 5 s.
- Après chaque déposition, les couches sont séchées à 300° C pendant 4 min.

II.2. Méthodes de Caractérisation:

II.2.1. Méthode des quatre pointes:

Des contacts métalliques sont déposés soit en ligne soit en carré sur la surface de l'échantillon à caractériser. Quatre pointes sont ensuite posées sur ces contacts. On applique un courant I entre les deux points les plus éloignés l'un de l'autre et on mesure la tension ΔV entre les deux autres points. On utilise cette configuration afin que la mesure ne soit pas gênée par la résistance de contact. Elle peut être utilisée pour des échantillons de toutes formes [22].

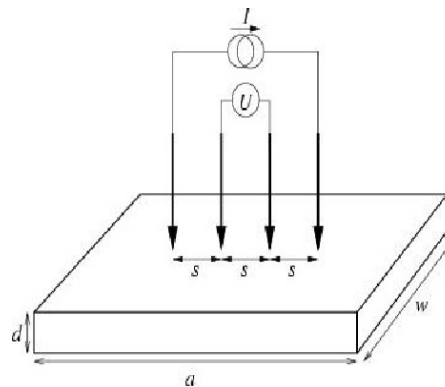


Figure II.7: Schéma représentatif de la méthode des quatre pointes.

La résistivité est donnée par l'équation

$$\rho = R_{\square} \times d \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\Delta V}{I} \quad (\text{II.2})$$

R_{\square} est la résistance carrée ;

d est l'épaisseur de la couche.

II.2.2.spectroscopie UV-Visible:

II.2.2.1. Principe de fonctionnement:

Le principe de la spectrophotométrie UV-vis consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV- Visible :

- Lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (ultraviolet).
- Lampe au tungstène qui permet de sélectionner des ondes de 400 à 800 nm (visible)

Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement puis le faisceau traverse l'échantillon et/ ou la référence, puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à celle de l'émission. Le principe du spectrophotomètre est schématisé sur la Figure II.8:

La spectrophotométrie UV-vis renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière et l'estimation du gap optique. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques [23].

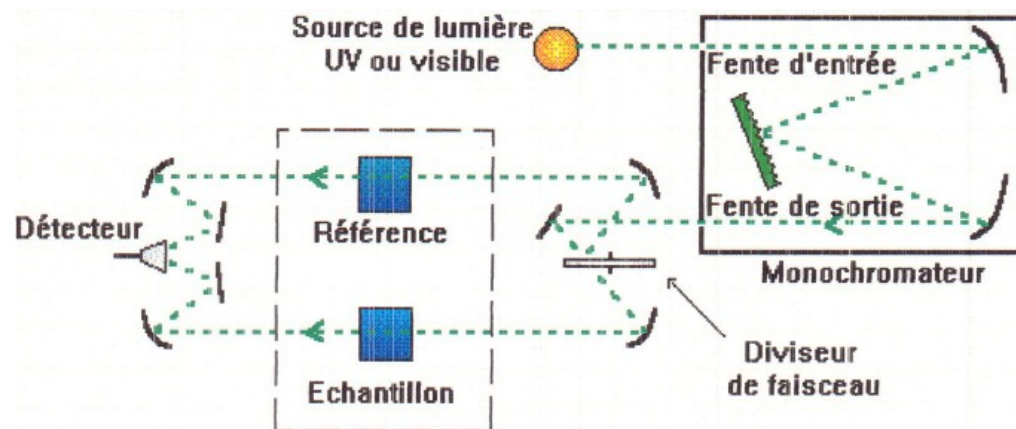


Figure II.8: Schéma de Principe du spectrophotomètre [24].

II.3. Cellule de détection de gaz:

Pour tester l'efficacité de la couche sensible à détecter une espèce chimique, une cellule de détection a été réalisée (Fig. II.9). La cellule est constituée des éléments suivants:

1 : Plaque chauffante servant d'une part à chauffer le solvant jusqu'à évaporation, et d'une autre part à chauffer les échantillons testés jusqu'à évaporation des solvants adsorbés.

2 : Régulateur de température pour fixer la température d'évaporation des solvants à détecter, alimenté à 220 V et agissant dans la plage de température de -50 à 110° C

3 : LED témoin s'éteignant dès que la température fixée sur le régulateur est atteinte.

4 : Chambre de détection de gaz en verre dans laquelle sera injecté le gaz à détecter par une seringue

5 : Contacts électriques pour la polarisation de l'échantillon, reliés à une source de tension à travers les poles 7

6 : Contacts électriques pour la collecte du courant, reliés à un micro-ampèremètre à travers les poles 8

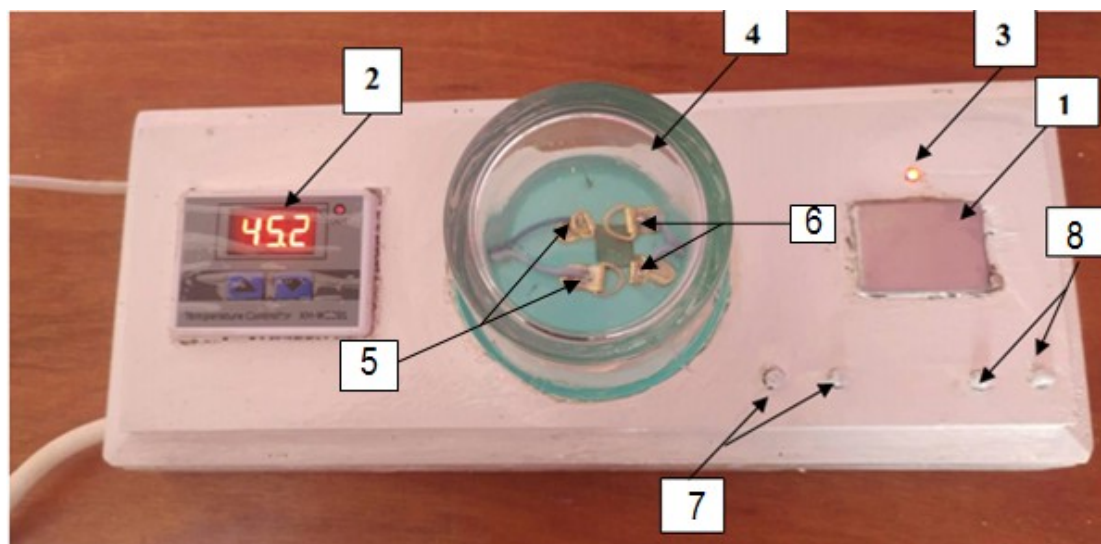


Figure II.9: Cellule de détection de gaz réalisée.

