



**HAL**  
open science

# Systèmes micro-nano-structurés et couches minces multifonctionnels, à base de dioxyde de ruthénium : élaborations et propriétés catalytiques et électriques

Pawel Nowakowski

## ► To cite this version:

Pawel Nowakowski. Systèmes micro-nano-structurés et couches minces multifonctionnels, à base de dioxyde de ruthénium : élaborations et propriétés catalytiques et électriques. Matériaux. Université du Sud Toulon Var, 2008. Français. NNT: . tel-00343499v3

**HAL Id: tel-00343499**

**<https://theses.hal.science/tel-00343499v3>**

Submitted on 24 Jan 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DU SUD TOULON – VAR  
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
TOULON-FRANCE

# THÈSE

PRÉSENTÉE POUR OBTENIR LE GRADE DE  
DOCTEUR  
DE L'UNIVERSITÉ DU SUD TOULON-VAR

Spécialité : Sciences des Matériaux

**Systèmes micro-nano-structurés et couches minces multifonctionnels,  
à base de dioxyde de ruthénium :  
élaborations et propriétés catalytiques et électriques**

par :

**Pawel NOWAKOWSKI**

*Soutenue le 14 novembre 2008, à Toulon devant la commission d'examen :*

**Rapporteurs :** **M. FERRIOL** : Professeur, Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes,  
IUT de Moselle-Est  
**Z. JASIENSKI** : Professeur, Polish Academy of Sciences,  
Institute of Metallurgy and Material Science  
**S. DYMEK** : Professeur, Laboratoire Génie de Surface et d'Analyse des Matériaux,  
AGH Université Sciences et Technologies

**Examineurs :** **J-R. GAVARRI** : Professeur, Université du Sud Toulon Var  
**S. VILLAIN** : Maître de Conférence, Université du Sud Toulon Var  
**J. KUSINSKI** : Professeur, AGH Université Sciences et Technologies  
**A. KOPIA** : Maître de Conférence, AGH Université Sciences et Technologies  
**M. PASQUINELLI** : Professeur, Université Paul Cézanne Aix – Marseille III

**Invité :** **G. NOLIBE** : Directeur Société CESIGMA - La Garde (France)

# Sommaire

Sommaire .....	5
Introduction générale .....	9
I. Le dioxyde de ruthénium : état de l'art .....	12
I.1. Introduction .....	12
I.2. L'élément ruthénium.....	12
I.3. Dioxyde de ruthénium .....	13
I.4. Propriétés physiques et chimiques .....	14
I.4.1 Propriétés catalytiques de RuO <sub>2</sub> .....	14
Mécanisme d'oxydation de CO par RuO <sub>2</sub> .....	15
I.4.2 Propriétés électriques de RuO <sub>2</sub> .....	17
I.5. Applications .....	18
I.6. Propriétés électriques de composites du type conducteur/isolant à base de RuO <sub>2</sub> .....	19
I.6.1 Mécanismes de conduction .....	20
I.6.2 Modèles actuels de conduction.....	21
I.6.2.1 Modèle 1 .....	21
I.6.2.2 Modèle 2.....	22
I.6.2.3 Modèle 3.....	22
I.6.2.4 Modèle 4.....	23
II. Élaborations, Caractérisations, Dispositifs.....	26
II.1 Élaborations .....	26
II.1.1 Introduction.....	26
II.1.2 Méthodes de synthèse de RuO <sub>2</sub> – revue bibliographique .....	28
II.1.3 Synthèse des poudres.....	31
II.1.3.1 Synthèse des poudres de RuO <sub>2</sub> .....	31
II.1.3.2 Synthèse des poudres de CeO <sub>2</sub> .....	33
II.1.4 Élaboration des couches minces.....	33
II.4.1.1 Couches minces de RuO <sub>2</sub> par la méthode spin-coating .....	33
Principe de la méthode .....	33
Dispositif expérimental .....	34
Élaboration des échantillons.....	37
III.1.4.2 Couches minces RuO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> par pulvérisation cathodique .....	39
Principe de la méthode .....	39
Élaboration des échantillons.....	40
II.2. Caractérisation .....	43
II.2.1 Diffraction des rayons X.....	43
II.2.1.1 Méthode dite de Rietveld .....	44
Principe .....	45
Le protocole d'affinement.....	47
II.2.1.2 La taille moyenne des cristallites.....	49
II.2.2 Microscopie électronique à balayage .....	52
II.2.3 Microscopie électronique en transmission.....	52
II.2.4 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier IRTF .....	53
II.2.5 Mesures de propriétés électriques .....	54
II.2.5.1 Mesures électriques en courant continu .....	54

II.2.5.2	Mesure électriques en courant alternatif .....	54
II.3.	Dispositifs spécifiques .....	56
II.3.1	Système de mesures catalytiques .....	56
II.3.1.1	Principe d'études catalytiques sur une poudre .....	57
II.3.1.2	Principe d'études catalytiques d'une couche mince .....	59
II.3.1.3	Protocole de mesures catalytiques .....	59
II.3.2	Enceinte de mesures de propriétés électriques .....	61
Système de mesure sous gaz .....	63	
II.3.3	Discussion .....	63
II.4	Mis en place d'une nouvelle technologie de capteur de gaz .....	64
II.4.1	Introduction .....	64
Principe de détection de gaz .....	65	
II.4.2	Prototype .....	67
II.4.2.1	Introduction .....	67
II.4.2.2	Plateforme .....	68
II.4.2.3	Test de fonctionnement .....	70
Calibrage des thermocouples intégrés .....	70	
Tenues thermiques durant les montées en température .....	72	
II.4.2.4	Discussion .....	75
II.4.3	Intégration des nanomatériaux .....	76
Protocole .....	77	
II.3.4	L'enceinte de mesures .....	79
III.	Nanopoudres : structure, propriétés, effets catalytiques, modélisation .....	83
III.1	Etude par Diffraction des rayons X (DRX) .....	83
III.1.1	Affinement de la structure de nanopoudres RuO <sub>2</sub> par la méthode de Rietveld .....	83
III.1.2	Détermination de la taille moyenne des cristallites .....	88
III.1.3	Discussion .....	93
III.2	Microstructures .....	94
III.2.1	Microscopie électronique à balayage .....	94
III.2.2	Microscopie électronique en transmission .....	96
III.2.3	Discussion .....	101
III.3.	Nouveau modèle catalytique .....	102
III.3.1	Rappel de quelques définitions .....	102
III.3.1.1	Catalyse – définition .....	102
III.3.1.2	Mécanismes de la catalyse .....	103
III.3.2	Présentation du modèle .....	104
III.4	Études de propriétés catalytiques sous CH <sub>4</sub> .....	108
III.4.1	Définition de l'efficacité catalytique .....	108
III.4.2	Détermination de la température de travail T <sub>Cat</sub> sous CH <sub>4</sub> .....	110
III.4.3	Études cinétiques sous CH <sub>4</sub> .....	111
III.4.4	Modélisation de la catalyse .....	114
III.4.4.1	Simulation de l'efficacité catalytique pour les échantillons RuO <sub>2</sub> (SG)-n .....	114
III.4.4.2	Modélisation des effets catalytiques en fonction du taux de CH <sub>4</sub> .....	116
III.5	Oxydation de CO à température ambiante .....	117
III.5.1	Efficacité catalytique de RuO <sub>2</sub> sous CO .....	117
III.5.2	Modélisation .....	122
III.6	Nanopoudre de CeO <sub>2</sub> : structure .....	123
IV.	Couches minces par spin-coating: microstructure, propriétés .....	126
IV.1	Études structurales et microstructurales .....	126

IV.1.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD) .....	126
IV.1.1.1 Caractérisation par microscope électrique au balayage (MEB) .....	132
IV.1.1.2 Études par microscope électrique en transmission (MET) .....	135
IV.2. Étude des propriétés catalytiques et électriques.....	140
IV.2.1 Propriétés catalytiques .....	140
Simulation d'effet catalytique .....	142
IV.2.2 Propriétés électriques.....	143
V. Systèmes mixtes ou composites RuO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> .....	151
V.1 Introduction.....	151
V.2 Études des propriétés électriques de systèmes composites de nanopoudres RuO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> . .....	151
V.2.1 Analyses électriques par spectroscopie d'impédance électrique (SIE).....	152
V.2.2 Modélisation des résultats .....	157
V.2.2.1 Modèle AME classique (Approximation du Milieu Effectif).....	157
V.2.2.2 Discussion.....	162
V.2.3 Evolution en température .....	163
V.3 Couches minces de RuO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> de composition variable .....	166
V.3.1 Études structurales et microstructurales.....	167
V.3.1.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD).....	167
V.3.1.2 Analyse par MEB .....	173
V.3.1.3 Caractérisation par MET .....	174
V.3.1.4 Discussion.....	180
V.3.2 Étude des propriétés électriques .....	181
V.3.2.1 Modélisation .....	183
V.3.2.2 Discussion.....	187
V.3.3 Evolution en température .....	188
Conclusion générale .....	191
Perspectives.....	194
Bibliographie.....	195
Annexes .....	206

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

### Introduction générale

Depuis quelques années, du fait de la forte demande industrielle en matériaux innovants et multifonctionnels pour la microélectronique, de multiples travaux se sont développés dans le domaine des oxydes nanostructurés. Leur qualité essentielle réside dans leurs propriétés (catalytiques, électriques, piézoélectriques, ferromagnétiques ou optiques) souvent différentes de celles des mêmes matériaux oxydes microstructurés. Ces propriétés parfois originales permettraient d'envisager de nouvelles fonctions à des matériaux qui semblaient bien connus.

En parallèle à cette démarche, la miniaturisation omniprésente aujourd'hui dans la société industrielle requiert la recherche de nouveaux procédés d'élaboration de ces oxydes fonctionnels, ainsi que leur intégration au sein des dispositifs microélectroniques.

Par ailleurs, le développement de l'industrie lourde (pétrochimie, production de l'électricité, ...) et des agglomérations urbaines (émission des gaz toxiques par les moyens de transport, usines, ...) fait que l'air que nous respirons contient plus en plus d'espèces chimiques très dangereuses pour notre santé et l'environnement. Il est donc primordial que les niveaux des gaz toxiques ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_n\text{H}_m$ ) soient minimisés et donc contrôlés de la manière la plus fine et la plus sélective possible.

La limitation des émissions de polluants dans l'atmosphère nécessite l'usage de matériaux catalytiques de plus en plus efficaces vis-à-vis des gaz toxiques, et impose l'utilisation des capteurs de gaz de haute performance.

Les travaux que nous présenterons ici visent à évaluer les comportements de matériaux nanostructurés multifonctionnels, isolants ou conducteurs, pouvant être impliqués au sein de dispositifs capteurs ou multicapteurs de gaz. A terme, ces matériaux devraient être intégrés au sein de plateformes silicium pouvant fonctionner à des températures variables (jusqu'à  $600^\circ\text{C}$ ).

Dans la catégorie des oxydes stratégiques pour l'industrie figurent en particulier les oxydes de terres rares (notamment oxydes à base de cérium) et les oxydes de ruthénium (essentiellement  $\text{RuO}_2$ ).

Les dioxydes  $\text{CeO}_2$  et  $\text{RuO}_2$  présentent deux types de propriétés :

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

- CeO<sub>2</sub> est un semi conducteur déjà impliqué dans de multiples applications catalytiques : cet oxyde a déjà fait l'objet de multiples travaux [1, 2] ;
- RuO<sub>2</sub> est un oxyde conducteur pouvant être utilisé comme électrode ou comme catalyseur des réactions d'oxydation ou de réduction. Il se caractériserait par un comportement soit métallique soit semiconducteur en fonction des conditions d'élaboration, et de sa microstructure.

Le présent travail porte sur les relations entre les différents procédés d'élaboration, la microstructure et les propriétés (catalytiques et électriques) de RuO<sub>2</sub> nanostructuré sous forme de poudres ou de couches minces, ainsi que des systèmes mixtes RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>.

Ce travail est composé de cinq chapitres :

Le chapitre I présente une courte revue bibliographique sur l'oxyde de ruthénium et ses applications.

Le chapitre II est consacré aux différentes techniques d'élaboration et de caractérisation des oxydes nanostructurés à base de RuO<sub>2</sub> sous forme des poudres et de couches minces. Il décrit aussi les différents dispositifs spécifiques mis en place au cours de ces travaux. Une grande partie de ce chapitre est consacrée à la réalisation d'un prototype de multicapteur de gaz et à l'intégration de RuO<sub>2</sub> au sein de ce dispositif miniaturisé.

Le chapitre III porte sur les études structurales et microstructurales des nanopoudres de RuO<sub>2</sub> et leurs activités catalytiques en présence de gaz (méthane ou monoxyde de carbone), observées à partir de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Un modèle semi-empirique de l'efficacité catalytique en fonction du temps est aussi présenté.

Le chapitre IV décrit le comportement de couches minces de RuO<sub>2</sub> obtenues par dépôt spin-coating.

Le chapitre V présente les premières études de la conductivité des systèmes mixtes RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, ainsi que la modélisation de la variation de la conductivité en fonction de la fraction volumique (à l'aide de l'approximation du milieu effectif pour les nanopoudres, et de la théorie de la percolation dans le cas des couches minces).



# CHAPITRE I

## LE DIOXYDE DE RUTHÉNIUM : ÉTAT DE L'ART

# I. Le dioxyde de ruthénium : état de l'art

## I.1. Introduction

Ce chapitre présente l'étude bibliographique réalisée sur le dioxyde de ruthénium.

Après un rappel sur l'élément chimique « ruthénium », la première partie de ce chapitre traite de la structure cristallographique de  $\text{RuO}_2$ . La deuxième partie regroupe un rappel sur ses propriétés physiques et chimiques, et plus particulièrement sur ses propriétés catalytiques et électriques, ainsi que sur quelques applications récentes.

La dernière partie est consacrée à des composites de type conducteur/isolant à base de  $\text{RuO}_2$  et à leurs propriétés électriques. Elle abordera les principes et les limites des mécanismes et des modèles de transport de charges électriques dans de tels systèmes.

## I.2. L'élément ruthénium

Le ruthénium a été découvert en 1808 par le chimiste polonais Jendrzzej Sniadecki, qui l'a extrait à partir de minerai de platine. Il avait alors proposé le nom de « vestium », mais ses travaux n'ont jamais été confirmés. En 1828, G.W. Osann et Jöns Jacob Berzelius ont obtenu un oxyde dans lequel ils pensaient pouvoir indiquer la présence de trois nouveaux métaux parmi lesquels le ruthénium (nom proposé par Osann). "Ruthénium" vient du latin « Ruthenia » qui signifie « Russie ». En 1844 Karl Karlovich Klaus (professeur russe) a extrait 6 grammes de ruthénium pour la première fois à l'état pur, ce qui est considéré comme sa découverte.

Le ruthénium **Ru** appartient à la famille des métaux de transition (Pt, Au, Pd, Rh) et possède une configuration électronique  $[\text{Kr}]4d^75s^1$ . Il se caractérise par sept degrés d'oxydation stables : II, III, IV, V, VI, VII et VIII [3].

- Ru(II), présent dans des complexes oxycarbonés  $\text{Ru}^{2+}(\text{CO}_2)$ , dans des chloro-complexes  $\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]$  ou dans des halogénures:  $\text{RuCl}_2$ ,  $\text{RuI}_2$ ;
- Ru(III), qui est l'une des valences les plus stables, présente dans l'hydroxyde  $\text{Ru}(\text{OH})_3$  et surtout dans les halogénures:  $\text{RuCl}_3$  (le plus stable),  $\text{RuBr}_3$ ,  $\text{RuF}_3$ ;
- Ru(IV), retrouvé dans  $\text{RuO}_2$ ;
- Ru(V), qui correspond à  $\text{RuF}_5$ ;
- Ru(VI), qui forme  $\text{RuO}_3$ ;

- Ru(VII) donne des oxo-complexes tétraédriques:  $[\text{RuO}_4]^-$ ;
- Ru(VIII) forme le tétraoxyde  $\text{RuO}_4$ .

### I.3. Dioxyde de ruthénium

Le dioxyde de ruthénium anhydre ( $\text{RuO}_2$ ) est un composé du ruthénium à la valence IV, stable à l'air libre et insoluble dans les acides. La maille cristalline est quadratique (type rutile) de groupe d'espace  $P4_2/mnm$  [4]. Les paramètres de maille valent:  $\mathbf{a} = 4,490 \times 10^{-10} \text{ m}$  et  $\mathbf{c} = 3,106 \times 10^{-10} \text{ m}$  [4]. Chaque cation de ruthénium (rayon ionique  $R_{\text{Ru}^{4+}} = 0,67 \times 10^{-10} \text{ m}$ ) est coordonné à six anions d'oxygène (rayon ionique  $R_{\text{O}^{2-}} = 1,32 \times 10^{-10} \text{ m}$ ) dans un arrangement octaédrique  $[\text{RuO}_6]$ , avec deux distances interatomiques Ru—O:  $d_1 = 1,984 \times 10^{-10} \text{ m}$  et  $d_2 = 1,941 \times 10^{-10} \text{ m}$  [4]. Chaque anion d'oxygène est coordonné à trois cations de ruthénium. Les octaèdres  $[\text{RuO}_6]$  forment des chaînes parallèles à l'axe cristallographique  $\mathbf{c}$  (figure 1.1).

Dans les conditions atmosphériques classiques, le ruthénium forme un seul oxyde stable:  $\text{RuO}_2$ . Cependant il est possible obtenir  $\text{RuO}_3$  ou  $\text{RuO}_4$  à une température d'oxydation de Ru supérieure à  $650^\circ\text{C}$ . Ces deux oxydes sont très volatils, instables et toxiques [2].

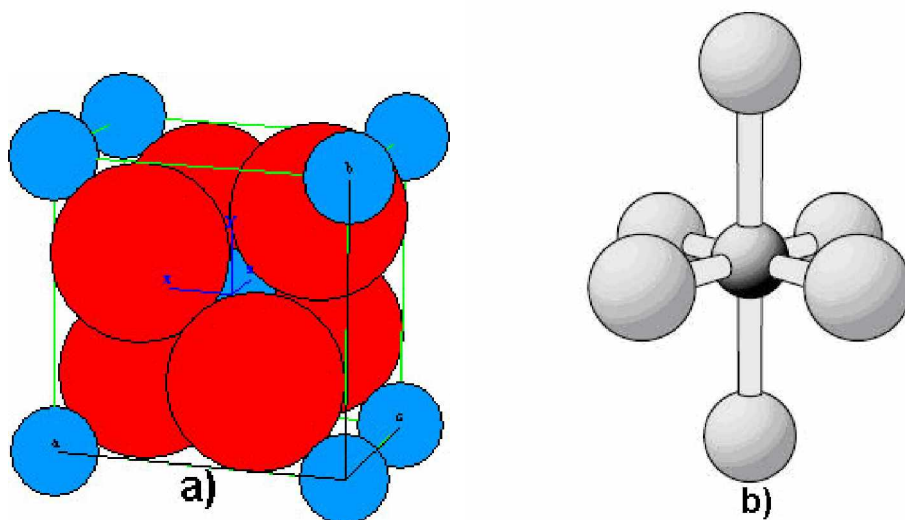


Figure 1.1 : a) Structure cristallographique de  $\text{RuO}_2$ , b) Octaèdre  $[\text{RuO}_6]$

## I.4. Propriétés physiques et chimiques

### *Généralités*

Le dioxyde de ruthénium ( $\text{RuO}_2$ ) est actuellement l'un des oxydes des métaux de transition le plus étudié, en raison de la grande variété de ses propriétés physiques et chimiques.

C'est l'un des meilleurs oxydes conducteurs électriques à la température ambiante [5, 6, 7] et aussi l'un des meilleurs catalyseurs de certaines réactions de réduction et d'oxydation [8, 9].

Le dioxyde de ruthénium offre aussi:

- de bonnes stabilités thermique et chimique [10, 11];
- une forte résistance à la corrosion chimique [12];
- une possibilité d'utilisation comme barrière de diffusion [13].

Nos travaux porteront principalement sur l'étude des propriétés catalytiques et électriques du dioxyde de ruthénium, propriétés que nous allons détailler.

### I.4.1 Propriétés catalytiques de $\text{RuO}_2$

Généralement, les métaux de transition (Ru, Pt, Au, Rh, Ir, Pb ...) se caractérisent par des activités catalytiques, vis-à-vis des gaz toxiques CO,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2$ , meilleures que celles des oxydes [14]. Ce n'est pas le cas du ruthénium métallique, qui présente de faibles propriétés catalytiques vis-à-vis des réactions d'oxydo-réduction, alors que l'efficacité catalytique de son oxyde  $\text{RuO}_2$  est au moins aussi forte que celle du platine métallique [15, 16]. Au cours de ces dernières années, des études ont été réalisées sur le mécanisme d'adsorption des molécules de gaz toxiques et d'oxygène sur la surface de  $\text{RuO}_2$ . Over et *al.* dans de nombreux travaux [8, 14, 17, 18] ont étudié le mécanisme de la conversion catalytique  $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$  sur la surface du monocristal  $\text{RuO}_2$  (110), dans un domaine de température compris entre 80 et 180°C et sous atmosphère ambiante.

On peut distinguer sur la surface de  $\text{RuO}_2$  (110) stœchiométrique deux types d'atomes incomplètement coordonnés (figure 2.1 a):

- des atomes d'oxygène (notés:  $[\text{O}]_{\text{solide}}^{\text{surf}}$ ) coordonnés seulement à deux atomes de Ru du solide;
- des atomes de ruthénium (notés:  $\text{Ru}_{5-\text{O-cor}}$ ) coordonnés à cinq atomes d'oxygène.

## Mécanisme d'oxydation de CO par RuO<sub>2</sub>

Selon Over ce ne sont pas les défauts cristallographiques qui favorisent la forte activité catalytique de RuO<sub>2</sub> (110) vis-à-vis de CO. Ce sont la régularité de la surface et la présence d'atomes de surface incomplètement coordonnés, (surtout des atomes de ruthénium Ru<sub>5-o-corr</sub>) qui contrôlent l'efficacité catalytique de RuO<sub>2</sub>(110).

Le processus d'adsorption et d'oxydation de CO est très complexe ; Wendt et *al.* proposent un mécanisme en plusieurs étapes [17].

Les molécules de CO sont fortement adsorbées à la surface de RuO<sub>2</sub> (110) sur les atomes de ruthénium Ru<sub>5-o-corr</sub>, où elles réagissent avec les atomes d'oxygène [O]<sup>surf</sup><sub>solide</sub> et forment des molécules CO<sub>2</sub> (figure 1.2 b). En même temps, les molécules d'oxygène de l'air sont adsorbées sur les atomes Ru<sub>5-o-corr</sub>, les atomes d'oxygène adsorbés sont notés [O]<sup>surf</sup><sub>air</sub>.

Si plusieurs atomes d'oxygène de type [O]<sup>surf</sup><sub>solide</sub> réagissent avec les molécules CO, des atomes Ru (notés Ru<sub>4-o-corr</sub>) coordonnés à quatre atomes d'oxygène apparaissent sur la surface de RuO<sub>2</sub> (110) (figure 1.2 c). Ces atomes offrent deux liaisons libres et peuvent se recombinaison avec des molécules d'oxygène présentes dans l'atmosphère gazeuse. Ces positions libérées par les oxygènes [O]<sup>surf</sup><sub>solide</sub> sont ensuite occupées par les molécules CO - adsorbées de l'atmosphère.

Deux mécanismes différents d'oxydation de CO sont possibles selon la température du système [18]: à une température supérieure à 130°C, les molécules de CO adsorbées sur les atomes Ru<sub>4-o-corr</sub> réagissent avec les atomes d'oxygène [O]<sup>surf</sup><sub>solide</sub>; à une température voisine de 80°C ces molécules réagissent avec l'oxygène de l'air [O]<sup>surf</sup><sub>air</sub> qui a été adsorbé.

En résumé, les molécules adsorbées de CO réagissent plutôt avec les atomes d'oxygène [O]<sup>surf</sup><sub>solide</sub> présents à la surface de RuO<sub>2</sub> (110). Les atomes d'oxygène adsorbés de l'air [O]<sup>surf</sup><sub>air</sub> occupent des lacunes de [O]<sup>surf</sup><sub>solide</sub> formées ou réagissent avec CO adsorbé sur les atomes Ru<sub>4-o-corr</sub>.

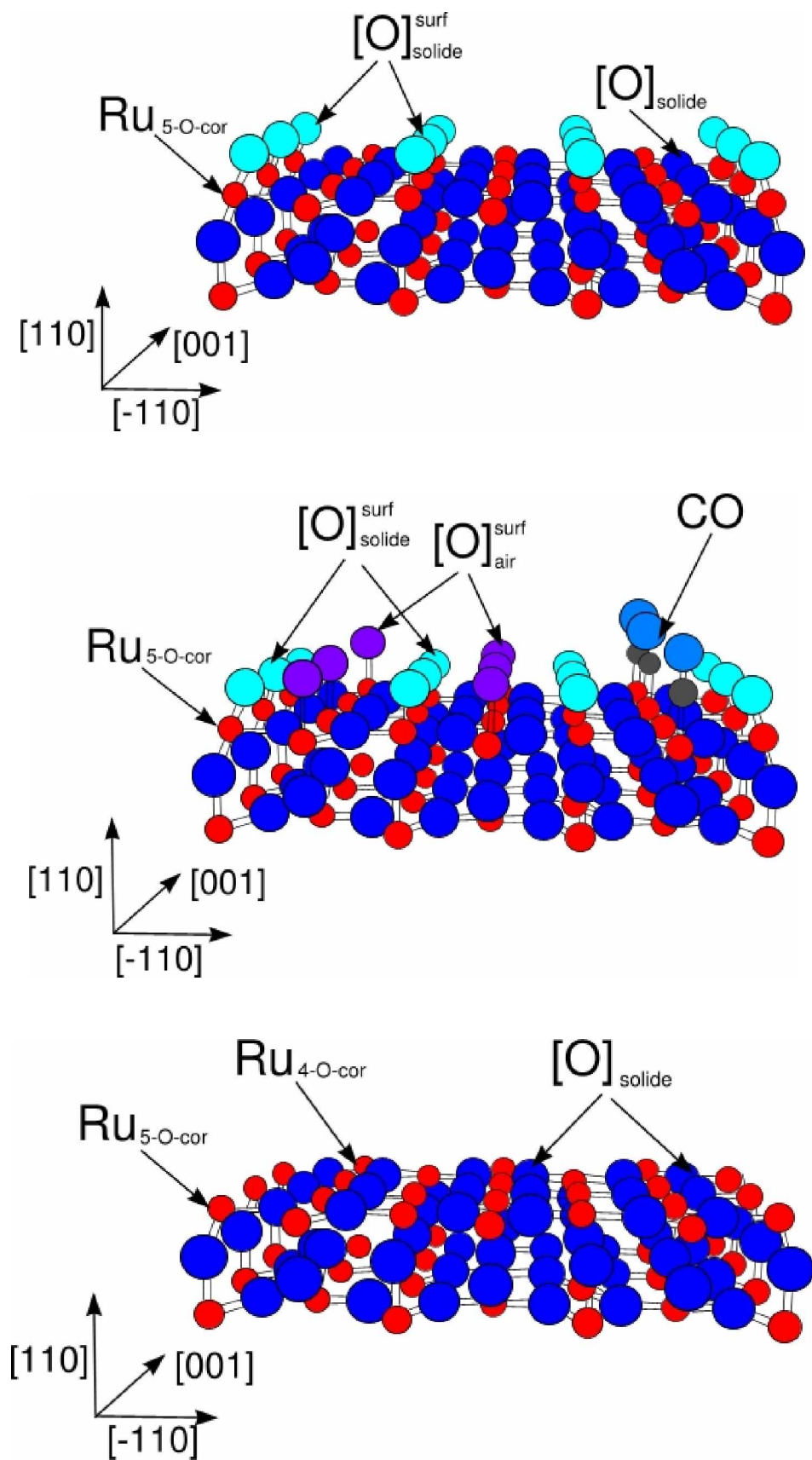


Figure 1.2 : Mécanisme d'oxydation de CO sur le dioxyde de ruthénium

### I.4.2 Propriétés électriques de RuO<sub>2</sub>

Le dioxyde de ruthénium est l'un des matériaux les plus attractifs pour ses applications dans le domaine de la microélectronique, du fait même de sa faible résistivité. Ryden et *al.* [19, 20] ont montré l'isotropie de la conductivité électrique du monocristal de RuO<sub>2</sub> à la température ambiante et l'ont trouvée égale à  $30 \times 10^6 \text{ Sm}^{-1}$ . Ils ont également mis en évidence le comportement métallique de RuO<sub>2</sub> (sa conductivité diminue avec la température). Frohlich et *al.* [21] ont confirmé ces résultats en montrant que la conductivité des couches minces cristallisées de RuO<sub>2</sub> déposées sur Si passe de  $20 \times 10^{-6} \text{ Sm}^{-1}$  à 0 K à  $2,5 \times 10^{-6} \text{ Sm}^{-1}$  à 300 K. Cependant, Patake et *al.* [22] ont observé que la conductivité de couches minces amorphes de RuO<sub>2</sub> présenterait un comportement semi-conducteur: elle augmenterait avec la température avec une énergie d'activation égale à 0,26 eV [22].

Ainsi, du point de vue de la variation de la conductivité en fonction de la température, l'oxyde de ruthénium se caractériserait par un comportement soit métallique soit semiconducteur, selon le mode de préparation et selon l'état de cristallisation.

Nous avons regroupé dans le tableau 1 les valeurs de conductivités de couches minces cristallines de RuO<sub>2</sub>, obtenues par différentes méthodes d'élaboration. On observe que la conductivité varie beaucoup en fonction du mode de préparation et des conditions de dépôt des couches minces. Par exemple, dans le cas de la méthode de pulvérisation cathodique, la conductivité des films minces dépend fortement de la pression partielle d'oxygène pendant le dépôt et diminue en même temps que cette pression.

Tableau 1: Conductivités de couches minces de  $RuO_2$  en fonction du mode de préparation et des conditions de dépôt

Méthode d'élaboration	Paramètres d'élaboration	Conductivité à temp. ambiante $\times 10^6 [S m^{-1}]$	Ref.
« spin-coating »	Précurseur : solution de $Ru(NO)(NO_3)_3$ dans 2-méthoxyéthanol temp. de cristallisation = $700^\circ C$	0,5	[23]
Pulvérisation cathodique	40% $O_2^*$ , $P_{pulvé}^{**} = 100W$	0,8	[24]
	10% $O_2^*$ , $P_{pulvé}^{**} = 100W$	0,035	
	50% $O_2^*$ , $P_{pulvé}^{**} = 100W$	0,9	[25]
Dépôt métallo-organique chimique en phase vapeur (MOCVD)	Précurseur organo-métallique $T_{dép}^{***} = 250^\circ C$	0,7	[26]
	Précurseur organo-métallique, $T_{dép}^{***} = 450^\circ C$	2,0	[27]

- \* pression partielle d'oxygène par rapport à la pression totale (Ar+O<sub>2</sub>) pendant le dépôt;
- \*\* puissance soumise à la cible;
- \*\*\* température du substrat lors des dépôts

## I.5. Applications

Ses caractéristiques physico-chimiques font du dioxyde de ruthénium un matériau de choix pour des applications dans différents domaines.

$RuO_2$  est utilisé pour la formation de thermocouples à basse température (domaine de température  $< 1 K$ ) [28].

Dans le domaine de la microélectronique, des éléments à base de  $RuO_2$  sont déjà proposés comme électrodes pour composants CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) et pour condensateurs RAM (Random Access Memory) [29, 30].

Subramanian et *al.* [31] utilisent  $RuO_2$  sous forme de poudre extrêmement poreuse comme un excellent matériau supercapacitif.

Dans le domaine de la catalyse,  $RuO_2$  a déjà trouvé des applications comme l'un des catalyseurs les plus efficaces des réactions d'oxydation de: CO [8], NO [32],  $C_2H_4$  [33, 34] et  $CH_3OH$  [35].



Récemment,  $\text{RuO}_2$  a trouvé une application comme électrode sensible dans des dispositifs appelés « langues électroniques » utilisées pour les analyses qualitatives des eaux naturelles [36]. Une autre application de  $\text{RuO}_2$  au sein d'un pH-mètre a été proposée par Yi-Hung Liao et *al.* [37].

Plus récemment, M. Gonçalves et *al.* [38] ont montré que le dioxyde de ruthénium est un bon candidat comme électrode de traitement des déchets organiques dans les processus anaérobies.

## **I.6. Propriétés électriques de composites du type conducteur/isolant à base de $\text{RuO}_2$**

Actuellement, dans le domaine des matériaux composites du type isolant-conducteur on observe une tendance vers l'utilisation de  $\text{RuO}_2$  à la place de matériaux métalliques [39, 40]. Les systèmes composites à base de métaux de transition tels que Pt ou Ag se caractérisent par une transition isolant-métal abrupte à partir d'une fraction critique de phase métallique [41, 42]. L'intérêt du choix du dioxyde de ruthénium repose sur ses propriétés électriques particulières comme la faible variation de la conductivité électrique en fonction de la température [26, 43] et l'évolution continue de la conductivité en fonction de la fraction volumique ou massique de  $\text{RuO}_2$  [44].

Des composites du type isolant- $\text{RuO}_2$  peuvent être utilisés comme matériaux sensibles dans la technologie des capteurs de force ou de pression en raison de leur fort effet piézo-résistif [39].

Il faut noter qu'actuellement la majorité des recherches théoriques et industrielles est effectuée sur les composites du type  $\text{RuO}_2$ -verre (matrice isolant non-cristalline) [40, 44, 47]. Cependant, il y a peu de travaux concernant les phénomènes de conduction électrique au sein de systèmes  $\text{RuO}_2$ -matrice isolante/semi-conductrice cristalline.

### I.6.1 Mécanismes de conduction

Les mécanismes de conduction dans les phases mixtes du type RuO<sub>2</sub>-isolant ont été étudiés par plusieurs groupes de chercheurs [39, 44, 45], mais ne sont pas complètement expliqués et modélisés. La complexité du transport électrique dans de tels systèmes mixtes est liée au nombre de paramètres corrélés tels que la dispersion des particules conductrices dans la matrice isolante ou la morphologie et la taille des particules. Le procédé de fabrication joue un rôle déterminant. C'est pour cette raison que les résultats trouvés dans la littérature ne sont pas toujours reproductibles.

Nicoloso et *al.* [44] proposent deux mécanismes de conduction électrique dans les composites du type RuO<sub>2</sub>-isolant. Leurs hypothèses reposent sur le modèle physique suivant : deux phases conductrices sont séparées par un isolant qui se comporte comme une barrière s'opposant au flux des électrons d'une phase conductrice à l'autre. Deux mécanismes de conduction électrique selon la fraction volumique de RuO<sub>2</sub> –  $\Phi_{\text{RuO}_2}$  ont été observés:

- la conduction par saut, pour des systèmes dont la fraction volumique  $\Phi_{\text{RuO}_2}$  est comprise entre 0,03 et 0,1. C'est un mécanisme selon des chaînes de particules conductrices, qui consiste en saut des électrons de particules à particules par des barrières d'épaisseur suffisamment faible. Ce mécanisme met en jeu soit des défauts, soit l'ordre des particules conductrices et de la matrice (isolant) qui créent des états énergétiques favorables aux sauts des électrons.
- la conduction par effet tunnel, pour des systèmes dont la fraction volumique  $\Phi_{\text{RuO}_2}$  est supérieure à 0,1. Les chaînes de particules conductrices ne se touchent pas, mais sont interrompues par des barrières suffisamment fines (inférieures à celles d'effet du « saut »). Dans ces conditions, il y a une certaine probabilité qu'un électron qui frappe la barrière, puisse la traverser passant d'une particule conductrice à l'autre. La conduction par effet tunnel peut avoir lieu directement entre particules ou *via* plusieurs étapes intermédiaires à l'intérieur de la barrière.

Ces deux mécanismes de la conduction électrique sont thermiquement activés. Les conductances par effet tunnel et par saut augmentent avec la fréquence [46], ce qui fait que ces phénomènes sont difficiles à étudier en courant alternatif.

## I.6.2 Modèles actuels de conduction

Le transport de charges dans des composites du type conducteur-isolant/semi-conducteur dépend de la nature, de la taille, de la morphologie, de la concentration et de la distribution des particules conductrices dans la matrice isolante. La conduction électrique de tels systèmes est généralement représentée avec le modèle de l'Approximation du Milieu Effectif AME [48-50], proposé par Bruggeman [51] et détaillé en annexe I.

### I.6.2.1 Modèle 1

Tortet *et al.* [52] puis Thommerel *et al.* [53] ont montré que le modèle AME pouvait être appliqué à des systèmes granulaires polymère-minéral, conducteurs protoniques ou électroniques, mais que ce modèle devait être profondément modifié pour pouvoir représenter les réponses électriques de milieux réels hétérogènes. Le modèle AME le plus simple s'exprime alors sous la forme :

$$p \frac{\sigma_{eff} - \sigma_1}{\sigma_1 + (d-1)\sigma_{eff}} + q \frac{\sigma_{eff} - \sigma_2}{\sigma_2 + (d-1)\sigma_{eff}} = 0$$

où :

$\sigma_{eff}$  – conductivité effective,

p – fraction volumique de particules conductrices,

q – fraction volumique de matrice isolante/semi-conductrice:  $q = 1 - p$ ,

$\sigma_1$  – conductivité électrique des particules conductrices,

$\sigma_2$  – conductivité électrique de la matrice isolante/semi-conductrice,

d – facteur de dimensionnalité des particules.

Il a été montré que pour  $\sigma_1 \gg \sigma_2$  (ou  $\sigma_2 \gg \sigma_1$ ) le point d'inflexion de la courbe  $\lg\sigma$  en fonction de la fraction peut être considéré dans ce modèle comme une fraction critique et est voisin de la valeur  $\Phi_c = 1/d$ , d étant le paramètre lié à la connectivité du milieu.

Tortet *et al.* [52] ont appliqué cette approche à la conduction mixte électronique et protonique. Thommerel *et al.* [53] ont proposé une extension du modèle à plusieurs composants conducteurs électriques.

### I.6.2.2 Modèle 2

Xue [54] propose une modification du modèle AME classique prenant en compte le mécanisme de conductance par effet tunnel qui selon lui augmente la fraction effective de particules conductrices dans la matrice isolante. Si on suppose que  $\Phi_0$  correspond à une fraction de particules réelles, lesquelles sont dispersées au sein de la matrice isolante, on peut écrire que la fraction effective de particules  $\Phi_{eff}$  est égale:

$$\Phi_{eff} = \alpha \Phi_0$$

ou  $\alpha > 1$  est un coefficient d'amélioration.

Selon Xue, la conductivité électrique de type conducteur-isolant/semi-conducteur peut être modélisée par l'équation suivante:

$$\alpha \Phi_0 \frac{\sigma_{eff} - \sigma_1}{\sigma_1 + (d-1)\sigma_{eff}} + (1 - \alpha \Phi_0) \frac{\sigma_{eff} - \sigma_2}{\sigma_2 + (d-1)\sigma_{eff}} = 0$$

Remarquons à ce stade que le coefficient  $\alpha$  peut résulter d'un effet d'enveloppement microstructural au sein du système composite : si dans un système composite (A+B) les particules A conductrices enveloppent les particules B isolantes, alors les zones isolantes disparaissent virtuellement du système et les fractions conductrices et isolantes respectivement augmentent et diminuent.

### I.6.2.3 Modèle 3

Une troisième approche repose sur l'application de la théorie de la percolation à des milieux soit polycristallins compactés soit couches minces. Cette théorie interprète l'évolution de la conductivité en fonction de la fraction volumique en composant métallique en faisant appel à des lois de puissance différentes selon que l'on se place au-dessous ou au-dessus du point critique dit de percolation. Ce point de percolation correspond à la première apparition dans le composite isolant-métal d'une ligne conductrice de grains métalliques.

La loi régissant la variation de conductivité globale  $\sigma_{eff}$  s'écrit ainsi de deux manières :

$$\sigma_{eff} = \sigma_{conducteur} \left( \frac{\Phi - \Phi_c}{1 - \Phi_c} \right)^t \text{ pour } \Phi > \Phi_c$$

$$\sigma_{eff} = \sigma_{isolant} \left( \frac{\Phi_c - \Phi}{\Phi_c} \right)^{-s} \text{ pour } \Phi < \Phi_c$$

Les valeurs des exposants  $t$  et  $s$  sont liés à la connectivité et à la « structure effective » du milieu.

Thommerel *et al.* [53] ont appliqué les deux modèles : AME (Modèle 1) et percolation (Modèle 3), dans le cadre de composites métal-polymères constitués de poudres compactées. Ils ont observé des valeurs du paramètre «  $d$  » d'une part (modèle AME), et des exposants  $s$  et  $t$  d'autre part (modèle en loi de puissance liée à la théorie de la percolation) dépendant fortement des granulométries, de la microstructure, et des conditions de préparation des composites compactés.

#### **I.6.2.4 Modèle 4**

Le quatrième modèle, qui repose aussi sur la théorie AME, est proposé par Nicoloso *et al.* [44] et Kusy [54]. Ce modèle concerne particulièrement des systèmes conducteur-isolant où  $\sigma_2 = 0$  ( $\sigma_2$  - conductivité de la matrice isolante) : c'est le cas des systèmes RuO<sub>2</sub>-verre. Dans ce cas, la conductivité effective  $\sigma_{eff}$  s'annule au-dessous d'une certaine fraction  $\Phi_c$ , appelée « fraction critique de particules conductrices ». Pour des fractions telles que  $\Phi > \Phi_c$ , la conductivité effective  $\sigma_{eff}$  suit une évolution croissante (figure X) et peut être modélisée par une loi de puissance simple :

$$\sigma_{eff} = \sigma_1 (\Phi - \Phi_c)^t$$

où :

$\sigma_1$  – correspond à la conductivité des particules conductrices,

$t$  – est un exposant critique.

Ce modèle a été confirmé par C. Simonnet *et al.* pour des système mixtes du type RuO<sub>2</sub>-verre [39, 45, 56].

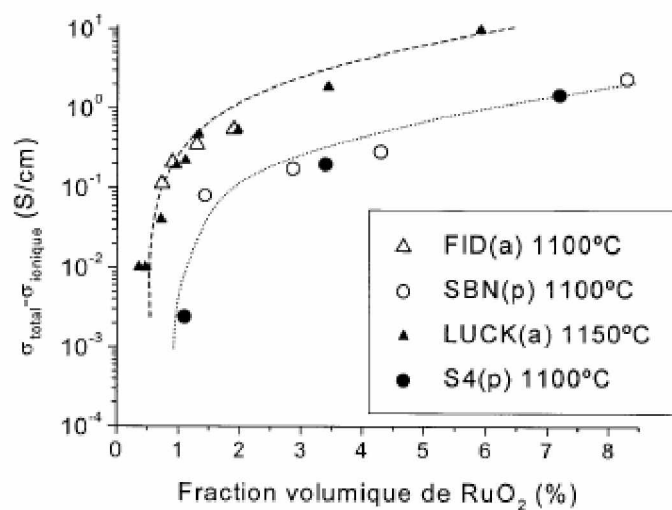


Figure 1.4 : Evolution de la conductivité en fonction de la fraction volumique des composants d'un système RuO<sub>2</sub> – verre [47]

# CHAPITRE II

## ÉLABORATIONS, CARACTÉRISATIONS, DISPOSITIFS

## II. Élaborations, Caractérisations, Dispositifs

### II.1 Élaborations

#### II.1.1 Introduction

Selon l'application recherchée (conducteurs électriques, diélectriques, catalyseurs), il existe un grand nombre de méthodes d'élaboration des oxydes fonctionnels polycristallins, soit sous forme de poudres, soit de céramiques compactées, soit de couches minces ou épaisses. Dans tous les cas, l'objectif d'une méthode donnée consiste à maîtriser les tailles de cristallites, les surfaces spécifiques et les joints de grains afin de définir au mieux des propriétés macroscopiques stables et donc durables.

#### *Élaboration des poudres :*

- **La méthode sol-gel** : le procédé sol-gel correspond à la transformation d'un système liquide appelé « sol » à un état colloïdal appelé « gel ». Le sol correspond à la dispersion d'un précurseur organométallique ou d'un sel dans un solvant organique (alcool: méthanol, éthanol...). Le passage du « sol » au « gel » s'effectue dans un premier temps par une série de réactions d'hydrolyse et de polymérisation inorganique pour former une suspension colloïdale et dans deuxième temps par un processus de vieillissement. L'état solide est obtenu par calcination du « gel ».
- **La précipitation** : formation d'une phase solide au sein d'une solution liquide. La précipitation est un procédé rapide, consistant en l'addition dans la solution d'un agent rendant le produit insoluble ou modifiant le pH.
- **La microémulsion** : cette méthode permet de former des microréacteurs (micelles inverses) en dispersant un milieu réactionnel polaire (eau, alcool) au sein d'une phase apolaire (huile: ex. n-alcane). La stabilisation de la microémulsion est assurée par un surfactant qui permet de former une barrière entre ces phases. La taille et la forme des particules dépendent principalement des proportions de la phase dispersée et du surfactant au sein de la phase continue.



- **La voie solide** (métallurgie des poudres): cette méthode consiste en la réaction de deux ou plusieurs phases à haute température (frittage), après de nombreux broyages.

### *Élaboration de couches minces*

- **Le dépôt par centrifugation-évaporation ou « spin-coating »** : cette méthode permet de déposer des couches minces sur divers substrats (Si, SiO<sub>2</sub>, Pt, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à partir d'une solution liquide appelée « gel », en utilisant la force centrifuge induite par une rotation du système (tournette) ; une fois formée, la couche est suivie généralement d'un traitement thermique permettant l'évaporation d'un solvant.
- **La pulvérisation cathodique** : cette technique de dépôt consiste à bombarder une cible (matériau à déposer) par des ions (généralement d'argon Ar<sup>+</sup>) accélérés sous un champ électrique. Lors du bombardement, des atomes de la cible sont éjectés de la surface et envoyés sur un substrat où ils se déposent.
- **L'ablation laser** : cette méthode consiste en une interaction d'un faisceau laser pulsé avec une cible constituée par le matériau à déposer. Lors de l'impact du faisceau laser, la cible est vaporisée. Il se forme un plasma et une onde de choc qui envoie les particules évaporées sur un substrat placé vis à vis.