Le tableau suivant regroupe la température d'évaporation des solvants que nous avons essayé de détecter à travers la variation des propriétés électriques et optiques avant et après exposition au gaz.

Solvants	Température d'évaporation (°C)
----------	--------------------------------

Ethanol	79 °C
Méthanol	65 °C
Acétone	Température ambiante
Ammoniac	33,35 °C
Eau	100 °C

Tableau II.3: Température d'évaporation de quelque solvants.

Conclusion:

Dans ce chapitre nous avons présenté les matériaux utilisés dans cette étude et la méthode d'élaboration de deux types de couches minces : organique et inorganique. Nous avons mis l'accent notamment sur leurs propriétés et leur applications montrant les potentialités des ces matériaux dans le domaine électronique. Une cellule de détection a été réalisée. Elle servira à tester la sensibilité des couches dont l'épaisseur dépasse le micron.

Références bibliographiques

- [1] C.Vanga Bouanga, « Elaboration et caractérisation de composites polymères conducteurs », Thèse de doctorat, Université du Maine, (2010).
- [2] M. Ibrahim, «Polyaniline-oxyde de titane: un composite pou la récolte et le stockage d'énergie », Thèse de Doctorat, Université Libanaise, (2011).
- [3] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee, «Progress in preparation, processing and applications of polyaniline », Progress in Polymer Science, 34(8), 783, (2009).
- [4] Z. Liu, J. Zhou, H. Xue, L. Shen, H. Zang, W. Chen, «Polyaniline /TiO₂ solar cells », Synthetic, Metal,156 (9-10), 721, (2006).
- [5] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, « Relationship Between Molecular Structure and Electrical Perfomance of Oligothiophene Organic Thin Film Transistors », Advanced materials,15, 917, (2003).
- [6] C.D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaró, « Organic thin-film transistors: A review of recent Advances », IBM Journal of Research and Developpement, 45 ,11,(2001).
- [7] J. Joo, A. J. Epstein, «Electromagnetic Radiation Shielding by Intrinsically Conducting Polymers », Applied Physics Letters, 65, 2278, (1994).
- [8] M. A. Soto-Oviedo, O. A. Araujo, R. Faez, M. C. Rezende, M.A. De Paoli, «Antistatic coating and electromagnetic shielding properties of a hybrid material based on polyaniline/organoclay nanocomposite and EPDM rubber », Synthetic. Metal,156 (18-20), 1249, (2006).
- [9] B. Wessling, «Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline) », synthetic, Metal, 93, 143, (1998).
- [10] S. Mahiout, «Mettre en valeur ou bannire polystyrène-approches dans un cadre développement durable », Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, (2014).
- [11] D. Mezdour, M.Tabellot, J.-F. Bardeau, S.Sahli, « Dielectric and electricals properties of PANI composite films », North African workshop on Dielectric Materials for photovoltaic systems , doi : 10.1109/ NAWDMPV.6997612, 1, (2014).

- [12] A. Taabouche. « Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser », Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine (2010).
- [13] S. Boulmelh. « Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse », Thèses de magister, Université de Frères Mentouri Constantine (2015).
- [14] F. S. Hickernell, « Ultraviolet detectors in thin sputtered ZnO films » D, IEEE 64, 631, (1976).
- [15] A. Bedia. « Synthèse et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc pour des dispositifs à applications biomédicales ». Thèses de doctorat. Université Abou Bakr Belkaïd, Tlemcen (2015).
- [16] A. Mosbah, «Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc», Thèse de doctorat, Université de constantine, (2009).
- [17] M.Fdsi, Y.Ghlina, « Caractérisation des couches minces de ZnO dopée cobalt», Master: microélectronique, Université de jijel (2016).
- [18] W. Belouadah, A. Bradcha. « Étude des propriétés des couches minces à base de ZnO par évaporation ». Mémoire de master, Université Mohamed Boudiaf Msila (2018).
- [19] S. Menakh. « Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO », Thèse de magister, Université Mentouri de Constantine (2010).
- [20] A. Khantoul, «Elaboration des Couches minces du Semiconducteur ZnO dopées au Cobalt et étude de leurs propriétés structurales, optiques et électriques», Thèse de doctorat , Université de Mentouri-Constantine 1, (2018).
- [21] A. Elkaïam. « Contribution au développement des matériaux nano-composites à base de ZnO et polymère étude structural et optique », Thèse de magister, Université des Frères Mentouri Constantine (2015).
- [22] S. Chelouche, «Propriétés des fenêtres optiques Zno:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS», Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif, (2012).
- [23] A. Tabouche, «Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique», Thèse de doctorat, université de Constantine, (2015).
- [24] O. Daranfad, « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique», Thèse de magister, Université de Constantine, (2007).

[25] D. Ferkha, D. Mezdour, "Optical and Electrical Properties of ZnO and Co Doped ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel", Le troisième Congrès International de la Physique et la Chimie Quantique (CIPCQ 2019), Bejaia, 04-06 Novembre 2019.

Chapitre III

Introduction :

Après une brève description de la synthèse chimique des poudres composites polymères PS/PANI et ZnO à partir des quels les films étudiés ont été préparés, ce chapitre sera consacré à la présentation des résultats obtenus par la caractérisation électrique et optique, ainsi qu'à l'interprétation des mesures.

III.1. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques des couches minces d'oxyde de zinc dopés Pr avant et après exposition aux gaz éthanol, méthanol et acétone (cinq couches de ZnO) et ammoniac et eau (10 couches de ZnO) ont été déterminées par la spectroscopie UV-vis.

III.1.1. Absorbance des couches minces de ZnO:

Les spectres de l'absorbance optique des couches minces d'oxyde de zinc dopé Pr une concentration 1% avant exposition aux gaz à détecter sont représentés dans la figure III.1.

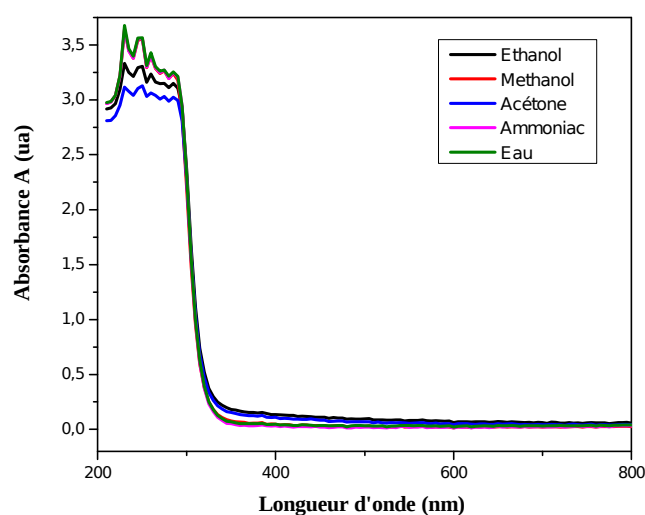


Figure III.1: absorbance UV-vis de films de ZnO:Pr avant exposition aux gaz.

Toutes les couches présentent une forte absorption comprise entre 3 et 3.5 dans le domaine entre 200 et 300 nm de longueur d'onde, au-delà l'absorption

optique décroît rapidement dénotant une bonne transparence des couches dans le visible.

Les spectres de l'absorbance optique des couches mince d'oxyde de zinc dopé Pr 1% après exposition aux gaz à détecter durant 30 mn sont représentés dans la figure III.2

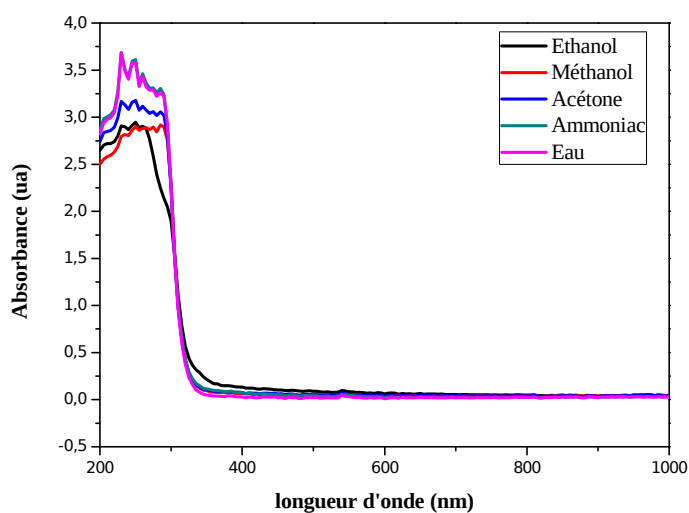


Figure III.2: absorbance UV-vis de films de ZnO après exposition aux gaz durant 30 mn.

On observe clairement une différence de l'absorbance des couches après exposition aux gaz. Les grandes valeurs de l'absorbance atteintes pour les couches minces avant exposition aux gaz sont réduites après exposition à certains gaz. Les comparaisons avant/après pour chaque gaz sont donnés dans la figure suivante:

La figure III.3 illustre l'absorbance UV-vis de films de ZnO :Pr avant et après exposition de gaz.