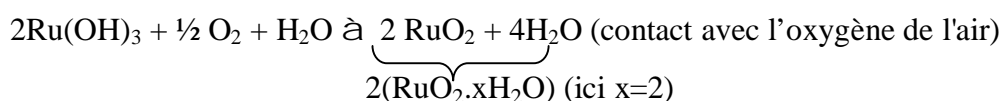
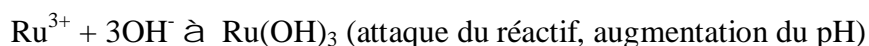
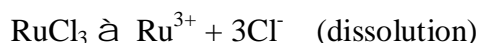
Dans ce travail, nous avons élaboré divers matériaux à base d'oxyde de ruthénium par la méthode sol-gel dans le cas d'élaboration des poudres et par les méthodes spin-coating et pulvérisation cathodique dans le cas d'élaboration des couches minces.

## II.1.2 Méthodes de synthèse de RuO<sub>2</sub> – revue bibliographique

Dans la littérature on peut trouver les différents modes de synthèse de l'oxyde de ruthénium sous forme de poudre ou de couche mince. Nous proposons un bref aperçu des principales techniques utilisées à ce jour.

### *Élaboration de RuO<sub>2</sub> sous forme de poudres*

1. **La précipitation** est l'une des méthodes le plus utilisée au laboratoire pour obtenir le dioxyde de ruthénium sous forme de poudre. On trouve dans la littérature, plusieurs protocoles [58 - 61]. Généralement, ils consistent en la précipitation de Ru(OH)<sub>3</sub> à partir de solutions de RuCl<sub>3</sub> ou de RuNO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> dans différents solvants par addition d'un réactif afin d'atteindre une valeur précise du pH (notée pH de précipitation). Ru(OH)<sub>3</sub> n'est pas stable à l'air libre et subit une oxydation en RuO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O [58]. Ce processus peut être représenté par les réactions suivantes:



La cristallisation de RuO<sub>2</sub> pur, sous forme de poudre, est obtenue par traitement thermique de RuO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O à une température comprise entre 400°C et 800°C.

De manière générale, la méthode de précipitation est complexe et consiste en plusieurs étapes : préparation des solutions, addition des réactifs, séparation du précipité de la solution, séchage et calcination.

Les conditions expérimentales d'élaboration des poudres de RuO<sub>2</sub> par précipitation et les références qui s'y rattachent sont regroupées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Conditions expérimentales d'élaboration des poudres de RuO<sub>2</sub> par précipitation

Précurseur	Solvant	Agent réactif	pH de précipitation	Température de calcination [°C]	Taille moyenne de cristallites obtenue [nm]	Référence
RuCl <sub>3</sub>	HCl	NH <sub>4</sub> OH	3 - 5,5	400	15 - 30	J. Malek <i>et al.</i> [58]
RuNO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	éthanol + 2-propanol	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NOH	- 14	400	15	S. Music <i>et al.</i> [59]
				500	25	
				600	35	
RuCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7,4	800	550	M. Prudenziati <i>et al.</i> [61]

2. **La méthode sol-gel** : dans la littérature on trouve peu d'exemples d'application de cette méthode pour obtenir RuO<sub>2</sub> sous forme de poudre nanostructurée. Deux méthodes sont retenues.

Terezo *et al.* [62] proposent le protocole expérimental suivant: RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O est dilué dans une solution d'acide citrique et d'éthylène glycol à la température de 60°C. L'étape suivante consiste à appliquer deux cycles de traitement thermique: l'un à 130°C pendant 1h et l'autre à 450°C pendant 2h. La nanopoudre obtenue se caractérise par une taille moyenne des cristallites de 9 nm.

Pagnaer *et al.* [63] utilisent le réactif Ru(III)-2,4-pentanedione Ru(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> comme précurseur, dilué dans une solution aqueuse d'acide citrique à la température de 40°C. Dans la solution une quantité bien contrôlée de peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est ajoutée pour obtenir le pH = 1,9. L'ensemble est ensuite chauffé à la température de 90° pendant 3h. Après cela, le pH diminue de 1,9 à 1,5. Un gel de couleur brun foncé est obtenu après évaporation de l'eau à 60°C. La poudre de RuO<sub>2</sub> est obtenue après un traitement thermique du gel à 650°C.

*Élaboration de RuO<sub>2</sub> sous forme de couches minces*

Dans le tableau II.2, nous avons regroupé les principales méthodes de dépôt de couches minces de dioxyde de ruthénium.

*Tableau II.2 : Principales méthodes de dépôt de couches minces de dioxyde de ruthénium*

Méthode	Précurseur de départ	Référence
Dépôt métallo-organique chimique en phase vapeur (MOCVD)	métallo-organique	[64-69]
Pulvérisation cathodique	Cible de ruthénium métallique	[70-74]
« Spin-coating »	Gel obtenu par voie sol-gel	[75, 76]
« Dip-coating »		[77]
Ablation Laser	Cible de dioxyde de ruthénium compacté	[78]
Dépôt électrocathodique	Solution aqueuse de RuCl <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O	[79]

Seules les techniques de pulvérisation cathodique et de spin-coating seront utilisées pour l'élaboration de couches minces, ainsi que la méthode « sol-gel » pour la synthèse de nanopoudres à base de RuO<sub>2</sub>.

### II.1.3 Synthèse des poudres

Les avantages majeurs de la technique sol - gel résident à la fois dans la réduction de la température de synthèse et l'obtention de tailles nanométriques des grains. Selon divers travaux antérieurs [63, 80] le pH de la solution précurseur (sol) devrait jouer un rôle important dans le procédé sol-gel. Ainsi, selon le pH nous pourrions atteindre une certaine stabilisation de diverses espèces chimiques (figure II.1).

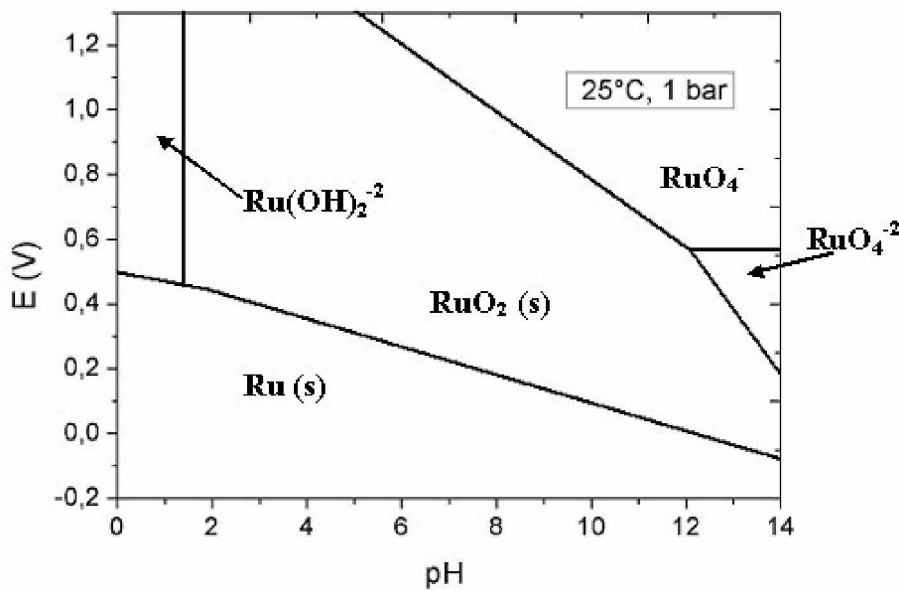


Figure II.1 : Diagramme potentiel-pH des espèces à base de Ru [81]

#### II.1.3.1 Synthèse des poudres de RuO<sub>2</sub>

La solution précurseur (sol) de dioxyde de ruthénium a été préparée en dissolvant du chlorure du ruthénium (III) hydraté (RuCl<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O, 99.9% PGM basis, Alfa Aesar) dans de l'éthanol absolu (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, Carlo Erba Reagents). La solution ainsi obtenue a été soumise à l'agitation sous air pendant 24 heures avec une vitesse de 400 tours par minute. Une solution de couleur brun foncé (le sol) a été obtenue avec un pH = 0,4. Après 7 jours de vieillissement à température ambiante, un gel humide (noté GH) a été formé sans modification de pH et de couleur. Il faut noter que le processus d'agitation joue un rôle important, en insérant de l'oxygène dans la solution et en assurant donc une certaine valeur du potentiel redox. L'étape suivante consiste en une addition de NH<sub>4</sub>OH à ce GH, afin d'atteindre les pH successifs : 1,5 ; 2,0 ; 3,0 ; et 4,5. Il faut noter que, à partir de pH = 4,5, débute la précipitation de Ru(OH)<sub>3</sub>.

Cet hydroxyde ( $\text{Ru}^{3+}$ ) est instable en présence d'oxygène (de l'air) et donne lieu à la formation de  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , ( $\text{Ru}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ru}^{4+}$ ) [58, 59].

L'étape suivante consiste à appliquer deux types de traitement thermique:

- cycle 1: la solution (GH) est chauffée à  $120^\circ\text{C}$  pendant 1h : le solvant est alors complètement évaporé et un xérogel (XG) de couleur brun foncé est formé ;
- cycle 2: ce gel (XG) est ensuite chauffé à  $450^\circ\text{C}$  pendant 2h pour obtenir la cristallisation de l'oxyde  $\text{RuO}_2$

La figure II.2 schématise les différentes étapes de la synthèse des nanopoudres de  $\text{RuO}_2$ .

Cinq échantillons, à cinq pH différents, ont été choisis pour les études structurales, microstructurales et catalytiques. Les échantillons sont notés  $\text{RuO}_2(\text{SG})\text{-n}$  avec  $n = 1$  à 5, successivement pour  $\text{pH} = 0,4 ; 1,5 ; 2,0 ; 3,0 ; 4,5$ . Un échantillon standard (micro-structuré) a été préparé en chauffant un échantillon  $\text{RuO}_2$  ( $\text{pH}=1,5$ ) à  $800^\circ\text{C}$  pendant 10 heures, sous air. Cet échantillon sera noté  $\text{RuO}_2\text{-standard}$ .

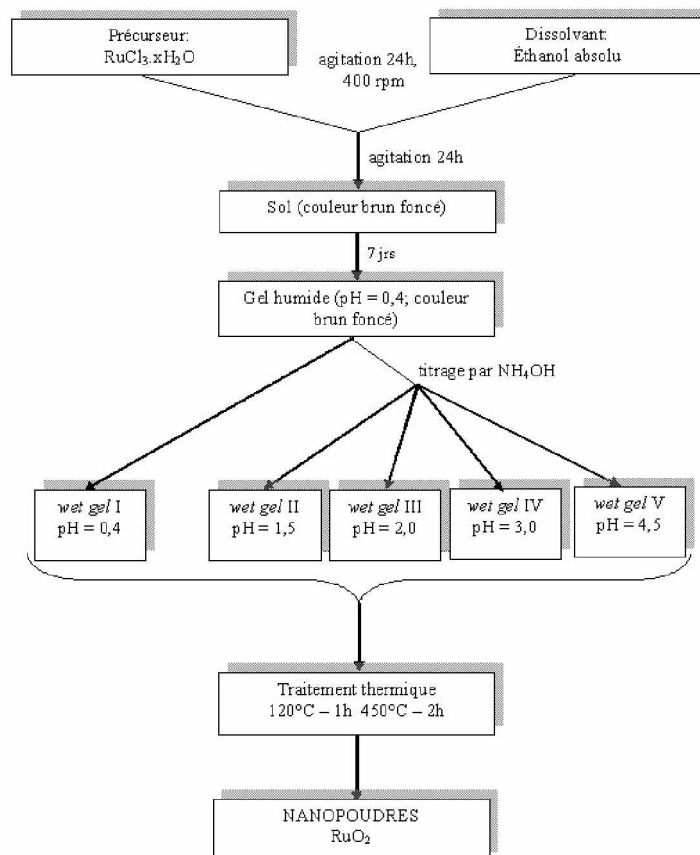


Figure II.2. Organigramme de la synthèse des nanopoudres de  $\text{RuO}_2$

### II.1.3.2 Synthèse des poudres de CeO<sub>2</sub>

Pour la synthèse de dioxyde de cérium, nous avons utilisé la solution précurseur (sol) préparée en dissolvant du nitrate du cérium (IV) ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, 98.5%, Aldrich) dans l'éthanol absolu (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, Carlo Erba Reagents). La solution a été soumise à l'agitation sous air pendant 24 heures avec une vitesse de 400 tours par minute. Après cela, une solution de couleur jaune-pale (le sol) a été obtenue. Après 7 jours de vieillissement à température ambiante, un gel humide (noté GH) a été formé. Ce GH subit enfin un traitement thermique sous air à 250°C [82] de deux heures. Une poudre jaune de CeO<sub>2</sub> est alors obtenue.

Un échantillon standard (micro-structuré) a été préparé en chauffant la poudre CeO<sub>2</sub> élaborée à 800°C pendant 10 heures, sous air. Cet échantillon sera noté CeO<sub>2</sub>-standard.

### II.1.4 Élaboration des couches minces

#### II.4.1.1 Couches minces de RuO<sub>2</sub> par la méthode spin-coating

##### Principe de la méthode

La méthode spin-coating consiste en l'étalement d'une goutte à la surface d'un substrat, par force centrifuge. Grâce à cette force due à la rotation d'un « spineur » (ou tournette), le sol tend à recouvrir uniformément toute la surface du substrat. Le liquide en excès est poussé vers l'extérieur du support. Cette méthode permet d'obtenir des couches minces de bonne qualité et de différentes épaisseurs de quelques nanomètres jusqu'à 10 micromètres.

En général, le processus de spin-coating peut être divisé en quatre phases (figure II.3):

1. dépôt du sol sur le substrat (après nettoyage de la surface);
2. augmentation de la vitesse de rotation du substrat (étape d'accélération) et étalement de la solution;
3. à vitesse de rotation constante, l'épaisseur du film est d'abord contrôlée par la viscosité;
4. le substrat tournant à vitesse constante, la taille finale du film est enfin atteinte (contrôlée) après évaporation du solvant;

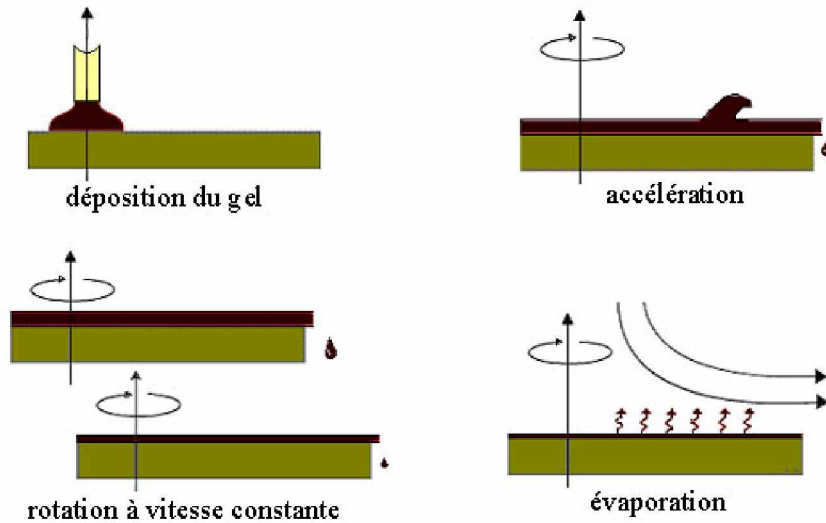


Figure II.3. Protocole général de la méthode dite de spin – coating

### Dispositif expérimental

Les couches minces ont été déposées en utilisant le dispositif (appelé « spineur »), fabriqué par *Headway Research, Inc*, modèle PWM32 (figure II.4). Le dispositif est relativement simple, une tournette est amenée à une vitesse constante par accélération. Au centre de cette tournette se trouve un petit trou qui permet de tenir le substrat grâce à une aspiration pendant la rotation. L'accélération, la vitesse et le temps de rotation sont pilotés par un programmeur électronique.



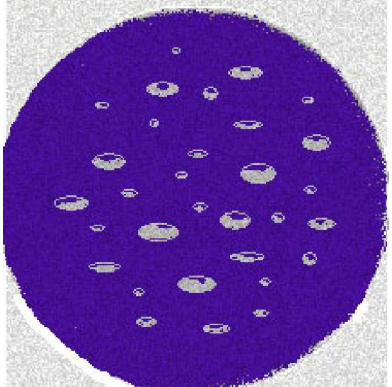
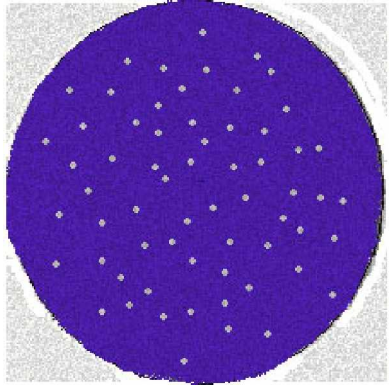
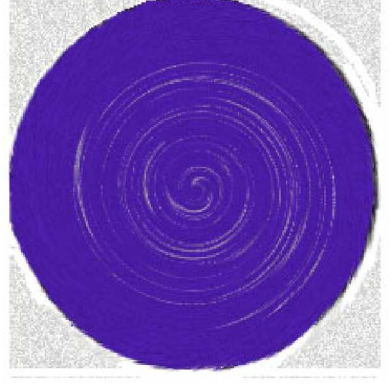
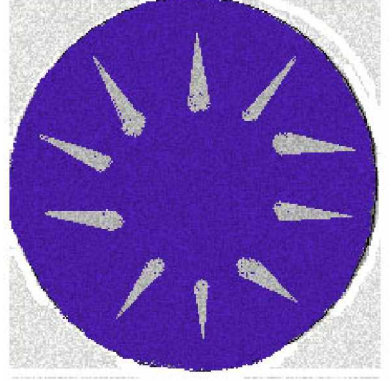
Figure II.4 : Dispositif utilisé pour effectuer les dépôts



Il faut noter que les difficultés de cette méthode résident dans l'optimisation de la vitesse ( $v$ ), de l'accélération ( $a$ ) et du temps ( $t$ ) de rotation par rapport aux qualités du « gel » (pureté, viscosité, concentration de précurseur) utilisé pour déposer les couches minces. Nous avons regroupé dans le tableau II.3 les principaux problèmes que l'on peut rencontrer lors de dépôts et leurs solutions.

Tableau II.3 : Divers problèmes et leurs solutions lors de dépôts de couches minces par méthode spin-coating

Problème	Solutions	Image
<b>Épaisseur de couche trop faible</b> - vitesse trop grande - temps de rotation trop long - mauvais choix du solvant	- réduire la vitesse - raccourcir le temps de rotation - tester un autre solvant	
<b>Épaisseur de couche trop importante</b> - vitesse trop petite - temps de rotation trop court - quantité de sol appliqué trop importante - viscosité du sol trop grande - mauvais choix de solvant	- augmenter la vitesse - prolonger le temps de rotation - réduire la quantité de gel appliqué - diminuer la viscosité - tester un autre solvant	
<b>Qualité de couche insatisfaisante</b> - accélération trop rapide - quantité de gel appliqué trop importante - spineur pas en position horizontale	- diminuer l'accélération - réduire la quantité de gel appliqué - mettre le spineur en position horizontale	
<b>Faible reproductibilité</b> - conditions variables d'atmosphère de dépôt - substrat pas centré - substrat pas propre	- s'assurer que l'atmosphère de dépôt est propre et sèche - recentrer le substrat - bien laver le substrat	
<b>Couche pas homogène</b> - quantité de gel appliqué trop importante - conditions variables d'atmosphère de dépôt - substrat pas propre	- réduire la quantité de gel appliqué - s'assurer que l'atmosphère de dépôt propre et sèche - bien laver le substrat	

<p><b>Grosses bulles d'air sur la surface</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- bulles d'air, présentes dans le gel</li> <li>- micro-rayures sur le substrat</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- éviter l'introduction d'air dans le gel</li> <li>- changer le substrat où découper le wafer plus uniformément</li> </ul>	
<p><b>Petites bulles d'air sur la surface</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- gel pas homogène</li> <li>- impuretés présentes dans le gel</li> <li>- substrat pas propre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- réviser la préparation du gel</li> <li>- s'assurer de la pureté du gel</li> <li>- bien laver le substrat</li> </ul>	
<p><b>Motifs en forme de tourbillon</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- temps de rotation trop court</li> <li>- accélération et vitesse trop grandes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- prolonger le temps de rotation</li> <li>- diminuer la vitesse et l'accélération</li> </ul>	
<p><b>Motifs en forme de soleil</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- accélération et vitesse trop grandes</li> <li>- doseur du gel pas stable</li> <li>- vitesse de dosage du sol trop grande</li> <li>- gel pas appliqué au centre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- réduire l'accélération et la vitesse</li> <li>- assurer la stabilité de doseur</li> <li>- diminuer la vitesse de dosage</li> <li>- recentrer l'application du gel</li> </ul>	

## Élaboration des échantillons

Les couches minces de dioxyde de ruthénium ( $\text{RuO}_2$ ) ont été déposées sur les substrats de silicium par technique spin-coating.

La solution précurseur (sol) de dioxyde de ruthénium a été obtenue par dissolution du chlorure de ruthénium (III) hydraté (44% Ru, STREM) dans de l'éthanol absolu ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Carlo Erba Reagents). La solution a été ensuite soumise à l'agitation sous air pendant 24 heures avec une vitesse de 400 tours par minute : cette phase d'agitation est destinée à insérer de l'oxygène de l'air afin de maintenir une certaine valeur du potentiel redox. Une solution de couleur brun foncé (le sol) a été obtenue avec un  $\text{pH} = 1,4$ . Après 7 jours de vieillissement à température ambiante, un gel humide (noté GH) a été formé sans modification du  $\text{pH}$  et de la couleur. L'étape suivante a consisté en l'addition d'une quantité bien contrôlée de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , afin d'obtenir les  $\text{pH}$  suivants : 2,0 ; 3,0 ; 4,0. Enfin, quatre GH avec les  $\text{pH} = 1,4 ; 2,0 ; 3,0 ; 4,0$  ont été choisis pour effectuer les dépôts sur des substrats carrés de silicium de 10 mm de côté. Les vitesses ( $v$ ) de rotation, l'accélération ( $a$ ), et le temps ( $t$ ) de dépôt des couches mince ont été optimisés. Des essais ont donc été réalisés afin d'optimiser l'ensemble du mode opératoire. Finalement, les couches ont été déposées en appliquant les conditions :  $v = 4000$  rpm,  $a = 2000$  rpm/s,  $t = 15$  s, avec le protocole de dépôt suivant :

- Pour former une première couche, on dépose une première goutte (5  $\mu\text{L}$ ), puis on évapore le solvant à  $80^\circ\text{C}$  afin d'améliorer l'adhérence des couches suivantes.
- On répète cette procédure cinq fois pour réaliser une série de six couches successives pour chaque échantillon.
- Pour finir, on applique les deux cycles de traitement thermique :
  - cycle 1 :  $T = 120^\circ\text{C}$ ,  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $t = 1\text{h}$ , pour l'évaporation du solvant,
  - cycle 2 :  $T = 450^\circ\text{C}$ ,  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $t = 2\text{h}$  pour la cristallisation de l'oxyde  $\text{RuO}_2$ .

Le schéma de la synthèse est présenté dans le dessin ci-dessous (figure II.5).

Quatre échantillons, à quatre  $\text{pH}$  différents ont été choisis pour les études structurales, microstructurales, catalytiques et électriques. Les échantillons sont notés  $\text{RuO}_2(\text{SC})\text{-}n$ , avec  $n = 1$  à 4, respectivement pour  $\text{pH} = 1,4 ; 2,0 ; 3,0 ; 4,0$ .

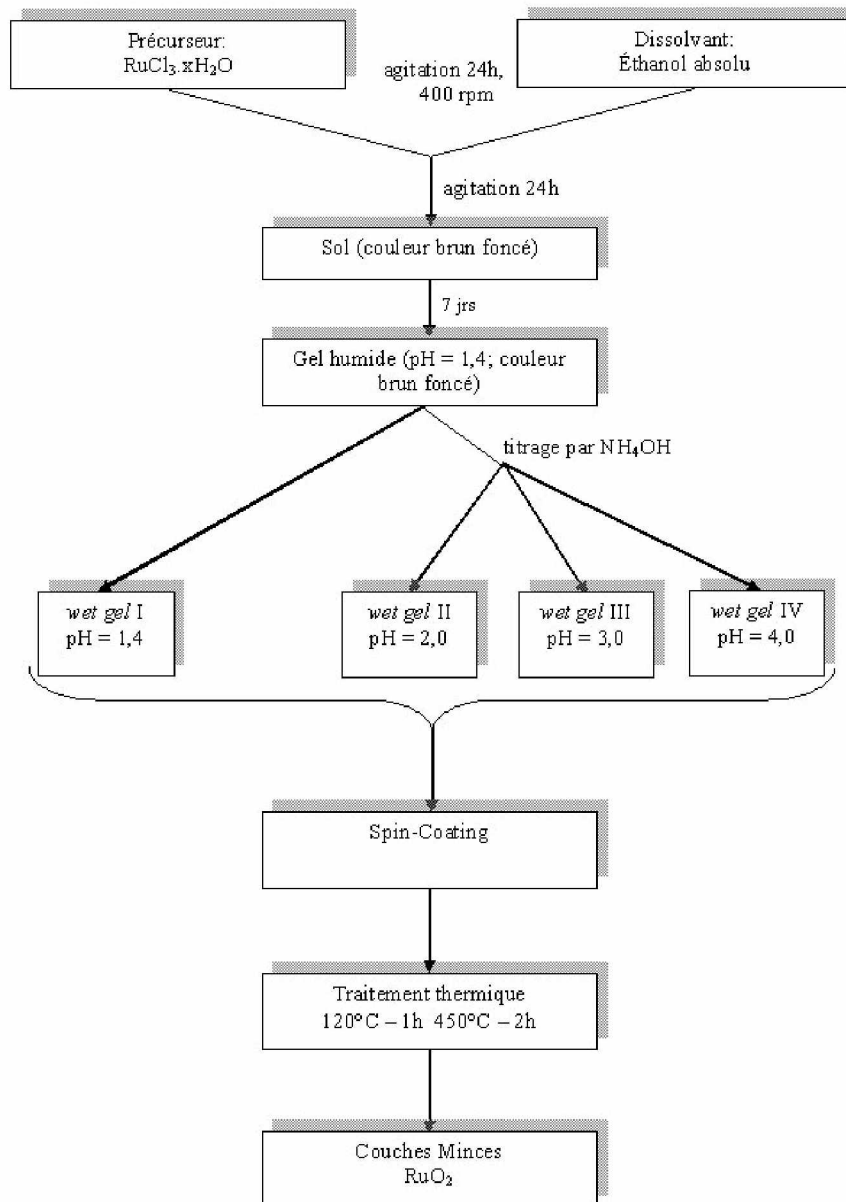


Figure II.5 Organigramme retraçant les étapes de la synthèse des couches minces de RuO<sub>2</sub>

### III.1.4.2 Couches minces $\text{RuO}_2\text{-CeO}_2$ par pulvérisation cathodique

#### Principe de la méthode

On peut distinguer trois types de pulvérisation cathodique :

- La pulvérisation cathodique à double électrode (dit diode): dans une enceinte sous vide un champ électrique continu est appliqué entre un matériau à déposer (cathode) et un substrat (anode);
- La pulvérisation cathodique radio fréquence: technique qui permet de déposer des matériaux de type conducteur ou isolant. Le champ électrique continu est remplacé par un champ électrique alternatif à haute fréquence de l'ordre du mégahertz.
- La pulvérisation cathodique magnétron: au champ électrique est superposé un champ magnétique orthogonal, ce qui provoque un allongement des trajectoires électroniques sous forme de spirale. En conséquence le plasma est concentré dans la zone centrale de la cible. On augmente ainsi la probabilité d'ionisation d'une molécule de gaz près de la surface de la cible. L'effet magnétron peut être appliqué à la pulvérisation cathodique de type radio fréquence aussi bien qu'au type diode.

Le phénomène de pulvérisation cathodique est un procédé de bombardement de la surface du matériau à déposer (cible) par un flux de particules énergétiques. Ces particules sont le plus souvent des ions d'argon  $\text{Ar}^+$ , accélérés par une tension appliquée entre le substrat (anode) et la cible (cathode). Suite à ce bombardement, les particules qui constituent la cible sont éjectées pour être recueillies sur un substrat, placé vis-à-vis de la cible, et sur lequel elles forment une couche mince (figure II.6).

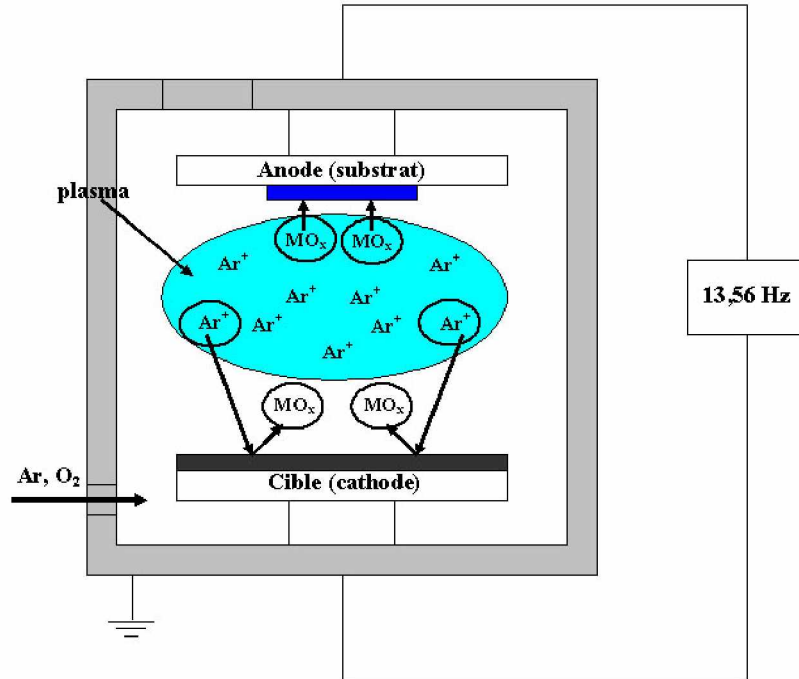


Figure II.6 : Principe de la pulvérisation cathodique

### Élaboration des échantillons

Une série de couches minces RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> de compositions variables a été élaborée par pulvérisation cathodique. Les couches minces ont été déposées sur deux types de substrats :

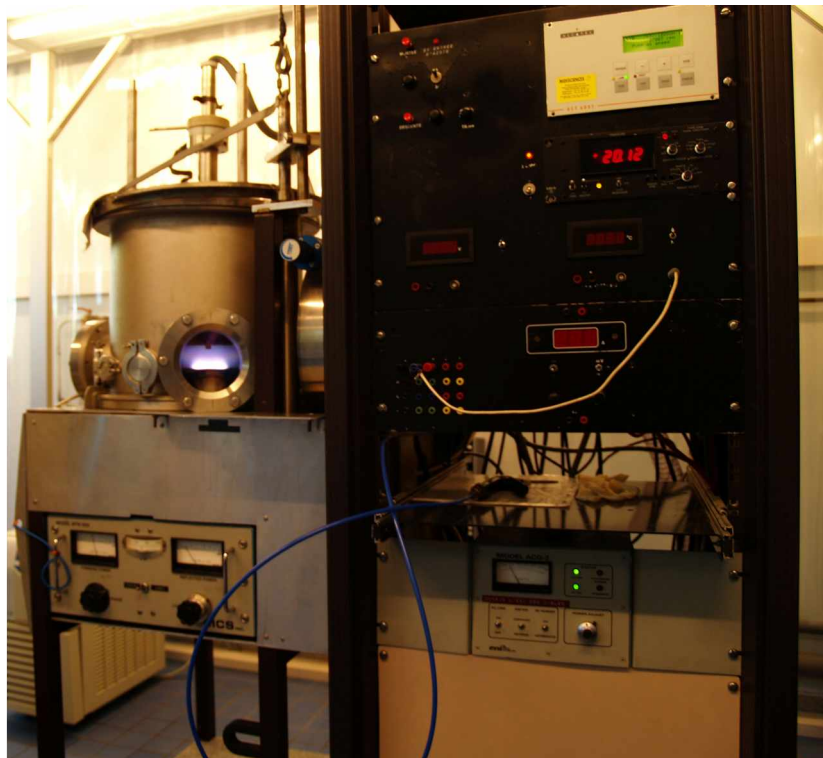
- (a) des substrats silicium recouverts de couches de silice puis de platine (Pt/SiO<sub>2</sub>/Si, dimensions 10 mm x 10 mm) et
- (b) des substrats SiO<sub>2</sub>/Si (5mm x 10mm) avec des électrodes en platine.

Les dépôts ont été effectués dans un système construit à l'Institut Matériaux Microélectronique et Nanoscience de Provence IM2NP (Pr. Khalifa Aguir). Le dispositif est constitué d'un bâti sous vide qui accepte trois substrats vierges par cycle de dépôt. L'ultra vide (une pression de l'ordre de 5 x10<sup>-7</sup> mbar) est assuré par un système de pompage. Une photographie du système est représentée sur la figure II.7.

Toutes les couches minces de RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> ont été déposées par pulvérisation cathodique radio fréquence (13,56 MHz) avec effet magnétron, sous une atmosphère réactive argon-oxygène. Les débits des gaz sont contrôlés par des débitmètres massiques. La puissance effective soumise à la cible est de 80 W. Chaque dépôt a été réalisé pendant 30 minutes, les

substrats n'ont pas été chauffés. Le tableau II.4 regroupe tous les paramètres utilisés lors des dépôts. La figure II.8 montre une photographie du procédé de dépôt d'une couche mince de composition molaire 30% RuO<sub>2</sub>-70% CeO<sub>2</sub>.

Les noms de couches minces sont représentés par les lettres « CM » (couches minces) suivis par le nom du composant RuO<sub>2</sub> et d'un numéro d'ordre « n » - CMRuO<sub>2</sub>-n. Cette notation sera reprise par la suite comme référence.



*Figure II.7 : Système de dépôts de couches minces par la pulvérisation cathodique. L'Institut Matériaux Microélectronique et Nanoscience de Provence IM2NP, Faculté de St. Jérôme Marseille*



Figure II.8 : Dépôt d'une couche mince de composition molaire 30% RuO<sub>2</sub>-70% CeO<sub>2</sub>

Tableau II.4 : Paramètres employés lors des dépôts des couches minces RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> de compositions variables

Nom d'échantillon	Composition de la cible	Puissance soumise à la cible [W]	Pression totale dans le bâti pendant le dépôt (Ar + O <sub>2</sub> ) [mbar]	Pression partielle d'oxygène lors des dépôts [mbar]
Ru100p	100% at. RuO <sub>2</sub>	80	20 x10 <sup>-3</sup>	4,60 x10 <sup>-3</sup>
Ru30p	30% at. RuO <sub>2</sub> 70% at. CeO <sub>2</sub>	80	20 x10 <sup>-3</sup>	4,46 x10 <sup>-3</sup>
Ru15p	15% at. RuO <sub>2</sub> 85% at. CeO <sub>2</sub>	80	20 x10 <sup>-3</sup>	4,88 x10 <sup>-3</sup>
Ru5p	5% at. RuO <sub>2</sub> 95% at. CeO <sub>2</sub>	80	20 x10 <sup>-3</sup>	4,82 x10 <sup>-3</sup>
Ru0p	100% at. CeO <sub>2</sub>	80	20 x10 <sup>-3</sup>	5,13 x10 <sup>-3</sup>

Lors des dépôts de couches minces RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> de compositions variables, les cibles (diamètre = 80mm et épaisseur = 2 mm) utilisées sont des cibles élaborées à partir des mélanges de poudres commerciales de RuO<sub>2</sub> (Alfa Aesar, pureté 99,9%) et de CeO<sub>2</sub> (Alfa Aesar, pureté 99,9%). Les poudres ont été mélangées et ensuite compactées (200 MPa) dans un moule en inox spécialement usiné aux dimensions d'une cible de pulvérisation cathodique.



## II.2. Caractérisation

### II.2.1 Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X (DRX) permet d'identifier les phases présentes dans l'échantillon par comparaison aux fiches internationales de diffraction JCPDS, de déterminer les paramètres de maille d'un réseau cristallin et des positions atomiques (méthode de Rietveld), ainsi que de calculer la taille moyenne des cristallites «  $D_{DRX}$  » (élargissement de pics de diffraction).

Tous les diagrammes de DRX ont été enregistrés en employant le diffractomètre Bruker –Siemens, modèle D 5000. Les radiations utilisées sont celles d'une anticathode de cuivre  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1,5406 \times 10^{-10}$  m) et  $K_{\alpha 2}$  ( $\lambda = 1,5406 \times 10^{-10}$  m), bombardée par des électrons (émis par un filament de tungstène) accélérés sous une tension de 45 kV. Le diffractomètre est équipé de fentes de Soller à l'avant du porte échantillon tournant et d'un monochromateur à l'arrière de celui-ci, permettant ainsi d'éliminer la radiation  $K_{\beta}$ .

Le diffractomètre peut fonctionner suivant deux modes:

- diffraction de rayons X classique  $\theta/2\theta$  pour la caractérisation des poudres;
- diffraction de rayons X en incidence rasante  $\alpha/2\theta$ , où  $\alpha$  est l'angle (de l'ordre de 0,5) que forme le faisceau incident rasant avec la face avant de l'échantillon, technique adaptée à l'étude des couches minces.

Une analyse par diffraction de rayons X en configuration classique ( $\theta - 2\theta$  ou Bragg-Brentano) implique une profondeur de pénétration des rayons X (RX) dans l'échantillon comprise entre le micromètre et le millimètre. Ces conditions sont inadaptées dans le cas d'études des couches minces ayant une épaisseur comprise entre 20 à 200 nm. Le signal provenant du substrat est si intense, que le signal dû aux couches minces est généralement perdu dans le bruit de fond ou les pics du substrat. Pour cette raison, la diffraction en incidence rasante est avantageuse, puisque la profondeur irradiée de l'échantillon diminue proportionnellement à l'angle d'incidence du faisceau de rayons X. On augmente ainsi le volume total de la diffraction due aux couches minces en limitant le parasitage du substrat.

Contrairement à la configuration  $\theta - 2\theta$  où le porte-échantillon (et donc la face plane de l'échantillon) effectue un mouvement de rotation ( $d\theta/dt$ ) coordonné avec celui du détecteur

( $d2\theta/dt$ ), la diffraction en incidence rasante s'effectue à angle fixe ( $\alpha$ ), seul le détecteur se déplaçant (angle  $2\theta$  variable) (figure II.9) [83].

Plus généralement, on peut analyser les phases présentes dans des couches minces d'épaisseur comprise entre 2 et 100 nm.

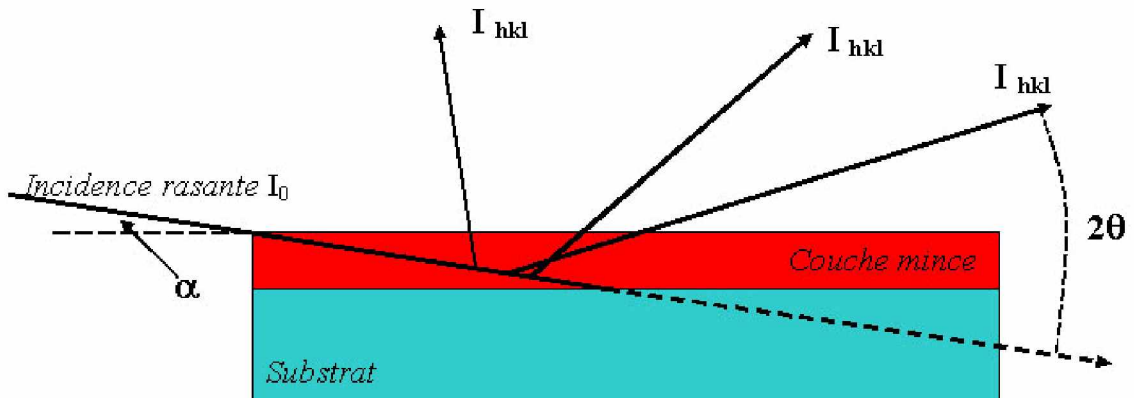


Figure II.9 : Géométrie de diffraction de rayons X en incidence rasante.

### II.2.1.1 Méthode dite de Rietveld

La méthode dite de Rietveld [84] est une procédure d'affinement des structures cristallographiques à partir des diagrammes de diffraction de rayons X ou de neutrons, lorsque la structure d'un échantillon est approximativement connue. Cette méthode permet, à partir de calculs par la méthode des moindres carrés, de déterminer tous les paramètres cristallographiques dans le cas de diffraction sur poudres et en prenant en compte toute l'information contenue dans le profil de diffraction.

## Principe

Le principe de base repose sur le traitement de tout le profil de diffraction et non des seules intensités intégrées des pics de Bragg (hkl). Un diagramme de diffraction d'une poudre polycristalline peut être considéré comme un ensemble d'angles  $\theta$  (ou  $2\theta$ ) et d'intensités repérées par le couple de valeurs :  $\{\theta_i, y_i\}_{i=1\dots n}$ . La variable  $\theta_i$  (ou  $2\theta_i$ ) correspond à un angle du profil de diffraction, et la variable  $y_i$  correspond à l'intensité en ce point du profil (lié à la raie  $i$  de diffraction). L'intensité  $I_{hkl}$  d'un pic de diffraction (hkl) est constituée de la somme des intensités  $y_i$  de profil. Le sommet d'un pic de Bragg est généralement lié à ce que l'on désigne comme étant l'angle de Bragg  $2\theta_{hkl}$ . On peut modéliser un profil de diffraction ( $y_{cal}$  – intensité calculée) <sub>$i$</sub>  en tant qu'une somme de réflexions de Bragg et de bruit de fond (background).

Le modèle mathématique proposé pour décrire le profil de diffraction d'une poudre polycristalline est le suivant:

$$y_{ical} = S \sum_i I_h(\beta_l) \Omega(\theta_i - \theta_h)(\beta_p) + B \quad (\text{II.1})$$

où

- $y_{ical}$  est une intensité calculée;
- $S$  est un facteur d'échelle;
- $I_h$  est l'intensité intégrée de la raie  $i$  par rapport au pas  $h$ ,

$$I_h = (LAPCF^2)_h \quad (\text{II.2})$$

où, pour chaque pas  $h$ :

- | L - facteur de Lorentz;
- | F - facteur de structure;
- | A - facteur d'absorption;
- | P - fonction qui décrit l'orientation préférentielle;
- | C - la correction d'effets non linéaire;

- $\Omega (\theta_i - \theta_h)$  est la fonction décrivant le profil de diffraction expérimental,
- $B_i$  représente la fonction de bruit de fond au pas  $i$ ,
- $\beta_I$  et  $\beta_P$  – sont des fonctions dépendant respectivement: de paramètres cristallographiques du matériau analysé et des paramètres de profil des raies de diffraction;

Dans la méthode MR, les fonctions  $[\beta_I]$  et  $[\beta_P]$  sont calculées en appliquant un modèle qui dépend d'une série de paramètres. L'ensemble des paramètres modélisés est:  $\beta = [\beta_I][\beta_P] = (\beta_1, \beta_2, \dots \beta_m)$ , où  $m$  est le nombre total de paramètres libres. La méthode de Rietveld optimise, par la méthode des moindres carrés, la fonction  $\chi^2$ :

$$\chi^2 = \sum_i w_i \{y_{iobs} - y_{ical}(\beta)\}^2 = \text{Minimum} \quad (\text{II.3})$$

$$w_i = [\sigma^2(y_{iobs})]^{-1} \quad (\text{II.4})$$

où:

- $\sigma$  est l'écart type;
- $y_{i,obs}$  est l'intensité de diffraction observée à l'angle  $\theta_i$ ;

Pour optimiser la qualité de l'affinement, plusieurs tests de cohérence, nommés: R-facteurs sont utilisés. On trouve le plus souvent dans la littérature les R-facteurs suivants [85, 86]:

- facteur cristallographique R:

$$R = 100 \frac{\sum_h |F_{obs,k} - F_{cal,h}|}{\sum_h |F_{obs,h}|} \quad (\text{II.5})$$

- facteur de profil  $R_p$ :

$$R_p = 100 \frac{\sum_{i=1,n} |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum_{i=1,n} y_{iobs}} \quad (\text{II.6})$$

- facteur de profil pondéré  $R_{wp}$ :

$$R_{wp} = 100 \left[ \frac{\sum_{i=1,n} w_i |y_{iobs} - y_{ical}|^2}{\sum_{i=1,n} w_i y_{iobs}^2} \right]^{1/2} \quad (\text{II.7})$$

- facteur de profil pondéré attendu  $R_{exp}$ :

$$R_{exp} = 100 \left[ \frac{n - p}{\sum_i w_i y_{iobs}} \right]^{1/2} \quad (\text{II.8})$$

$n$  et  $p$  sont respectivement le nombre de valeurs  $y$  enregistrées, et le nombre de paramètres affinés.

### Le protocole d'affinement

L'un des logiciels le plus connu pour effectuer des affinements de structures cristallines en appliquant la méthode de Rietveld est le logiciel FullProf [86-88]. Ce logiciel permet d'affiner les paramètres cristallographiques suivants:

- facteur d'échelle
- paramètres de mailles ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ )
- positions atomiques ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ )
- taux d'occupation d'un site ( $n_{cc}$ )
- facteur d'agitation thermique isotrope de Debye-Waller ( $B$ ).
- paramètres de vibration thermique de chaque atome (vibrations isotropes ou anisotropes)
- paramètres de profil  $U$ ,  $V$ ,  $W$  et d'asymétrie
- orientation préférentielle
- fonction de bruit de fond (polynôme ou autre)
- correction du point zéro de goniomètre (en  $2\theta$ ) ou du centrage de l'échantillon.