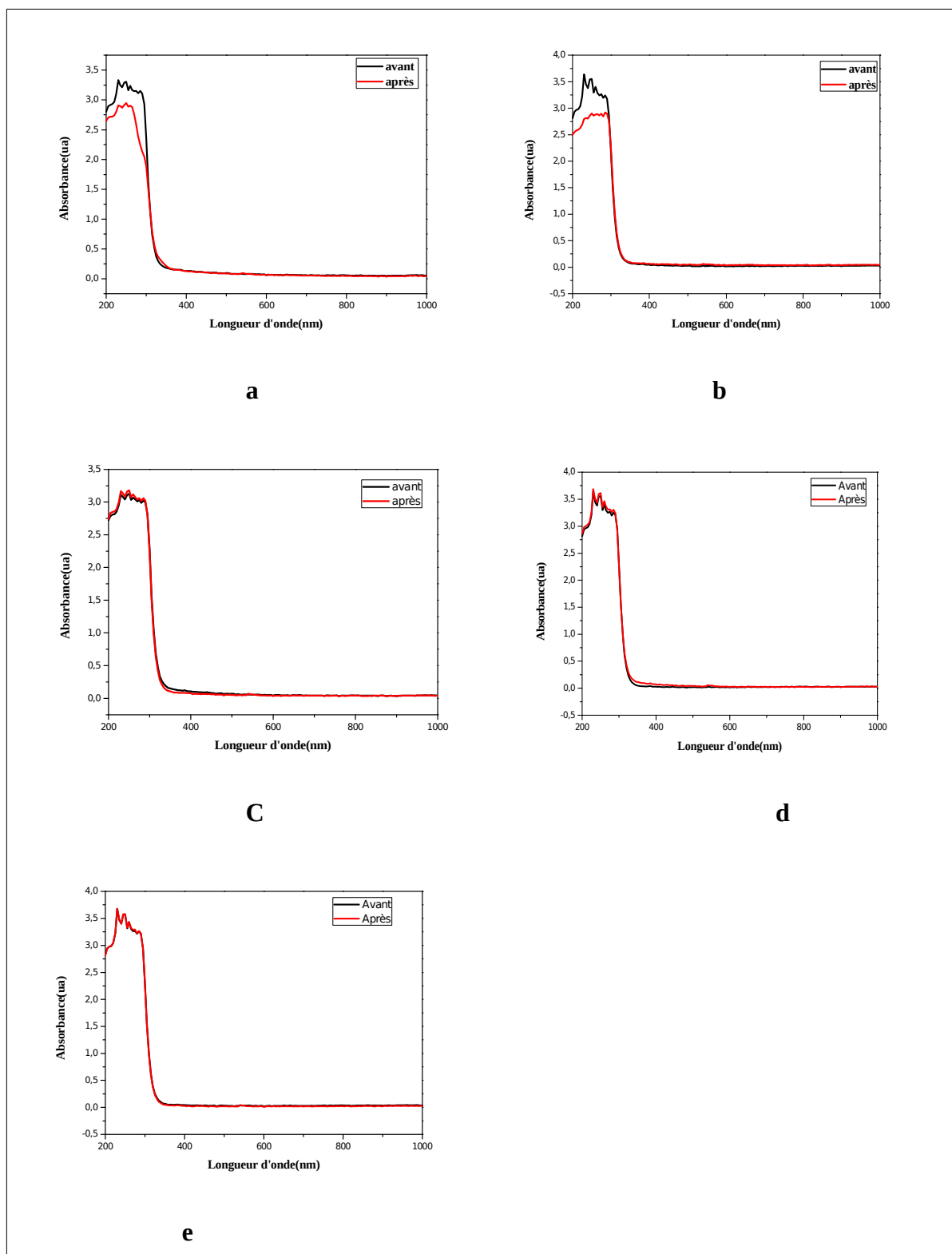


Figure III.3: Absorbance UV-vis de films de ZnO:Pr avant et après exposition de gaz. (a: éthanol , b: méthanol, c:acétone, d:ammoniac, e:eau)

Nous avons observées que dans l'intervalle de longueurs d'onde (200 nm-350 nm) l'absorbance de film d'oxyde de zinc (fig III.3.a) est plus grande en absence de gaz (3,4), par contre en présence de l'éthanol l'absorbance diminue jusqu'à la valeur de 2,9 exprimant une meilleure diffusion de la lumière après adsorption du gaz. La figure III.3.a de la même manière que la figure III.3.b, précédente, nous observons une région de forte absorption dans la gamme des longueurs d'onde 200 nm-350 nm. L'absorbance sera maximale dans le cas de l'absence de gaz (3,6) et sera minimale dans le cas de présence de gaz (2,75). Dans le cas de la figure III.3.C, nous avons remarqué que l'absorbance du film d'oxyde de zinc et presque la même avant et après exposition à l'acétone dans l'intervalle des longueurs d'ondes 200 nm-1000 nm. Une augmentation imperceptible est observée après exposition au gaz (de 3.1 à 3,2). Nous observons un comportement similaire sur la figure III.3.d en effet , en présence de l'ammoniac l'absorbance sera maximale après exposition au gaz atteignant une valeur de 3,74 contrairement à celle avant exposition ne dépassant pas la valeur de à 3,5. Les absorbances enregistrées avant et après exposition à la vapeur d'eau (fig III.3.e) sont pratiquement identiques. Ce comportement est similaire à celui observé pour l'acétone.

III.1.2. Absorbance de la couche mince PS/PANI :

L'absorbance UV-vis du film PS/PANI avant et après exposition à l'ammoniac est représentée par la figure III.4.

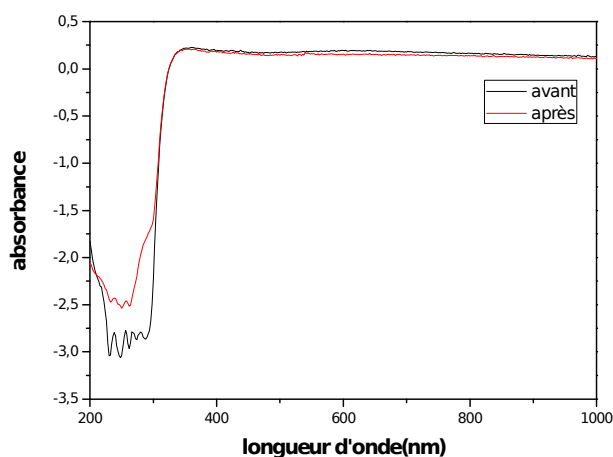


Figure III.4: absorbance UV-vis du film de PS contenant 10% en masse de PANI avant et après exposition à la vapeur d'ammoniac.

Nous remarquons qu'en présence de l'ammoniac la couleur du film change et passe progressivement du vert au bleu. L'absorbance sera maximale après exposition au gaz avec une valeur maximal égal à -2,5 contrairement a celle avant exposition atteignant une valeur égale à -3.

III.1.3. Transmittance des films de ZnO:

La transmittance UV-vis de films de ZnO :Pr avant exposition aux gaz à détecter est illustrée par la figure III.5.