Pour effectuer ces affinements le logiciel FullProf exige l'introduction des informations suivantes:

- les valeurs initiales de tous les paramètres variables
- le groupe d'espace des phases cristallines étudiées
- la longueur d'onde utilisée
- le diagramme de diffraction de rayons X

Le mode opérationnel d'affinement des paramètres cristallographiques à partir de diagrammes de diffraction de rayons X est le suivant:

1. affinement du facteur d'échelle (après fixation des autres paramètres initiaux)
2. affinement du facteur d'échelle, du point zéro du goniomètre et du bruit fond
3. blocage du point zéro du goniomètre et affinement du déplacement
4. affinement des paramètres de maille
5. affinement du profil de raies (U, V, W)
6. blocage du déplacement de l'échantillon, affinement des paramètres de maille
7. affinement du facteur thermique de Debye-Waller (B);
8. blocage de tous les paramètres et libération des positions atomiques;
9. libération des paramètres de vibration thermique des atomes (isotropique ou anisotropique) - si besoin (dans ce cas on n'affine pas les facteurs de Debye-Waller (B));
10. blocage de tous les paramètres et libération du point zéro du détecteur et affinement des positions de l'échantillon;
11. à la fin de l'affinement si nécessaire, on peut libérer le taux d'occupation de chaque site atomique.

### II.2.1.2 La taille moyenne des cristallites

Une autre information que l'on peut obtenir de diagrammes de diffraction de RX, est la taille moyenne des cristallites ou longueur de cohérence. Il existe plusieurs méthodes pour l'évaluer. Dans tous les cas, on considère la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic  $\Delta(2\theta)$  (figure II.10). La plus connue est la méthode de Scherrer [89]. On peut évaluer la taille moyenne des cristallites en appliquant la relation suivante :

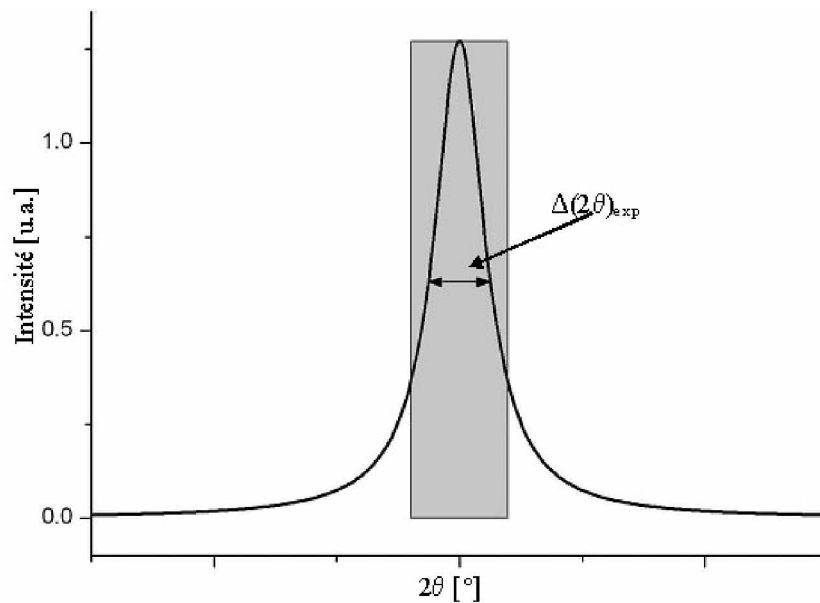


Figure II.10 : Principe de détermination de la grandeur des cristallites.

*Profil lorentzien de raie.*

$$D_{DRX} = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)_{inst.} \cos\theta} \quad (\text{II.9})$$

où

$D_{DRX}$  – taille des cristallites du pic considéré,

$K$  – facteur de forme, voisin de 1

$\Delta(2\theta)_{inst.} = \Delta(2\theta)_{exp} - \Delta(2\theta)_s$  (II.10) – correction instrumentale dans l'approximation de profil lorentzien, élargissement du pic dû à l'effet de taille et à la déformation de paramètre de maille, déterminé par rapport à un standard,

$\Delta(2\theta)_{exp}$  : largeur à mi-hauteur des réflexions de l'échantillon,

$\Delta(2\theta)_s$  : largeur à mi-hauteur des réflexions d'un standard (pour l'échantillon qui est bien cristallisé),

$\theta$  – angle de Bragg,

$\lambda$  – longueur d'onde du rayonnement X.

La relation de Scherrer possède des limites dans son application: elle ne tient pas compte des déformations locales qui peuvent influencer la forme et la position des pics (ce qui est très important pour des couches minces ou dans le cas de nanomatériaux). Ces déformations peuvent être évaluées en supposant l'existence d'une distribution de distances inter-réticulaires ou de paramètres de maille. Si  $\varepsilon = \Delta a/a$  est la déformation du paramètre de maille (dans le cas particulier d'un réseau cubique hypothétique), la simple dérivation de la formule de Bragg ( $\lambda = 2d \sin \theta$ ) donne:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a} = -\frac{\Delta \theta}{\operatorname{tg} \theta} = \varepsilon \quad (\text{II.11})$$

L'élargissement total (largeur à mi-hauteur, déduite des corrections instrumentales) dû aux déformations «  $(\Delta 2\theta)_{\text{déf}}$  » et à l'effet de taille «  $(\Delta 2\theta)_{\text{taille}}$  » s'écrit donc, dans l'hypothèse de profil lorentzien :

$$(\Delta 2\theta)_{\text{total}} = (\Delta 2\theta)_{\text{taille}} + (\Delta 2\theta)_{\text{déf}} \quad (\text{II.12})$$

$$(\Delta 2\theta)_{\text{taille}} = \frac{K\lambda}{D_{\text{DRX}} \cos \theta} \quad (\text{II.13})$$

$$(\Delta 2\theta)_{\text{déf}} = \varepsilon \operatorname{tg} \theta \quad (\text{II.14})$$

(distribution de déformations)

$$(\Delta 2\theta)_{\text{total}} = (\Delta 2\theta)_{\text{taille}} + (\Delta 2\theta)_{\text{déf}} = \frac{K\lambda}{D_{\text{DRX}} \cos \theta} + \varepsilon \operatorname{tg} \theta \quad (\text{II.15})$$



L'expression devient, en multipliant par le terme adéquat,

$$\frac{\cos\theta}{K\lambda}(\Delta 2\theta)_{total} = \frac{1}{D_{DRX}} + \left(\frac{\varepsilon}{K\lambda}\right)\sin\theta \quad (\text{II.16})$$

La méthode de Williamson –Hall [90] consiste à représenter la grandeur expérimentale

$Y = \frac{\cos\theta}{\lambda}(\Delta 2\theta)_{total}$  en fonction de  $\frac{\sin\theta}{\lambda}$  ( $\lambda$  étant la longueur d'onde connue):

$$Y = \frac{\cos\theta}{\lambda}(\Delta 2\theta)_{total} = \frac{1}{D_{DRX}} + \frac{\varepsilon}{\lambda}\sin\theta \quad (\text{II.17})$$

La pente de la courbe obtenue permet de calculer  $\left(\frac{\varepsilon}{\lambda}\right)$  donc la déformation:

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} \quad (\text{II.18})$$

L'extrapolation à  $\theta = 0$  permet de calculer  $1/D$  et donc de déterminer la taille moyenne des cristallites  $D$ . Ce calcul permet de séparer effet de taille et distorsion de réseau.

Dans notre cas, on applique la méthode classique de W-H pour tenir compte de la distorsion de la maille cristalline.

## II.2.2 Microscopie électronique à balayage

Lors de nos études, nous avons utilisé le microscope électronique à balayage (MEB) Philips XL30, qui présente une résolution maximale de 100 nm. Les observations peuvent être réalisées sous des tensions allant de 10 à 25 kV. Les images sont réalisées en utilisant les électrons secondaires ou rétrodiffusés, collectés par un détecteur formé d'un scintillateur couplé à un photomultiplicateur.

Les analyses qualitatives et quantitatives de la composition chimique sont réalisées à l'aide d'un système du type EDAX, basé sur des études de spectres EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) obtenus par l'émission des rayons X.

La microscopie électronique à balayage, dans le cas des nanomatériaux, reste l'une des techniques d'études peu efficace en raison de la limite de sa résolution – très supérieure à la taille des particules. Dans notre cas, le MEB donne seulement des informations sur l'aspect statistique des agglomérats des poudres ou sur la qualité de surface des couches minces élaborées. Des microanalyses de composition chimique ont été également réalisées.

## II.2.3 Microscopie électronique en transmission

Pour accéder à la taille et la morphologie des nanoparticules et des couches nanostructurées, nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission (MET). Cette technique nous permet d'obtenir des images avec une très bonne résolution (de l'ordre de 0,2 nm), de réaliser des clichés de diffraction et effectuer des microanalyses X à partir de très petites zones de l'échantillon.

Dans un MET, les électrons traversant l'échantillon qui doit avoir un épaisseur suffisamment faible (inférieure à 100 nm) pour pouvoir construire des images en haute résolution. Cela demande une préparation spéciale des échantillons. Dans le cas des poudres nanométriques, ce problème se ramène à une distribution de très faible quantité de poudre sur une grille en cuivre recouverte par un film mince de carbone. Comme dans le cas des couches minces, il est nécessaire d'utiliser des équipements spéciaux et des procédures adaptées, afin de préparer des échantillons « transparents » aux électrons. Dans le cadre de nos travaux, deux différentes méthodes de préparation d'échantillon ont été mises en jeu.

La première méthode consiste à utiliser une sonde ionique focalisée (FIB) en faisant appel à la technique *in situ*. Cette technique revêt une importance particulière permettant une

localisation précise et rapide des zones d'intérêt sur l'échantillon ; ces zones sont ensuite découpées sous forme de très fines lames par un faisceau d'ions focalisés. Ceci est très important pour les analyses de défauts dans les couches minces. Nous avons employé le FIB de la marque FEI™ équipé de double canon à ions gallium ( $\text{Ga}^+$ ).

L'autre méthode consiste en l'amincissement des échantillons par bombardement ionique des surfaces (pré-polies mécaniquement) en faisant appel au système de polissage PIPS (Precision Ion Polishing System). Cette technique permet de préparer des échantillons de bonne qualité, mais la localisation précise de la zone d'intérêt reste très difficile et le temps de préparation relativement long (environ quelques heures par échantillon). Nous avons utilisé un PIPS de type Gatan équipé de deux canons d'ions argon ( $\text{Ar}^+$ ).

Pour effectuer les observations, nous avons utilisé le microscope électronique TECNAI G<sup>2</sup> ayant une tension d'accélération des électrons de 200 kV, qui correspond à une longueur d'onde 2,51 pm. Le faisceau d'électrons est créé par échauffement d'un cristal d'hexaborure de lanthane ( $\text{LaB}_6$ ). Le microscope est équipé d'un système de microanalyse de rayons X par spectroscopie en dispersion d'énergie de type EDAX, permettant d'identifier les éléments chimiques présents dans des échantillons.

## II.2.4 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier IRTF

Le principe de la spectroscopie infrarouge repose sur l'interaction entre des ondes lumineuses et les vibrations des atomes des molécules. Lorsqu'un spectre polychromatique interagit avec un solide ou avec des molécules, on observe une absorption à certaines fréquences propres au solide ou à la molécule. Cette absorption traduite sous forme des pics, correspond à des fréquences de vibrations (ou « mode de vibration »). Chaque mode de vibration est caractérisé par une énergie particulière.

Cette technique permet d'analyser la matière à l'état gazeux, liquide ou solide. Nous avons utilisé la spectrométrie IRTF pour étudier des transformations moléculaires lors de réactions catalytiques. Les principales réactions envisagées dans notre étude ont été les transformations de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}$  respectivement en  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CO}_2$  seulement.

Les échantillons de nanopoudres et de couches minces élaborées ont été exposés à l'action des mélanges : air- $\text{CH}_4$  et air- $\text{CO}$  dans deux montages spécifiques (voir chapitre 4), permettant d'analyser les gaz émis à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier IRTF

de type MATSON-BRUKER. Le fonctionnement du spectromètre repose sur le principe de l'interféromètre de Michelson. Les spectres IR peuvent être enregistrés soit en transmittance (Tr) soit en absorbance (Ab) avec une résolution de  $8 \text{ cm}^{-1}$  dans un domaine de nombre d'onde de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Les mesures et leurs acquisitions sont pilotées par ordinateur via le logiciel WinFIRST.

## **II.2.5 Mesures de propriétés électriques**

### **II.2.5.1 Mesures électriques en courant continu**

Pour effectuer les mesures de conductivité électrique des couches minces de  $\text{RuO}_2\text{-CeO}_2$  de compositions variables, nous avons employé un multimètre de haute précision Keithley - modèle 2611. Cet appareil est parfaitement adapté pour les mesures de faible résistance – comme celle du dioxyde de ruthénium [20].

Un montage expérimental à deux électrodes a été réalisé au laboratoire pour ces mesures (voir chapitre II.3).

### **II.2.5.2 Mesure électriques en courant alternatif**

La spectroscopie d'impédance électrique SIE est une autre technique de mesure qui permet d'étudier la conductivité et les effets des interfaces dans le cas de matériaux peu conducteurs. En effet, elle permet de différencier les comportements électriques des grains, des joints de grains et des interfaces avec les électrodes de mesure. Nous avons utilisé un spectromètre d'impédance de type SOLARTRON modèle SI 1260. Les mesures sont réalisées en appliquant des tensions alternatives de quelques mV d'amplitudes, et en faisant varier les fréquences de  $10^7 \text{ Hz}$  à  $10^{-1} \text{ Hz}$ . Les mesures sont effectuées sous atmosphère ambiante, ou sous flux gazeux contrôlés, et en fonction de la température (de 25 à  $600^\circ\text{C}$ ). Le logiciel d'acquisition et d'enregistrement *ZPlot* permet de visualiser les spectres d'impédance sous forme de diagramme de Nyquist, qui sont ensuite interprétés en termes de circuits électriques équivalents en utilisant du logiciel *ZView*.

La cellule de mesure utilisée est montrée sur la figure II.11. Ce montage permet de réaliser des mesures d'impédance en fonction de la température sous atmosphère de l'air.

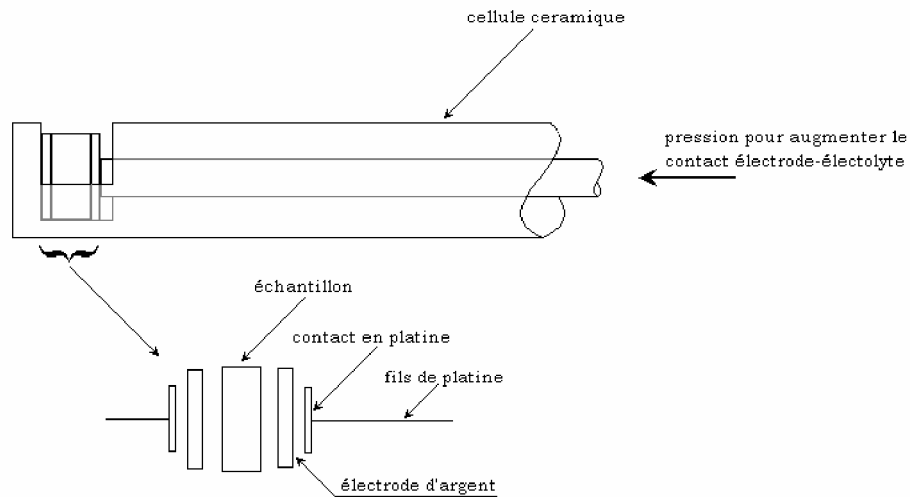


Figure II.11: Cellule de mesure d'impédance électrique des matériaux utilisée au laboratoire

Les résultats sont représentés en représentation de Nyquist ( $X=Z'$ ,  $Y=Z''$ ), ou  $Z=Z'+jZ''$  les quelles peuvent être ensuite traité par les logiciel spécifique ZWiev.

## II.3. Dispositifs spécifiques

### *Introduction*

Une partie importante de nos travaux a consisté à réaliser plusieurs types de montages expérimentaux permettant d'évaluer l'activité catalytique des matériaux élaborés :

- un réacteur pour l'étude de la conversion catalytique sur poudres (A) couplé à un spectromètre infrarouge,
- un réacteur couplé au spectromètre IR pour l'étude des couches minces (B),
- un système (C) pour l'étude de la conductivité des couches minces sous flux gazeux.

### II.3.1 Système de mesures catalytiques

Afin de déterminer la réponse catalytique d'un matériau, lors d'une réaction solide-gaz, un montage spécifique d'études catalytiques en présence de gaz toxique ( $\text{CH}_4$  ou  $\text{CO}$ ) a été mis en œuvre au laboratoire (figure II.12). Son principe est fondé sur les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des gaz transmis ou émis après leur passage à travers l'échantillon. Ce banc de mesure est constitué d'un four horizontal où se trouve un réacteur catalytique (lit catalytique), permettant le contact de l'échantillon avec le flux de gaz. Le four permet de chauffer l'échantillon à une température donnée (de  $25^\circ\text{C}$  à  $700^\circ\text{C}$ ). Cette température est mesurée par un thermocouple disposé près de l'échantillon, à une valeur appelée température de travail et notée  $T_{\text{cat}}$ , correspondant à une activité catalytique donnée. Le débit de gaz est contrôlé par un système de débitmètres massiques et peut varier de 0 à  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Le gaz toxique ( $\text{CH}_4$  ou  $\text{CO}$ ) est dilué dans l'air ou l'azote et sa concentration peut varier selon les besoins (de 0 à 2,5%). Les gaz sont mélangés et transmis à travers l'échantillon par un système de tuyaux souples. Le flux de gaz transformé ou non par l'échantillon (catalyseur), poursuit son trajet vers la cellule de mesure d'un spectromètre IRTF. Cette cellule est constituée d'un tube en verre, fermé aux deux extrémités par des fenêtres en KBr, transparentes au rayonnement IR (domaine spectral d'utilisation 40 000 à  $350 \text{ cm}^{-1}$ ). Les variations d'intensité des pics d'absorption infrarouge (modes de vibration des molécules de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) sont ensuite enregistrées par le spectromètre en fonction du temps de réaction. La figure II.12 représente le système de mesure. Des spectres sont réalisés toutes les 30 secondes, avec un temps d'acquisition de 30 secondes.

La spécificité de ce montage réside dans la possibilité d'étudier des matériaux sous forme de poudres ou de couches minces. Pour cela deux réacteurs catalytiques, facilement adaptables au système ont été conçus et mis en place au laboratoire. Le premier permet d'étudier des poudres et le deuxième des couches minces.

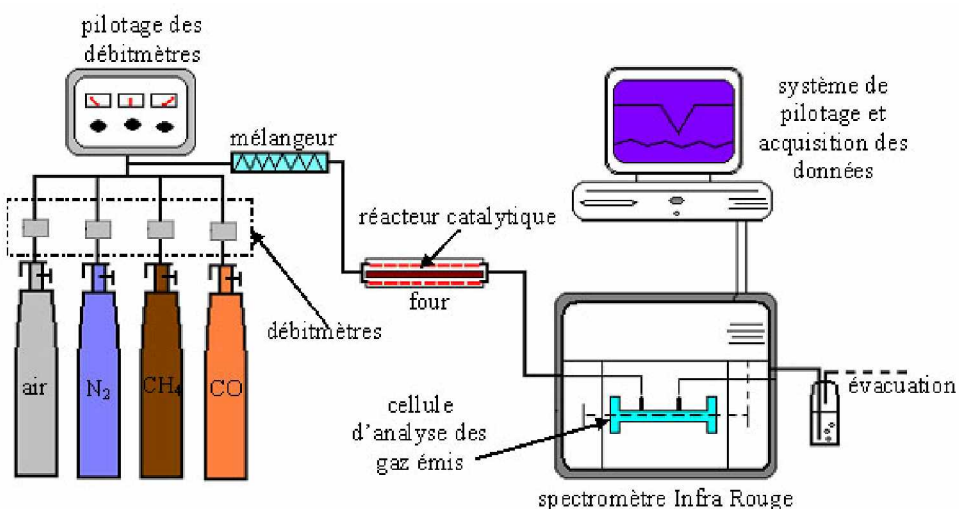


Figure II.12 : Système de mesure catalytique conçu et mis en place au laboratoire

### II.3.1.1 Principe d'études catalytiques sur une poudre

Le réacteur catalytique (figure II.13) est constitué d'un tube cylindrique en acier inoxydable qui contient l'échantillon de poudre (catalyseur) et soumis au gaz réactif, dont le débit est contrôlé par un système de débitmètres massiques. Une masse déterminée (de 0,03 à 0,05 g) de produit est placée dans le réacteur entre deux séparateurs poreux (zirrane) (Figure II.13). Le flux de gaz réactif, dont la composition en CH<sub>4</sub> (ou CO) peut varier de 100 à 2 500 ppm, passe d'abord par le séparateur 1, puis par l'échantillon et finalement par le séparateur 2 (figure II.13), avec une vitesse fixe  $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Le flux de gaz transformé ou non par l'échantillon est dirigé vers le spectromètre IRTF où des absorptions de rayonnement IR interviennent. Les gaz sont ensuite évacués vers l'extérieur.

Le résultat de l'analyse apparaît sous la forme d'un spectre infrarouge (figure II.14) et est ensuite enregistré en fonction du temps du test catalytique.

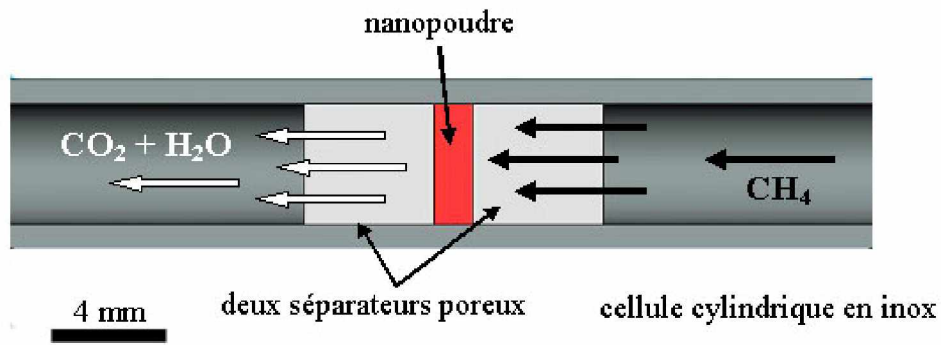


Figure II. 13 : Réacteur catalytique adapté à l'analyse de poudres

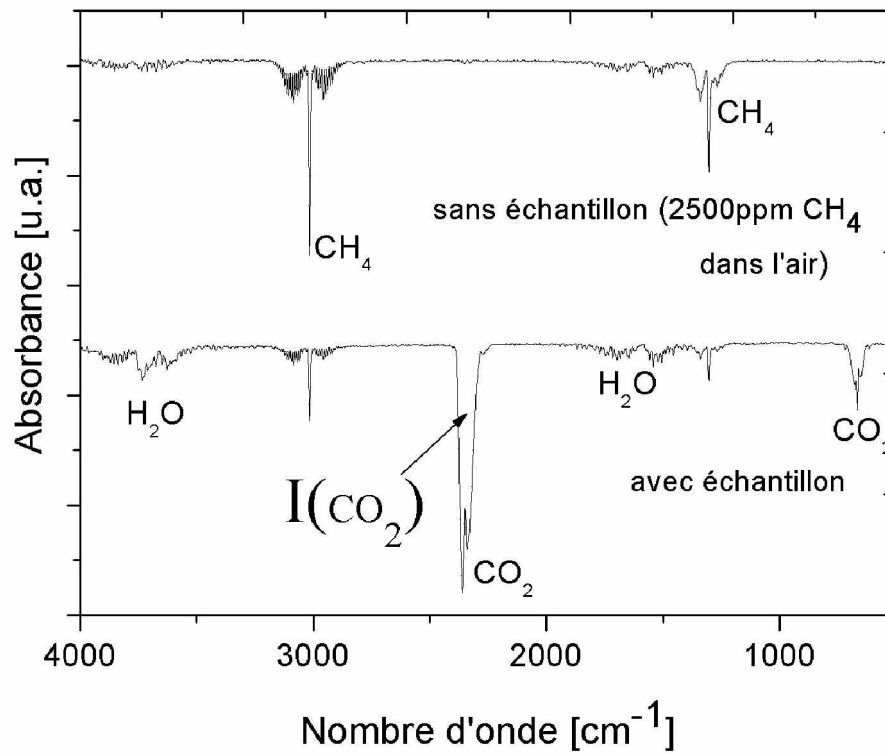


Figure II.14 : Exemple de spectre infrarouge



### II.3.1.2 Principe d'études catalytiques d'une couche mince

Le deuxième réacteur catalytique a été conçu pour permettre d'étudier les propriétés catalytiques des couches minces. Il est constitué d'un tube en quartz avec une tige équipée d'un support où vient se loger une couche mince (figure II.15). Le flux de gaz est ralenti par une paroi verticale, cela permet au gaz d'avoir un meilleur contact avec la surface de l'échantillon, ce qui améliore leurs interactions. Après interaction, le flux de gaz poursuit son trajet vers le spectromètre IRTF où il est analysé, pour ensuite être évacué à l'extérieur.

Le passage au ralenti du gaz est nécessaire, puisque la surface spécifique d'une couche mince est beaucoup moins grande que la surface spécifique d'une poudre (amas et agglomérats poreux). En fait, on peut admettre que, la surface spécifique d'une couche mince exposée au contact d'un gaz réactif dépend essentiellement de sa rugosité, et, en conséquence, un flux gazeux n'aurait que peu d'interaction avec cette surface.

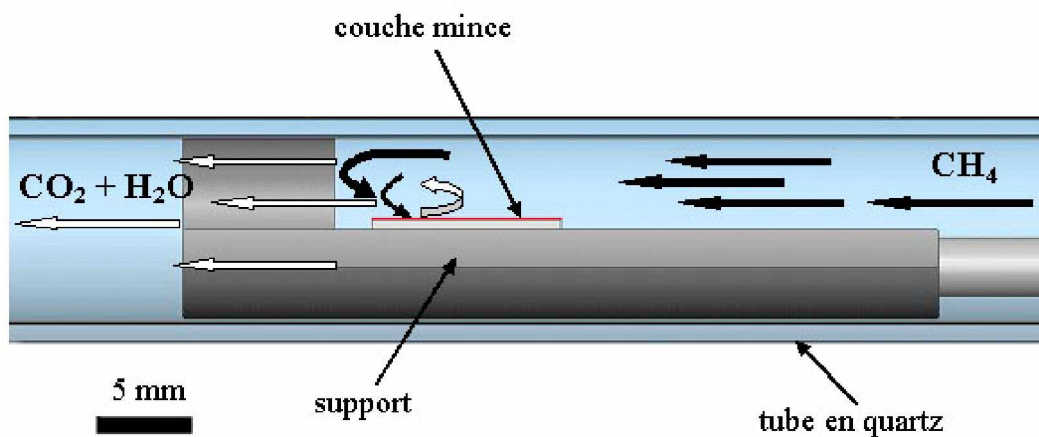


Figure II.15 : Réacteur catalytique adapté à l'analyse de couches minces

### II.3.1.3 Protocole de mesures catalytiques

Afin de déterminer un effet catalytique lié à des interactions solide-gaz en utilisant ce montage spécifique, il est nécessaire d'appliquer un protocole de mesures qui permet d'observer les gaz produits lors d'une réaction catalytique sur un échantillon et mener des mesures comparatives.

Cette nécessité résulte du principe de nos études catalytiques – c'est à dire d'analyse de gaz

émis par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). L'effet catalytique est mis en évidence en fonction de l'apparition de la bande d'absorption infrarouge de CO<sub>2</sub> (à 2350cm<sup>-1</sup>) qui est l'un des produits de la réaction (voir le chapitre II):



En outre, il faut tenir compte de la présence de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère. Il est impératif de ne pas confondre le CO<sub>2</sub> résiduel et le CO<sub>2</sub> produit lors d'une réaction catalytique solide-gaz. Pour contourner cette difficulté nous avons mis en place une procédure consistant en les étapes suivantes :

- effectuer des mesures IRTF à « blanc » (sans catalyseur) dans une gamme de températures variables pour s'assurer que le réacteur catalytique n'est pas lui-même actif vis à vis du mélange air-gaz. Ces études donnent aussi les spectres IR des bandes d'absorption de CH<sub>4</sub> et CO, qui vont servir ensuite d'étalons dans les tests catalytiques;
- l'échantillon est placé dans le réacteur et le système est chauffé à une température de 450°C pendant deux heures, pour dégager toutes les molécules adsorbées (surtout des molécules CO<sub>2</sub>) sur la surface de l'échantillon, des bouchons poreux (figure II. 13) et des parois du réacteur. Cette étape est effectuée sous un flux permanent d'air sec, en enregistrant régulièrement les spectres IRTF. Un dégagement important de CO<sub>2</sub> a été observé. Le taux de CO<sub>2</sub> passe par un maximum, avant de tendre vers zéro (figure II.16). Après cela, on maintient tout le temps le système sous flux permanent d'air sec;
- après avoir purgé le système de mesure on détermine la température optimale de catalyse (T<sub>cat</sub>); un mélange air-gaz (avec une composition de gaz toxique donnée, notée: Φ en ppm) est injecté dans le système; la température varie de 25°C à 500°C, par pas de 20°C; en analysant les intensités des bandes d'absorption de CO<sub>2</sub> (et de CH<sub>4</sub> ou CO) on détermine T<sub>cat</sub>;
- un nouvel échantillon est placé dans le réacteur (pas encore exposé au gaz réactif) ; le système est porté à la température optimale (T<sub>cat</sub>), on refait la procédure décrite dans l'étape 2 pour s'assurer de la pureté du système;
- la dernière étape est consacrée à des études de cinétique catalytique. Les expériences sont réalisées en présence d'une composition précise Φ (en ppm) de gaz réactif dans l'air et à la température T<sub>cat</sub>.

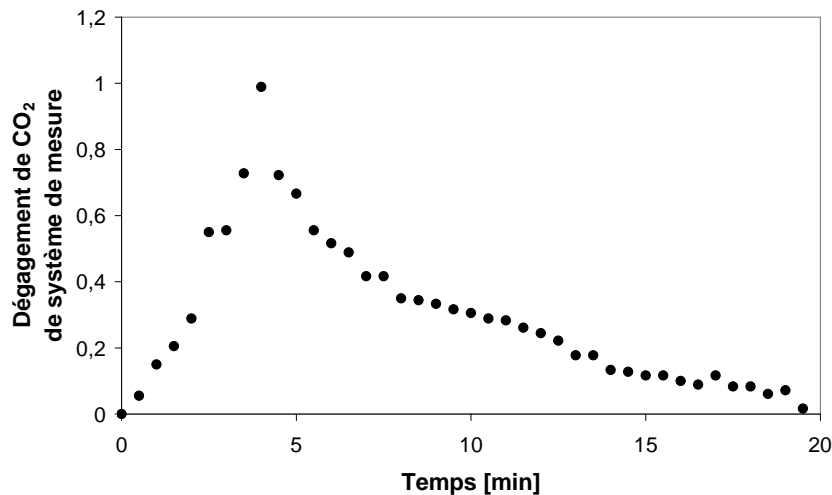


Figure II.16 : Dégagement de CO<sub>2</sub> du système de mesure

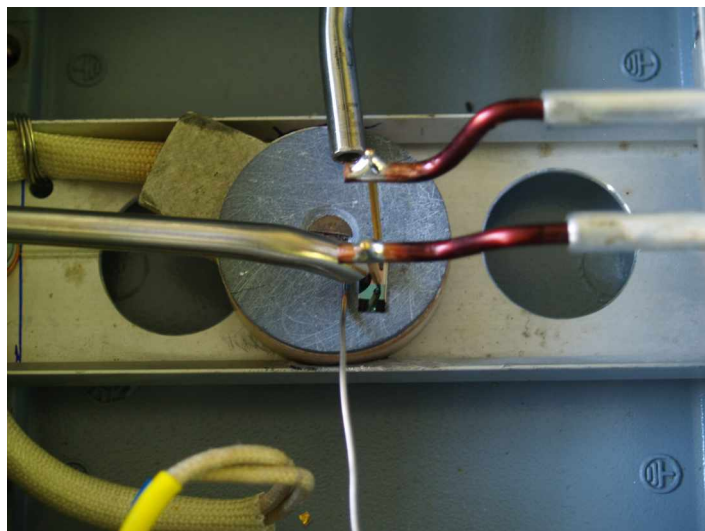
### II.3.2 Enceinte de mesures de propriétés électriques

Pour mettre en évidence les propriétés électriques des couches minces, nous avons réalisé une enceinte de mesures qui permet d'effectuer des études de conductivité électrique en fonction de la température et sous flux gazeux.

Le système de mesure est fixé dans un boîtier en aluminium (spécialement adapté – figure II.17) et se compose d'un support de maintien des têtes de test avec un levier de descente et d'un plateau de réception des échantillons chauffant (de 25°C à 400°C). La température de travail est pilotée par un thermocouple. Le thermocouple et l'alimentation du système de chauffage passent à travers les parois de l'enceinte. Le chauffage est lié à un système électronique qui pilote et contrôle la température.

Le positionnement de l'échantillon est manuel ainsi que la mise en contact des deux têtes de mesures sur l'échantillon.

La mesure est effectuée avec un appareil externe de type Keithley 2611 (mesures en courant continu), qui peut être facilement remplacé par un spectromètre d'impédance électrique de type SOLARTRON modèle SI 1260 (mesure en courant alternatif). Le système est complété par un ordinateur et un logiciel de pilotage et d'acquisition des données.



*Figure II. 17 : Enceinte de mesure de propriétés électriques, conçu et mise en place au laboratoire*

Le principe de fonctionnement du système sous un flux gazeux est simple : l'enceinte en aluminium possède plusieurs brides et passages électriques. L'échantillon est placé sur la petite plaque chauffante. Sur l'une des parois de l'enceinte se trouve la bride d'entrée du gaz, qui arrive directement sur la surface de l'échantillon par un tuyau coudé. Cette solution permet d'avoir le meilleur contact avec la surface de l'échantillon (siège de la catalyse) et surtout d'empêcher toute perte de gaz. A travers l'autre paroi de l'enceinte passe la bride d'évacuation ; cette sortie peut être dirigée vers le spectromètre IRTF ; les gaz émis sont ainsi analysés (figure II.18).

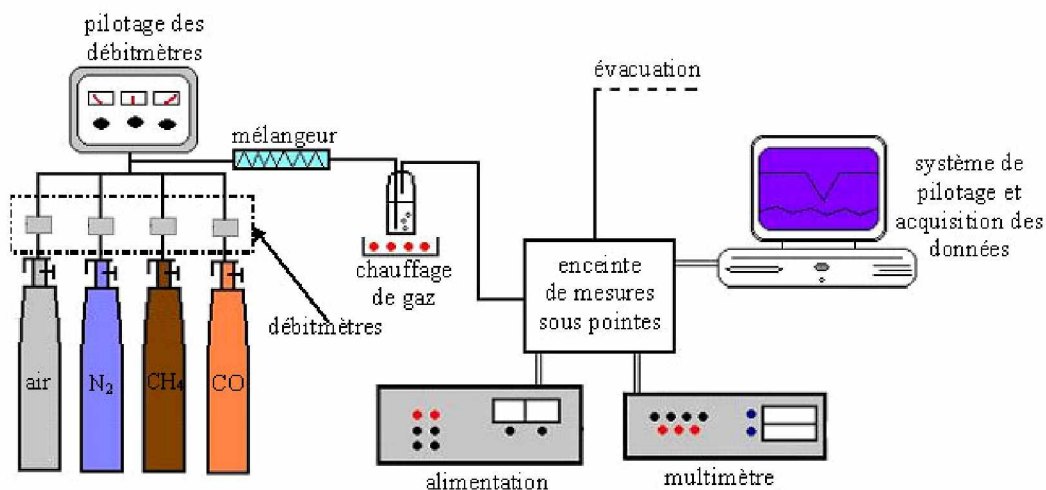


Figure II.18 : Système de mesures électriques sous flux gazeux

### Système de mesure sous gaz

Pour pouvoir tester ces nouveaux matériaux catalytiques élaborés et intégrés sur la plateforme silicium en présence de gaz toxique, il a été nécessaire de disposer de systèmes de mesures électriques adaptés. Deux systèmes originaux de mesures électriques sous flux de gaz toxiques ont été conçus et mise en place au laboratoire durant ma thèse. Ces deux systèmes permettent de caractériser les propriétés électroniques et catalytiques à la fois.

### II.3.3 Discussion

Ces deux montages permettent d'effectuer à la fois des mesures de propriétés électriques et catalytiques sur des échantillons de poudres ainsi que sur des couches minces.

Nous pouvons alors déterminer les informations suivantes:

- mesurer la conductivité ou la résistivité des couches minces de divers matériaux en fonction de la température ;
- évaluer la réponse de nouveaux matériaux catalytiques en présence d'un gaz toxique ;
- déterminer la température de travail ( $T_{cat}$ ) du catalyseur ;
- obtenir une information qualitative sur les gaz produits lors de la réaction catalytique ;
- étudier la cinétique de la réaction catalytique en fonction du temps et de la composition  $\Phi$  du gaz réactif dans un flux d'air.

## II.4 Mis en place d'une nouvelle technologie de capteur de gaz

### II.4.1 Introduction

La présente étude s'intègre dans le cadre général du développement de nouvelles technologies industrielles visant à détecter des mélanges de gaz toxiques présents en faibles quantités au sein d'un gaz vecteur qui est souvent l'air.

S'il est relativement courant de détecter une espèce isolée, il est très difficile de détecter simultanément plusieurs gaz dans un mélange: en particulier, dans l'atmosphère, la détection d'une espèce est perturbée par la présence de vapeur d'eau ( $H_2O$ ) et de gaz carbonique ( $CO_2$ ).

C'est la raison pour laquelle de nombreuses recherches portent sur la multidétection des gaz au sein de mélanges, et sur la mise en œuvre de technologies fiables désignées sous le terme de « nez électroniques ». Le problème central de la multidétection réside dans le fait qu'il ne suffit pas de juxtaposer des microcapteurs sur une plate-forme, mais qu'il faut impérativement pouvoir sélectionner des capteurs, « spécifiques », puis traiter le signal.

Parmi les matériaux très utilisés pour détecter des gaz dans l'atmosphère figurent les oxydes métalliques de type  $MO_x$  qui interagissent avec des gaz réducteurs, tout en étant stables dans l'air.

Les microcapteurs de gaz à base de dioxydes métalliques renseignent sur la présence et/ou la concentration des composés chimiques volatiles dans l'atmosphère autour du capteur. Ce type de capteur connaît un développement intensif car il s'agit d'une technique « miniaturisable », moins onéreuse et plus pratique que les techniques telles que la spectrométrie ou la chromatographie en phase gazeuse [91 - 95].

Il existe une grande variété de détecteurs de gaz, basés sur différents modes de mesure. On peut les classer en trois catégories : les dispositifs à ondes de surface (SAW), les détecteurs à infrarouge et les détecteurs potentiométriques.

Actuellement les travaux sont axés sur la réalisation de nouvelles générations de capteurs de gaz afin de remplacer les capteurs conventionnels, de type semi-conducteur : il s'agit de capteurs de type catalytique qui se présentent sous forme de films minces ou de nanopoudres [96].

Dans tous les cas, les travaux visent à combiner les facteurs suivants :

- minimisation de la consommation d'énergie,
- obtention d'un faible temps de réponse,
- amélioration de la sensibilité de l'oxyde à un type spécifique de gaz,
- amélioration également de la sélectivité du capteur par rapport à un gaz déterminé.

Pour les applications capteurs de gaz, de nombreux travaux sont en cours sur les oxydes tels que: SnO<sub>2</sub> [97, 98], ZnO [99], WO<sub>3</sub> [100 - 102], In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [103].

L'étude actuelle porte sur l'intégration au sein de systèmes pour la microélectronique d'une nouvelle gamme de matériaux à base d'oxydes catalytiques tels que RuO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et des systèmes mixtes : Ru-RuO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>. Ces oxydes présentent de multiples avantages : ils catalysent à la fois les réactions d'oxydation et de réduction, et leurs propriétés de conduction électrique permettent d'envisager des performances exceptionnelles, par rapport aux matériaux déjà utilisés dans ce domaine.

### Principe de détection de gaz

Le principe de détection d'un gaz par un capteur à base d'oxydes métalliques est la mesure de la variation de la résistance électrique du système en présence de ce gaz [104, 105]. Ce changement de la résistance peut être mesuré en utilisant une paire d'électrodes en contact avec la couche/poudre d'oxyde (figure II.19). La température de fonctionnement d'un détecteur dépend du type d'oxyde et des types de gaz à détecter.

En général on peut observer deux comportements électriques des matériaux lors de l'exposition au gaz toxique. Ce comportement dépend du type d'oxyde fonctionnel utilisé et de la nature de gaz :

- les oxydes de type n : leur résistance électrique baisse durant l'exposition au gaz réducteur ("donneurs" d'électrons du type CO, CH<sub>4</sub>, méthanol, éthanol, acétone) – figure II.20a, et augmente en présence de gaz oxydant ("accepteurs" d'électrons du type CO<sub>2</sub> ou NO<sub>2</sub>) – figure II.20b. Le gaz réducteur réagit avec l'oxygène adsorbé sur la surface de l'oxyde : par conséquent la conductance augmente avec l'augmentation du nombre de porteurs de

charges, et la barrière d'énergie grain à grain ( $eV_s$ ) est réduite. Lorsqu'un gaz oxydant est adsorbé sur la surface, des électrons de l'oxyde semi-conducteur sont capturés et localisés sur la surface : en conséquence, la résistance augmente (par diminution du nombre de porteurs de charges) avec augmentation de la barrière d'énergie grain à grain.

- les oxydes de type p se caractérisent par un fonctionnement inverse de celui de l'oxyde de type n pendant l'exposition aux gaz réducteurs ou oxydants.

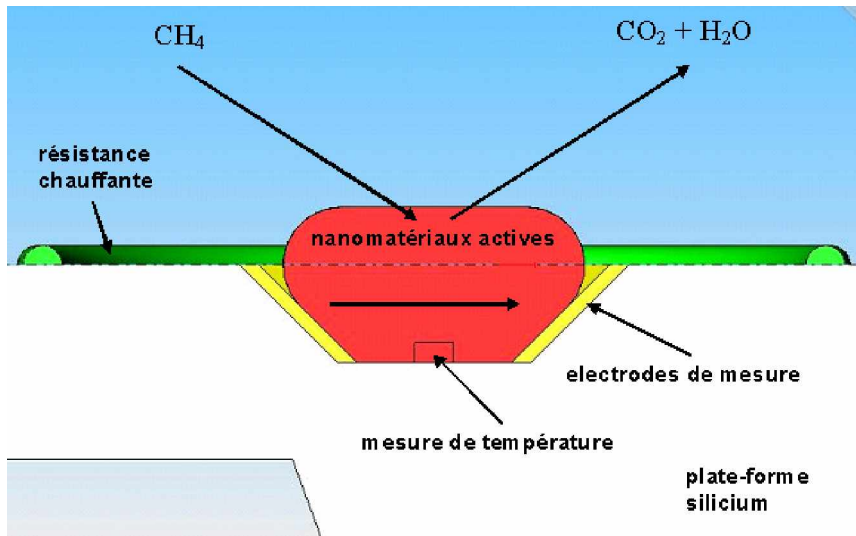


Figure II.19 : Principe de fonctionnement d'un capteur de gaz

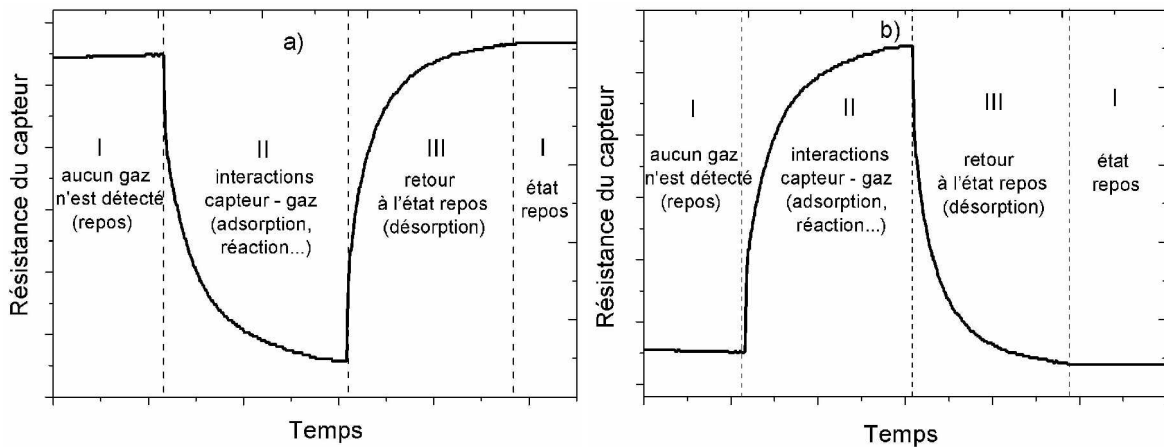


Figure II.20 : Principe de la détection de gaz par un oxyde du type n : a) en présence de gaz réducteur ( $CO$ ,  $CH_4$ , méthanol, éthanol), b) en présence de gaz oxydant ( $CO_2$ ,  $NO_2$ )



Les variations de la résistance montrées sur la figure II.20 représentent des cas idéaux de détection d'un gaz. En réalité, de telles variations de la résistance sont souvent couplées à l'effet thermique lié au flux de gaz et à sa température de détention. L'importance de l'effet thermique sur la réponse du capteur dépend du comportement électrique du matériau sensible utilisé vis-à-vis d'un changement de la température ainsi que de la capacité calorifique du gaz. La séparation de la réponse du capteur liée à la présence du gaz, de celle liée à l'effet thermique est difficile. Elle nécessite l'application de méthodes différentielles et de déconvolution propres aux systèmes de traitement du signal qui font partie d'études spécifiques [106].

Afin de tester un nouveau type de détecteur de gaz à base d'oxydes métalliques, il est nécessaire d'en connaître les caractéristiques électriques en fonction de la température ainsi que de maîtriser les mesures électriques et de température et les flux du gaz.

## II.4.2 Prototype

### II.4.2.1 Introduction

Les travaux présentés ici dans le cadre du développement de nouvelles technologies industrielles de multidétection des mélanges de gaz ont conduit à un projet industriel, labellisé par le Pôle "Solutions Communicantes Sécurisées" en mars 2006, en coopération avec CESIGMA *Signal & Settings* (La Garde – 83, France) et IBS *Ion-Beam-Service* (Rousset – 13, France) comme partenaires industriels. Ce projet intitulé "**Assemblage de nouveaux nanomatériaux catalytiques sur plate-forme silicium**" (NANOCATSIL). L'étude a été réalisée dans le cadre d'un projet ARCSIS/ POLE SCS, avec financement de la Région PACA, du Conseil Général du Var et du TPM (Toulon Provence Méditerranée).

Le projet comporte quatre étapes :

- choix d'association substrat – matière active,
- essais en température de plateforme silicium,
- tests catalytiques et mesures électriques,
- réalisation de prototype multicapteur.

Le point crucial du projet étant d'évaluer la stabilité de l'implantation de nanomatrice oxyde sur des substrats silicium en fonction de la température.

A terme un multicapteur de gaz devra être réalisé. Ce multicapteur sera constitué d'une plateforme chauffante (de 25 à 800°C) en silicium conçue pour accueillir de multiples dépôts d'oxydes nanostructurés catalytiques tels que  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  et des systèmes mixtes :  $\text{Ru-RuO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{-RuO}_2$  (figure II.21).

Le prototype de la plateforme est fabriqué par la société IBS. Les systèmes de pilotage du multicapteur, les mesures différentielles, l'acquisition des données et le traitement électronique du signal sont fournis par la société CeSigma. Les tests de fonctionnement de l'ensemble (plateforme et système de mesure) ainsi que le choix, l'élaboration, les caractérisations et l'intégration des nanomatériaux actifs sur la plateforme sont réalisés au laboratoire IM2NP.

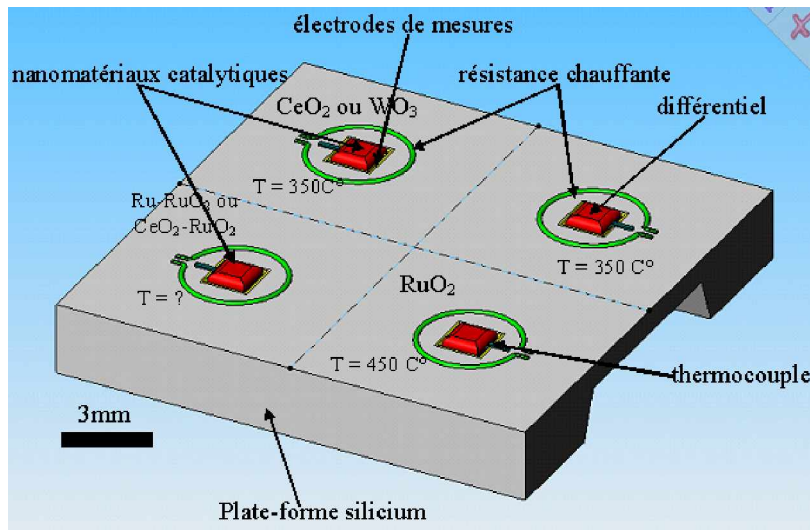


Figure II.22 : Multi-capteur de gaz

#### II.4.2.2 Plateforme

La plateforme élaborée par la société **IBS** et de dimensions 20 x 20 mm (figure II.22) contient des séries de quatre modules constitués de circuits électriques (gravure platine) sur wafer silicium, comportant quatre cavités de dimensions 2 x 2 mm chacune (figure II.22). Chaque cavité est chauffée individuellement par effet Joule à l'aide d'une résistance en platine.

Les cavités sont destinées à accueillir des amas de nanomatériaux poreux, catalytiques vis à vis de certains gaz toxiques ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2$ ). La Figure II.22 représente un module prévu pour quatre capteurs catalytiques. Les circuits électriques, chauffage, thermocouple et

électrodes de mesures, sont illustrés sur la figure II.23.

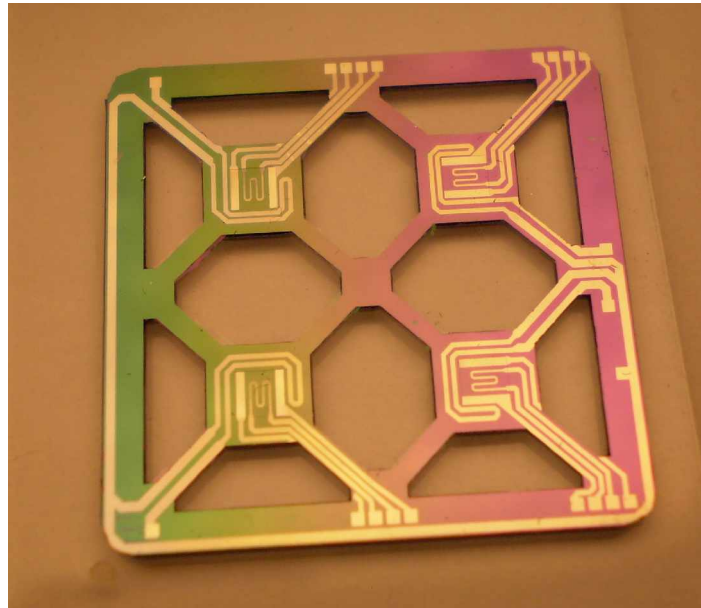


Figure II.22 : Prototype de la plateforme élaboré par la société IBS

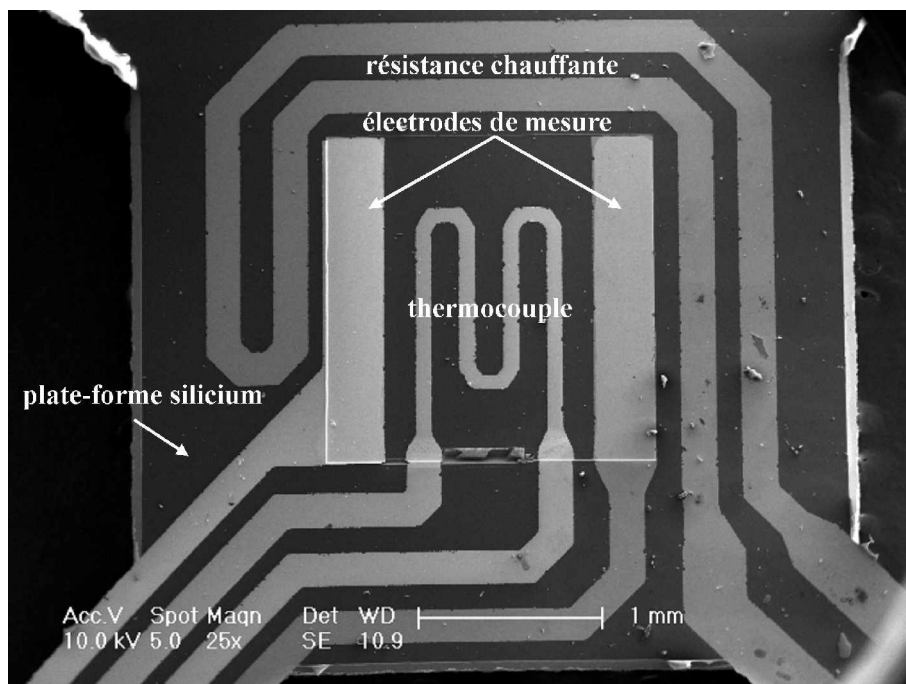


Figure II.23 : Cavités destinées à accueillir des amas de nanomatériaux poreux et les circuits électriques : chauffage, thermocouple et électrodes de mesures

### II.4.2.3 Test de fonctionnement

Dans un premier temps, nous avons testé les circuits de multicapteurs (gravure de platine sur silicium), fournis par IBS.

Il s'agissait d'abord de réaliser la calibration des thermocouples intégrés (mesures de résistances de Pt100, noté  $R_{Pt100}$ ) et d'évaluer les tenues thermiques et mécaniques de la plateforme durant les montées en température. L'état physique des circuits avant et après les cycles thermiques est vérifié par observations micrographiques (MEB).

### Calibrage des thermocouples intégrés

A fin de calibrer les thermocouples intégrés (de type Pt100) un module de la plateforme (noté Cavité 1 – la figure II.24) a été chauffé par effet Joule de la température ambiante jusqu'à 520°C. La figure II.25 montre l'image infrarouge de la cavité à la température de 400°C.

Les résistances Pt100 intégrées dans la cavité 1 (chauffée) et dans les cavités 2 et 3 (non chauffées) ont été mesurées. En même temps la température de chaque cavité a été mesurée par les thermocouples de contact. Le positionnement des thermocouples de contact sur la plateforme est montré sur la figure II.24. Les mesures de la résistance des thermocouples ont été réalisées avec un multimètre de type Keithley 2611 en utilisant les sondes de type pointe.

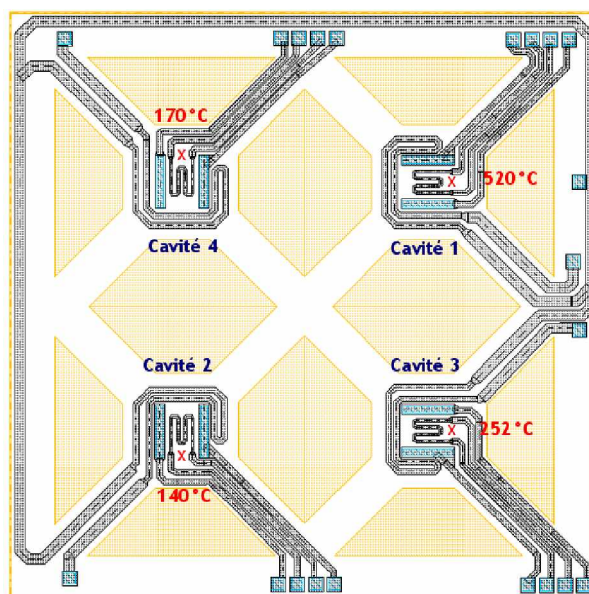
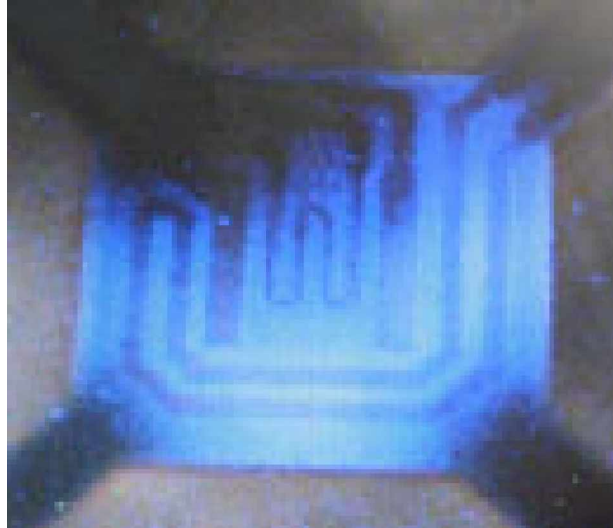


Figure II.24 : Positionnement des thermocouples de contact sur la plateforme (le symbole  $x$  indique la position du thermocouple de contact).

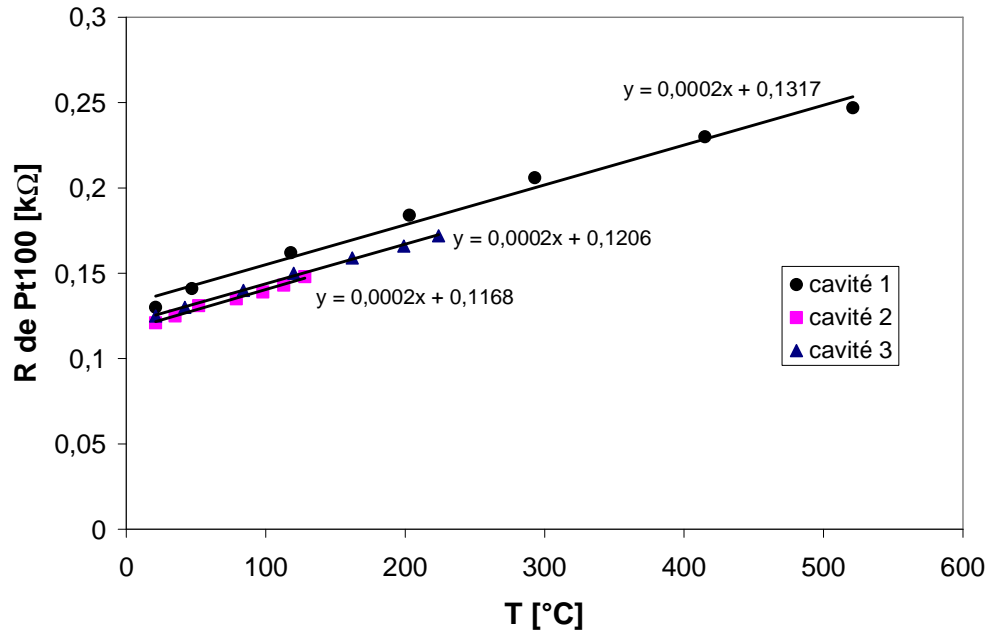


*Figure II.25 : Image IR d'une cavité chauffée à 400°C*

Les résultats des mesures sont représentés sur la figure II.26. On observe une bonne corrélation linéaire entre les mesures de la résistance de chacun thermocouple Pt100 (droite de corrélation) :

- cavité 1 :  $R_{Pt100-1} = 0,0002 T + 0,131$
- cavité 2 :  $R_{Pt100-2} = 0,0002 T + 0,116$
- cavité 1 :  $R_{Pt100-3} = 0,0002 T + 0,120$

Ces évaluations sont nécessaires pour la société CeSigma afin de réaliser un système automatisé de contrôle et de pilotage de la température de travail des multicapteurs.



La figure II.26 : Résistances des thermocouples Pt100 intégrés au sein de la plateforme lors du chauffage de la cavité 1 par effet Joule de 25°C à 520°C°

### Tenues thermiques durant les montées en température

Pour évaluer la tenue thermique du prototype, la plateforme fourni par IBS a subi plusieurs cycles thermiques de montée et de descente en température. Nous avons chauffé par effet Joule une cavité (cavité 1 – figure II.24) jusqu'à 520°C. La répartition de la température dans la plateforme a été mesurée par des thermocouples de contact positionnés en plusieurs endroits de la plateforme (figure II.27). L'influence thermique en fonction de temps de la cavité chauffée en permanence sur les cavités non chauffées est montrée sur la figure II.28.

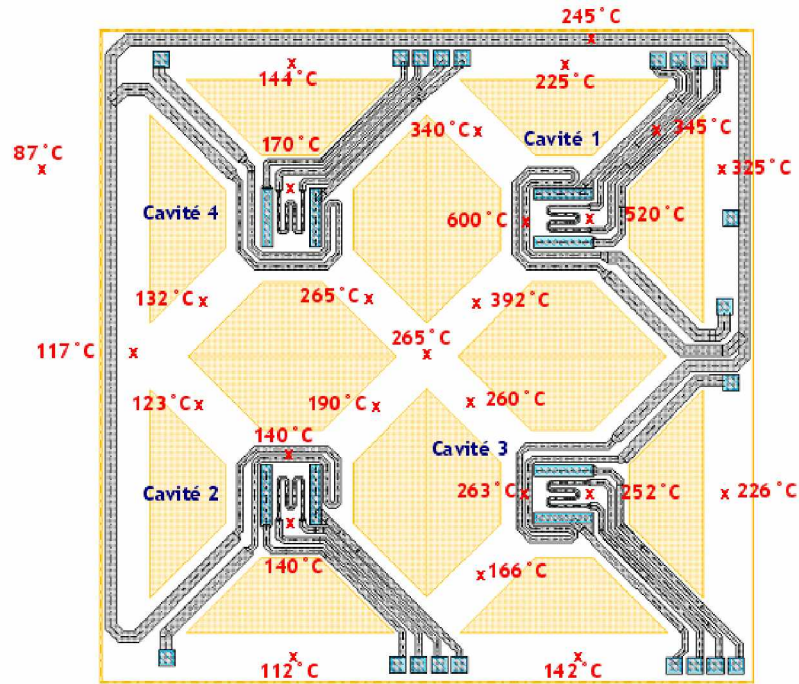


Figure II.27 : Répartition de la température dans la plateforme lorsque une cavité (cavité 1) est chauffée à 520 °C. Le symbole x indique la position du thermocouple de contact.

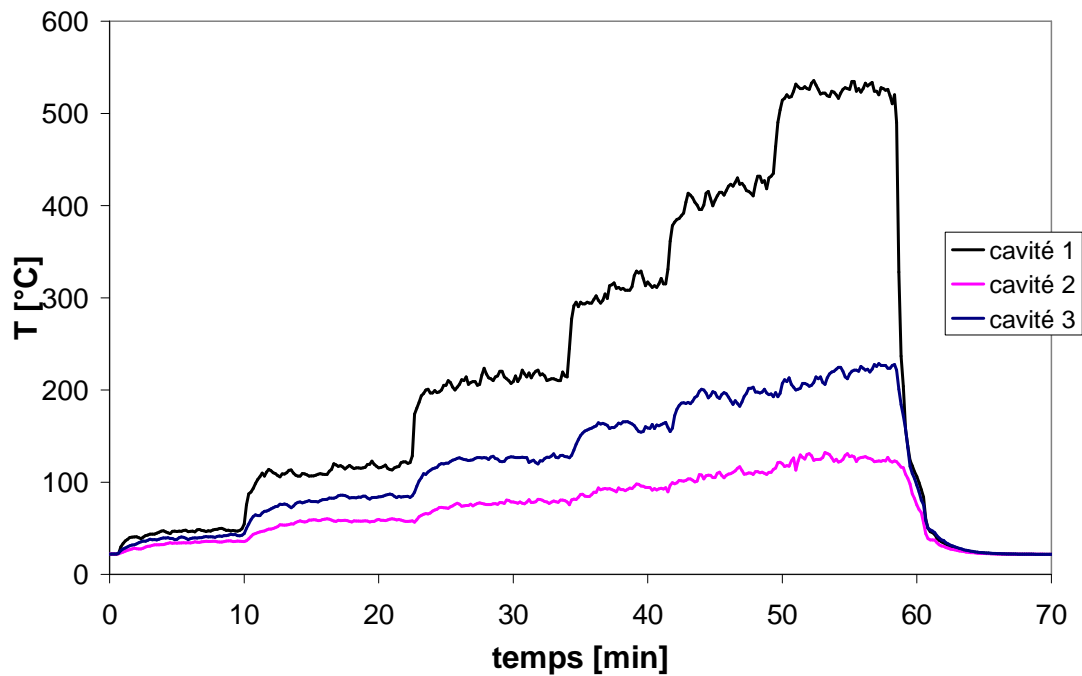


Figure II.28 : Influence thermique de la cavité chauffée par effet Joule en permanence sur les autres non chauffées en fonction de temps.

Afin de compléter les études thermiques de la plateforme et d'en évaluer la consommation d'énergie nous avons soumis simultanément deux cavités à l'effet Joule (cavités 1 et 2).

L'influence thermique des cavités chauffées sur le reste du système en fonction de temps est présentée sur la figure II.29.

La figure II.30 présente la puissance  $P$  apportée en fonction de la température obtenue : on observe une très bonne corrélation :

$$\text{- cavité 1 : } P_1 = 0,0254 T + 0,361$$

$$\text{- cavité 2 : } P_2 = 0,0257 T + 0,954$$

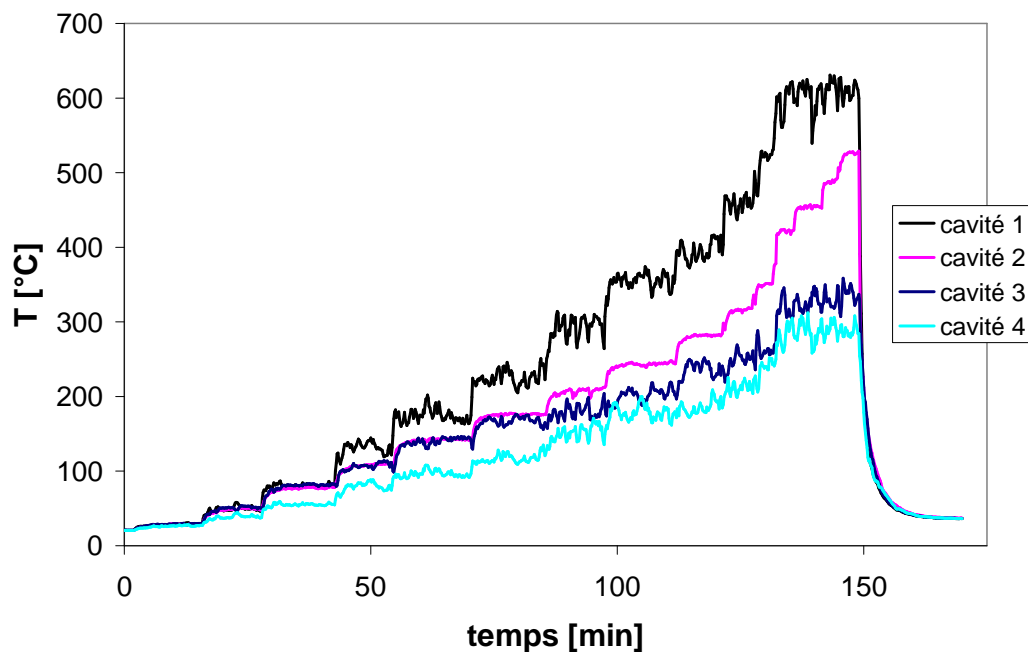


Figure II.29 : Influence thermique de deux cavités chauffées par effet Joule en permanence sur les autres non chauffées en fonction de temps.



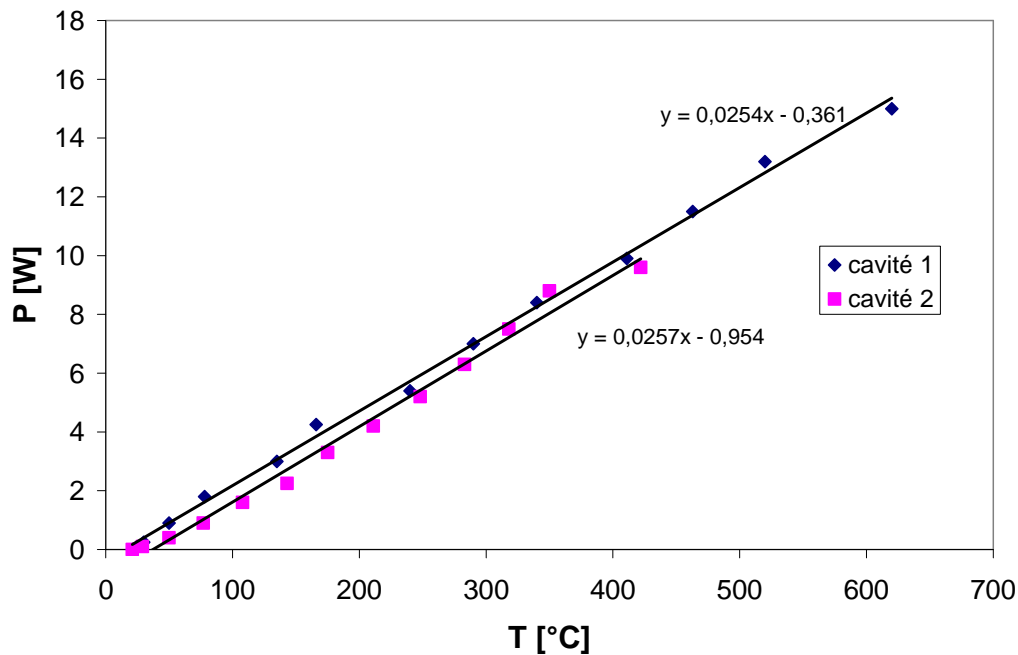


Figure II.30 : Puissance apportée pour chauffer deux cavités en même temps en fonction de la température obtenue.

#### II.4.2.4 Discussion

Le gradient de température sur la plateforme lorsque une ou deux cavités sont chauffées est très important (figure II.27 - II.29), ce qui rend impossible le fonctionnement correct du capteur ainsi que son contrôle. La consommation d'énergie est alors importante.

Une solution à ce problème a été apportée :

Le silicium sera utilisé pour faire des capteurs élémentaires (notés : puces) de petites tailles (environ 3 x 3 mm) qui consisteraient en :

- une cavité pour l'accueil des nanomatériaux,
- une paire d'électrodes de mesure,
- une résistance chauffante,
- un thermocouple.

Les puces seraient ensuite déposées en réseau sur le substrat AlN qui assurerait les fonctions de l'isolation thermique du routage. Les caractéristiques d'isolation de l'AlN permettraient de mettre plus de puces par cm<sup>2</sup> ; la taille total du capteur en serait réduite

Du fait de la meilleure isolation thermique et de la miniaturisation du système, la consommation d'énergie serait réduite:

Cette solution est économiquement meilleure du point de vue de la production – pas de perte de place pour les isolations thermiques (mise en suspension de la structure).

### II.4.3 Intégration des nanomatériaux

L'intégration de phases actives sur le silicium est effectuée par voie chimique [107-109]. En premier lieu nous avons utilisé les cavités initiales gravées sur le silicium, sans circuit électrique intégré (résistance chauffante, électrodes de mesures et thermocouple) (figure II.31).

Des amas de ces phases ont été déposés à partir d'encres «pyrolysées» au sein des compartiments catalytiques implantés dans le substrat silicium.

Le collage de ces amas a été obtenu avec une grande stabilité et a résisté à des cycles thermiques de 25°C à 500°C. Les systèmes ainsi étudiés ont permis d'assurer un collage stable des dioxydes de cérium et de ruthénium sous formes d'amas poreux. Les interfaces Si-CeO<sub>2</sub> et Si-RuO<sub>2</sub> mettent en jeu la zone de SiO<sub>2</sub> préalablement formée et qui pourrait jouer un rôle déterminant. La miniaturisation de ces ensembles est programmée pour un proche avenir.

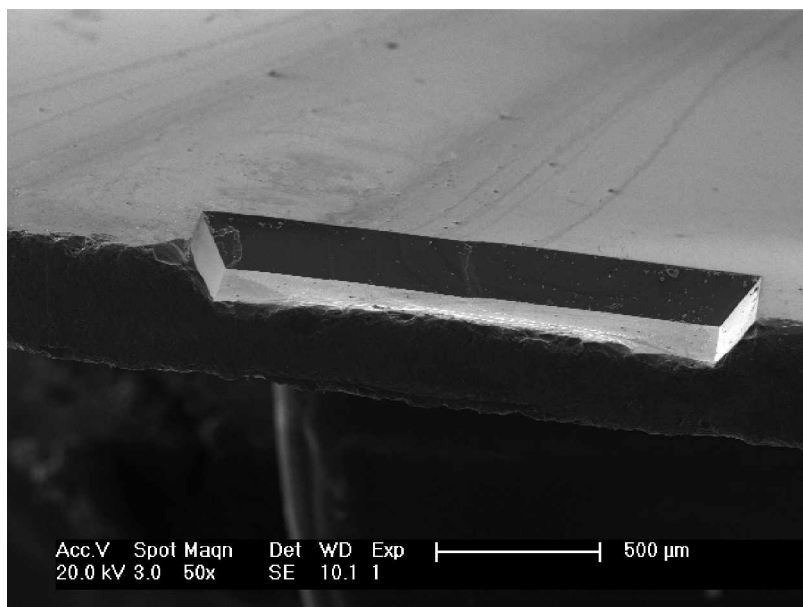


Figure II.31 : Cavités initiales gravées sur le silicium, sans circuit électrique intégré

## Protocole

Les agglomérats initiaux sont, soit un mélange précurseur-liant, soit une poudre nanométrique déjà synthétisée associée à un liant.

Les diverses « gouttes » de mélange visqueux, déposées sur la plate forme (au sein des cavités), ont été portées à une température de 450°C pendant 2 heures, sous air, le substrat silicium a été soumis lui aussi à cette température.

La difficulté essentielle a porté sur la viscosité du liant utilisé qui doit être adapté à la cavité elle-même. Nous avons réalisé plusieurs essais de collage en testant différents liants à diverses concentrations (tableau II.5).

Les tests de tenue mécanique de nanomatériaux après l'intégration sur la plateforme sont les suivants :

- tenue de l'agglomérat au souffle (air comprimé),
- tenue à la rayure sous aiguille,
- tenue à la rupture de la cavité et du substrat,
- tenue aux ultrasons (pendant 2h).

Tableau II.5 : Résultats des tests de tenue mécanique des matériaux dans les cavités

N° essai	Matériau déposé	Solvant utilisé	Concentration	Tests d'adhésion effectués :				
				(+) satisfaisant (-) non satisfaisant				
				Observation à la binoculaire	Souffle	Coup de pic	Rupture	Ultrasons
1	wet-gel*	éthanol	0,0002 mol/mL de Ru	-	-	-	-	-
2	wet-gel*	éthanol	0,0004 mol/mL de Ru	-	-	-	-	-
3	wet-gel*	éthanol	0,0006 mol/mL de Ru	+	-	-	-	-
4	wet-gel* + poudre RuO <sub>2</sub> *	éthanol	0,0004 mol/mL de Ru	+	+	+	-	-
5	Poudre RuO <sub>2</sub> *	acétate de n- butyl	0,001 mol/mL de RuO <sub>2</sub>	+	+	+	-/+	-
6	Poudre RuO <sub>2</sub> *	Polyéthylène glycol 2000	0,001 mol/mL de RuO <sub>2</sub>	+	+	+	-/+	-
7	Poudre RuO <sub>2</sub> *	acétate de n-butyl	0,002 mol/mL de RuO <sub>2</sub>	+	+	+	+	+
8	Poudre RuO <sub>2</sub> *	Polyéthylène glycol 2000	0,002 mol/mL de RuO <sub>2</sub>	+	+	+	+	+
Température de pyrolyse = 450°C pendant 2 heures								

\* - *wet-gel* est défini dans le paragraphe II.1.3.1

Les observations des dépôts de nanopoudres au sein des cavités par MEB rendent compte de l'état réel de ces matériaux au sein des cavités. Sur la figure II.32 a, b on observe les cavités (2x2 mm) et la poudre collée après chauffage à 450°C (élimination du liant). Les tests effectués ont montré que l'adhésion et la tenue mécanique sont meilleures avec les essais n°7 et n°8 (tableau II.5). Les essais ultrasons n'ont pratiquement pas détérioré ces dépôts d'amas, ce qui témoigne d'une bonne cohésion poudre-cavité et « inter amas ». La coupe en tranche n'a pas entraîné de fortes détériorations des amas de poudre, eux-mêmes séparés en deux lors de l'opération (figure II.32 c, d).

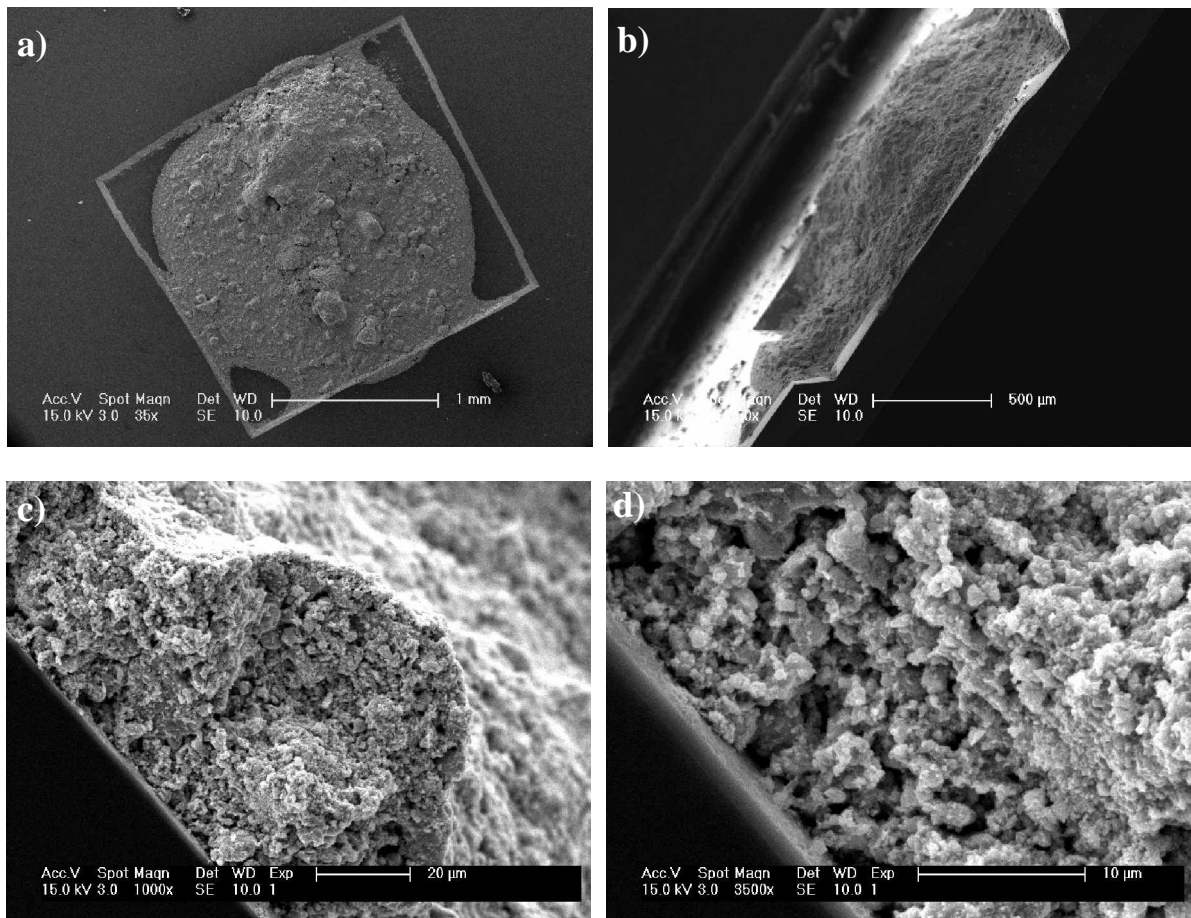


Figure II.32 : Résultats de l'intégration de nanopoudres de  $RuO_2$  au sein des cavités : a) vue de haut ; b) vue sur la tranche, c) coupe en tranche et « inter amas », d) interface poudre-cavité

Les essais d'intégration de cérique nanométrique  $CeO_2$  ont été également réalisés avec des résultats satisfaisants.

### II.3.4 L'enceinte de mesures

Pour tester le fonctionnement du prototype de multicapteur, il est nécessaire de disposer d'une enceinte de tests qui permet d'effectuer les mesures de la variation de la résistance électrique du système en présence d'un gaz toxique.

La figure II.33, présente le schéma de l'enceinte créée au laboratoire IM2NP. L'enceinte en inox cruciforme, possède quatre bras avec des brides. L'entrée du gaz est située au niveau d'un bras horizontal (bride 2– figure II.33). Le gaz arrive sur le capteur intégré sur une carte électronique qui est placée sur un support au centre de la croix (figure II.33). Sur la bride au-dessous (bras vertical, bride 3 – figure II.33 ) du capteur se trouve la sortie du gaz qui peut être dirigé vers le spectromètre IR afin d'y être analysé. Le flux du gaz est contrôlé par le débitmètre. Cette connexion permettra d'avoir le meilleur contact avec la surface du capteur et empêchera toute perte de gaz.

Des passages de contrôle et de pilotage de la température de travail du capteur, de l'alimentation du système de chauffage et des mesures sont placés sur le bras vertical de la croix (bride 1 - figure II.33). Ce passage est lié à un système électronique de pilotage et d'acquisition des données.

La photographie ci-dessous (figure II.34) présente le système de tests du prototype de multicapteur dans son état de développement. Sur la figure II.35 on peut voir l'intérieur de l'enceinte avec le capteur intégré sur une carte électronique.

Les essais de fonctionnement du prototype de ce multicapteur en présence de gaz toxiques n'ont pas encore pu être réalisés dans le cadre de nos travaux et seront effectués ultérieurement.

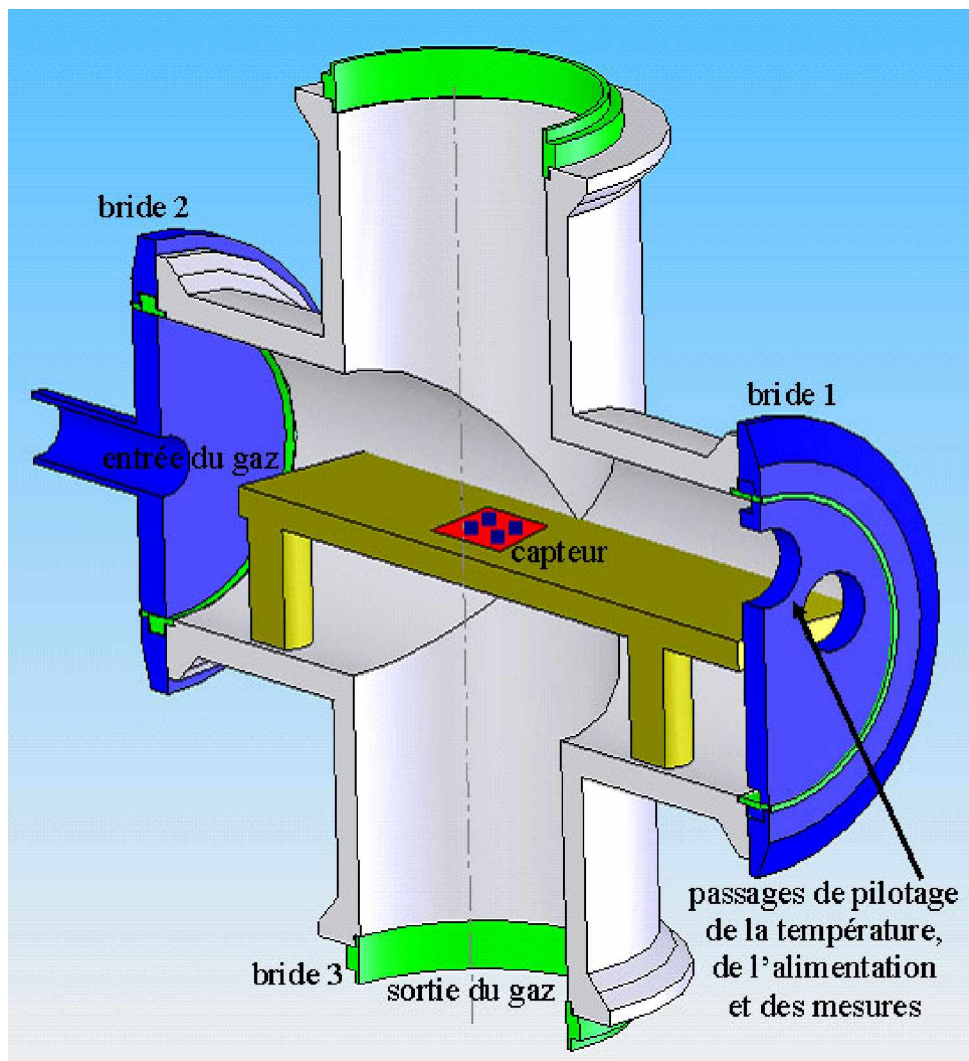


Figure II.32 : Dessin de l'enceinte de tests du multicapteur sous un flux de gaz toxique



Figure II.34: système de tests du prototype de multicateur dans son état de développement

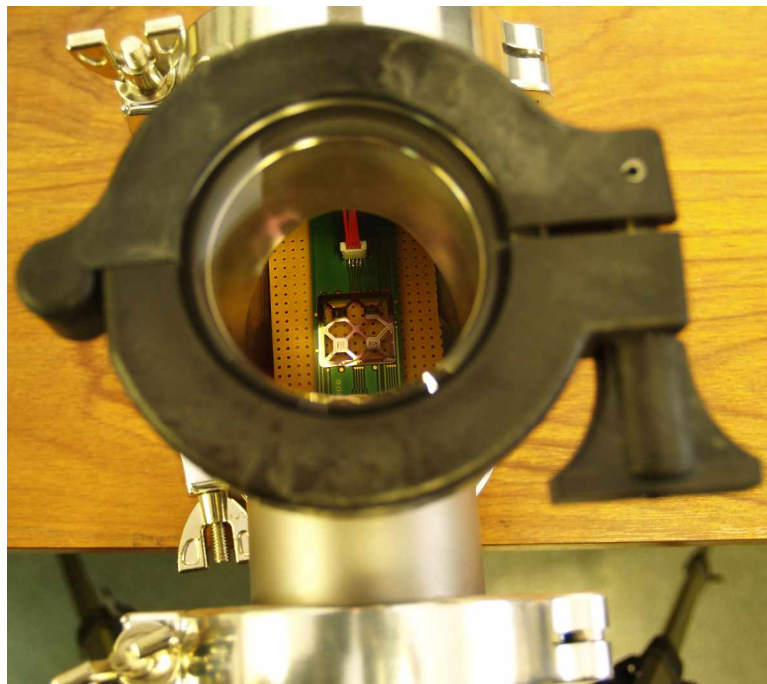


Figure II.35 : Intérieur de l'enceinte avec le capteur intégré sur une carte électronique

# CHAPITRE III

## NANOPOUDRES : STRUCTURE, PROPRIÉTÉS, EFFETS CATALYTIQUES, MODÉLISATION



### **III. Nanopoudres : structure, propriétés, effets catalytiques, modélisation**

#### **III.1 Etude par Diffraction des rayons X (DRX)**

Les diagrammes de diffraction de rayons X de poudres de RuO<sub>2</sub> obtenus ont été enregistrés dans un large domaine angulaire ( $25^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ ) en mode  $\theta/2\theta$  avec un pas de  $0,04^\circ$  et un temps de comptage de 30 secondes par pas. L'échantillon est soumis à une rotation dans son plan de 15 tours par minute.

L'identification de la phase présente est confirmée dans un premier temps par comparaison avec la fiche JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) du dioxyde de ruthénium : fiche n° 88-0322.

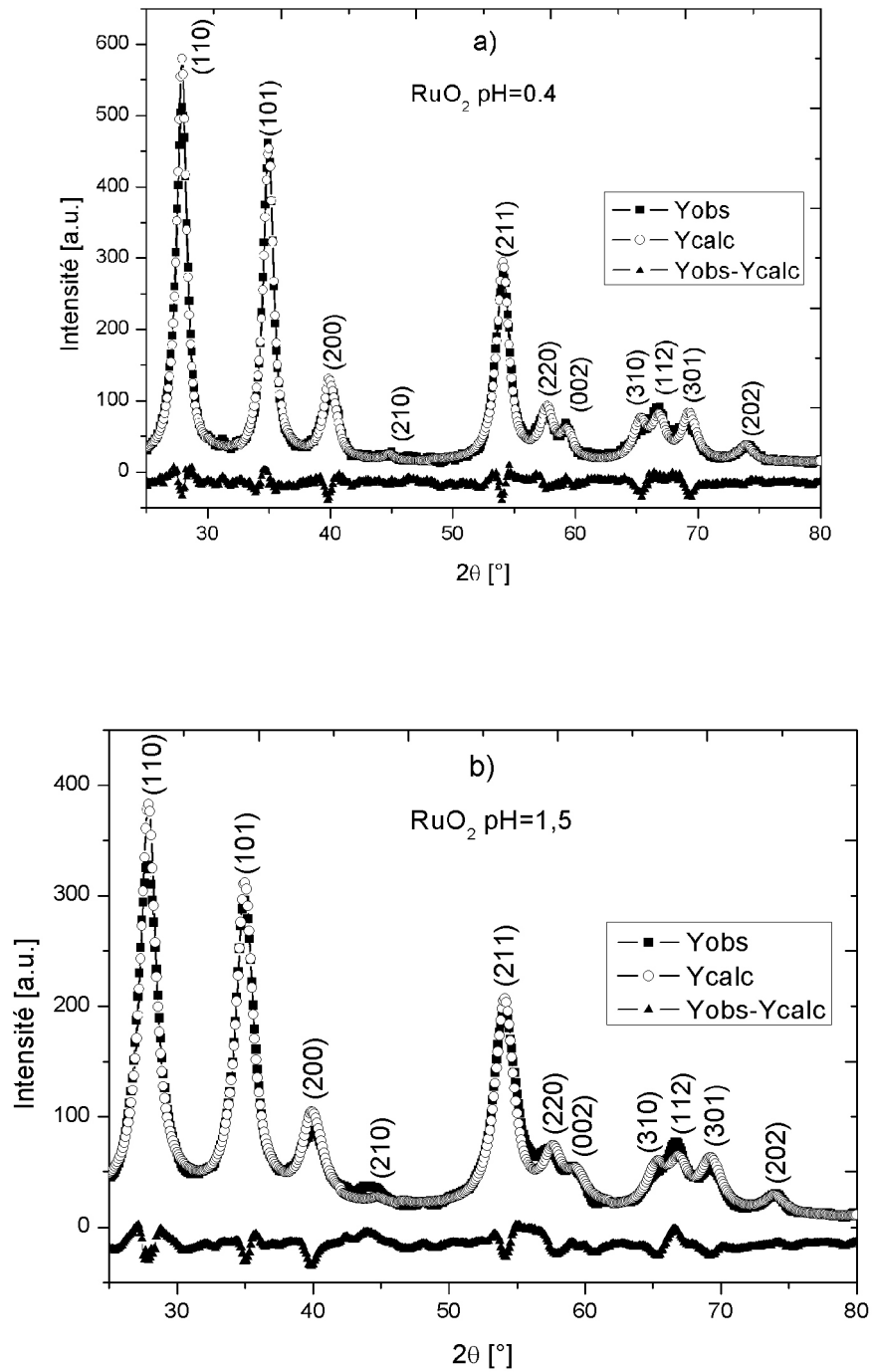
##### **III.1.1 Affinement de la structure de nanopoudres RuO<sub>2</sub> par la méthode de Rietveld**

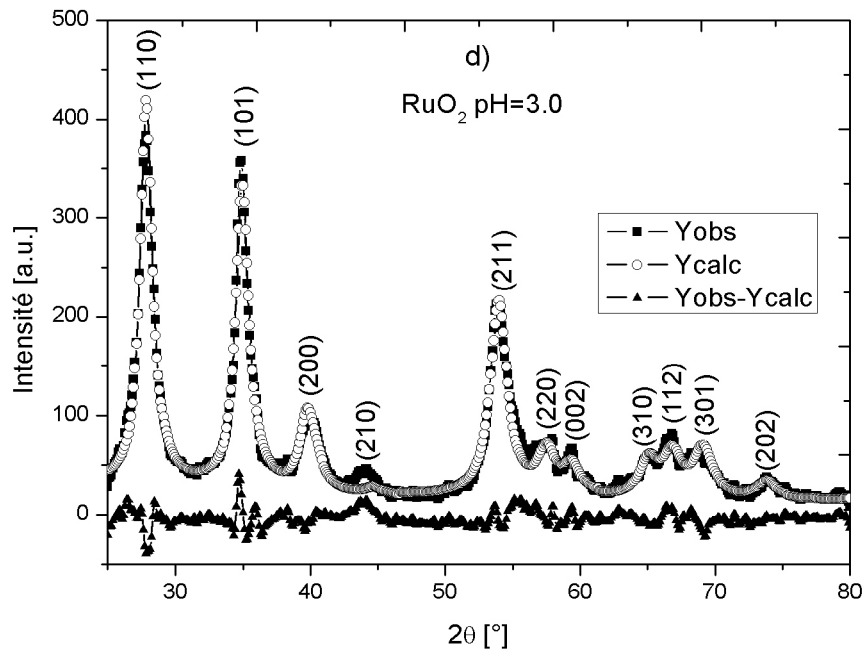
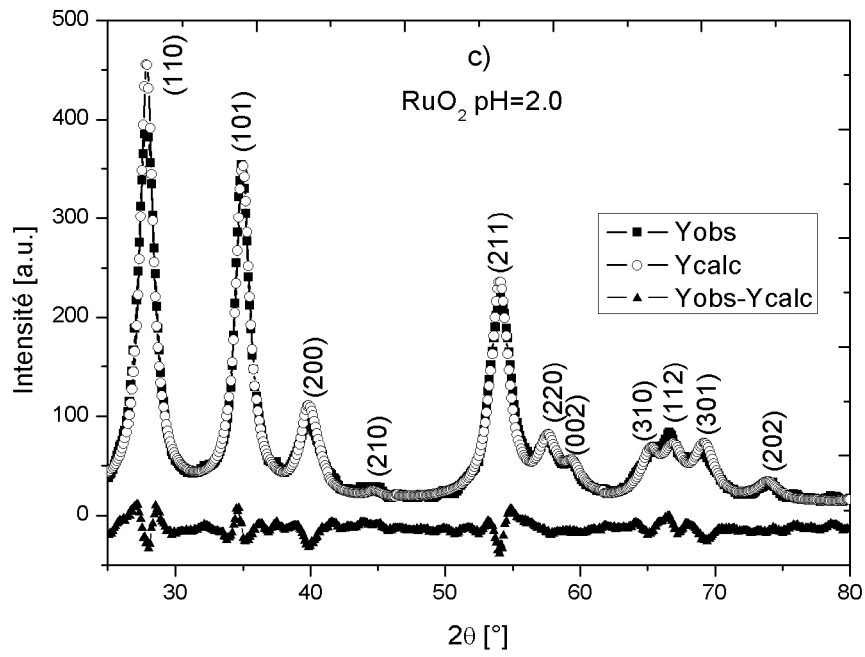
Les analyses de diffraction de rayons X ont été effectuées pour tous les échantillons notés RuO<sub>2</sub>(SG)-n. Les profils des raies de diffraction ont été affinés par la méthode de Rietveld [84], en utilisant le logiciel FullProf [85-88]. Ce logiciel exige l'introduction de certains paramètres liés à la structure et au profil de diffraction.