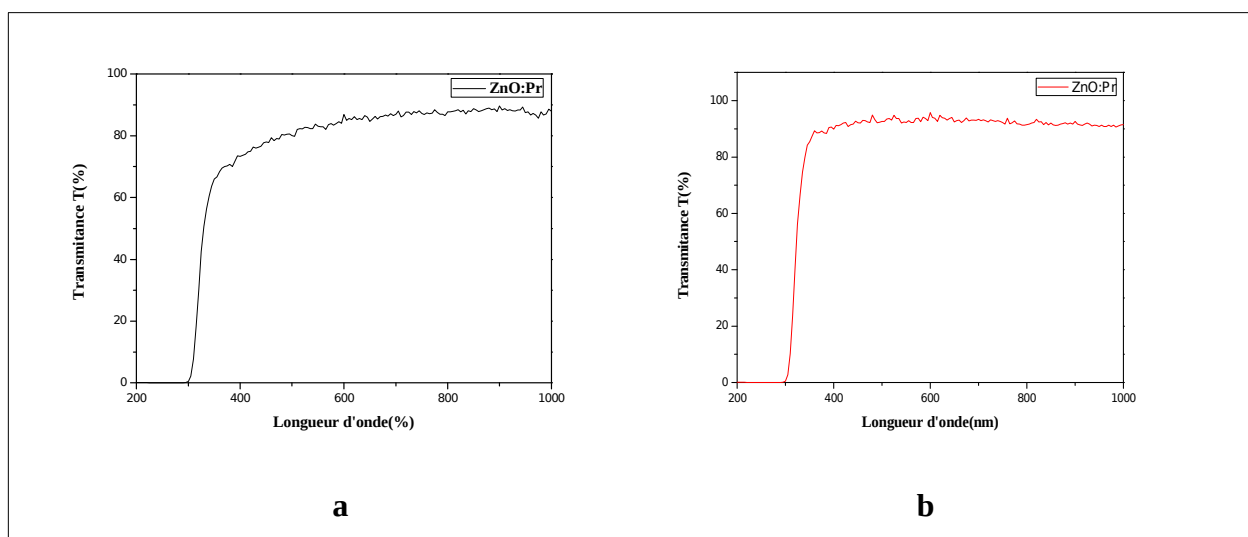


Figure III.5: transmittance UV-vis de films de ZnO contenant différentes couches (a: 5 couches, b: 10 couches) avant exposition aux gaz.

La figure III.5 : montre que les couches ont une grande transparence dans le domaine du visible (300 - 800 nm) avec une valeur supérieure à 80% pour les films de ZnO préparés avec 10 couches et atteint 96% pour les films préparés avec 5 couches, l'augmentation de la transmittance de ces dernières est attribuée à le faible épaisseur des films préparés par 5 couches .Une région de forte absorption est observé à 300 nm correspond à l'absorption fondamentale de ZnO due à la transition électronique inter bande (excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction).

La figure III.6 représente la transmittance UV-vis de films de ZnO :Pr (a : 5 couches, b : 10 couches) après exposition à différentes vapeurs.

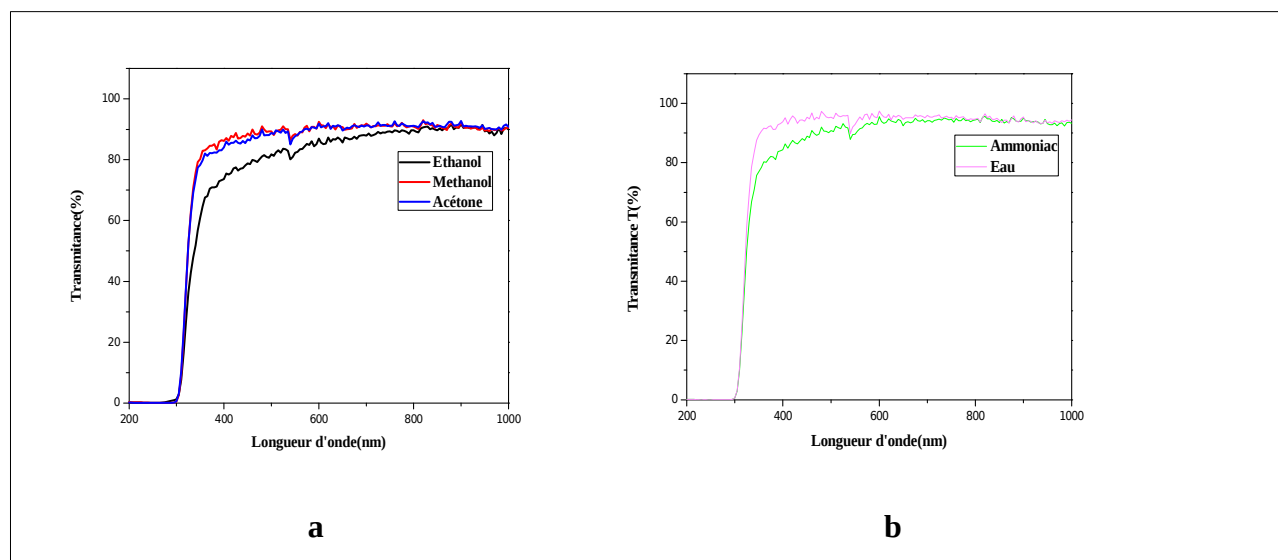


Figure III.6: Transmittance UV-vis de films de ZnO:Pr (a: 5couches , b:10 couches) après exposition aux gaz.

Toutes les couches présentent une forte transmittance de l'ordre de 80 à 90 % dans le visible, Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature [1, 2], La plus grande valeur de la transmittance est 95 % obtenue pour la couches exposée à la vapeur d'eau. d'autre part, la couche mince exposée à l'éthanol présente la valeur la plus faible d'environ 80%. Cette diminution de la transmittance confirme la sensibilité optique des couches de ZnO à certains gaz testés. Les figures qui suivent donnent plus de précision sur ces variations en fonction du gaz à détecter.

La transmittance UV-vis de films de ZnO :Pr avant et après exposition aux gaz est représentée en figure III.7.