Pour chaque échantillon, les mêmes paramètres de départ ont été utilisés: le groupe d'espace P4<sub>2</sub>/m n m (structure rutile), les paramètres de maille  $a = 4,4968 \cdot 10^{-10}$  m et  $c = 3,106 \cdot 10^{-10}$  m, (fichier JPSC n° 88-0322), les positions atomiques de Wyckoff respectivement pour Ru (2a : 0, 0, 0 / 1/2, 1/2, 1/2) et O 4f: x, x, 0 / 1/2-x, 1/2+x, 1/2 / 1/2+x 1/2-x 1/2 / -x, -x, 0). Les taux d'occupation des atomes de ruthénium et d'oxygène ( $n_{occ}$ ) ont été fixés à 100% (composition stœchiométrique). Les paramètres, libérés en fin de calcul, n'ont subi aucune variation significative. L'affinement des facteurs de Debye-Waller individuels pour Ru et O n'a donné aucune amélioration des résultats. Seul le facteur de Debye-Waller total ( $B_{iso}$ ) a été affiné.

Les résultats de l'affinement pour tous les échantillons  $\text{RuO}_2(\text{SG})\text{-n}$  (profils observés et calculés) et pour l'échantillon  $\text{RuO}_2\text{-standard}$  sont rassemblés respectivement sur la figure III.1 (a, b, c, d, e) et sur la figure III.2.

Tous les paramètres d'affinement sont regroupés dans le tableau III.1.





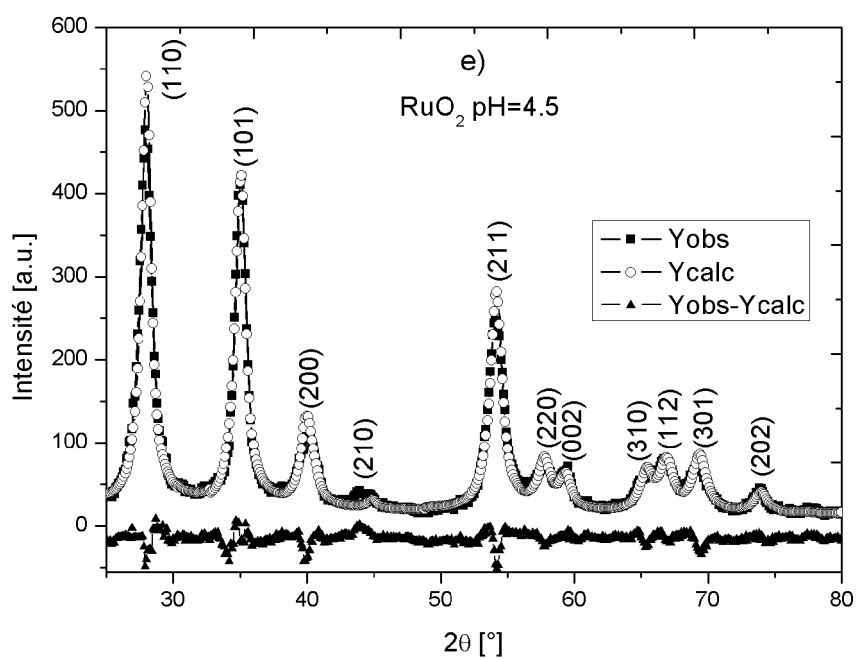


Figure III.1 : Diagrammes de diffraction de rayon X sur les échantillons de nanopoudres  $RuO_2(SG)-n$  (■ - y observés et ○ - y calculés par la méthode de Rietveld); a) pH = 0,4; b) pH = 1,5; c) pH = 2,0; d) pH = 3,0; e) pH = 4,5; ▲ - différence:  $y_{obs} - y_{cal}$

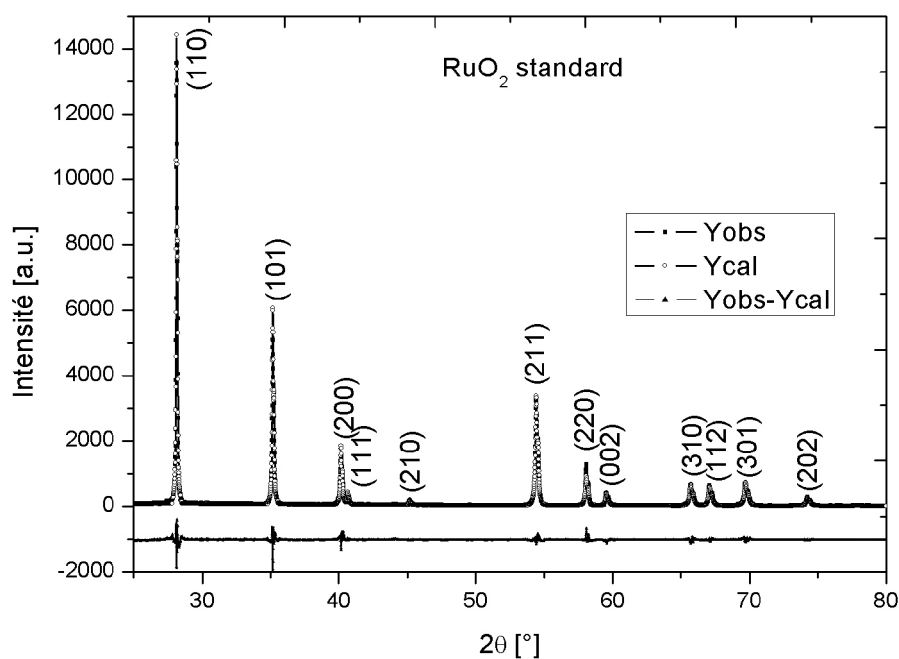


Figure III.2 : Diagrammes de diffraction des rayons X de l'échantillon de nanopoudre  $RuO_2$ -standard (■ - y observés, ○ - y calculés par la méthode de Rietveld, ▲ - différence:  $y_{obs} - y_{cal}$ )

Tableau III.1 : Paramètres structuraux affinés par la méthode de Rietveld pour tous les échantillons  $RuO_2(SG)-n$  et  $RuO_2$ -standard

	$RuO_2(SG)-1$ : pH = 0,4	$RuO_2(SG)-2$ : pH = 1,5	$RuO_2(SG)-3$ : pH = 2,0	$RuO_2(SG)-4$ : pH = 3,0	$RuO_2(SG)-5$ : pH = 4,5	$RuO_2$ - standard
a [ $10^{-10}$ m] ( $\sigma_a$ )	4,516 (0,001)	4,521 (0,001)	4,518 (0,001)	4,527 (0,001)	4,519 (0,001)	4,4904 (0,0001)
c [ $10^{-10}$ m] ( $\sigma_c$ )	3,113 (0,001)	3,111 (0,001)	3,105 (0,001)	3,111 (0,001)	3,116 (0,001)	3,1040 (0,0001)
x (O) ( $\sigma_x$ )	0,298 0,002	0,297 0,002	0,298 0,002	0,305 0,003	0,313 0,003	0,312 0,002
$B_{iso}$ [ $10^{-20}$ m <sup>2</sup> ] ( $\sigma_B$ )	0,96 0,15	1,20 0,26	0,54 0,19	0,55 0,26	1,32 0,13	0,46 0,08
$n_{occ}(Ru)$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
$n_{occ}(O)$	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
UVW (Profil)	5,831 -5,248 0,673	5,342 -5,842 0,843	4,842 -6,441 0,373	4,342 -7,041 0,173	3,342 -8,241 0,260	0,250 -0,255 0,471
$R_{facteur}$	1,86	2,76	1,92	2,87	2,61	2,43
$R_p$ profil [%]	10,3	11,5	9,80	13,6	13,2	18,8
$R_{wp}$ [%]	12,3	14,2	11,4	16,9	15,6	23,7
$R_e$ [%]	15,5	16,6	15,8	17,3	17,4	6,65
$\chi^2$ [%]	0,64	0,73	0,52	0,95	0,842	15,7
Décalage du zéro	0,029	0,022	-0,031	0,024	0,026	0,018
Déplacement	0,002	0,002	-0,002	0,004	0,175	0,005

Les affinements des positions atomiques ont permis de calculer les distances inter-atomiques Ru—O : la distance  $d_1$  dans la direction [110] et la distance  $d_2$  hors du plan (001). Ces valeurs sont présentées dans le tableau III.2 et comparées aux références bibliographiques :  $d_1 = 1,984 \times 10^{-10}$  m et  $d_2 = 1,941 \times 10^{-10}$  m [4].

Le rapport  $d_1/d_2$  représente l'anisotropie d'octaèdres d'oxygène dans la structure quadratique: il est inférieur à 1 pour l'oxyde de ruthénium nanostructuré et voisin de 1 pour l'oxyde de ruthénium microstructuré.

Tous ces calculs sont en bon accord avec les résultats de R. M. Hazen [4].

Tableau III.2 : Distances interatomiques: Ru—O  $d_1$  et  $d_2$  calculées pour tous les échantillons  $RuO_2(SG)-n$  et  $RuO_2$ -standard, le rapport  $d_1/d_2$  et données bibliographiques

Echantillon pH	Volume de maille V [ $10^{-10}m^3$ ]	Distances inter- atomiques Ru—O $d_1$ (dans la direction [110])  [ $10^{-10}m$ ]	Distances inter- atomiques Ru—O $d_2$ (hors du plan (001))  [ $10^{-10}m$ ]	Rapport $d_1/d_2$	Données bibliographiques  [ $10^{-10}m$ ]
$RuO_2(SG)-1$ : pH = 0,4	63,494	1,895	2,021	0,938	$d_1 = 1,984$  $d_2 = 1,941$
$RuO_2(SG)-2$ : pH = 1,5	63,612	1,897	2,021	0,938	
$RuO_2(SG)-3$ : pH = 2,0	63,420	1,897	2,017	0,940	
$RuO_2(SG)-4$ : pH = 3,0	63,773	1,948	1,991	0,978	
$RuO_2(SG)-5$ : pH = 4,5	63,654	1,992	1,962	1,015	
$RuO_2$ - standard	62,597	1,972	1,957	1,007	

### III.1.2 Détermination de la taille moyenne des cristallites

Pour déterminer les tailles des cristallites associées à chaque échantillon  $RuO_2(SG)-n$  la méthode de Williamson-Hall (W-H) [110, 111] a été utilisée.

La correction instrumentale (largeur à mi-hauteur d'un échantillon cristallisé)  $(\Delta 2\theta)_{inst.}$  a été déterminée à partir du diagramme de diffraction de  $RuO_2$ -standard.

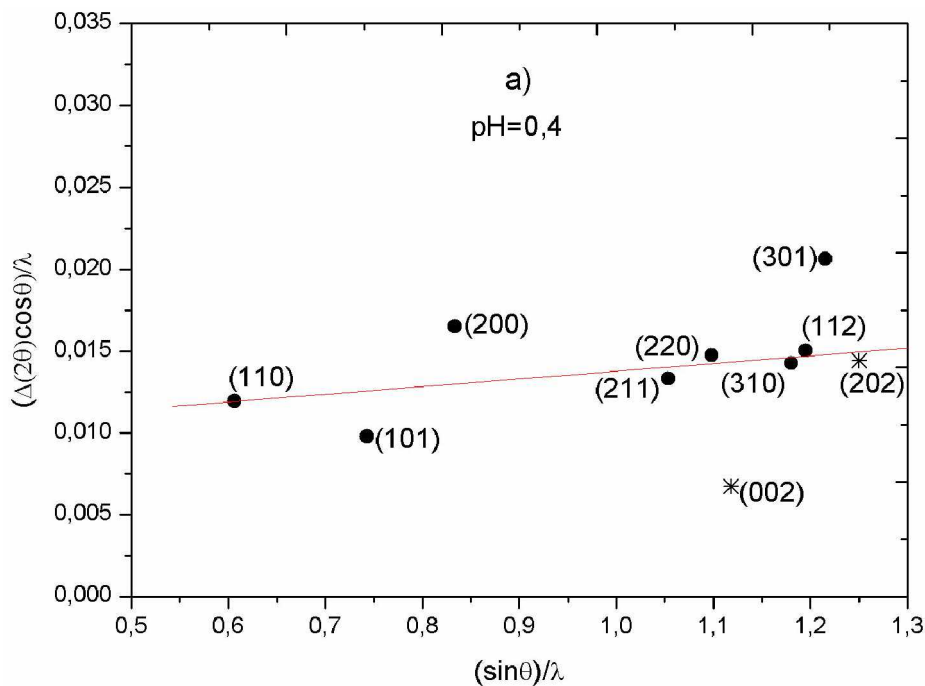
La figure III.3 (a, b, c, d, e) présente la fonction de W-H tracée pour chaque échantillon  $RuO_2(SG)-n$ .

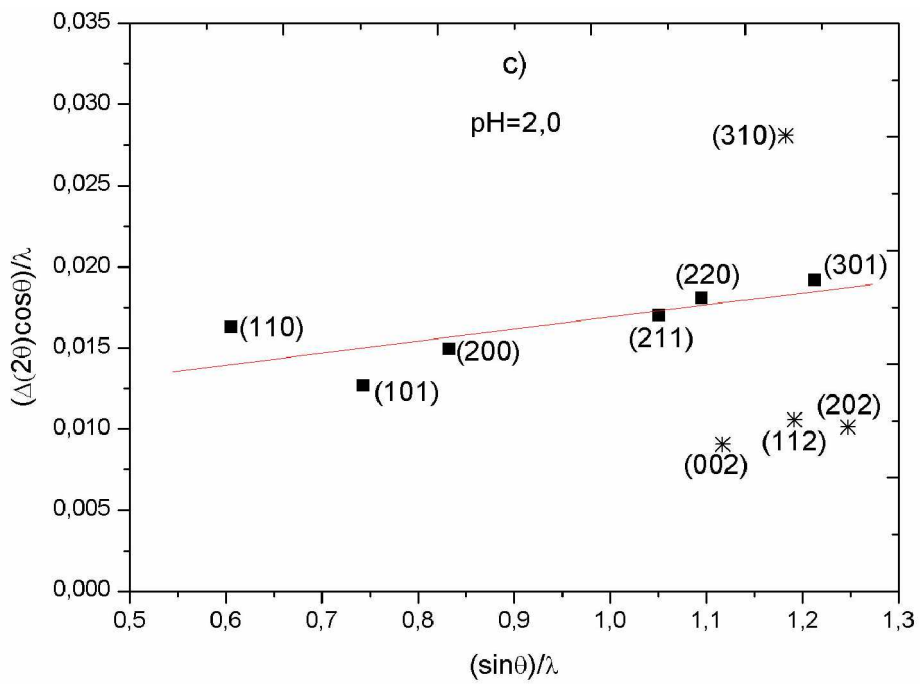
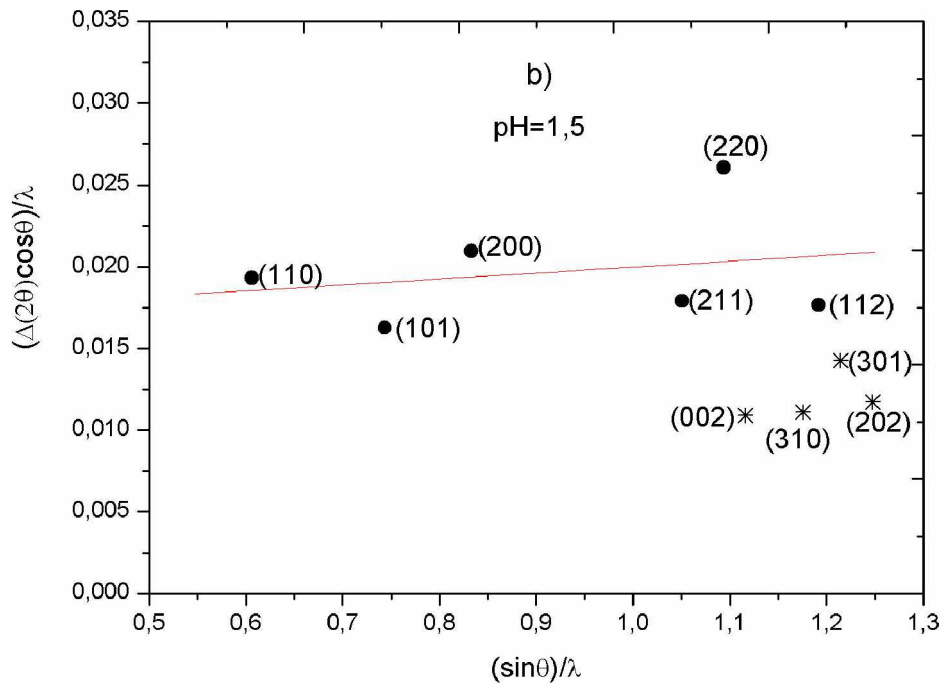
Nous avons éliminé de la détermination des tailles moyennes de cristallites  $D_{DRX}$  les raies (310), (112) et (301). Ces raies ont des positions angulaires très proches et des intensités relativement faibles, ce qui rend imprécise la détermination de leur largeur à mi-hauteur. En effet, les affinements effectués pour ces raies à l'aide du logiciel FullProf, donnent des valeurs de largeur à mi-hauteur anormales, ce qui peut être interprété en termes de grandes dimensions des cristaux ou à de petites déformations des paramètres de maille. Les raies (002) sont larges pour les échantillons  $RuO_2(SG)-2, 3$  (figure III.1 b, c), tandis qu'elles sont fines pour les échantillons  $RuO_2(SG)-1, 4, 5$  (figure. III.1 a, c, d). La très petite valeur de la largeur à mi-hauteur de la raie (002) dans le cas de l'échantillon  $RuO_2(SG)-3$  peut être due à une forte

anisotropie des nanocristaux selon la direction de l'axe *c*.

L'ensemble de ces corrélations a été pris en compte dans les calculs de la taille moyenne des cristallites  $D_{DRX}$  et des déformations de maille  $\varepsilon$  par la méthode W-H. Les valeurs finales sont regroupées dans le tableau III.3. Ces valeurs correspondent à l'effet de taille (et à la déformation de maille) dans une direction perpendiculaire à l'axe *c* de la structure rutile. La figure III.4 présente l'évolution de  $D_{DRX}$  en fonction du pH des gels.

En fait, la difficulté d'interprétation de telles représentations graphiques (relations de Williamson-Hall) pourrait être due à une anisotropie de déformation  $\varepsilon$  et à la présence de nanocristaux en forme de barreaux allongés le long de l'axe *c*. Pour confirmer cela, il est nécessaire de réaliser des observations par microscopie électronique en transmission.







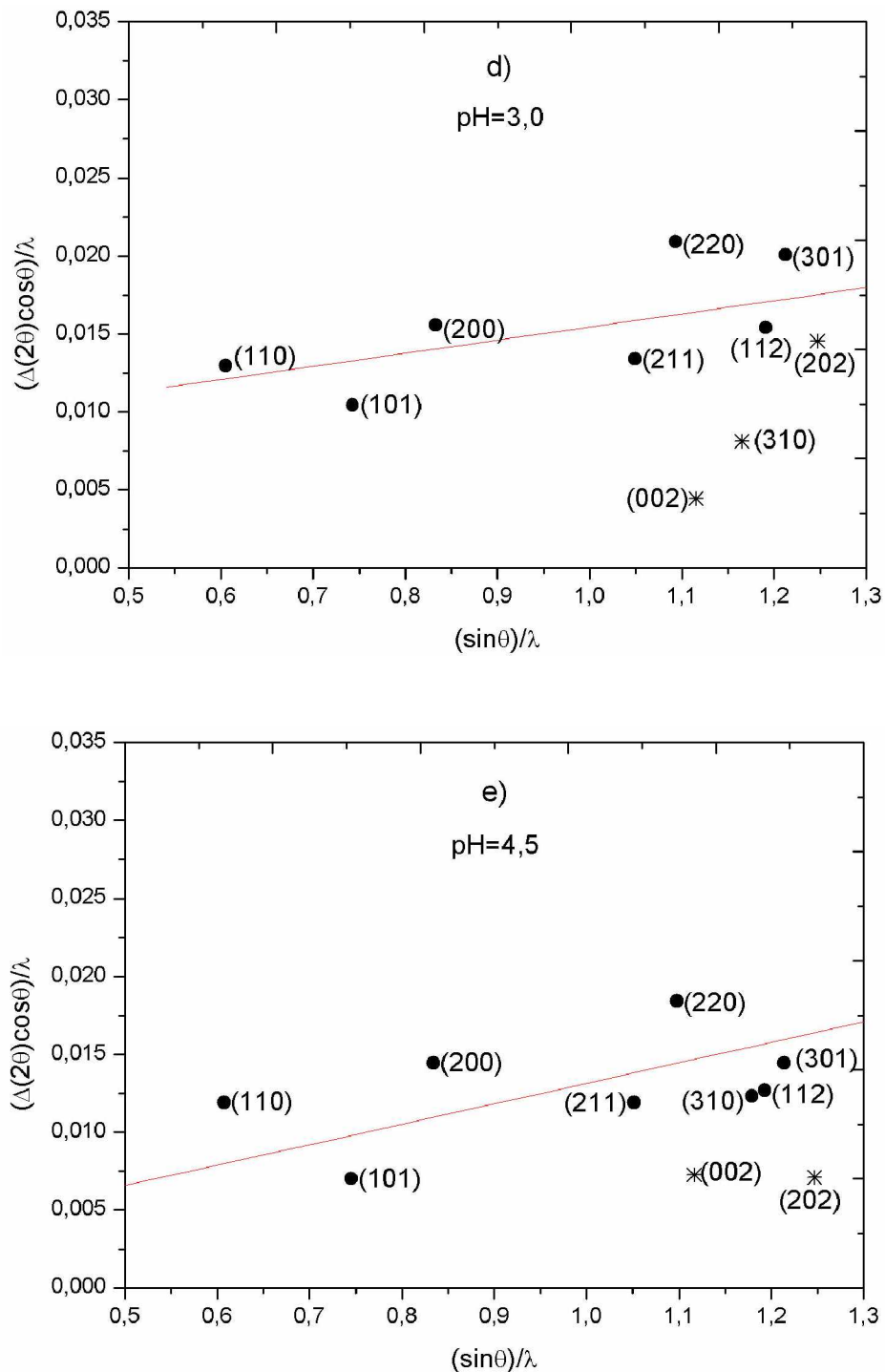


Figure III.3 : Représentations graphiques de la relation Williamson-Hall pour tous les échantillons  $RuO_2(SG)-n$ ; a)  $pH = 0,4$ , b)  $pH = 1,5$ , c)  $pH = 2,0$ , d)  $pH = 3,0$ , e)  $pH = 4,5$ .  
 ● – valeurs incluses dans les calculs de la taille moyenne des cristallites ( $D_{DRX}$ ) et de la déformation  $\epsilon$ ; \* – valeurs éliminées dans la corrélation linéaire dans la relation W-H

Tableau III.3 : Taille moyenne de cristallites  $D_{DRX}$  et déformation de maille  $\epsilon$  déterminées pour chaque échantillon de  $RuO_2(SG)-n$  et  $RuO_2$ -standard par la méthode de Williamson-Hall

Échantillon-n pH	Taille moyenne de cristallites [ $D_{DRX}$ ]	Déformation de maille $\epsilon$
$RuO_2(SG)-1$ : pH = 0,4	$11 \pm 0,9$	$0,002 \pm 2 \times 10^{-4}$
$RuO_2(SG)-2$ : pH = 1,5	$8 \pm 0,6$	$0,004 \pm 4 \times 10^{-4}$
$RuO_2(SG)-3$ : pH = 2,0	$10,5 \pm 0,8$	$0,003 \pm 3 \times 10^{-4}$
$RuO_2(SG)-4$ : pH = 3,0	$12 \pm 1,0$	$0,003 \pm 2 \times 10^{-4}$
$RuO_2(SG)-5$ : pH = 4,5	$16,5 \pm 1,3$	$0,003 \pm 3 \times 10^{-4}$
$RuO_2$ - standard	$250 \pm 15,0$	$0,0008 \pm 6 \times 10^{-5}$

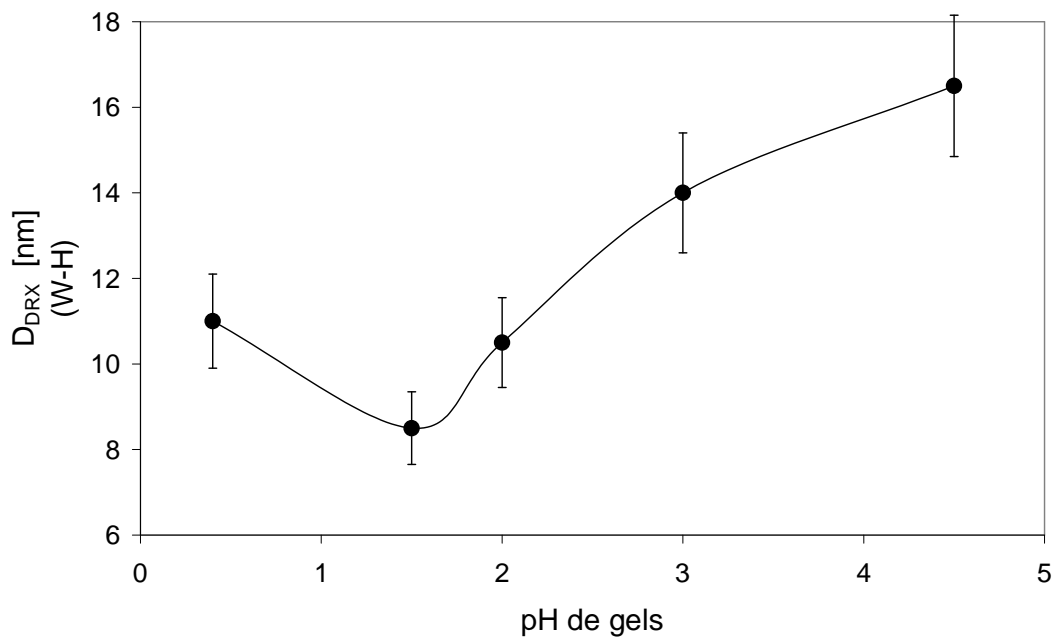


Figure III.4 : Évolution des tailles moyennes des cristallites  $D_{DRX}$  en fonction du pH des gels

### III.1.3 Discussion.

Les résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld ont montré des modifications significatives des paramètres structuraux de l'oxyde de ruthénium. La série d'échantillons RuO<sub>2</sub>(SG)-n nanostructurés se caractérise par un paramètre **a** de maille quadratique proche de  $4,52 \cdot 10^{-10}$  m, tandis que ce paramètre est plus petit pour l'échantillon RuO<sub>2</sub>-standard microstructuré ( $a = 4,49 \cdot 10^{-10}$  m). En dépit des incertitudes expérimentales ( $\Delta a$  de l'ordre de  $\pm 0,006$ ), la différence entre ces valeurs est significative.

Les positions atomiques de l'oxygène *x* varient avec le pH: de  $x = 0,298 \cdot 10^{-10}$  m pour RuO<sub>2</sub>(SG)-1 à  $x = 0,31 \cdot 10^{-10}$  m pour RuO<sub>2</sub>(SG)-5 et pour RuO<sub>2</sub>-standard  $x = 0,31 \cdot 10^{-10}$  m. Ces variations reflètent les évolutions significatives des deux distances interatomiques Ru—O:  $d_1$  et  $d_2$  (tableau III.2). Lorsque le pH augmente, la longueur de liaison entre Ru et O ( $d_1$ ) dans le plan ( $a_1, a_2$ ) de la structure quadratique augmente, tandis que les distances Ru—O ( $d_2$ ) dans les octaèdres [RuO<sub>6</sub>] diminuent. Autrement dit, pour les poudres de RuO<sub>2</sub> nanostructurées, les octaèdres [RuO<sub>6</sub>] sont anisotropes avec un rapport  $d_1/d_2 < 1$  mais, pour les échantillons bien cristallisés (avec une taille de cristallites plus grande que 1 000 manomètres), ces octaèdres sont quasi isotropes avec un rapport  $d_1/d_2$  voisin de 1.

La corrélation entre la taille des cristallites  $D_{DRX}$  et la modification de la longueur de liaison entre Ru et O ou d'octaèdres d'oxygène, peut être justifiée par la modification de l'énergie libre du nanocristal par rapport au cristal de *grande taille* et plus précisément au rôle joué par l'*énergie de surface*. Autrement dit, du fait d'un rapport surface sur volume significatif, une redistribution des électrons liée aux propriétés métalliques de RuO<sub>2</sub>, devrait apparaître sur la surface du nanocristal, ce qui provoquerait une relaxation des distances interatomiques dans le cœur du cristal : en d'autres termes les distances Ru-O « moyennes » seraient plus grandes dans les nanocristaux.

On peut constater enfin une forte influence du pH des gels sur la taille moyenne des cristallites  $D_{DRX}$ , taille qui diminue d'abord pour augmenter ensuite avec le pH. On observe un minimum de ces valeurs  $D_{DRX}$  et un maximum de déformation  $\epsilon$  de maille pour l'échantillon de RuO<sub>2</sub> élaboré à partir du gel à pH = 1,5.

Cette augmentation de la taille de cristallites, en allant du pH 1,5 au pH 4,5, peut être liée à la cristallisation de RuO<sub>2</sub> à partir d'un précipité (RuO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O) [58]. L'existence d'une taille minimale des cristallites pour le pH = 1,5 peut être expliquée par l'existence d'une barrière de potentiel à pH = 1,5 dans le digramme potentiel-pH (figure II.1 Chapitre II).

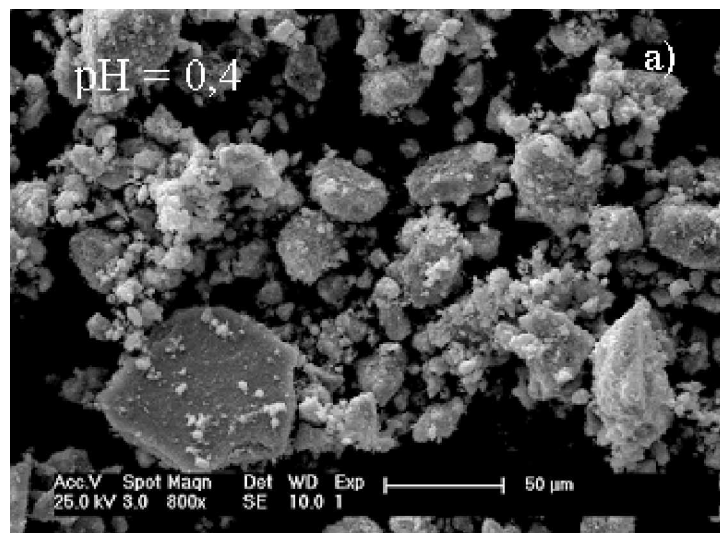
## III.2 Microstructures

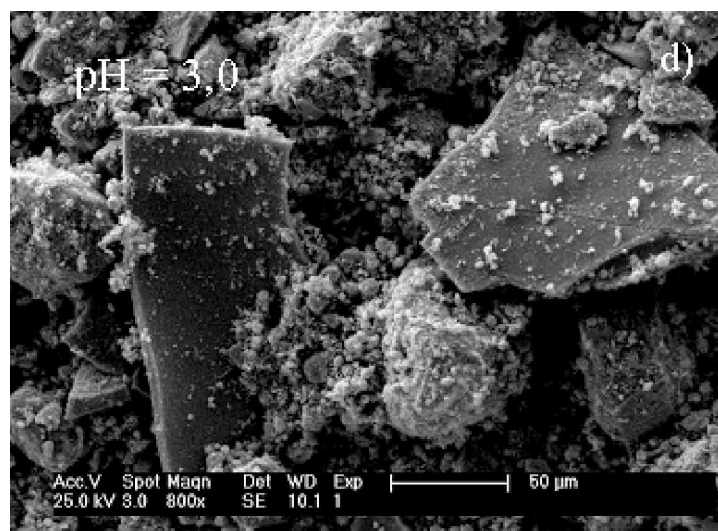
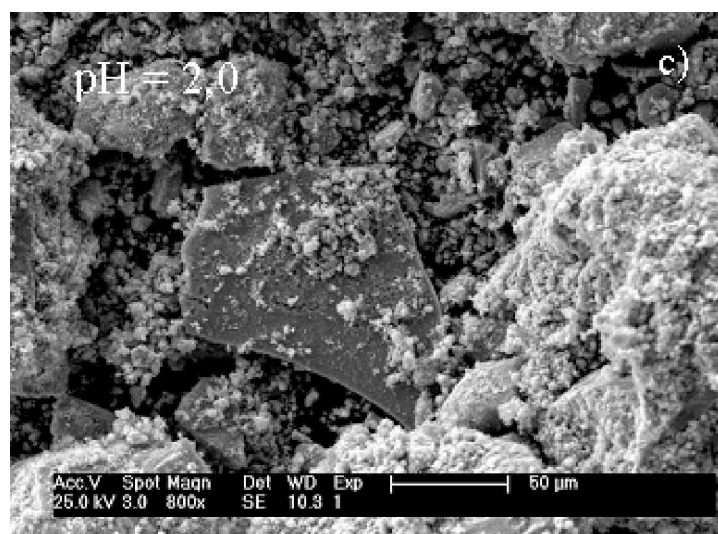
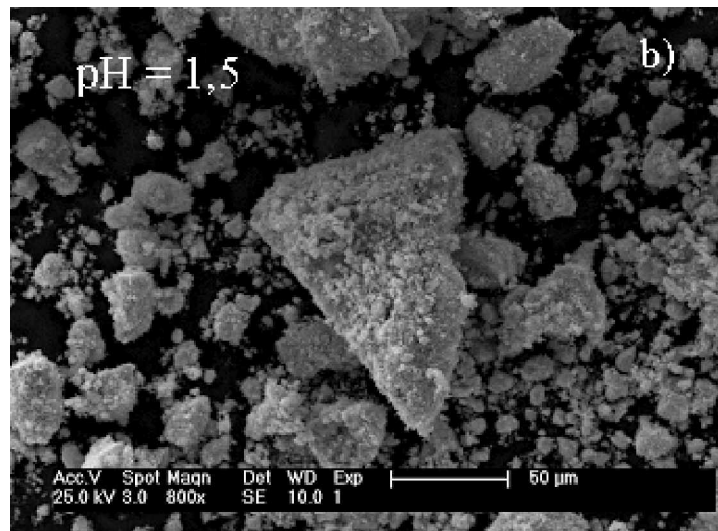
Pour mieux appréhender le rôle du pH du gel pendant l'élaboration des nanopoudres par la voie sol-gel, des analyses de tous les échantillons ont été effectuées par microscopies électroniques à balayage et en transmission.

### III.2.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) ne nous donne pas d'information sur la taille des cristallites, elle nous renseigne seulement sur un aspect statistique des agglomérats (figure III.5). D'une manière générale, les nanopoudres  $\text{RuO}_2(\text{SG})\text{-}n$  se caractérisent par la présence de grands agglomérats de poudres très fines ( $0,2 \mu\text{m}$ ). Ces agglomérats et les tailles des cristallites dépendent du pH des gels.

Pour les échantillons  $\text{RuO}_2(\text{SG})\text{-}1, 3, 4$  (figure III.5 a, c, d) on observe l'apparition de grains apparemment bien cristallisés sous forme de plaquettes coexistant avec les amas de poudres ultrafines. La poudre obtenue à partir du gel à  $\text{pH} = 1,5$  (figure III.5 b) est toutefois plus homogène et se caractérise par un grand nombre d'agrégats de forme sphérique, sans présence de plaquette. On observe des grands blocs. à  $\text{pH} = 4,5$  (figure III.5 e).





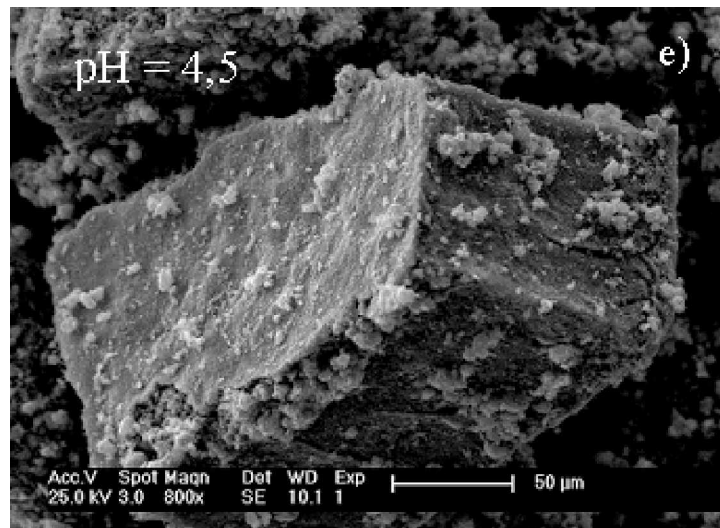


Figure III.5 : Images de microscopie électronique à balayage: (a, c, d) amas et plaquettes au sein de poudres  $\text{RuO}_2(\text{SG})$ -1, 3, 4; (b) microstructure homogène de la poudre ultra-fine  $\text{RuO}_2(\text{SG})$ -2; (e) grands blocs observés au sein de la poudre  $\text{RuO}_2(\text{SG})$ -5

### III.2.2 Microscopie électronique en transmission

Pour accéder à la taille et à la morphologie des grains de nanopoudres ainsi obtenues, des observations par microscopie électronique en transmission (MET) ont été effectuées. La figure III.6 a montre l'aspect général de la morphologie des nanopoudres  $\text{RuO}_2$  synthétisées à partir des gels à  $\text{pH} = 0,4; 1,5; 2,0; 4,5$ . Une forte anisotropie de forme des nanocristaux obtenus à  $\text{pH} = 3,0$  - a été observée : voir figure III.6 b. Les études statistiques de distribution des tailles de cristallites ont été réalisées à partir de 20 images prises sur différentes zones d'observation pour chaque échantillon  $\text{RuO}_2(\text{SG})$ -n. La figure III.7 présente une partie de ces études, et le tableau III.4 donne les résultats finaux. On peut observer des nanocristaux de  $\text{RuO}_2$  de forme quasi-rectangulaire, avec des tailles moyennes ( $D_{\text{MET}}$ ) de 8 à 14 nanomètres. À chaque valeur  $D_{\text{MET}}$  est associée un taux de nanocristaux de même taille (noté C dans le tableau III.4 et rapporté en pourcentage). Dans le cas de l'échantillon  $\text{RuO}_2(\text{SG})$ -4 (figure III. 6 b), il a été nécessaire de donner deux valeurs liées à l'anisotropie de nanocristaux :  $D_{\text{hk0}}$  et  $D_{001}$  – soit respectivement la taille perpendiculaires à l'axe c et parallèlement à l'axe c de la structure quadratique.

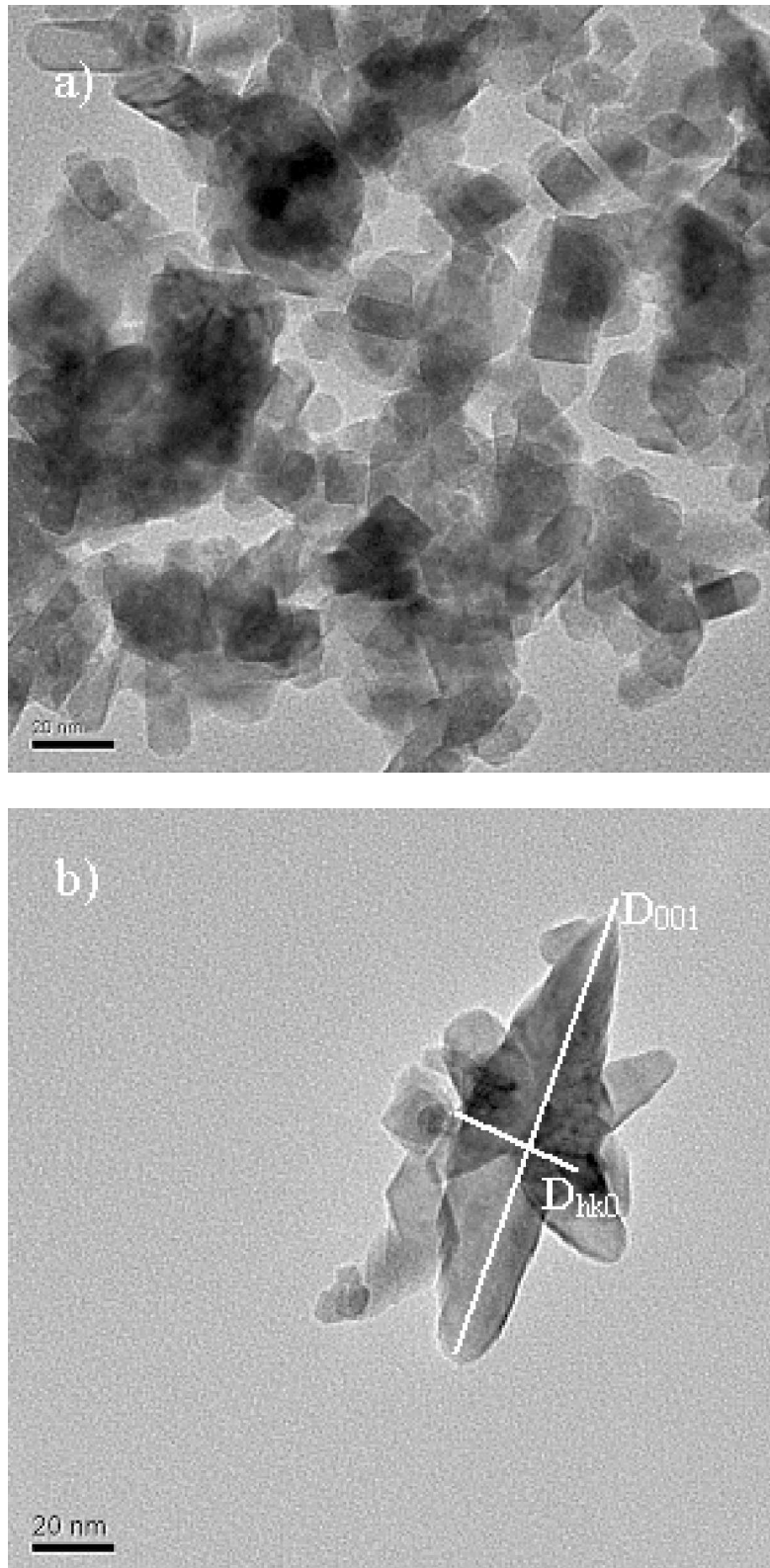
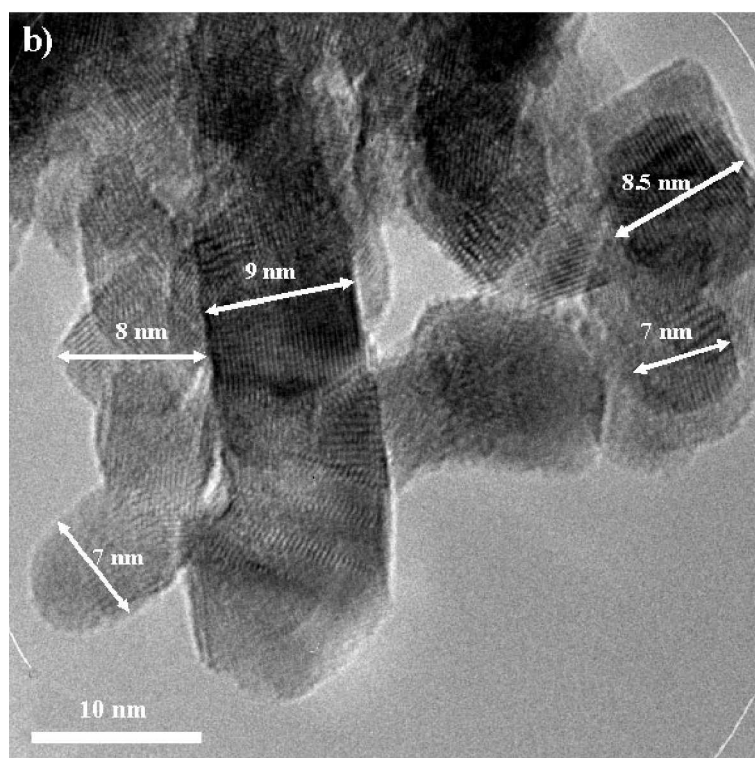
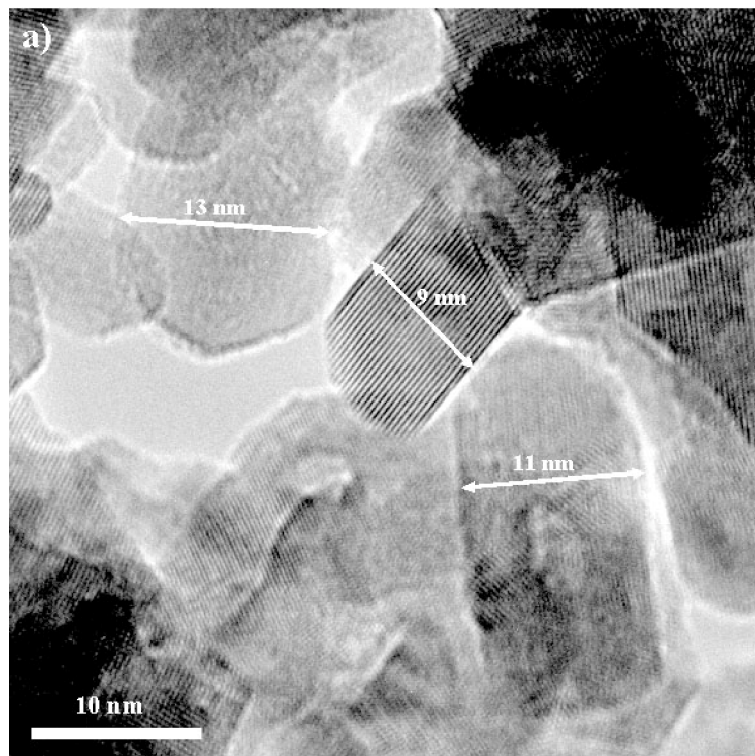
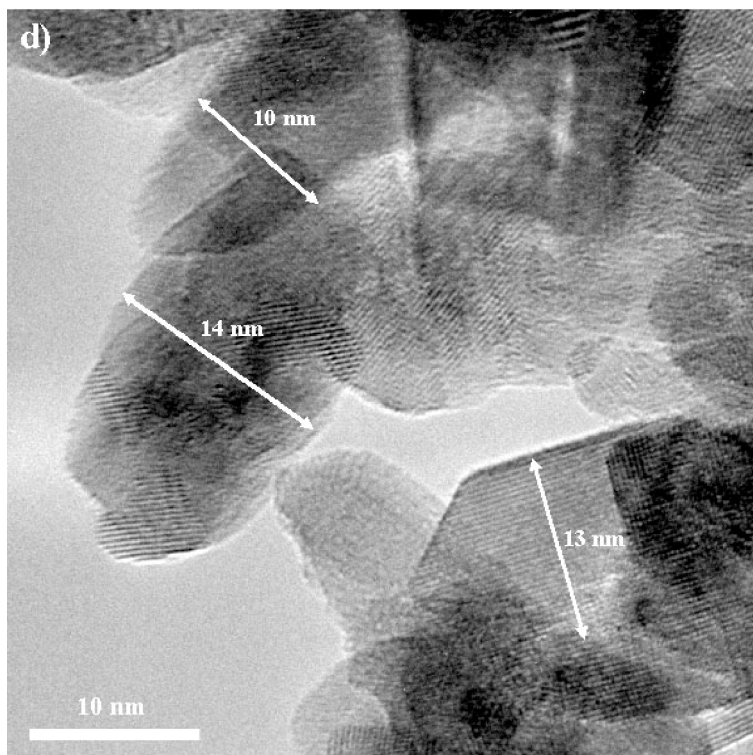
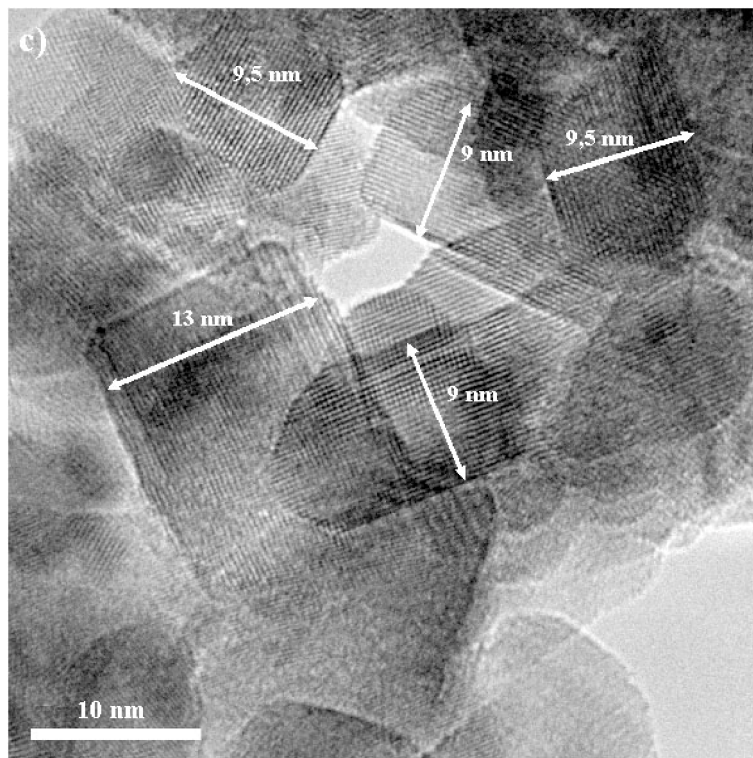


Figure III.6 : (a) aspect général de la morphologie des nanopoudres de  $\text{RuO}_2$  synthétisées à partir des gels à  $\text{pH} = 0,4; 1,5; 2,0; 4,5$   
(b) forte anisotropie des nanocristaux de  $\text{RuO}_2$  obtenus à  $\text{pH} = 3,0$







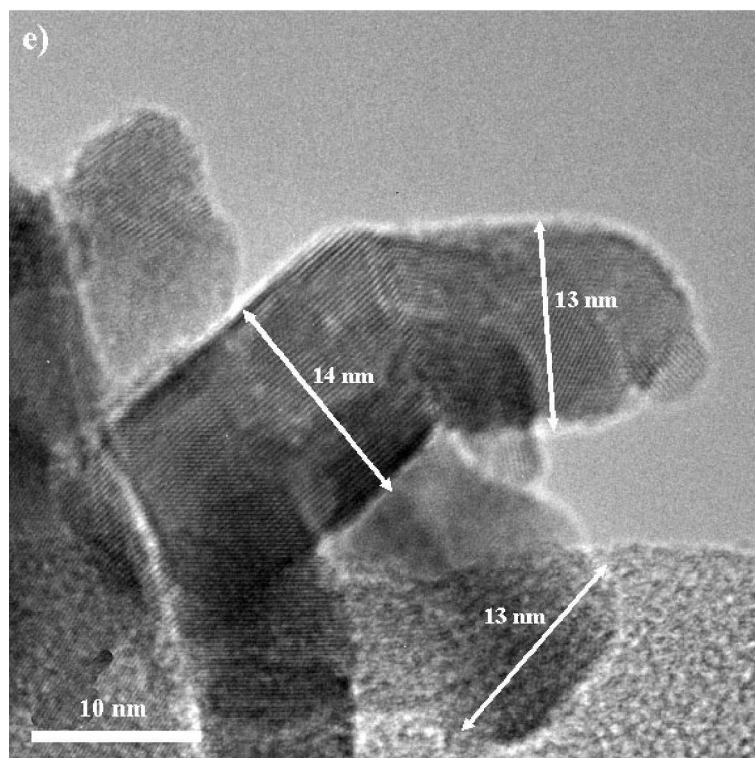


Figure III.7 : Images MET de la série de nanopoudres  $\text{RuO}_2(\text{SG})-n$ : tailles des nanoparticules: a)  $\text{pH} = 0,4$ , b)  $\text{pH} = 1,5$ , c)  $\text{pH} = 2,0$ , d)  $\text{pH} = 3,0$ , e)  $\text{pH} = 4,5$ .

Table III.4: Études statistiques de la distribution des tailles moyennes des cristallites:  $D_{\text{MET}}$  = tailles en nm, C% = taux de nanocristaux ayant la même taille. Le symbole  $D_{\text{hko}}/D_{001}$  indique le rapport des tailles et caractérise l'anisotropie de l'échantillon  $\text{RuO}_2(\text{SG})-4$

Échantillon	$\text{RuO}_2(\text{SG})-1$	$\text{RuO}_2(\text{SG})-2$	$\text{RuO}_2(\text{SG})-3$	$\text{RuO}_2(\text{SG})-4$	$\text{RuO}_2(\text{SG})-5$
D; C (%)	6; 2	4; 8	6; 16	9; 5	12; 10
D; C (%)	7; 10	5; 11	7; 22	10; 9	13; 13
D; C (%)	8; 16	6; 17	8; 24	11; 7	14; 12
D; C (%)	9; 18	7; 17	9; 19	12; 19	15; 15
D; C (%)	10; 22	8; 20	11; 11	13; 13	16; 15
D; C (%)	11; 7	9; 11	12; 4	14; 33	17; 25
D; C (%)	12; 8	10; 6	13; 2	15; 16	20; 4
D; C (%)	13; 3	11; 5	17; 2		40; 5
D; C (%)	14; 3	12; 3		$D_{\text{hko}}/D_{001}$	
D; C (%)	15; 3	13; 1		50/15, 3	
D; C (%)	16; 5	16; 1		70/20, 2	
D; C (%)	20; 3			120/30, 2	
D; C (%)				200/50, 2	
$D_{\text{MET}}$	12	9	11	13	15

\* $D_{\text{hko}}$ ,  $D_{001}$  – respectivement la taille perpendiculaire à l'axe c et en longueur de l'axe c de la structure quadratique

### III.2.3 Discussion

De manière générale, il y a un bon accord entre l'évolution des tailles des cristallites par DRX et MET (figure III.8).

Il y a toutefois un léger décalage entre les valeurs  $D_{DRX}$  et  $D_{MET}$ : ce décalage peut être dû au modèle (W-H) utilisé pour calculer les valeurs  $D_{DRX}$ .

Ces analyses détaillées de la distribution des tailles des particules ont donné une information supplémentaire : chaque échantillon de  $RuO_2(SG)-n$  est caractérisé par une grande variété de tailles des cristaux. Ceci peut jouer un rôle sur le profil des raies de diffraction – c'est à dire avoir une certaine influence sur les valeurs de  $\varepsilon$  obtenues.

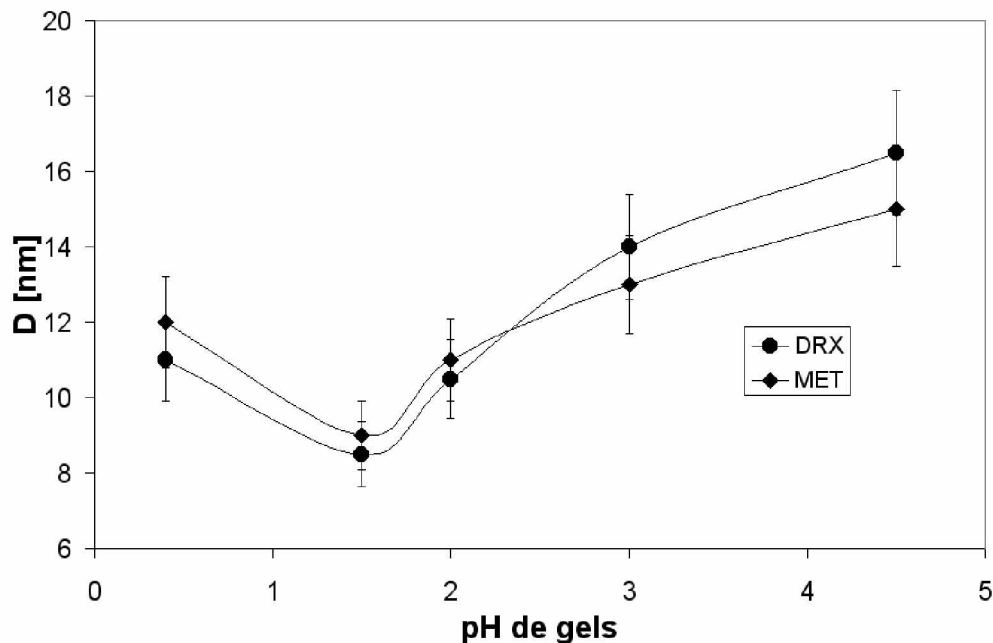


Figure III.8 : Comparaison des évolutions des tailles moyennes des cristallites obtenues par DRX et MET. ● – valeurs des  $D_{DRX}$  calculées par la méthode de W-H (DRX ; ◆ – valeurs des  $D_{MET}$  obtenues par les observations au MET

### III.3. Nouveau modèle catalytique

Afin d'étudier les propriétés catalytiques de nos systèmes, il nous a été indispensable d'élaborer un modèle adapté à notre expérimentation semi-empirique.

#### III.3.1 Rappel de quelques définitions

Pour modéliser la cinétique de la catalyse, il est nécessaire d'appréhender les interactions entre la surface du solide (catalyseur) et le gaz réducteur tel que CH<sub>4</sub> ou CO.

Un mécanisme catalytique général possible pourrait être le suivant:

- (i) adsorption de la molécule de gaz toxique sur la surface du solide,
- (ii) réaction (oxydation ou réduction) sur la surface,
- (iii) désorption,
- (iv) régénération du solide due à l'oxygène présent dans le solide et/ou dans l'air [8, 17].

Les étapes d'adsorption et de réaction pilotent généralement le mécanisme de la catalyse. L'étape de régénération (oxydation) dépend fortement de la facilité d'échange des ions et des électrons en surface du solide et de la nature des liaisons chimiques.

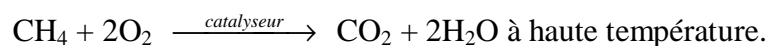
##### III.3.1.1 Catalyse – définition

La catalyse est l'action d'une substance (le catalyseur) sur une réaction chimique, afin de modifier la cinétique de cette réaction. La concentration du catalyseur reste constante.

Exemples :



ou



Le catalyseur peut être l'un des produits : on parle alors de réaction autocatalysée.

En réalité les processus catalytiques sont très complexes.

Il existe deux différents types de catalyse, selon la nature physique du catalyseur et des réactifs:

- la catalyse *homogène* : la réaction entre les réactifs et les produits, en présence du catalyseur, a lieu dans une phase homogène (solide, liquide ou vapeur)
- la catalyse *hétérogène*: le catalyseur et les réactifs ne sont pas dans une seule phase homogène, ce qui implique des réactions de surface (adsorption et désorption).

### III.3.1.2 Mécanismes de la catalyse

Dans le cas des matériaux pour les applications de capteurs de gaz, nous nous limiterons exclusivement à la catalyse hétérogène, où la phase sensible aux gaz est un matériau cristallin et où les réactifs et les produits forment l'atmosphère gazeuse. On peut distinguer deux mécanismes de ce type de catalyse hétérogène (figure III.9) :

- la mécanisme Langmuir-Hinshelwood [8]: ce mécanisme s'observe dans le cas des métaux de transition (Pt, Ru, Au, Pd, Rh ) [112 - 115]. Les molécules de gaz toxique (CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>) sont adsorbées à la surface du métal et réagissent avec l'oxygène adsorbé de l'air (figure III.9 a).
- la mécanisme Mars-van Krevelen [116]: ce mécanisme s'applique dans le cas des oxydes de métalliques (RuO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>) [18, 117, 118]. Les molécules de gaz toxique sont adsorbées à la surface d'oxydes métalliques et se recombinaient avec l'oxygène du solide (figure III.9 b). Ce ne sont pas les défauts cristallographiques qui facilitent la réaction catalytique.

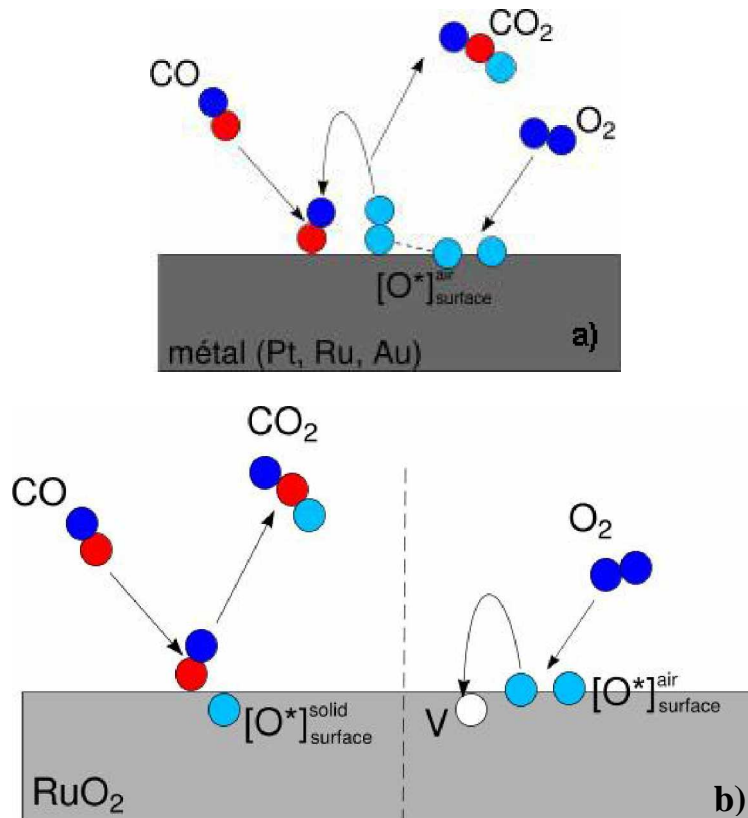
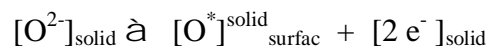


Figure III.9 : Mécanismes de la catalyse hétérogène : a) mécanisme Langmuir-Hinshelwood ;  
b) mécanisme Mars-van Krevelen

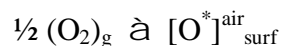
### III.3.2 Présentation du modèle

Dans le cas d'un catalyseur polycristallin, les surfaces de grains sont en général en interaction avec des espèces «d'oxygène actif», notées [O\*] de type O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, (O<sub>2</sub>), qui réagissent avec des molécules de gaz adsorbées telles que CH<sub>4</sub> ou CO. Les deux sources d'oxygène actif ([O\*]) sont possibles:

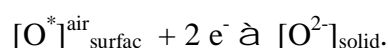
- le solide libère des atomes d'oxygène actif à la surface :



- l'air apporte des atomes d'oxygène actif adsorbé à la surface :



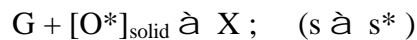
Ce dernier type d'oxygène actif échange les électrons avec le solide :



Dans ce cas, la régénération pourrait être facilitée, et le solide pourrait livrer un nouvel atome d'oxygène actif à la surface pour l'interaction catalytique. Les propriétés de conduction du solide (matériau catalytique), devraient alors fortement conditionner ce processus.

Dans le cas de l'oxyde de ruthénium, le mécanisme d'interaction solide-gaz est du type *Mars-van Krevelen* [14, 18, 116] (figure III.9 b):

- adsorption de la molécule de gaz (G),
- interaction de G avec un site actif s et création d'une nouvelle espèce X



où :  $s = Ru^{4+}-O^{2-}-Ru^{4+}$  et

$s^* = Ru^{3+}-V-Ru^{3+}$ ; V – lacune d'oxygène),

- adsorption de l'oxygène sur la surface (O<sub>2</sub>)
- interaction de  $[O^*]_{\text{surface}}^{\text{air}}$  avec s\*
- régénération de s\* à s
- désorption des espèces

Autrement dit, il y a deux réactions chimiques correspondant à la dégradation et à la régénération de sites actifs:

- réaction de réduction d'un site s par CH<sub>4</sub> ou CO;
- réaction d'oxydation d'un site s\* par O<sub>2</sub>.

La cinétique de transformation de G à X (CH<sub>4</sub> ou CO en CO<sub>2</sub>) peut s'écrire:

$$-\frac{dG}{dt} = k_0 [CH_4] (k_1 [O]_{\text{surf}}^{\text{sol}} + k_2 [O]_{\text{surf}}^{\text{air}}) = \frac{dX}{dt} \quad (1)$$

La cinétique d'adsorption d'une molécule G (CH<sub>4</sub> ou CO) peut s'exprimer en fonction d'une loi classique du premier ordre, liée à un taux limite  $[G_{\text{max}}]_{\text{ads}}$  de molécules, adsorbées sur une surface donnée de catalyseur,  $[G]_{\text{ads}}$  étant le taux à l'instant t avant saturation du catalyseur:

$$d[G]_{\text{ads}}/dt = K_0 \cdot ([G_{\text{max}}]_{\text{ads}} - [G]_{\text{ads}}) \quad (2)$$

On en déduit :

$$[G]_{ads} = [G]_{abs}^{max} \{1 - \exp(-K_0 t)\} \quad (3)$$

Les cinétiques de dégradation et de régénération (oxydo-réduction) peuvent être exprimées en faisant appel au modèle d'Avrami-Johnson-Mell [119-121]. Les nombres de molécules actives  $[O^*]_{surf}^{sol}$  et de molécules  $[O^*]_{surf}^{air}$  peuvent ainsi être supposés proportionnels à des surfaces dégradées  $S_{1dég}$  ou régénérées  $S_{2rég}$  suivant des lois de type Avrami-Jonhson-Mell :

$$\bullet \quad S_{1dég} = S_1^o \exp(-K_1 t^p) \quad (4a)$$

$$\bullet \quad S_{2rég} = S_2^o \exp(-K_2 t^q) \quad (4b)$$

Les exposants p et q sont liés aux mécanismes de dégradation et régénération : en général ils doivent être adaptés à chaque situation.

On obtient une expression générale:

$$\frac{dCO_2}{dt} = K[CH_4]_{ads} (S_{1dég} + S_{2rég}) = [1 - \exp(-K_0 t)] \{A_1 \exp(-K_1 t^p) + A_2 [1 - \exp(-K_2 t^q)]\} \quad (5)$$

où :  $A_1 = vS_1^o$  et  $A_2 = vS_2^o$  ; v - le débit du gaz

Dans l'approche générale on définit cinq paramètres :

- $K_0$  est un paramètre cinétique d'adsorption d'une molécule de  $CH_4$  (ou  $CO$ ) sur un site actif,
- $K_1$  est un paramètre cinétique de dégradation de sites actifs par le gaz toxique ( $CH_4$ ,  $CO...$ ). Il est compensé par le paramètre  $K_2$ , lorsque la régénération a lieu,
- $K_2$  est une constante cinétique correspondant à la régénération, par l'oxygène de l'air, d'un site devenu « inactif » (c'est-à-dire initialement dégradé après interaction avec une molécule de  $CH_4$  ou  $CO$ ). Cette constante dépend de la température et du débit



et de la concentration d'oxygène (d'air).

- $A_1$  et  $A_2$  sont des paramètres proportionnels aux surfaces respectivement dégradée (où le  $\text{CH}_4$  a été adsorbé) et régénérée (où l'oxygène a été adsorbé). Afin d'exprimer la dégradation et la régénération en pourcentage nous avons introduit les deux rapports :

$$D = \frac{A_1}{(A_1 + A_2)} \quad (6) \text{ - lié à l'activité de } \text{CH}_4 \text{ (dégradation des sites actifs)}$$

et

$$R = \frac{A_2}{(A_1 + A_2)} \quad (7) \text{ - lié à l'activité de } \text{O}_2 \text{ (régénération des sites « inactifs »)}.$$

La dégradation de la surface active est conditionnée par la présence initiale des espèces d'oxygène actif  $[\text{O}^*]_{\text{surf}}^{\text{sol}}$ , qui réagissent avec les molécules  $\text{CH}_4$  adsorbées dont le nombre augmente (débit constant de gaz). Le mécanisme de dégradation exige alors l'interaction entre une molécule de  $\text{CH}_4$  adsorbée et un site actif «  $s = \text{Ru}^{4+} - \text{O} - \text{Ru}^{4+}$  », libérant une espèce libre d'oxygène  $[\text{O}^*]$ . Cette interaction est complexe et pourrait se dérouler en trois étapes:

- (i) réduction de  $\text{Ru}^{4+}$  en  $\text{Ru}^{3+}$
- (ii) migration d'une espèce d'oxygène libre  $[\text{O}^*]$  du solide sur la surface, avec formation d'un défaut «  $s^* = \text{Ru}^{3+} - \text{V}_\text{O} - \text{Ru}^{3+}$  » (où  $\text{V}_\text{O}$  est une lacune d'oxygène) ;
- (iii) réaction avec une espèce déjà adsorbée (issue de  $\text{CH}_4$  ou  $\text{CO}$  par exemple).

Ce mécanisme (réduction – migration - réaction) peut être traduit dans le cadre de l'approche d'Avrami (AMJ) par un exposant  $p$  supérieur à 1 : dans notre cas, nous avons essayé d'ajuster ce paramètre et la valeur  $p=2$  a été jugée satisfaisante.

La régénération de la surface active fait appel à la réaction d'oxydation d'un site  $s^*$  avec une espèce d'oxygène actif de l'air  $[\text{O}^*]_{\text{surf}}^{\text{air}}$  ou  $\text{O}_2$ . Ces espèces  $[\text{O}^*]_{\text{surf}}^{\text{air}}$  sont nécessairement majoritaires dans l'environnement immédiat d'un site désactivé  $s^*$ . Aucune migration d'oxygène libre  $[\text{O}^*]$  du solide n'est exigée (de manière significative) pour réagir avec ces espèces  $s^*$ , selon la réaction :  $\text{Ru}^{3+} - \text{V} - \text{Ru}^{3+} + \text{O}^* \rightarrow \text{Ru}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{Ru}^{4+}$ . Un exposant  $q=1$  (réaction du premier ordre) pourrait être appliqué pour représenter un tel mécanisme. Les valeurs choisies pour notre calcul  $p=2$  et  $q=1$  restent bien sûr discutables et ne doivent être appréciées qu'en tant que valeurs approchées.

Le deuxième facteur qui devrait jouer un rôle important sur la cinétique de la catalyse, est la porosité des échantillons.

Selon la nature de la porosité (ouverte ou fermée), deux facteurs peuvent jouer sur l'adsorption : la surface spécifique effective offerte aux gaz, et la vitesse de circulation sur cette surface qui peut modifier la cinétique d'adsorption elle-même (« l'accrochage moléculaire » étant plus ou moins facilité). En d'autres termes, dans ce modèle, si la taille des grains peut être reliée à une surface spécifique absolue, la taille des amas et la porosité des amas jouent un rôle sur chaque coefficient K.

La relation entre taille de grains (vue par DRX ou MET) et cinétique catalytique n'est donc pas évidente *a priori*.

### III.4 Études de propriétés catalytiques sous CH<sub>4</sub>

Le montage expérimental et le protocole de mesures catalytiques sont détaillés dans le chapitre II.3.

#### III.4.1 Définition de l'efficacité catalytique

La figure III.10 présente deux spectres d'analyse infrarouge (IRTF) à la température de  $T_{\text{Cat}} = 350^{\circ}\text{C}$  en présence d'un flux continu de 2 500 ppm de CH<sub>4</sub> dans l'air: le premier spectre réalisé à blanc (sans échantillon) et le deuxième avec l'échantillon RuO<sub>2</sub>(SG)-2 (masse de RuO<sub>2</sub> = 0,03g). En l'absence du catalyseur, une intensité maximale des modes de vibration du méthane a été observée, tandis qu'en présence de la poudre RuO<sub>2</sub>, des bandes d'absorption IR à  $2\,350\text{cm}^{-1}$  et  $670\text{cm}^{-1}$  attribués à CO<sub>2</sub> et à  $4\,000\text{cm}^{-1}$  attribué à H<sub>2</sub>O ont été observées. Une transformation catalytique du méthane en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O a donc lieu lors du passage du méthane sur l'oxyde de ruthénium.

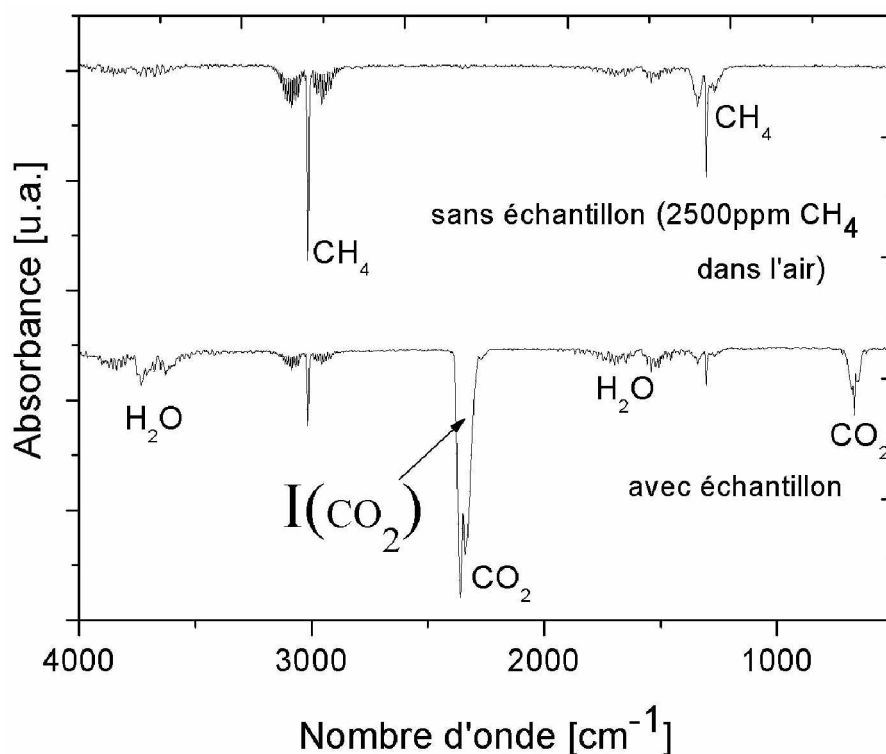


Figure III.10 : Spectres d'analyse infrarouge à transformée de Fourier effectués à  $T_{Cat} = 350^{\circ}C$  en présence d'un flux continu de 2 500ppm  $CH_4$  dans l'air: à blanc (sans échantillon) et en présence d'échantillon  $RuO_2(SG)-2$

A partir des mesures de la surface de pics d'absorption de  $CH_4$  ( $I(CH_4)$ ) et de  $CO_2$  ( $I(CO_2)$ ), l'efficacité catalytique a été déterminée. Ces pics d'absorption sont les résultats d'interaction gaz-solide pendant le temps  $\Delta t$  à la température  $T_{Cat}$  après exposition aux flux continu. La mesure est répétée pendant le temps  $t$ .

L'efficacité catalytique a été définie comme étant proportionnelle à  $I(CO_2)$  dans le temps donné  $\Delta t$  – figure III.10. Il est nécessaire de préciser, que les intensités d'absorption de  $CH_4$  sont proportionnelles au taux de  $CH_4$  dans l'air (noté  $\Phi_{CH_4}$  en ppm). La valeur  $I(CO_2)$  est directement liée à la dérivé  $dX/dt$ ,  $X$  désigne la quantité totale de  $CO_2$ , formée pendant la réaction. Cette valeur dépend du temps  $t$  et de la température  $T_{Cat}$ . Autrement dit, l'intégrale de la courbe  $dX/dt$  correspond à la quantité totale de  $CO_2$  produite lors de la réaction catalytique.

### III.4.2 Détermination de la température de travail $T_{\text{Cat}}$ sous $\text{CH}_4$

L'efficacité catalytique  $I_{\text{cat}}(t, T)$ , en fonction du temps  $t$  et de la température  $T_{\text{Cat}}$  (de 150 à 525 °C), est reportée sur la figure III.11 pour tous les échantillons  $\text{RuO}_2(\text{SG})-n$ . Le phénomène de catalyse est thermiquement activé. L'efficacité catalytique dépend du pH des gels (précurseurs) et atteint divers niveaux de saturation, pour les différentes températures de saturation – notées  $T_{\text{Sat}}$ .

L'efficacité catalytique optimale est obtenue pour l'échantillon  $\text{RuO}_2(\text{SG})-2$  (pH = 1,5) à une température de  $T_{\text{Sat}} = 425^\circ\text{C}$ . Pour les échantillons  $\text{RuO}_2(\text{SG})-4, 5$  (pH = 3,0 et 4,5), le niveau de saturation est plus faible et la température de saturation est d'environ  $500^\circ\text{C}$ . Les échantillons  $\text{RuO}_2(\text{SG})-1, 3$  (pH = 0,4 et 2,0) donnent des résultats intermédiaires.

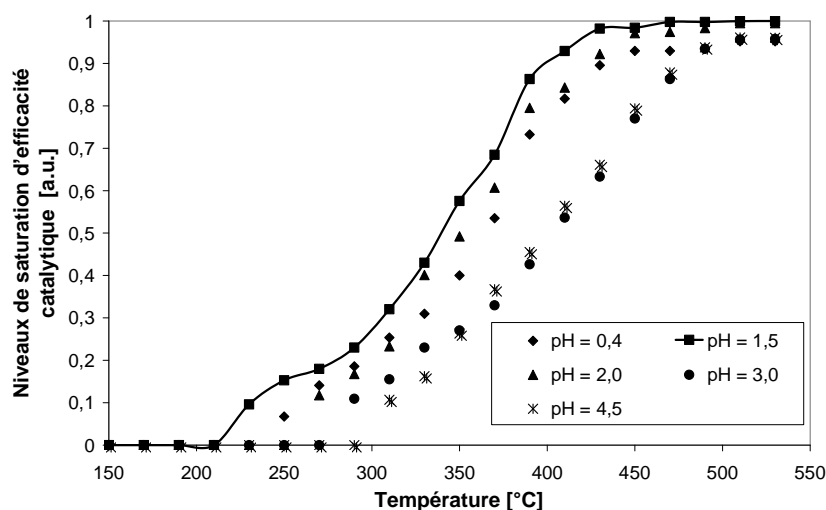


Figure III.11 : Saturation de l'efficacité catalytique en présence de gaz  $\text{CH}_4$  (2 500 ppm) rapportée en fonction de la température de catalyse  $T_{\text{Cat}}$  (de 150 à 525°C).

### III.4.3 Études cinétiques sous CH<sub>4</sub>

Les efficacités catalytiques  $I_{\text{Cat}}$  ont été enregistrées en fonction du temps d'exposition, de la température et de la composition en CH<sub>4</sub>. L'analyse en fonction du temps a été effectuée à  $T_{\text{Cat}}$  fixée (350°C) et aux taux du CH<sub>4</sub> fixé à 2 500ppm. La masse de catalyseur RuO<sub>2</sub> était fixée à  $m = 0,03\text{g}$ .

Les résultats de ces tests catalytiques en fonction du temps ont été reportés sur la figure III.12 pour tous les échantillons RuO<sub>2</sub>(SG)-n. Ils montrent clairement que le niveau de saturation de l'efficacité catalytique à 350°C est maximal pour l'échantillon RuO<sub>2</sub>(SG)-2 (pH 1,5), et que l'efficacité minimale est observée pour l'échantillon RuO<sub>2</sub>(SG)-5 (pH = 4,5). Ces valeurs des maximum et minimum de l'efficacité sont bien corrélées avec les tailles des cristallites déterminées par les analyses de DRX et de MET.

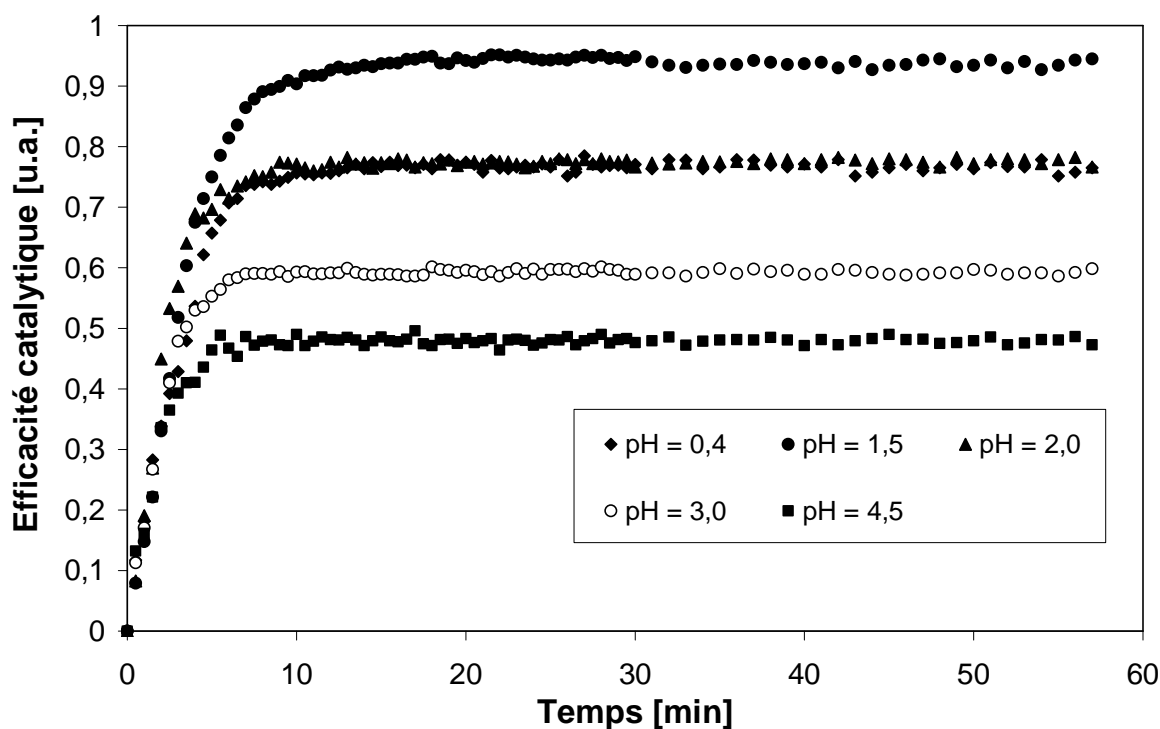


Figure III.12 : Efficacité catalytique en fonction du temps pour tous les échantillons RuO<sub>2</sub>(SG)-n;  $T_{\text{Cat}} = 350^{\circ}\text{C}$ ,  $\Phi_{\text{CH}_4} = 2\ 500\text{ppm}$

L'évolution des efficacités catalytiques représentées sur la figure III.13 en fonction des pH et de la surface spécifique  $1/D$ , montre bien une valeur maximale pour l'échantillon RuO<sub>2</sub>(SG)-2 (pH = 1,5). Cet échantillon est caractérisé par la plus petite valeur de  $D$ , ce qui peut être lié à une plus grande surface spécifique.

Les échantillons RuO<sub>2</sub>(SG)-1; 3 (pH = 0,4 et pH=2,0) ont des efficacités catalytiques et des valeurs de D<sub>DRX</sub> similaires.

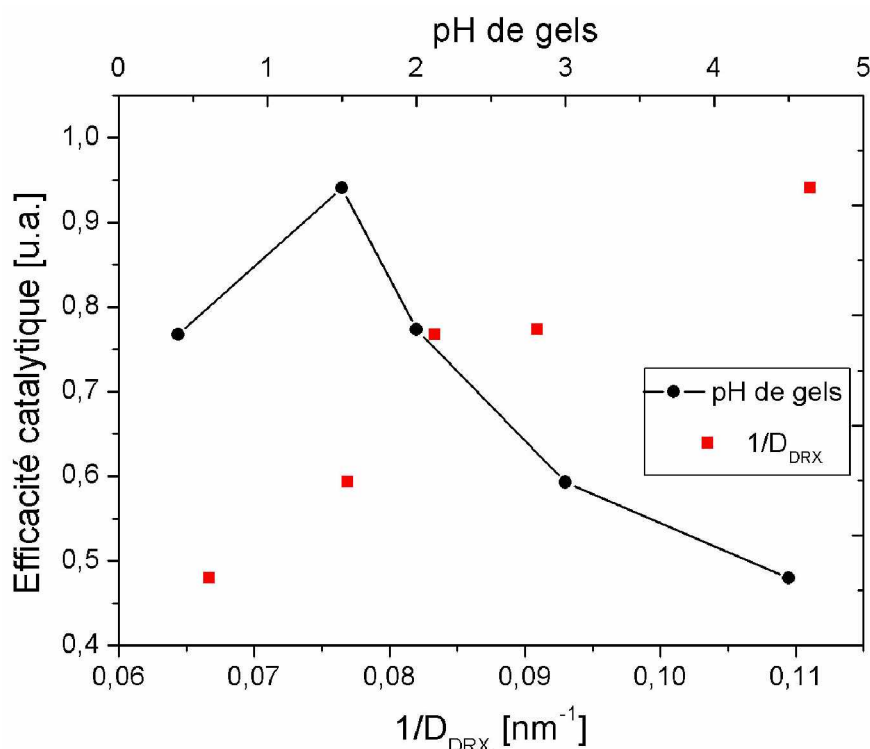


Figure III.13 : Évolution de l'efficacité catalytique en fonction du pH et de la surface spécifique  $1/D$  (valeurs  $D_{DRX}$  calculées à partir de modèle de W-H). On a observé le maximum de l'efficacité catalytique pour le nanopoudre RuO<sub>2</sub> obtenue à pH = 1,5 c'est-à-dire pour les plus petites tailles des cristallites

La figure III.14, représente l'efficacité catalytique  $dX/dt$ , en fonction du temps  $t$  d'exposition, pour l'échantillon RuO<sub>2</sub>(SG)-2 (pH = 1,5) et pour les différents taux de CH<sub>4</sub> (noté  $\Phi_{CH_4}$  exprimé en ppm) dans les mélanges air-CH<sub>4</sub>. Tous les essais ont été réalisés à  $T_{Cat} = 350^\circ C$ . Une variation du niveau de la saturation de l'effet catalytique selon le taux de CH<sub>4</sub> (de 300 à 2 500 ppm) dans le flux d'air-méthane a été observée. L'efficacité catalytique augmente linéairement (figure III.15) selon la relation :

$$(dX/dt)_{sat} = 4 \cdot 10^{-4} \cdot \Phi_{CH_4} + 0,06 \quad (R = 0,9973)$$

L'extrapolation de cette droite à 0 ppm de CH<sub>4</sub>, donne une valeur artificielle de  $dX/dt = 0,06$  probablement due aux erreurs expérimentales et à l'adsorption irrégulière de CH<sub>4</sub> sur le solide.

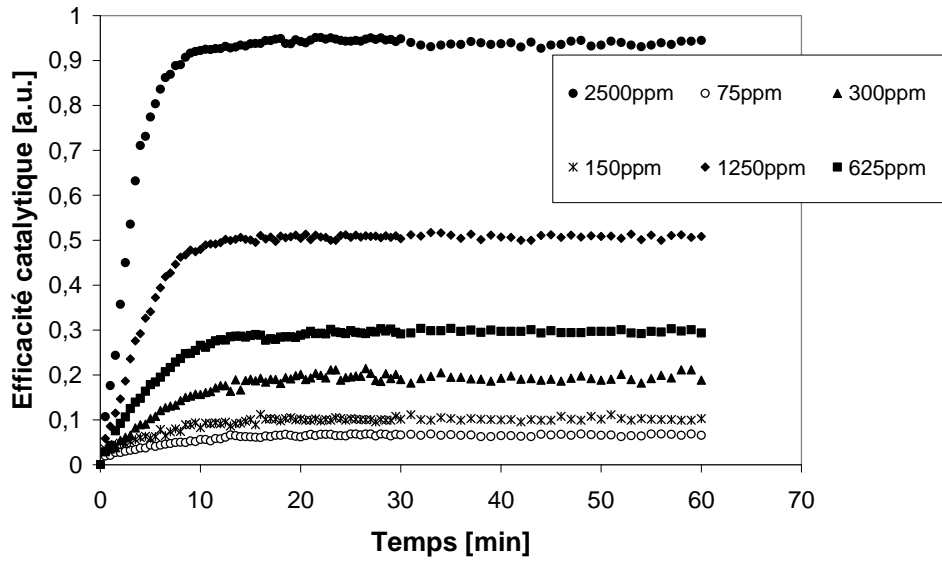


Figure III.14 : Efficacité catalytique en fonction du temps  $t$  d'exposition pour l'échantillon  $RuO_2(SG)-2$ . Les essais catalytiques effectués à la température  $T_{Cat} = 350^\circ C$  et en fonction de différents taux de  $CH_4$  dans le flux air-méthane.

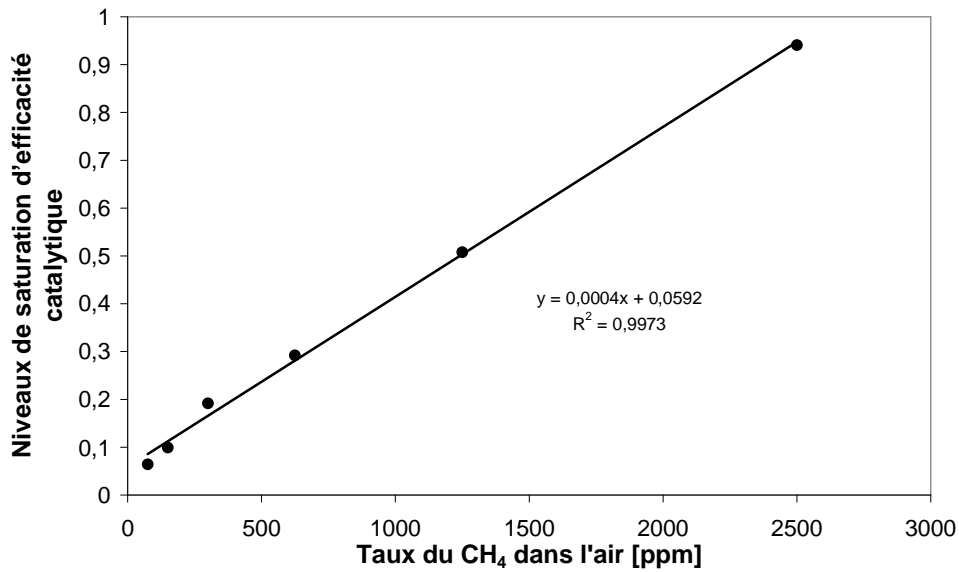


Figure III.15 : Évolution linéaire de l'effet catalytique en fonction du taux de  $CH_4$  dans l'air

### III.4.4 Modélisation de la catalyse

#### III.4.4.1 Simulation de l'efficacité catalytique pour les échantillons RuO<sub>2</sub>(SG)-n

Les résultats de la modélisation en appliquant le modèle proposé au Chapitre 2 pour tous les échantillons RuO<sub>2</sub>(SG)-n sont rassemblés sur la figure III.16. Tous les paramètres de la modélisation déduits des données expérimentales sont regroupés dans le tableau III.5.