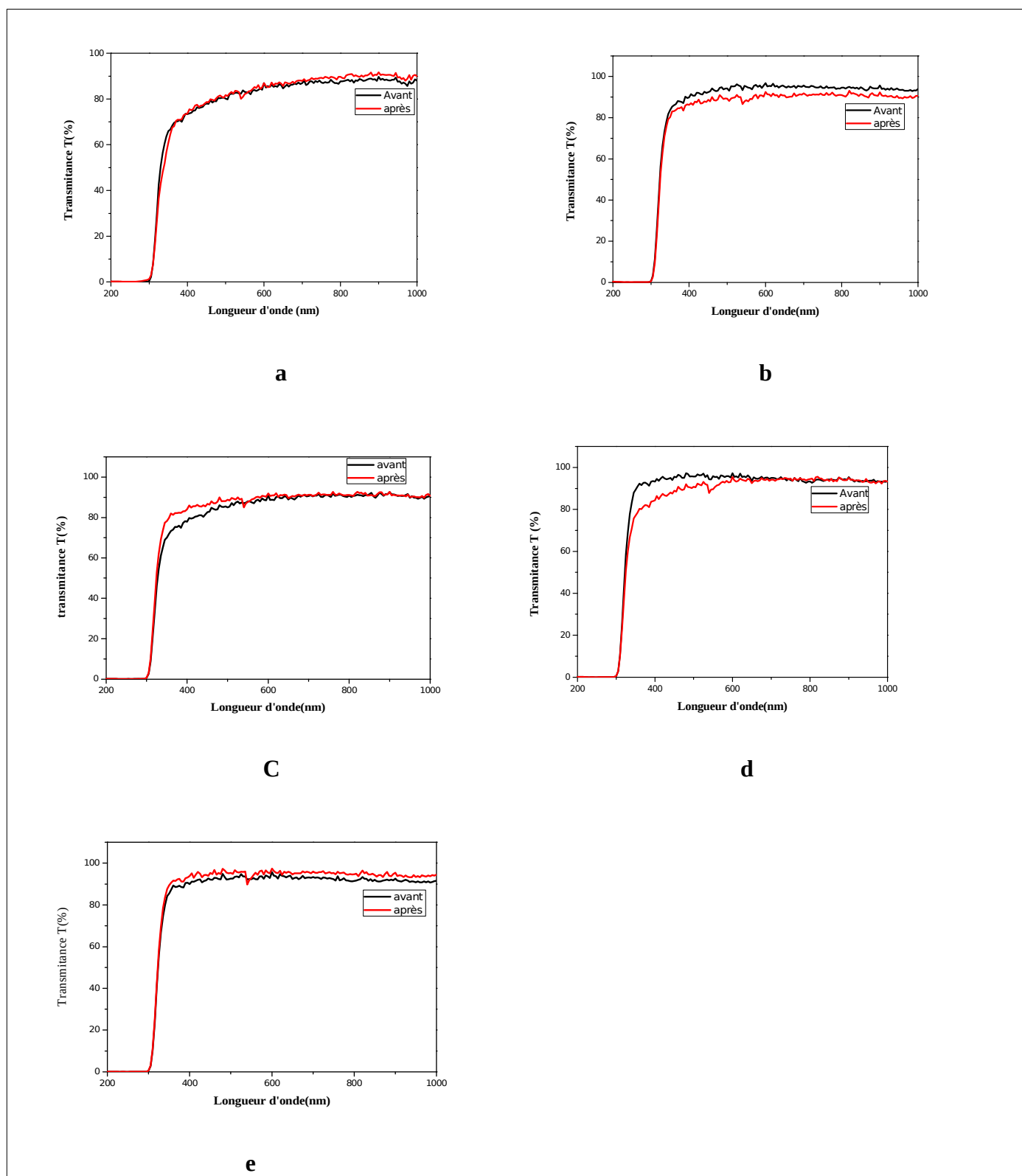


Figure III.7 : transmittance UV-vis de films de ZnO:Pr avant et après exposition aux gaz . (a: éthanol , b: méthanol, c:acétone, d:ammoniac, e:eau)

Une légère amélioration de la transmittance (fig III.7.a) de l'oxyde de zinc dans le domaine IR (dans un intervalle de longueurs d'ondes 700nm-1000nm) est observée après exposition à la vapeur d'éthanol par rapport à celle avant exposition.

On remarque que la diminution de transmittance de l'oxyde de zinc (fig III.7.b,C) exposé à la vapeur de méthanol et son augmentation après exposition à la vapeur d'eau s'étale sur tout le domaine visible et au-delà (dans un intervalle de longueurs d'ondes 300nm-1000nm) traduisant la complémentarité de ces deux solvants dans le domaine visible. Dans le cas (fig.III.d,e) La transmittance de l'oxyde de zinc diminue dans l'intervalle de longueurs d'ondes 350nm-600 nm après exposition à l'acétone et augmente dans le même intervalle après exposition à l'ammoniac montrant une sensibilité à certaines couleurs de la lumière. Il semblerait que ces deux solvants ont un effet complémentaire sur les propriétés optiques du ZnO.

III. I.4. Gap optique :

Le gap optique est obtenu par la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon et défini par le modèle de Tauc [3] :

$$(\alpha h\nu)^2 = B (h\nu - E_g) = f(h\nu) \quad (\text{III.6})$$

où, $h\nu$ est l'énergie des photons incidents, E_g est la largeur du gap optique et B est une constante. les valeurs du gap optique des films de ZnO : Pr avant et après l'exposition aux gaz ont été obtenues par extrapolation de la partie linéaire de la courbes $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) pour une valeur de l'absorption nulle.

la Détermination de l'énergie de gap E_g des couches minces de ZnO :Pr avant et après l'exposition aux est illustrée par la figure III.8.

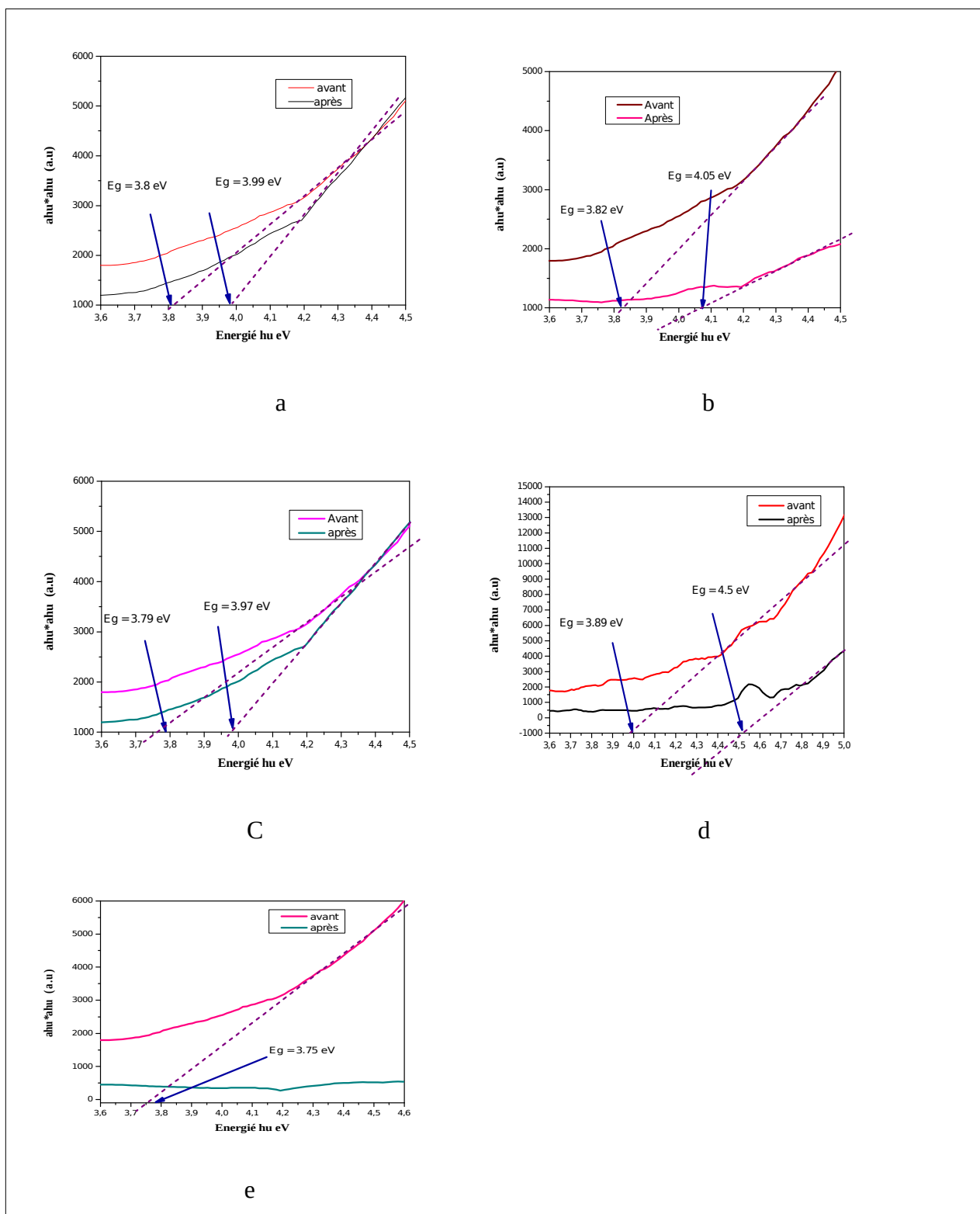


Figure III.8 : Détermination de l'énergie de gap E_g des couches minces de ZnO : Pr avant et après l'exposition aux gaz (a :éthanol, b : méthanol, c :acétone, d :ammoniac, e: eau).

La figure III.8.a : montre une augmentation dans la valeur du gap optique des films de 3.8 eV avant avoir exposé à l'éthanol à 3.99 eV après l'exposition. Cette augmentation du gap après l'exposition l'éthanol peut être interprétée par la réaction de la surface de la couche avec le gaz. On peut déduire à partir des résultats que le ZnO a une sensibilité à l'éthanol.

La figure III.8.b : montre une augmentation dans le gap de 3.82 eV avant l'exposition du gaz à 4.05 eV après l'exposition. Cela prouve la sensibilité des films de ZnO au méthanol aussi.

D'après la figure III.8.C, la valeur du gap croit de 3.79 eV avant exposition à l'acétone à 3.97 eV après l'exposition, on peut en déduire que le ZnO est sensible à l'acétone.

Les résultats de la figure III.8.d : montrent une augmentation de la valeur du gap de 3.89 eV avant exposition à l'ammoniac à 4.5 eV après l'exposition, on peut déduire que le ZnO est très sensible à l'ammoniac.

Dans le cas de l'eau (fig III.8.e), il n'a pas été possible de faire l'extrapolation de la partie linéaire de la courbes $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $(h\nu)$ pour une valeur de l'absorption nulle.

Le tableau suivant donne la variation relative de l'énergie de gap E_g des couches minces de ZnO : Pr avant et après l'exposition aux gaz.

Couches ZnO :Pr	La variation relative
Ethanol	3.08
Méthanol	0.06
Acétone	0.04
Ammoniac	0.15
Eau	-

Tableau III.1: la variation relative de l'énergie de gap E_g des couches minces de ZnO: Pr avant et après l'exposition aux gaz

III.2.Propriétés électriques :

Le tableau suivant donne la variation relative $\frac{R-R_0}{R_0}$ de la résistance carrée

des films avant et après exposition aux gaz à détecter (Calculer $\frac{R-R_0}{R_0}$,

$\frac{Rséchage-R_0}{R_0}$),

Type de couche	Gaz	Avant	Après	Après le Séchage	$\frac{R-R_0}{R_0}$	$\frac{Rséchage-R_0}{R_0}$
ZnO :Pr	Ethanol	216 .69	106.99	112.25	0.51	0.48
	Méthanol	144.96	460.15	176.30	2.17	0.21
	Acétone	140.14	497.23	206.35	2.54	0.47
	Ammonia	183.86	496.18	239.69	1.69	0.12
	c					
Ps/ PANI	Eau	205.11	973.36	292.71	3.74	0.42
	Ammonia	166.01	97.52	46.96	0.34	0.71
	c					

Tableau III.2: Résultats expérimentaux obtenus par la méthode des quatre pointes pour des couches minces organique et inorganiques.