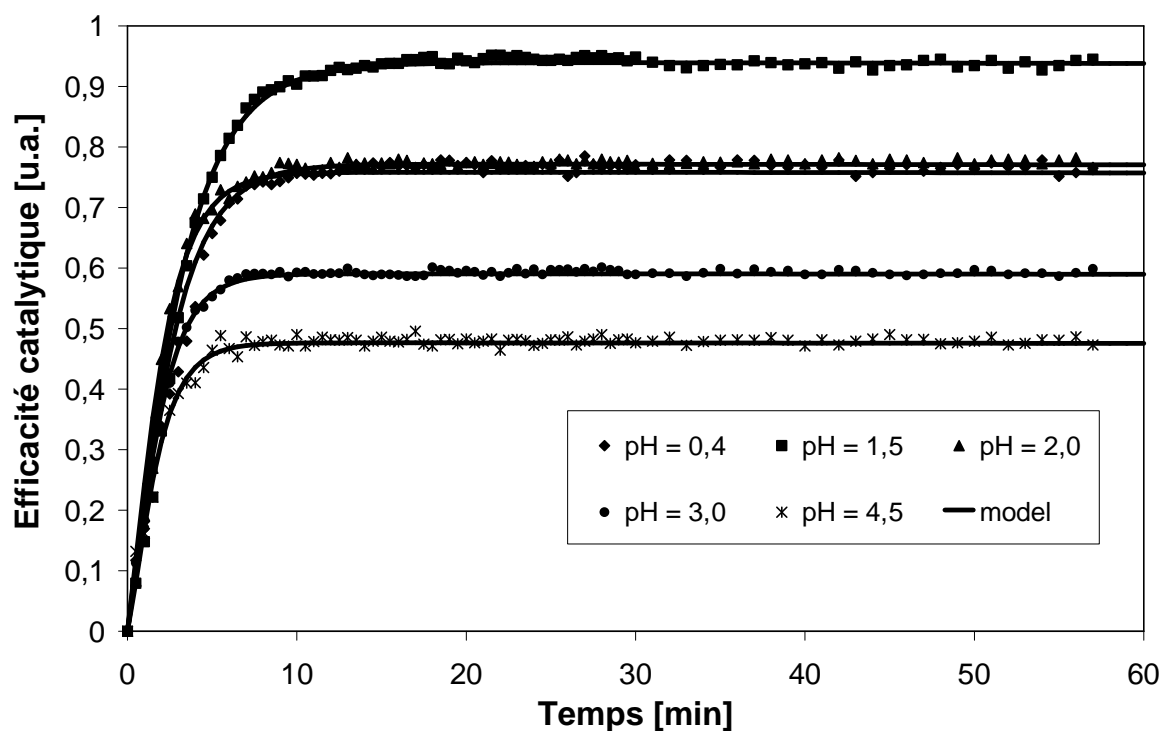


Figure III.16 : Résultats de la modélisation de l'efficacité catalytique pour tous les échantillons RuO<sub>2</sub>(SG)-n en présence de CH<sub>4</sub> à la température de 350°C

Tableau III.5 : Paramètres de la modélisation déduits pour chaque échantillon RuO<sub>2</sub>-n

pH	K <sub>0</sub>	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	D	R
0,4	0,5	0,001	0,5	55	60	0,47	0,52
1,5	0,45	0,001	0,32	70	70	0,50	0,50
2,0	0,5	0,001	0,5	55	65	0,47	0,52
3,0	0,55	0,001	0,6	35	53	0,40	0,60
4,5	0,7	0,001	0,8	26	45	0,36	0,63



On remarque une évolution des paramètres de modélisation en fonction du pH et, plus précisément, de la taille D de cristallites :

- $K_0, K_1$  : le paramètre  $K_0$  (adsorption de  $\text{CH}_4$ ) varie peu en fonction du pH, sauf pour  $\text{pH} = 4,5$ ; le paramètre  $K_1$  reste constant,
- $K_2$  : le paramètre  $K_2$  atteint un minimum à  $\text{pH} = 1,5$  puis augmente avec le pH : ceci est directement relié à la cinétique de régénération due à  $\text{O}_2$  et dépendant de la surface spécifique effective (porosité incluse),
- $A_1, A_2$  : ces deux facteurs passent par un maximum puis diminuent en fonction du pH. Si on assimile  $A_1$  et  $A_2$  à des grandeurs proportionnelles aux surfaces dégradées et régénérées, leurs évolutions peuvent être liées aux surfaces spécifiques effectives.
- D et R: le paramètre D pourrait être interprété comme le nombre maximum de sites actifs disponibles pour la conversion de  $\text{CH}_4$  (surface spécifique maximale ou plus petites tailles des cristallites); le paramètre R pourrait être interprété comme le nombre minimal de sites disponibles pour la régénération par l'oxygène. Nous pouvons observer (figure III.17), les valeurs maximale et minimale de D et de R qui sont égales pour l'échantillon  $\text{RuO}_2(\text{SG})-2$  ( $\text{pH} = 1,5$ ). Ceci peut être interprété comme un état compétitif entre la dégradation et la régénération des sites actifs.

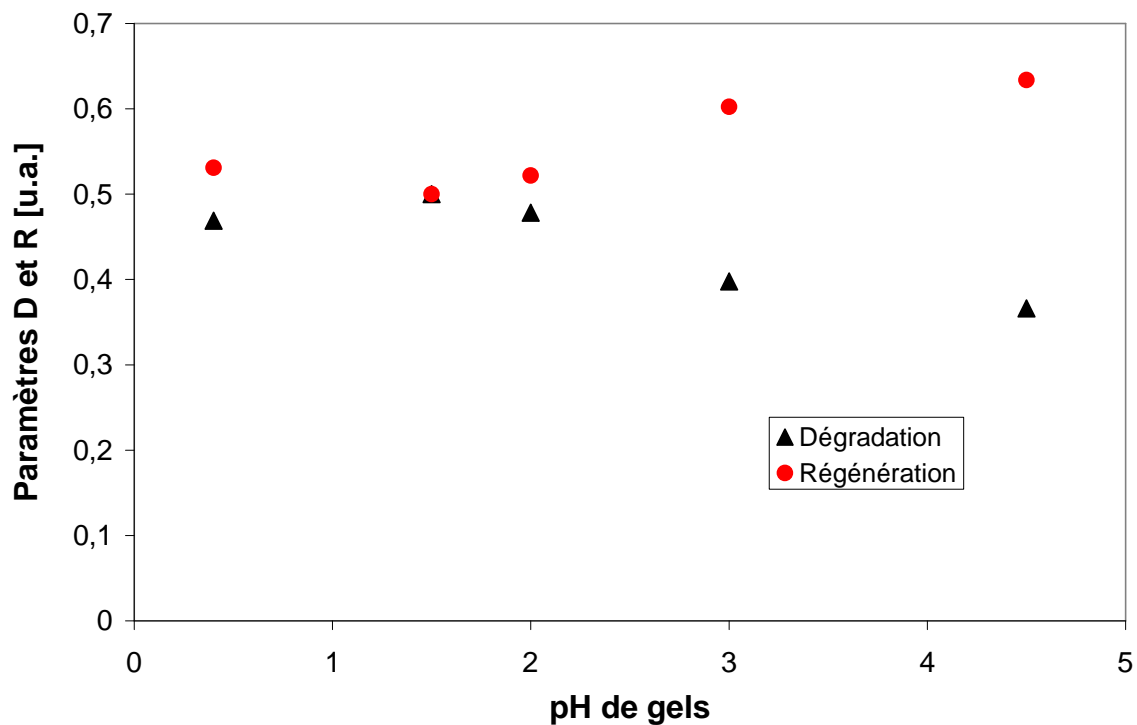


Figure III.17 : Évolution des paramètres de la dégradation D et de la régénération R rapportées en fonction du pH des gels

### III.4.4.2 Modélisation des effets catalytiques en fonction du taux de CH<sub>4</sub>

Les résultats de la modélisation des efficacités catalytiques sont regroupés dans le tableau III.6. Lorsque le taux de CH<sub>4</sub> dans l'air augmente, nous observons une diminution des paramètres cinétiques K<sub>0</sub> et K<sub>2</sub> et une augmentation du paramètre de dégradation D, alors que le paramètre de régénération R diminue. Le paramètre cinétique K<sub>1</sub> est constant. Les résultats d'ajustement de ces paramètres aux données expérimentales sont rapportés sur la figure III.18.

Table III.6 : Paramètres de la modélisation déduits en fonction de la quantité de CH<sub>4</sub> pour l'échantillon RuO<sub>2</sub>(SG)-2

	K <sub>0</sub>	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	D	R
2500 ppm	0,45	0,001	0,45	70	70	0,5	0,5
1250 ppm	0,30	0,001	0,70	38	38	0,5	0,5
625 ppm	0,20	0,001	0,9	22	22	0,5	0,5
300 ppm	0,16	0,001	1,2	15	15	0,5	0,5
150 ppm	0,14	0,001	1,6	8	8	0,5	0,5
75 ppm	0,12	0,001	1,8	5	5	0,5	0,5

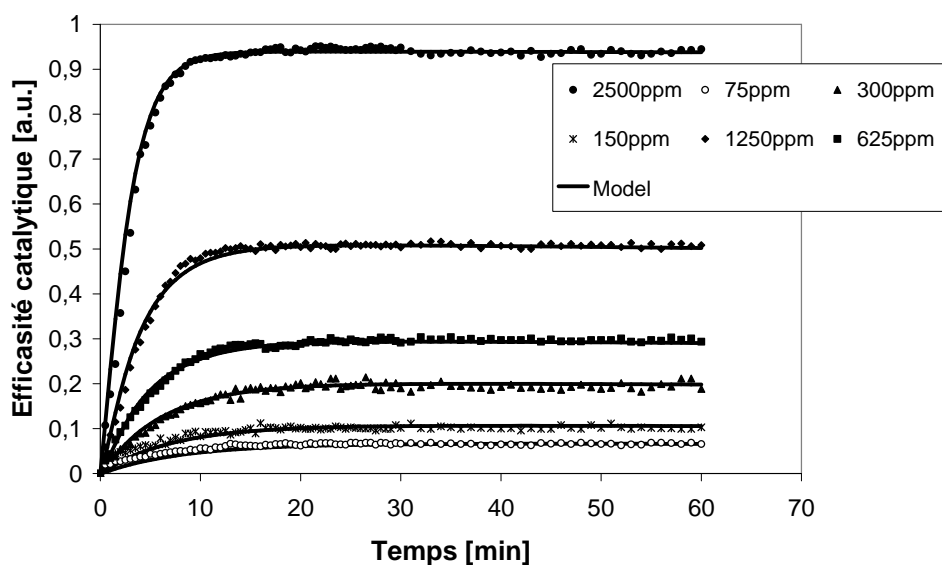


Figure III.18 : Simulation de l'efficacité catalytique en fonction du taux de CH<sub>4</sub> dans l'air

Ces simulations montrent que, avec l'augmentation du taux de CH<sub>4</sub> dans l'air, on observe une augmentation du paramètre de dégradation D et une diminution du paramètre de régénération R. Les constantes cinétiques K<sub>0</sub> et K<sub>2</sub>, diminuent avec l'augmentation du taux de CH<sub>4</sub>, tandis que le paramètre K<sub>1</sub> reste constant. Ceci pourrait être expliqué en termes de saturation des sites actifs liée à la porosité de l'échantillon: si la quantité de CH<sub>4</sub> augmente, des interactions catalytiques dans les pores devraient être minimales mais cet effet ne devrait avoir aucune influence sur l'efficacité catalytique finale (après une période suffisante d'exposition).

### III.5 Oxydation de CO à température ambiante

#### III.5.1 Efficacité catalytique de RuO<sub>2</sub> sous CO

L'efficacité catalytique de nanopoudres de RuO<sub>2</sub> vis-à-vis de CO a été étudiée dans des conditions expérimentales identiques à celles adoptées pour la conversion de CH<sub>4</sub>.

La figure III.19 présente deux spectres d'analyse infrarouge (IRTF) à la température ambiante (T<sub>Cat</sub> = 25°C) en présence d'un flux continu de 2 500 ppm de CO dans l'air : le premier spectre réalisé à blanc et le deuxième avec l'échantillon RuO<sub>2</sub>(SG)-2 (m = 0,03g). En l'absence de catalyseur, les intensités maximales des modes de vibration du monoxyde de carbone ont été observées à 2 115 cm<sup>-1</sup> et 2 165 cm<sup>-1</sup>, alors qu'en présence de la nanopoudre RuO<sub>2</sub>, des bandes d'absorption IR à 2 350cm<sup>-1</sup> et 670cm<sup>-1</sup> attribués à CO<sub>2</sub> ont été observées. Une oxydation de CO en CO<sub>2</sub> a lieu lors du passage du monoxyde de carbone sur l'oxyde de ruthénium à température ambiante.

L'efficacité catalytique I<sub>Cat</sub> a été déterminée à partir des mesures de la surface des pics d'absorption de CO<sub>2</sub> I(CO<sub>2</sub>), de la même manière que dans le cas des mesures catalytiques sous CH<sub>4</sub>.

Les résultats des mesures catalytiques en fonction du temps à la température ambiante (T<sub>Cat</sub> = 25°C) sont présentés sur la figure III.20 Ils montrent que l'efficacité catalytique passe par un maximum, avant de décroître jusqu'à un minimum pour ensuite croître plus ou moins linéairement. On peut interpréter ces trois étapes comme suit :

1. le maximum correspond à l'adsorption de molécules de CO à la surface de RuO<sub>2</sub> où elles réagissent avec les atomes d'oxygène du solide ( $[O]_{\text{solide}}^{\text{surf}}$ ) pour former des molécules de CO<sub>2</sub>,

2. le minimum décrit une forte réduction de la surface de RuO<sub>2</sub> qui se traduit par un déficit d'espèce d'oxygène du type ([O]<sup>surf</sup><sub>solide</sub>) ce qui limite la réaction catalytique. La régénération des sites actifs catalytiques par l'oxygène de l'air n'est pas possible à la température de 25°C, qui n'est pas suffisante pour activer ce phénomène,
3. la croissance linéaire correspond à l'activation de la régénération des sites actifs par l'oxygène de l'air, liée à un temps d'exposition suffisamment long pour la déclencher.

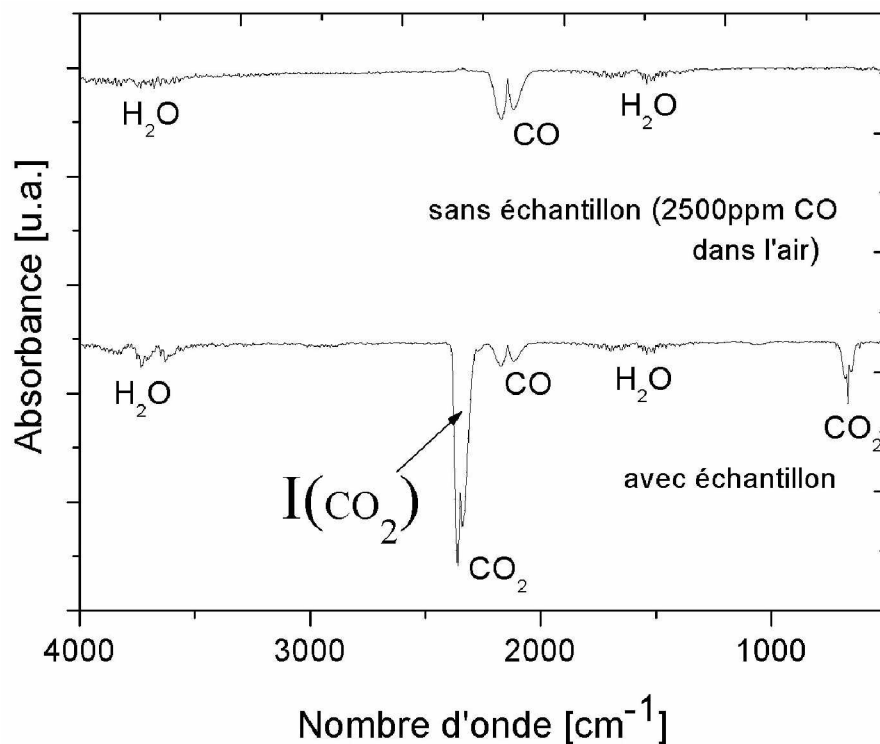


Figure III.19 : Analyse infrarouge (IRTF) à la température ambiante en présence d'un flux continu de 2 500 ppm de CO dans l'air : réalisé à blanc et avec l'échantillon

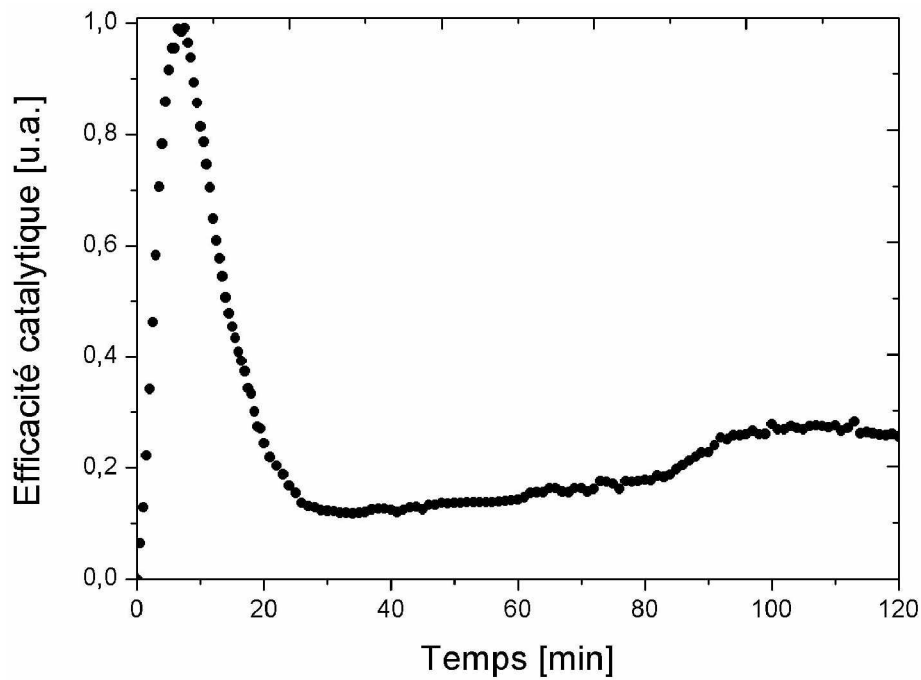


Figure III.20 : Evolution de l'efficacité catalytique en fonction du temps pour l'échantillon  $RuO_2(SG)-2$ ;  $T_{Cat} = 25^\circ C$ ,  $\Phi_{CO} = 2500ppm$

Afin de trouver la température d'activation du phénomène de régénération de sites actifs par l'oxygène de l'air, nous avons augmenté progressivement la température  $T_{Cat}$ . Une stabilisation durable de l'efficacité catalytique a été obtenue à la température  $100^\circ C$  (figure III.21).

Deux comportements catalytiques de  $RuO_2$  vis-à-vis de CO, selon la température  $T_{Cat}$  sont observés (figure III.21):

- un comportement caractérisé par une forte régénération totale de sites actifs – observé à  $100^\circ C$ ,
- un comportement intermédiaire entre la dégradation totale de catalyseur (empoisonnement de sites actifs) et la régénération de sites actifs – observé à  $25^\circ C$ .

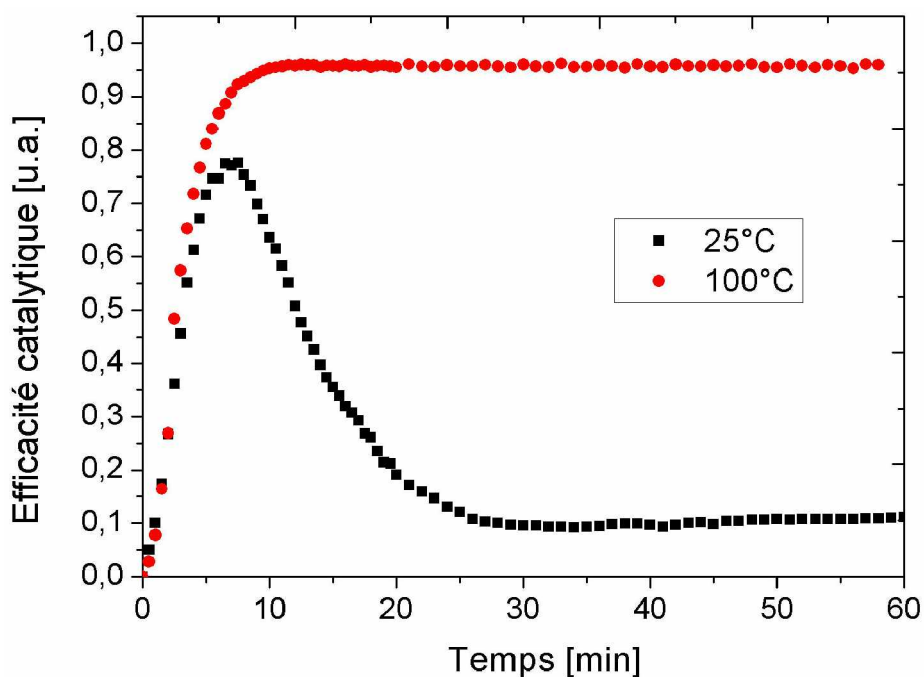


Figure III.21 : Deux comportements catalytiques de  $RuO_2$  vis-à-vis de CO, selon la température  $T_{cat}$  à :  $25^\circ C$  et  $100^\circ C$

Pour confirmer le phénomène d'oxydation de CO en  $CO_2$  à température ambiante, par la nanopoudre de  $RuO_2$ , nous avons tracé l'évolution du signal IR de CO lors de la catalyse en fonction de temps (figure III.22).

Trois remarques peuvent être faites :

- dans une première étape, on n'observe pas de bandes d'absorption IR de CO (transformation totale),
- puis lors de la décroissance de l'efficacité catalytique, on observe une croissance de l'intensité de pics d'absorption IR de CO (points noir sur la figure III.22). Cela confirme que des bandes d'absorption IR de  $CO_2$  observées correspondent au dioxyde de carbone comme produit de réaction d'oxydation  $CO + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{RuO_2} CO_2$ ,
- enfin, on observe une stabilisation du signal IR de CO lié à la régénération des sites actifs par l'oxygène de l'air.

Le dernier test de confirmation du phénomène de transformation catalytique CO à  $CO_2$  à température ambiante par les nanopoudres de  $RuO_2$  a consisté en un essai catalytique effectué sur un catalyseur de référence comme  $CeO_2$  [1, 2, 122-125]. Les résultats des tests sont représentés sur la figure III.22 (points bleu). Les intensités de pics d'absorption IR de CO lors du passage du monoxyde de carbone sur l'oxyde de cérium à température ambiante

correspondent à celles observées lors des mesure à blanc (sans échantillon) – ce qui prouve l’absence d’activité catalytique de  $\text{CeO}_2$  à température ambiante vis-à-vis de CO.

On remarque aussi qu’environ 80% de CO est oxydé à  $\text{CO}_2$  lors du passage de ce gaz à travers l’échantillon de nanopoudre de  $\text{RuO}_2$ .

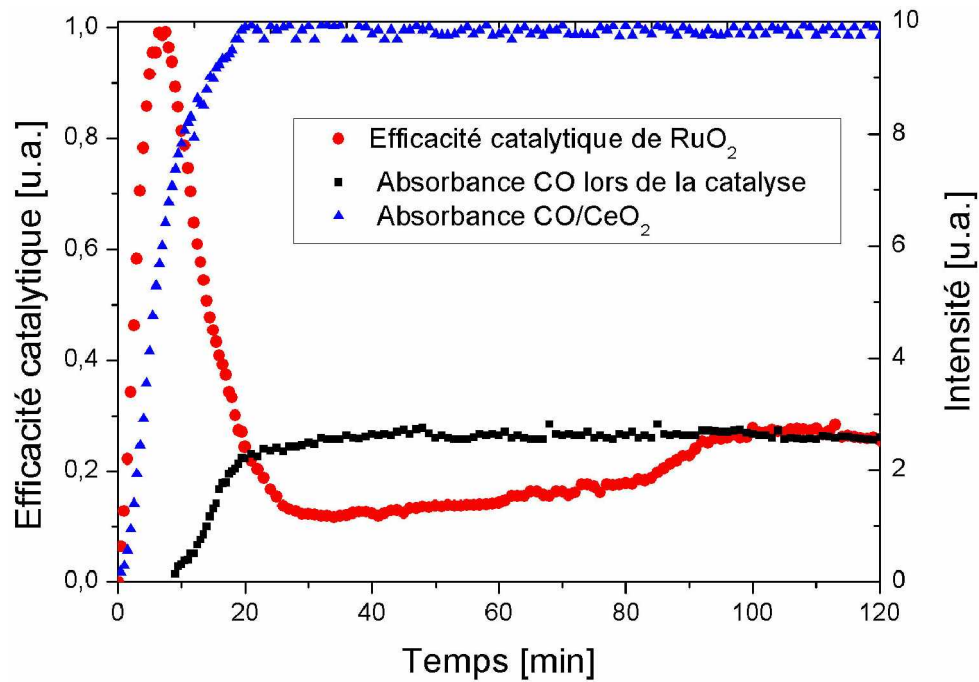


Figure III.22 : Efficacité catalytique de  $\text{RuO}_2$  vis-à-vis de CO en fonction du temps. Les absorbance de CO lors de la catalyse et en présence de  $\text{CeO}_2$

### III.5.2 Modélisation

Afin de mieux comprendre la cinétique d'oxydation de CO à température ambiante nous avons appliqué le modèle proposé plus haut dans ce chapitre. Les résultats de la modélisation sont présentés sur la figure III.23. Tous les paramètres de la modélisation déduits des données expérimentales sont regroupés dans le tableau III.7.

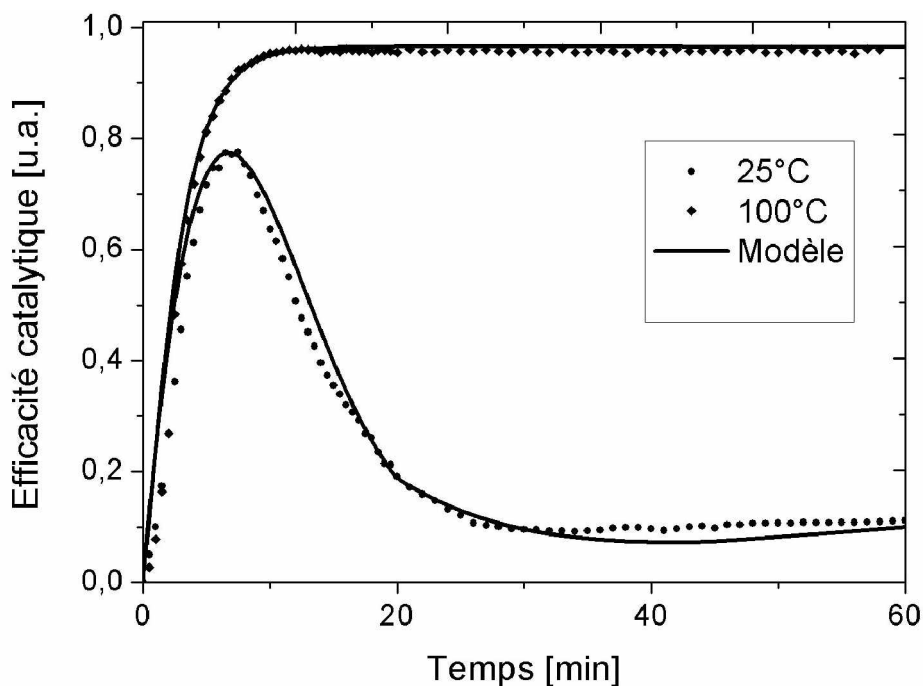


Figure III.23 : Simulation de l'efficacité catalytique de RuO<sub>2</sub> vis-à-vis de CO en dans l'air à la température : 25°C et 100°C

Tableau III.7 : Paramètres de la modélisation déduits lors de simulation

Température [°C]	K <sub>0</sub>	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	D	R
25	0,2	0,08	0,005	90	30	0,75	0,25
100	0,45	0,001	0,45	70	70	0,5	0,5

Ces simulations montrent que, à la température de 25°C, l'adsorption de CO sur les nanopoudres de RuO<sub>2</sub> est plus lente qu'à 100°C : le paramètre K<sub>0</sub> augment de 0,2 à 0,45 avec la température.

Le paramètre K<sub>1</sub> augment lorsque le paramètre K<sub>2</sub> diminue à 25°C et réciproquement à 100°C. On peut expliquer cela par une forte dégradation des sites actifs à 25°C (paramètres K<sub>1</sub> = 0,08



et  $D = 0,75$ ) et une très faible régénération de ces sites qui est caractérisée par les paramètres  $K_2 = 0,005$  et  $R = 0,25$ .

Lorsque le phénomène de régénération est thermiquement activé ( $T_{\text{Cat}} = 100^\circ\text{C}$ ) on observe une augmentation forte du paramètre  $K_2$  (vitesse de régénération) de 0,005 à 0,45.

Les valeurs des paramètres de dégradation  $D$  et de régénération  $R$  sont égales à la température de  $100^\circ\text{C}$ . Ceci peut être interprété comme un état compétitif entre la dégradation et la régénération des sites actifs déjà observé dans le cas de la catalyse de  $\text{CH}_4$ .

### III.6 Nanopoudre de $\text{CeO}_2$ : structure

La nanopoudre de  $\text{CeO}_2$  a été synthétisée par la méthode sole gel. Elle a été utilisée comme une référence lors des mesures catalytiques sous  $\text{CO}$  à température ambiante et pour élaborer les systèmes mixtes  $\text{RuO}_2\text{-CeO}_2$  dans le chapitre V.

L'identification de la phase présente est effectuée à l'aide de diagramme de DRX (figure III.24) par comparaison avec la fiche JCPDS du dioxyde de cérium : fiche n° 89-8436.

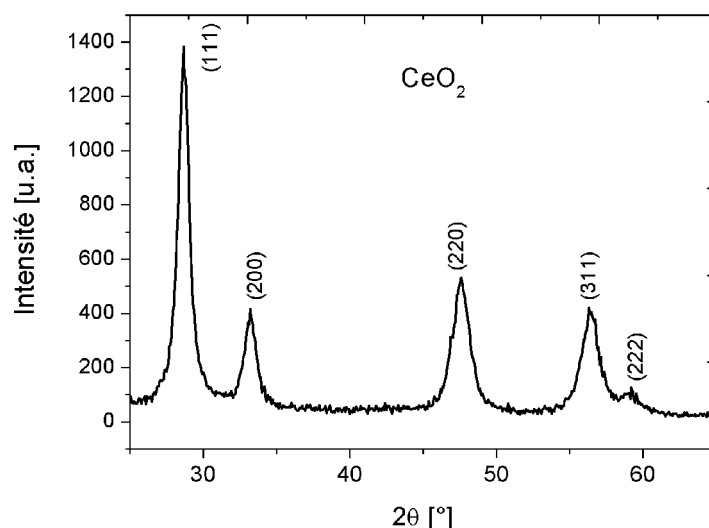


Figure III.24 : Diagrammes de diffraction de rayon X de la nanopoudre  $\text{CeO}_2$

La taille moyenne des cristallites de nanopoudre  $\text{CeO}_2$  égale à  $14 \pm 1,5$  nm est déterminée par la méthode de Williamson-Hall. La correction instrumentale (largeur à mi-hauteur d'un échantillon cristallisé)  $(\Delta 2\theta)_{\text{inst.}}$  a été déterminée à partir du diagramme de diffraction de  $\text{CeO}_2$ -standard (figure III.25).

Les observation au MET confirme le caractère nanostructuré de la nanopoudre  $\text{CeO}_2$  élaborée (figure III.26).

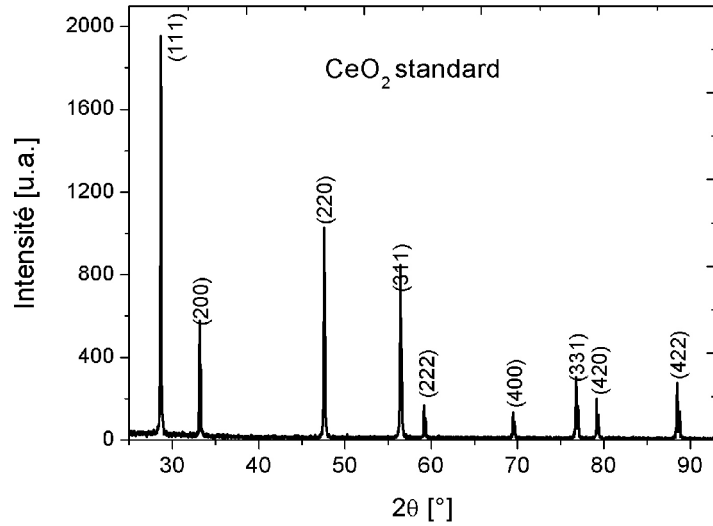


Figure III.25 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la nanopoudres  $\text{CeO}_2$ -standard

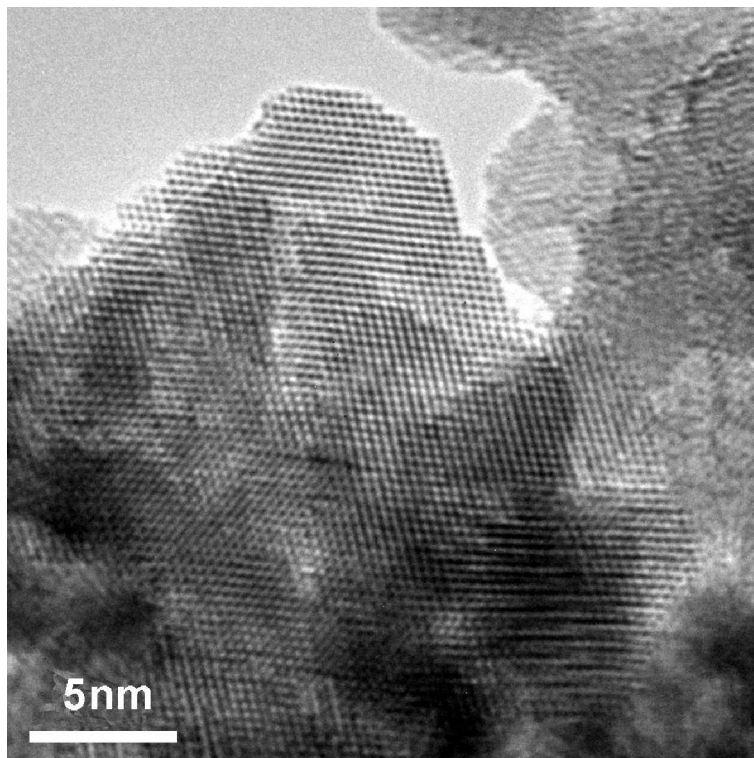


Figure III.26 : Images MET de la nanopoudres  $\text{CeO}_2$  élaborée par la méthode sol-gel

# CHAPITRE IV

## COUCHES MINCES : MICROSTRUCTURE, PROPRIÉTÉS

## IV. Couches minces par spin-coating: microstructure, propriétés

### IV.1 Études structurales et microstructurales

#### IV.1.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD)

La technique de diffraction des rayons X (GIXRD - Grazing Incidence X-Ray Diffraction) en incidence rasante ( $\alpha/2\theta$ ) a été utilisée pour analyser les couches minces obtenues par « spin-coating » (Chapitre II.2). L'angle  $\alpha$  a été optimisé expérimentalement en testant plusieurs angles de  $0,3^\circ$  à  $1^\circ$ . Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un angle de  $0,5^\circ$ . Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés pour tous les échantillons avec la même incidence rasante  $\alpha = 0,5^\circ$ , sur un domaine angulaire de  $25^\circ$  à  $65^\circ$  ( $2\theta$ ), par pas de  $0,04^\circ$  et pour un temps de comptage de 300 secondes.

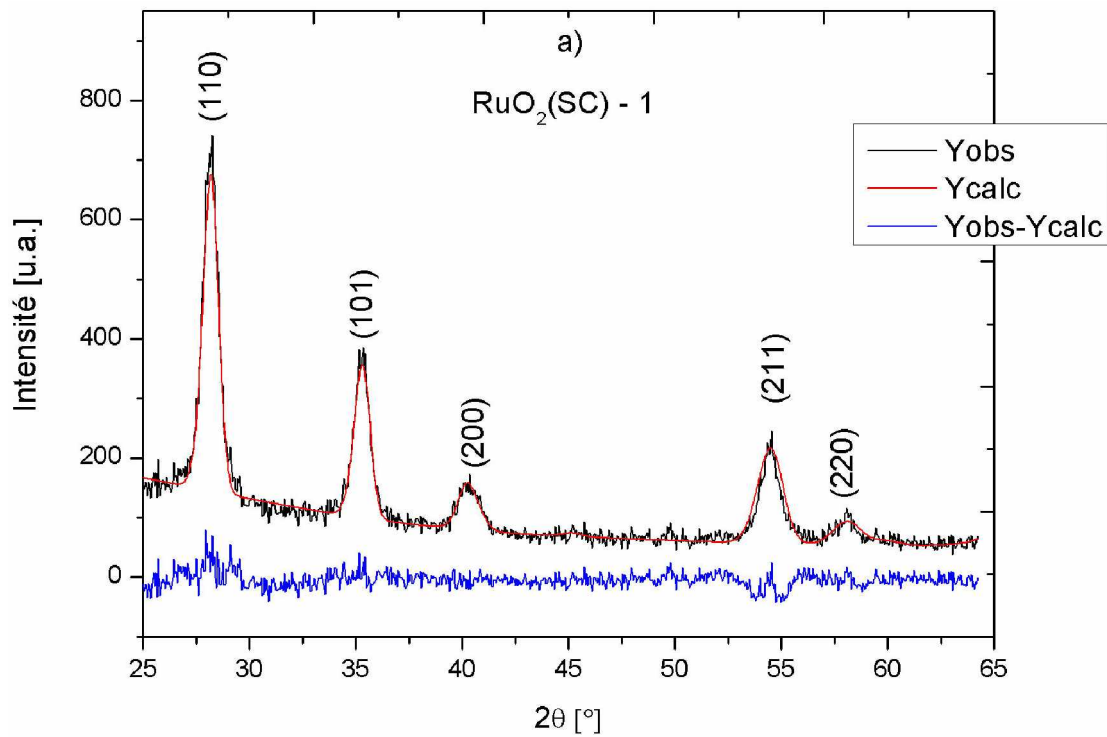
L'identification de la seule phase présente est d'abord assurée à partir des fiches JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards): fiche n° 88-0286 - dioxyde de ruthénium.

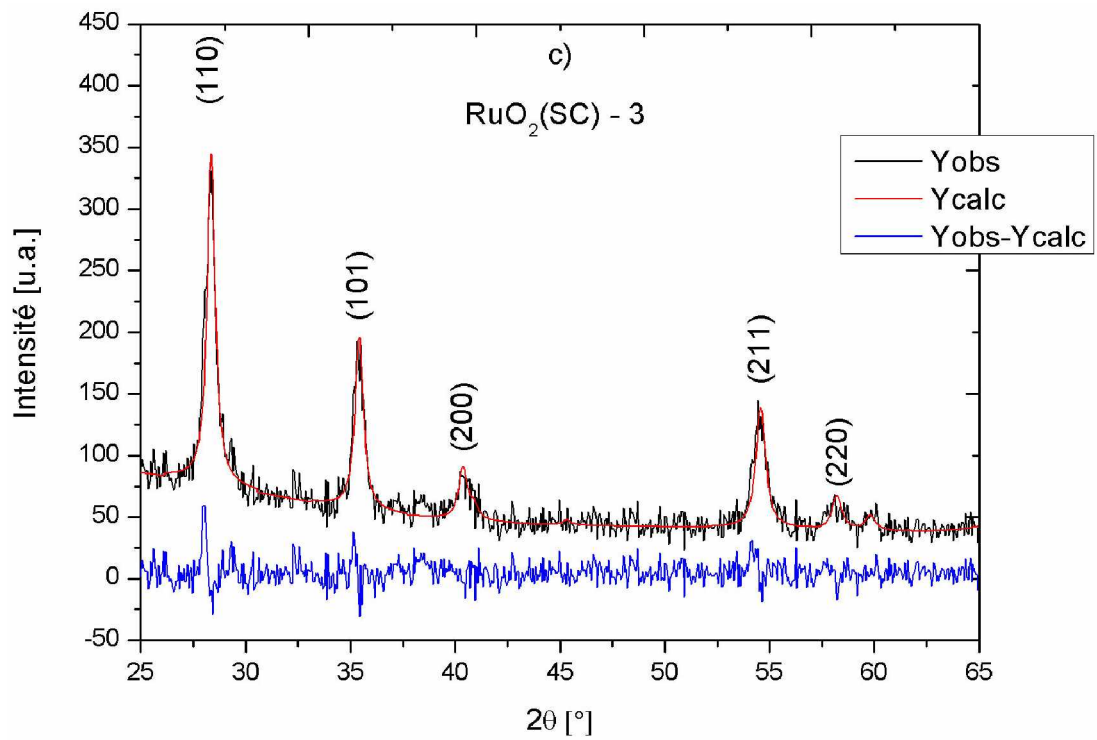
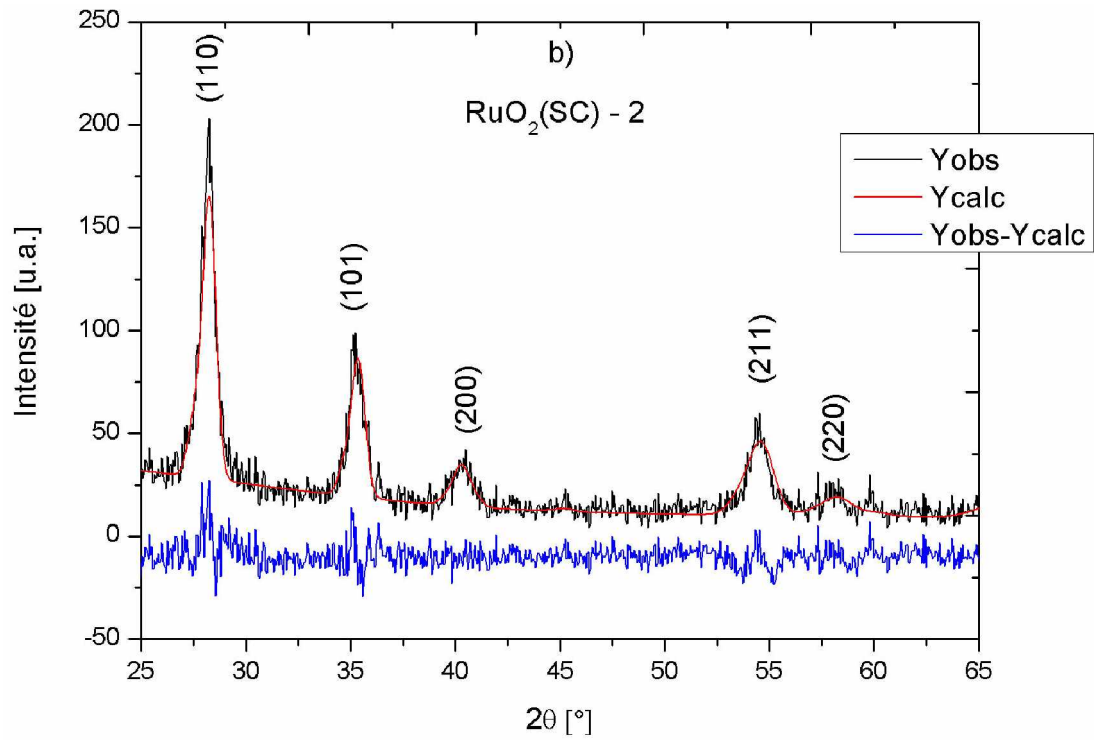
Les profils des raies de diffraction ont été affinés par la méthode de Rietveld [84] à l'aide du logiciel FullProf [85-88] afin de déterminer les paramètres de maille et confirmer l'identification initiale de la phase.

Les mêmes paramètres initiaux d'affinement ont été utilisés comme premières données pour chaque échantillon : groupe d'espace  $P4_2/m\ n\ m$  (structure quadratique de type rutile), paramètres de maille  $a = 4,496 \times 10^{-10}$  m et  $c = 3,106 \times 10^{-10}$  m, (base de données JCPDS n° 88-0286) et positions atomiques de Wyckoff adéquates. Les taux d'occupation des atomes de ruthénium et d'oxygène ( $n_{occ}$ ) ont été fixés dès le départ à 100% (composition stœchiométrique).

Compte tenu de la configuration spécifique du diffractomètre lors de l'analyse par DRX en incidence rasante et des incertitudes expérimentales, l'affinement des positions atomiques du Ru et de l'O n'a pas apporté d'amélioration des résultats. Les paramètres ont été libérés en fin de calcul mais n'ont subi aucune variation significative.

Les résultats d'affinement pour tous les échantillons  $\text{RuO}_2(\text{SC})\text{-n}$  (profils observés et calculés) sont représentés sur la figure IV.1. Les paramètres d'affinement sont regroupés dans le tableau IV.1.