Le tableau précédant donne les résultats expérimentaux des couches minces organiques et inorganiques par la méthode des quatre pointes comme nous avons

citées la variation relative $\frac{R-R_0}{R_0}$ de la résistance carrée des films avant et après

exposition aux gaz à détecter ($\frac{R-R_0}{R_0}$, $\frac{Rséchage-R_0}{R_0}$), nous avons observées que

l'effet des gaz sur la résistance n'est pas édenique et les résultats comme suit :

- les gaz qui font augmentés la résistance sont : le méthanol et l'acétone (pour les 5 couche) , l'ammoniac et l'eau (pour 10 couches).
- le gaz qui fait diminués la résistance est l'éthanol.

La relation entre la résistance et la transmittance est opposée leurs effet est réversible comme suit :

- les gaz qui font augmente la transmittance (l'éthanol) diminues la résistance

- les gaz qui font diminuer la transmittance (méthanol, ammoniac, l'eau) augmente la résistance.

La variation relative est en parallèle avec la résistance aussi avec la réversibilité nous avons vu que :

- la variation et la réversibilité augmentent avec les gaz qui font augmenter la résistance (méthanol, ammoniac, acétone, l'eau)
- la variation et la réversibilité diminuent avec le gaz qui fait diminuer la résistance (l'éthanol)

Conclusion :

La caractérisation optique de nos échantillons par la spectroscopie UV-visible a montré qu'ils possèdent une forte transmittance entre 80 et 90 ; pour les deux échantillons (ZnO :Pr et Ps :PANI) avec un décalage entre les deux spectres.

L'étude du comportement des propriétés optiques et électriques des films de PS/PANI à différentes concentrations de PANI.

Références bibliographiques:

[1] M. Rebien, W. Henrion, M. Bat, C. Fischer, "Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition" , Appl. Phys. Lett., 80, Applied physics letters, (2002).

[2] A. El-Amrani, «Etude des comportements statique et dynamique de dispositifs phototransistor et photo coupleur organiques », Thèse de doctorat, Université de Limoges, France (2008).

[3] J.M. Navaro, « Cellule photovoltaïques organique transparentes dans le visible », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2008).

Conclusion générale

Conclusion générale:

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur la caractérisation des films polymères conducteurs de polystyrène/ polyaniline et des couches minces de ZnO dopées Persodium. Ces derniers ont été élaborés par la voie sol gel et déposés sur des substrats de verre par la technique spin-coating. Nous avons opté pour cette technique en raison de la simplicité de sa mise en œuvre.

Les couches obtenues sont caractérisées par différentes techniques: la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques et la technique des quatres pointes pour l'étude des propriétés électriques.

Les films ont été soumis à différentes vapeurs de solvant pour étudier leur sélectivité à un gaz particulier. Les résultats obtenus montrent que :

- nos films possèdent une région caractérisée par un taux de transmittance relativement élevé situé entre 400 et 800 nm (visible). de l'ordre de 90 % . La deuxième région située entre 200 et 300 nm (UV) est caractérisée par une forte absorption.
- Un compromis est trouvé entre sélectivité et réversibilité avec le méthanol
- En comparant avec le film organique, le ZnO semble le mieux indiqué pour détecter l'Ammoniac
- le gap optique varie aussi en fonction du gaz détecté, la variation maximale a été obtenue pour la vapeur de méthanol, ce qui est en bon accord avec les propriétés électriques
- Après évaporation des solvants par séchage, la caractérisation par la méthode des quatre pointes peut rendre compte de la réversibilité des films . Le film ZnO soumis à la vapeur d'ammoniac présente une meilleure réversibilité.

En perspective :

- Des analyse complémentaires (DRX , FTIR, MEB) peuvent donner des explications précises sur les interactions film/gaz permettant de déterminer avec précision la couche sensible la mieux adaptée à un gaz particulier.
- Une étude des propriétés en fonction du temps permettra de discuter la stabilité et la linéarité du capteur.
- Une optimisation de la cellule de détection (Amplification du signal de sortie) permettra d'étudier les propriétés électriques des couches massives de PS/PANI

Résumé:

Dans ce travail des semi-conducteurs organiques de polystyrène (PS) contenant 10% en masse de poly aniline (PANI) ainsi que des oxydes métalliques de ZnO dopés Persodium ont été caractérisés en vue d'étudier leur sensibilité à certains gaz. Le choix de ces matériaux a été dicté par la facilité de mise en œuvre et la disponibilité des produits de synthèse. La caractérisation des échantillons a été faite par la spectrophotométrie UV- visible et la technique des quatre pointes. Les résultats de la caractérisation optique et électrique montrent une bonne sélectivité des films ZnO PS à l'Ammoniac.

Mots clés : Détection, Sensibilité, Sélectivité, ZnO

Abstract :

In This work, polystyrene (PS) organic based semiconductor containing 10 % in weight of polyaniline (PANI) as well as Pr-doped ZnO metal oxides were characterized in order to study their sensitivity to some gases. These materials were chosen because of their ease of fabrication and the availability of synthetics products. The characterization of the samples was made by UV-visible spectrophotometry and the technique of the four probe technique. Optical and electrical characterization show good selectivity of ZnO films to Ammoniac.

Key words: Detection, Sensitivity, Selectivity, ZnO.

ملخص:

في هذا العمل، تم معاينة أشباه النواقل العضوية من البوليستيرين (PS) التي تحتوي على 10 % من الوزن الأصلي (PANI) وكذلك أكاسيد ZnO المشبعة Pr، من أجل دراسة حساسيتها اتجاه غازات معينة تم اختيار هذه المواد لوفرتها وسهولة انتاجها. تم اختبار العينات بواسطة القياس الطيفي المرئي فوق البنفسجية وتقنية النقاط الأربعة. أظهرت نتائج المعاينة البصري والكهربائي انتقائية جيدة لشرائح ZnO. الكلمات الرئيسية: الكشف، الحساسية، الانتقائية، ZnO.