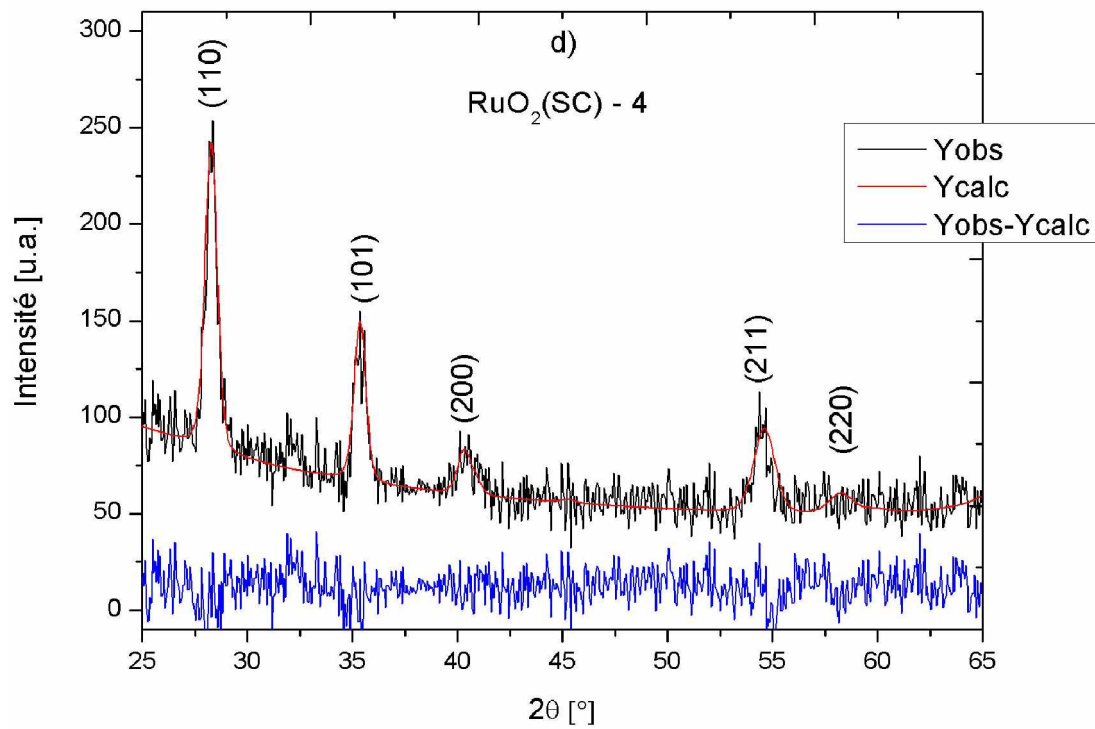


Figure IV.1 : Diagrammes de diffraction de rayons X effectués sur les couches minces de RuO<sub>2</sub>(SC)-n obtenues à partir de gels à différents pH : a) pH=1,0, b) pH=2,0, c) pH=3,0, d) pH=4,0.

Tableau IV.1. Paramètres structuraux affinés par la méthode de Rietveld pour les couches minces RuO<sub>2</sub>(SC)-n

Echantillon	RuO <sub>2</sub> (SC)-1 : pH = 1,4	RuO <sub>2</sub> (SC)-2 : pH = 2,0	RuO <sub>2</sub> (SC)-3 : pH = 3,0	RuO <sub>2</sub> (SC)-4 : pH = 4,0
a [10 <sup>-10</sup> m] (σ <sub>a</sub> )	4,49 (0,01)	4,50 (0,01)	4,50 (0,01)	4,49 (0,01)
c [10 <sup>-10</sup> m] (σ <sub>c</sub> )	3,09 (0,01)	3,09 (0,01)	3,10 (0,01)	3,09 (0,01)
B <sub>iso</sub> [10 <sup>-20</sup> m <sup>2</sup> ] (σ <sub>B</sub> )	1,68 (0,12)	1,78 (0,27)	1,63 (0,39)	1,86 (0,28)
UVW (Profil)	23,425 -13,357 2,7624	34,975 -20,173 3,790	31,970 -29,697 3,127	20,108 -12,917 2,422
R <sub>facteur</sub>	5,06	7,99	6,02	10,4
χ <sup>2</sup> %	1,40	1,31	1,61	1,25
Décalage du zéro	-0,01	0,04	0,07	0,02
Déplacement	-0,04	0,03	0,02	0,04

Les tailles de cristallites ont été déterminées par la méthode Williamson-Hall (W-H) [90]. Les affinements des diagrammes de diffraction expérimentaux, par le logiciel FullProf, nous ont permis de déterminer, avec une grande précision, les positions angulaires et les largeurs à mi-hauteur des réflexions  $\Delta 2\theta_{\text{exp}}$ . La correction instrumentale  $\Delta 2\theta_{\text{instr}}$  a été déterminée à partir du diagramme de diffraction de la poudre RuO<sub>2</sub>-standard (voir affinements de nanopoudres RuO<sub>2</sub> du Chapitre II). Les tracés de la fonction de W-H pour chaque échantillon RuO<sub>2</sub>(SC)-n sont donnés dans l'annexe II. Les résultats des calculs des tailles moyennes des cristallites  $D_{\text{DRX}}$  et des distorsions  $\varepsilon$  sont résumés dans le tableau IV.2 et la figure IV.2.



Tableau IV.2. Taille moyenne des cristallites  $D_{DRX}$  et déformation de maille  $\epsilon$  déterminées pour chaque échantillon de  $RuO_2(SC)-n$  par la méthode de Williamson-Hall

Échantillon	Taille moyenne de cristallites $D_{DRX}$ (W-H) in nm	Distorsion (W-H) $\epsilon$
$RuO_2(SC)-1$	$14,2 \pm 1,5$	$0,005 \pm 5 \times 10^{-4}$
$RuO_2(SC)-2$	$10,2 \pm 1,0$	$0,004 \pm 5 \times 10^{-4}$
$RuO_2(SC)-3$	$14,7 \pm 1,5$	$0,007 \pm 8 \times 10^{-4}$
$RuO_2(SC)-4$	$20,0 \pm 2,0$	$0,005 \pm 5 \times 10^{-4}$

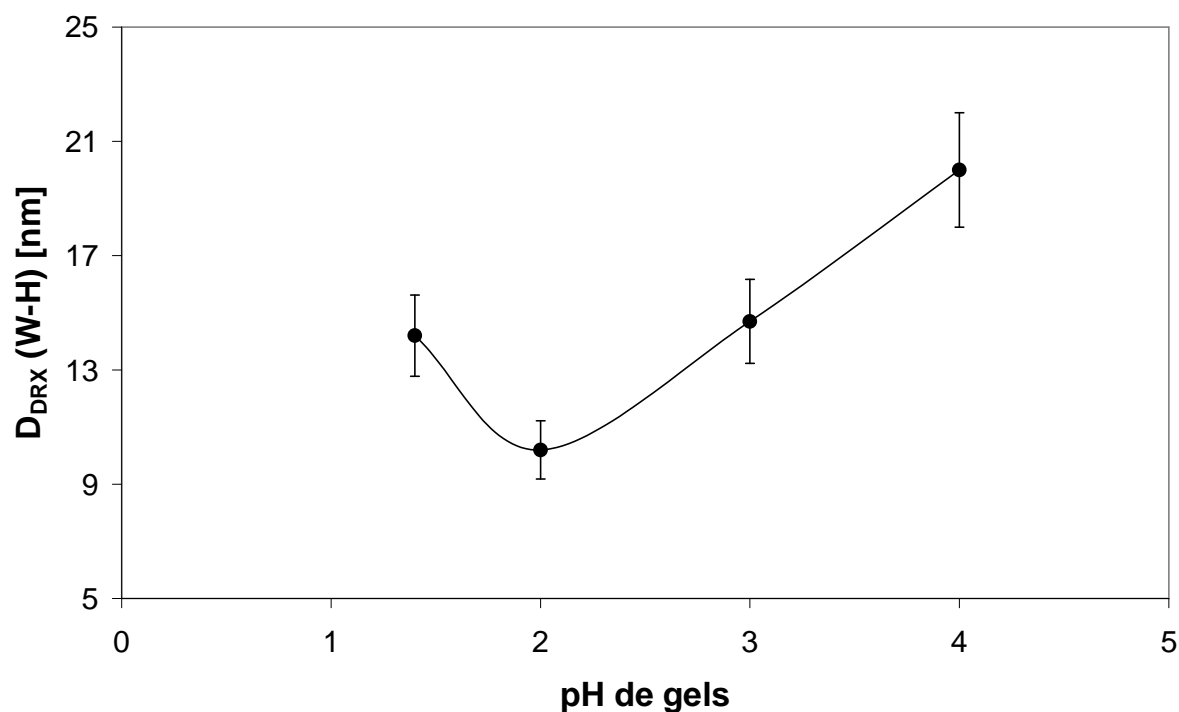


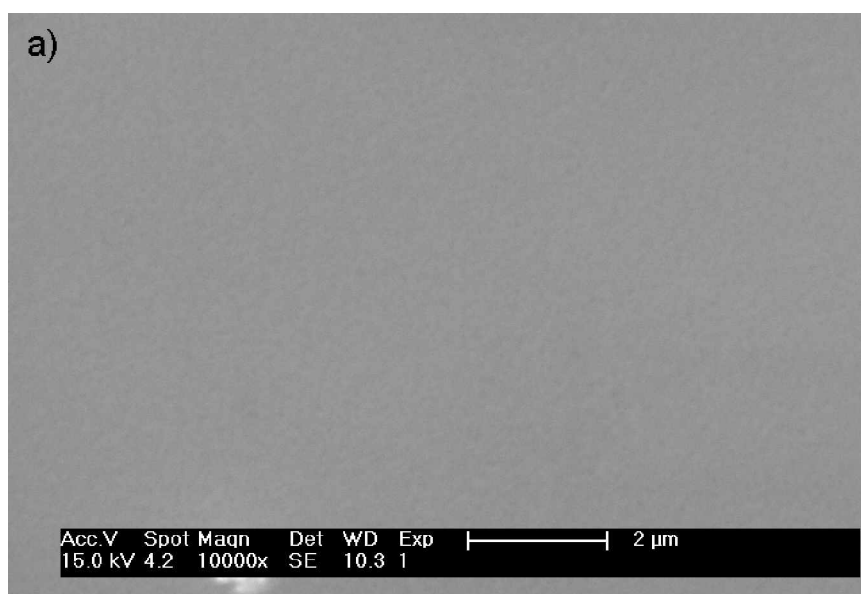
Figure IV.2. Évolution des tailles moyennes des cristallites  $D_{DRX}$  en fonction du pH des gels

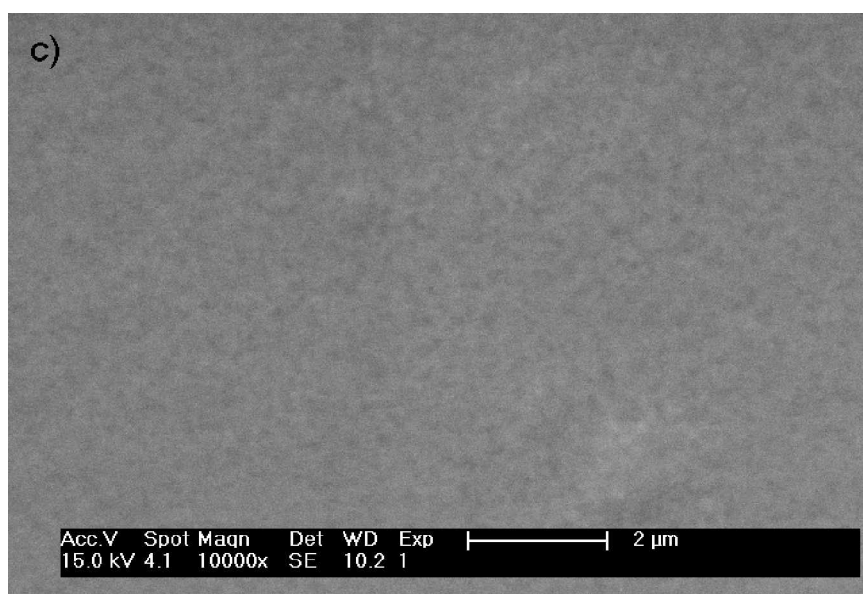
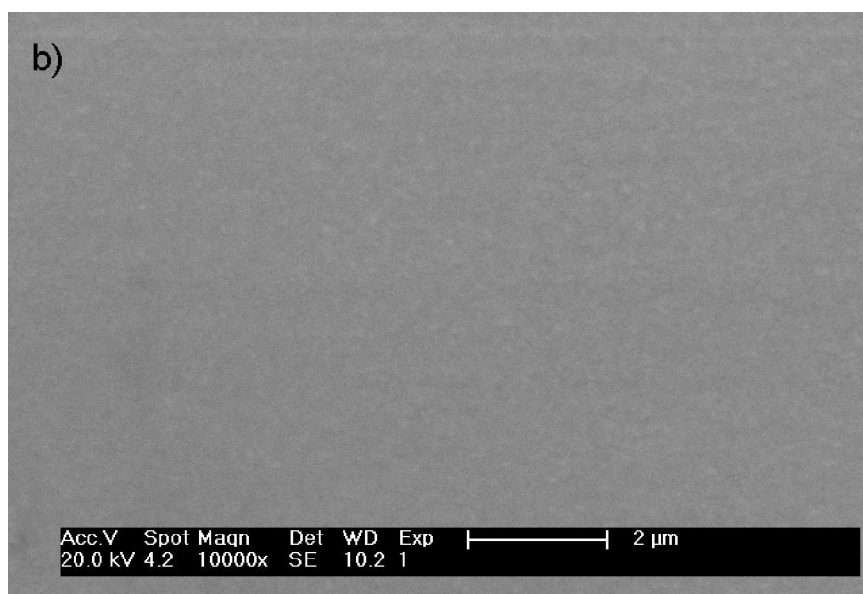
Les résultats d'affinement n'ont montré aucune modification significative des paramètres de maille de l'oxyde de ruthénium par rapport à la fiche JCPDS n° 88-0286 ( $RuO_2$ ). La série de couches minces  $RuO_2(SC)-n$  est caractérisée par un paramètre  $a$  proche de  $4,50 \times 10^{-10}$  m et  $c$  proche de  $3,10 \times 10^{-10}$  m, ce qui confirme l'élaboration de couches minces d'oxyde de ruthénium bien cristallisées, donc le bon choix du mode de synthèse et des conditions de dépôt (Chapitre II.1).

Les résultats du calcul de la taille moyenne des cristallites  $D_{DRX}$  par la méthode de W-H montrent clairement l'effet du pH des gels sur la cristallisation des couches minces (figure IV.3). On observe un minimum de taille  $D_{DRX}$  (10 nm) et un minimum de distorsion de maille  $\varepsilon$  pour la couche mince de  $RuO_2$  déposée à partir du gel à  $pH = 2,0$ . La même évolution de  $D_{DRX}$  et  $\varepsilon$  en fonction du pH des gels a été notée pour les nanopoudres de  $RuO_2$  – Chapitre III.

#### IV.1.1.1 Caractérisation par microscope électrique au balayage (MEB)

Les observations par MEB des couches minces de  $RuO_2$  obtenues en utilisant des gels à différents pH (Chapitre 3) et déposées sur des substrats silicium, ont révélé des surfaces homogènes avec présence d'un petit nombre de pollutions 'atmosphériques' (figure IV.3). Cette homogénéité est toute relative car elle dépend de la résolution de la technique. En analysant de près certains défauts, il a été possible de mettre en évidence la présence d'un dépôt de  $RuO_2$  sous forme de petits grains qui couvrent de façon uniforme toute la surface (figure IV.4). La limite de résolution de l'équipement ne nous a pas permis d'avoir plus d'informations sur la forme des grains : des études complémentaires par microscopie électronique en transmission ont donc été réalisées.





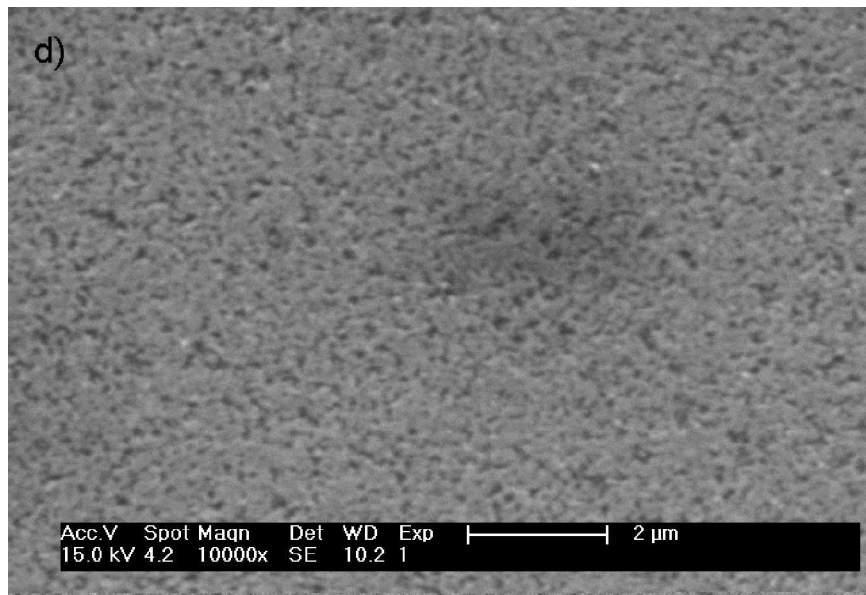
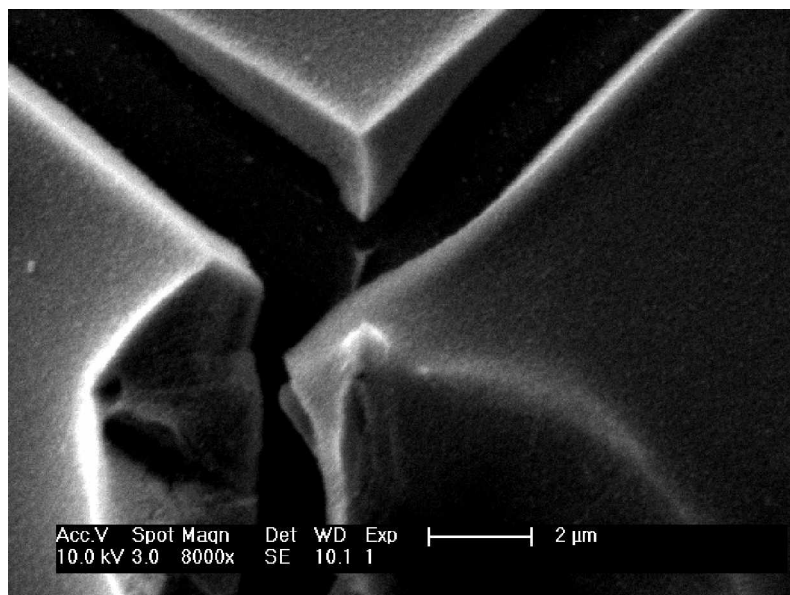


Figure IV.3 : Surface des couches minces obtenues par la méthode spin – coating; échantillon :

a)  $RuO_2(SC)$ -1; b)  $RuO_2(SC)$ -2; c)  $RuO_2(SC)$ -3; d)  $RuO_2(SC)$ -4



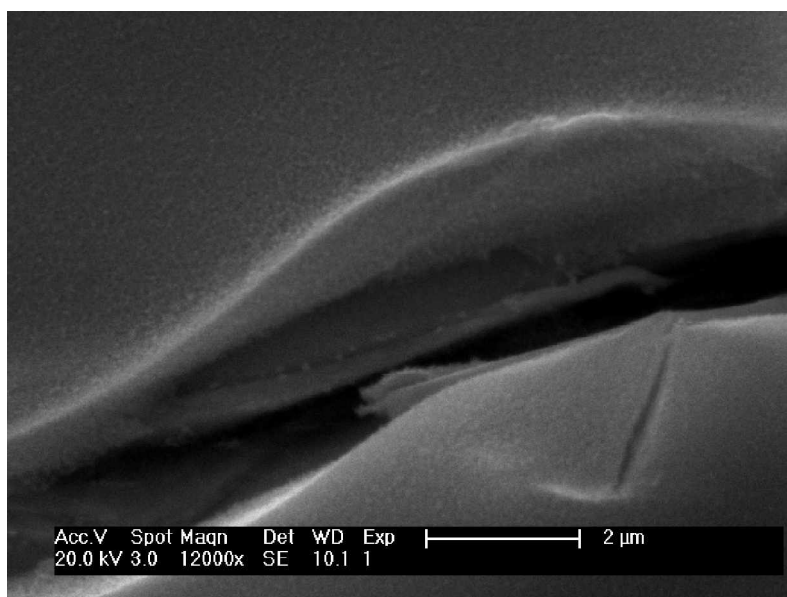


Figure IV.4 : Défauts des couches minces élaborées par la méthode spin-coating. Petits grains couvrant de façon uniforme toute la surface des films minces RuO<sub>2</sub>(SC)-2.

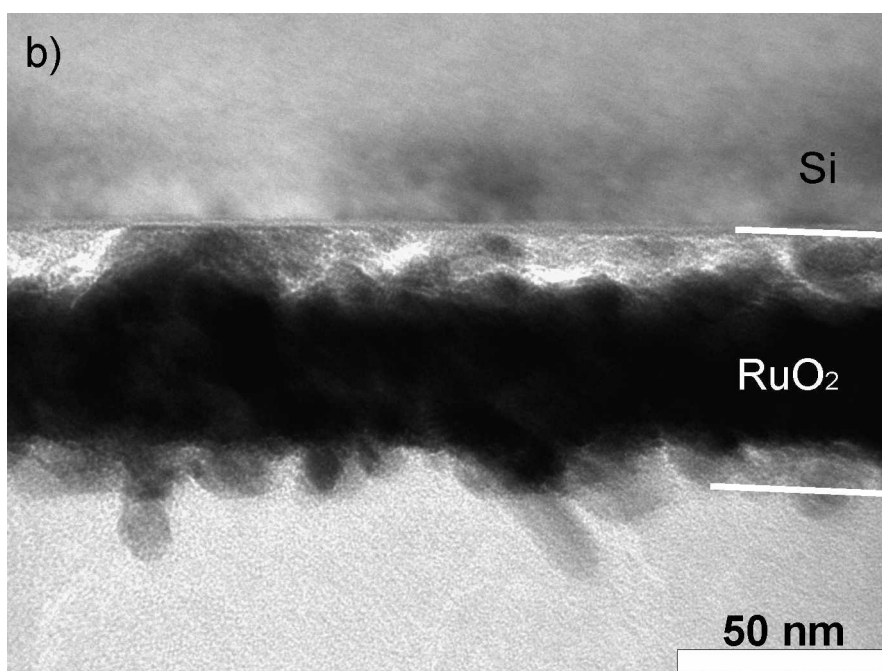
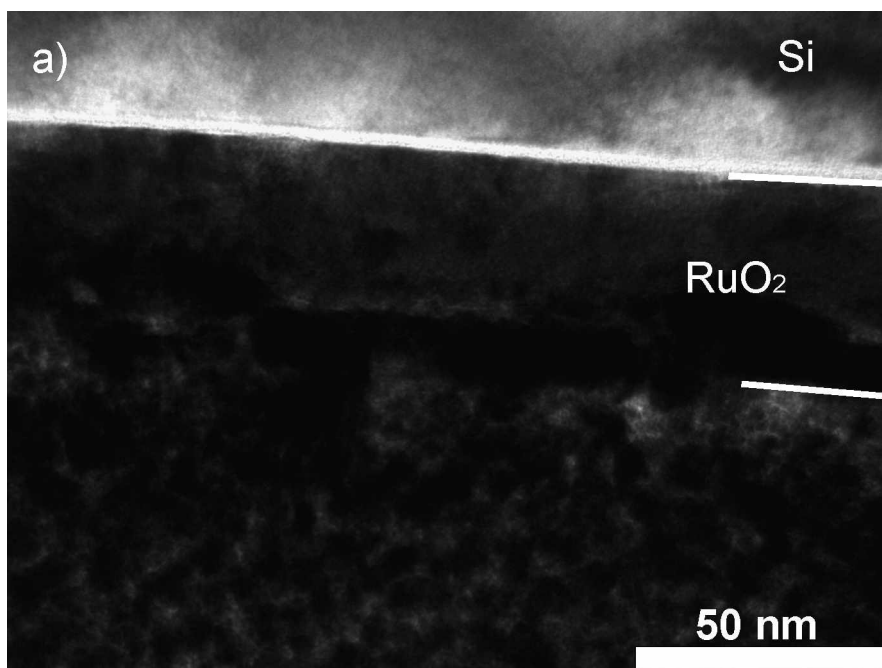
#### IV.1.1.2 Études par microscope électrique en transmission (MET)

Pour déterminer l'épaisseur, la taille et la morphologie des grains des couches minces élaborées, la microscopie électronique en transmission (MET) a été utilisée.

Les observations au MET ont été réalisées sur la tranche (« cross-section »). Les échantillons ont été préparés en utilisant une sonde ionique focalisée (FIB) à l'aide de la technique *in situ*.

La figure IV.5 présente les images de « cross-section » des échantillons RuO<sub>2</sub>(SC)-n. L'épaisseur des couches est d'environ 50 nanomètres pour RuO<sub>2</sub>(SC)-1,2,3 et de 80 nanomètres pour RuO<sub>2</sub>(SC)-4. Le film mince RuO<sub>2</sub>(SC)-4 se caractérise par une morphologie de bi-couche.

Les grains qui forment les couches minces ont des formes quasi-ovales et on n'observe pas de croissance orientée.



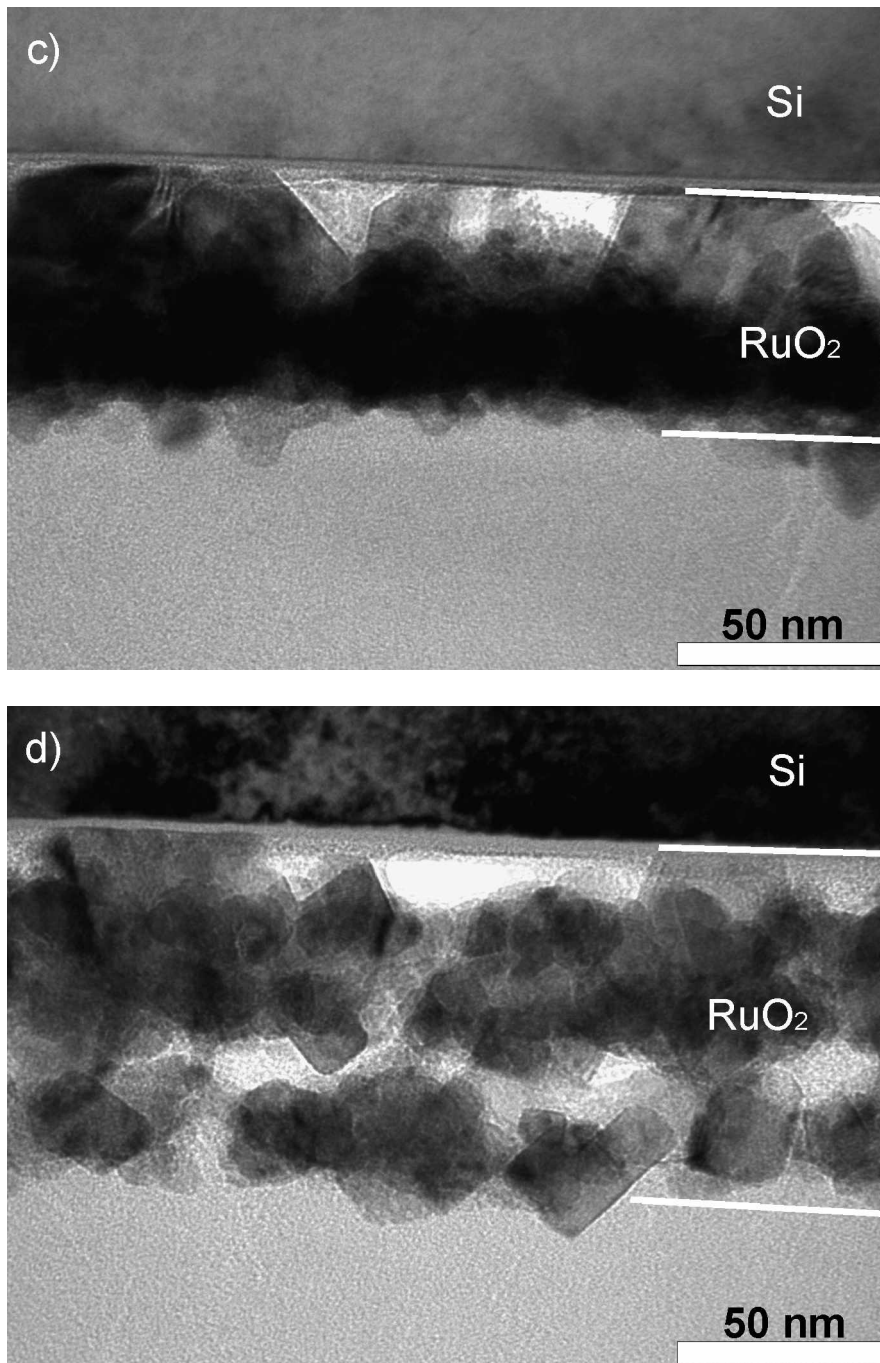
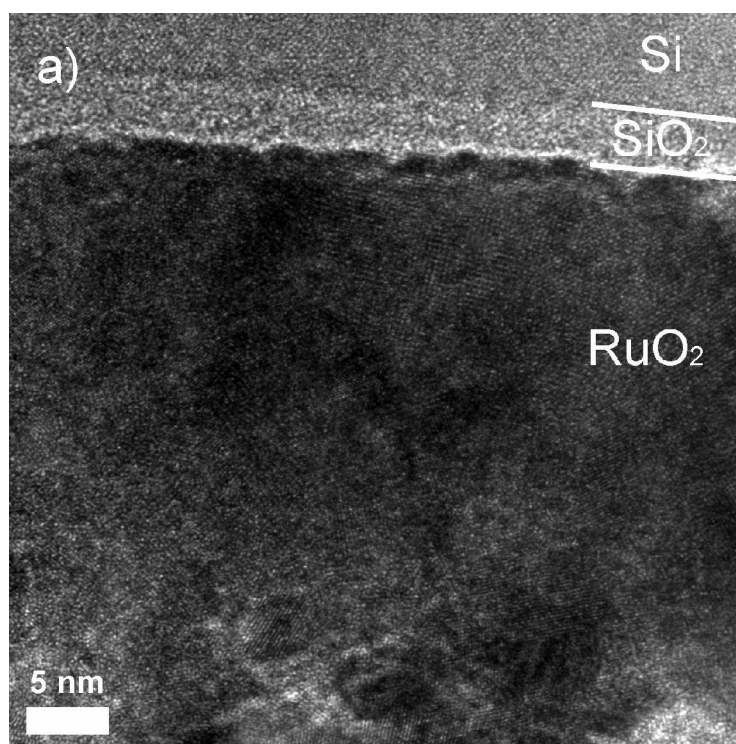


Figure IV.5 : Images de microscopie électronique en transmission: a)  $\text{RuO}_2(\text{SC})-1$ ; b)  $\text{RuO}_2(\text{SC})-2$ ; c)  $\text{RuO}_2(\text{SC})-3$ ; d)  $\text{RuO}_2(\text{SC})-4$

On remarque une forte influence du pH des gels utilisés lors des dépôts sur la formation des couches minces. On observe une porosité croissante en fonction du pH des gels. Cette porosité est fortement liée à la croissance cristalline caractérisée par des tailles de grains croissantes en fonction du pH. En outre la « décohésion » observée par rapport au substrat résulterait de cette même croissance cristalline en fonction du pH (figure IV.6).

Les études statistiques de distribution des tailles des cristallites  $\langle D_{\text{MET}} \rangle$  ont confirmé l'évolution de  $\langle D_{\text{MET}} \rangle$  en fonction du pH des gels, déjà mise en évidence par les analyses DRX (figure IV.7). Dans le tableau IV.3 nous avons regroupé toutes les informations obtenues à partir des observations au MET.





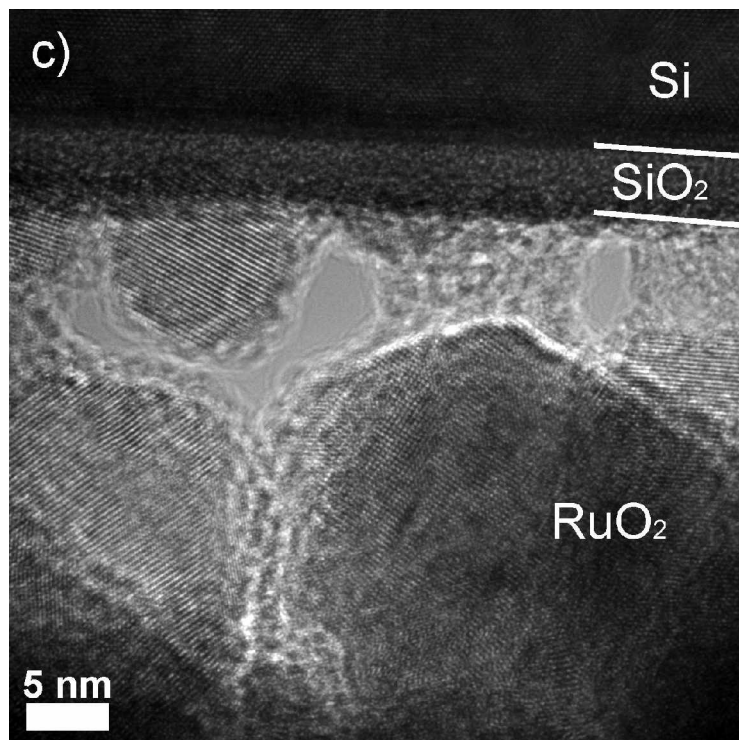
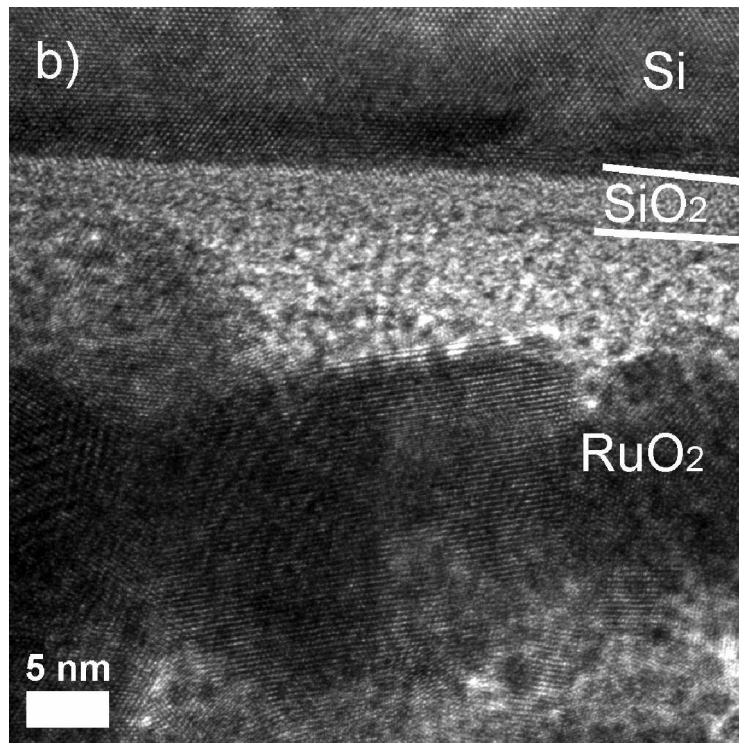


Figure IV.6 : Images MET de zones d'adhérence entre des couches minces à substrat de Si :

a)  $pH = 1,4$ , b)  $pH = 2,0$ , c)  $pH = 4,0$ .

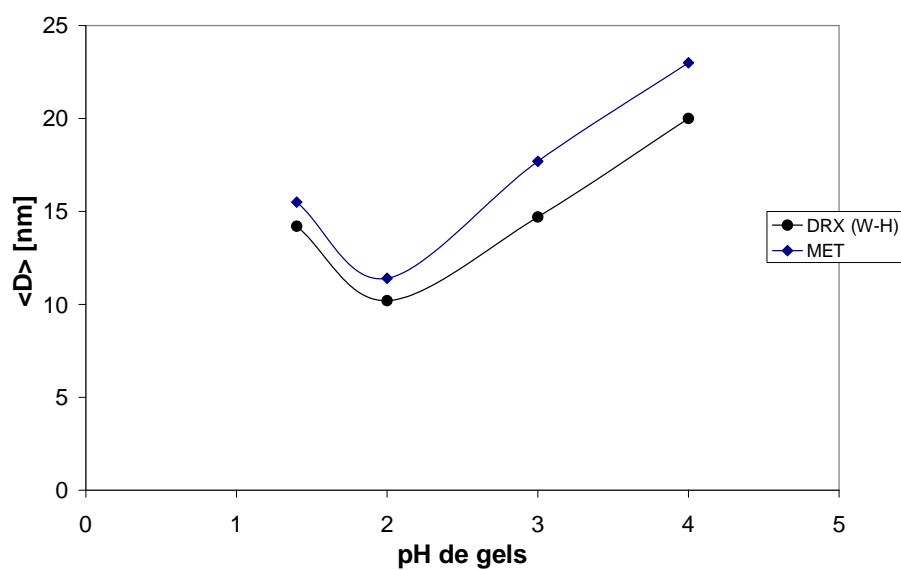


Figure IV.7 : Évolutions de la taille des cristallites en fonction du pH des gels déterminées par MET et par méthode de W-H (DRX)

Tableau IV.3 : Épaisseur et taille moyenne de cristallites  $\langle D_{MET} \rangle$  déterminées pour chaque échantillon de  $RuO_2(SC)-n$  par MET

Échantillon	Épaisseur [nm]	Taille moyenne de cristallites $\langle D_{MET} \rangle$ [nm]
$RuO_2(SC)-1$	$40 \pm 2,0$	$15,5 \pm 2,0$
$RuO_2(SC)-2$	$60 \pm 3,0$	$11,4 \pm 1,5$
$RuO_2(SC)-3$	$60 \pm 3,0$	$17,7 \pm 2,0$
$RuO_2(SC)-4$	$70 \pm 3,0$	$23 \pm 2,5$

## IV.2. Étude des propriétés catalytiques et électriques

### IV.2.1 Propriétés catalytiques

Afin de déterminer les propriétés catalytiques des couches minces de RuO<sub>2</sub> élaborées par la méthode de spin-coating un montage spécifique de mesures catalytiques a été conçu et mis au point au laboratoire (Chapitre II.3).

Les tests catalytiques des couches minces ont été réalisés à la température de 450°C en appliquant le protocole d'analyse des gaz produits lors d'une réaction catalytique sur un échantillon à l'aide de l'IRTF décrit dans le Chapitre II.3. Le choix de la haute température (450°C) des mesures a été fait afin d'amplifier le signal IR lors d'une réaction catalytique « couche mince-gaz CH<sub>4</sub> ». Pour la même raison, nous avons effectué les tests sous une atmosphère riche en CH<sub>4</sub> (12 500 ppm de CH<sub>4</sub> dans l'air). Le débit de mélange de gaz « air-méthane » a été fixé à 10 sccm.

Deux échantillons RuO<sub>2</sub>(SC)-1 et RuO<sub>2</sub>(SC)-4 ont été choisis pour les tests catalytiques en raison de leurs caractères microstructuraux (niveau de porosité, taille de cristallites) très différents. Une transformation catalytique du méthane en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O a lieu lors du passage du méthane sur ces échantillons. L'efficacité catalytique a été déterminée à partir des surfaces de pics d'intensité d'absorption de CH<sub>4</sub> I(CH<sub>4</sub>) et CO<sub>2</sub> I(CO<sub>2</sub>), (comme dans le cas des nanopoudres voir Chapitre III). Les résultats des mesures (efficacité catalytique I<sub>cat</sub>), en fonction du temps t sont reportés sur la figure IV.8. Ils montrent clairement que l'efficacité catalytique est meilleure pour l'échantillon RuO<sub>2</sub>(SC)-4 (pH 4,0), par rapport à l'échantillon RuO<sub>2</sub>(SC)-1 (pH = 1,4). Cela peut être directement relié à la forte porosité de la couche mince RuO<sub>2</sub>(SC)-4 (la surface spécifique étant accrue). Il y a toutefois une apparente contradiction : les tailles de cristallites sont plus élevées à pH = 4 qu'à pH = 1,4 ce qui devrait correspondre à une surface spécifique plus élevée, mais, dans ce cas, ce sont les pores ouvertes (à pH = 4) qui favoriseraient la catalyse. Cette influence est observée dans la période initiale de catalyse (10 premières minutes de mesures) – figure IV.8.

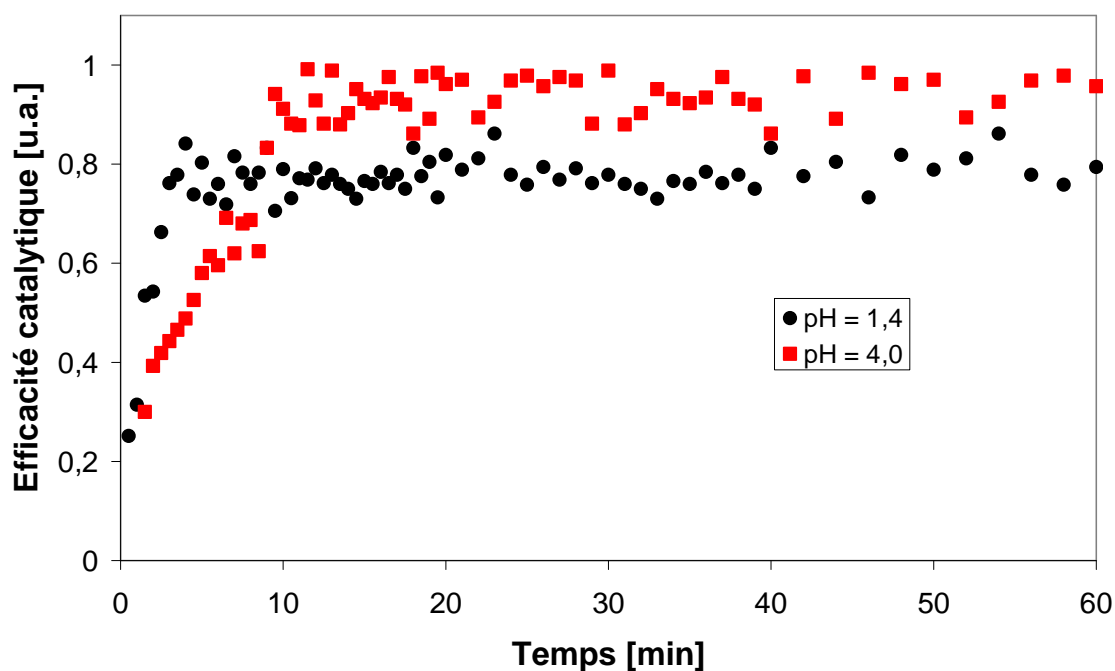


Figure IV.8 : Efficacités catalytiques rapportées en fonction du temps pour les échantillons  $RuO_2(SC)-1$  et  $RuO_2(SC)-4$ ;  $T_{Cat} = 450^{\circ}C$ ,  $\Phi_{CH_4} = 12500ppm$

## Simulation d'effet catalytique

Pour mieux comprendre la cinétique catalytique lors de la conversion de  $CH_4$  en  $CO_2$  et  $H_2O$  par les couches minces élaborées par la méthode de spin-coating, nous avons appliqué le modèle catalytique présenté dans le chapitre III.3.

Les résultats des modélisations effectuées pour les échantillons  $RuO_2(SC)-1,4$  sont rassemblés sur la figure IV.9. Tous les paramètres déduits des modélisations sont regroupés dans le tableau IV.4.

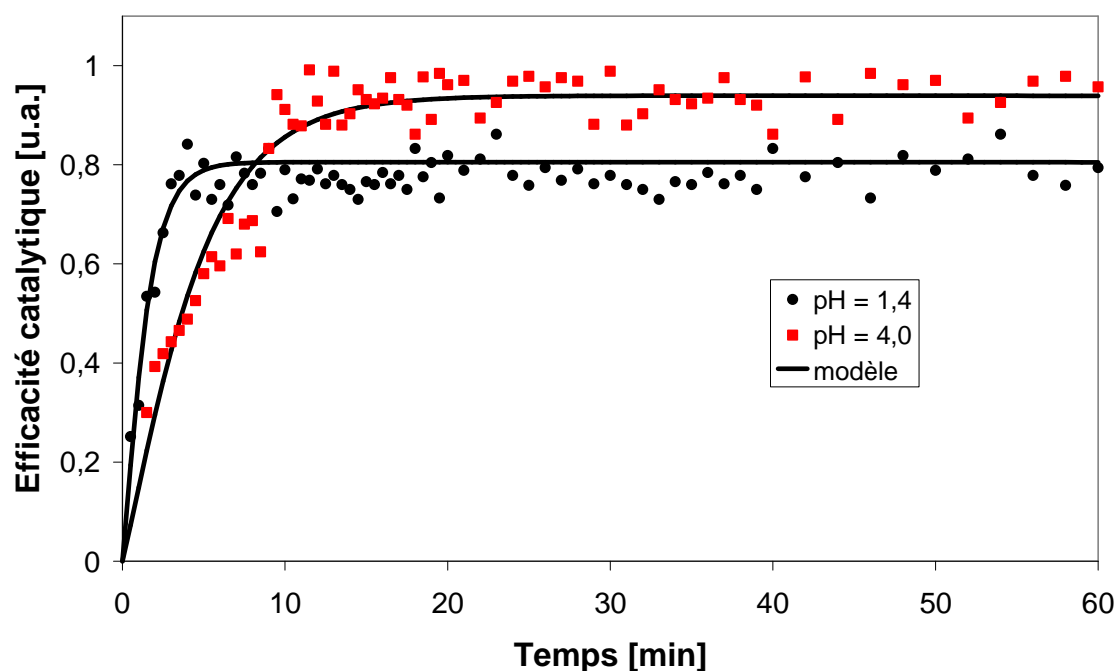


Figure IV.9 : Résultats de la modélisation de l'efficacité catalytique pour les échantillons  $RuO_2(SC)-1,4$  en présence du  $CH_4$  à la température  $450^\circ C$

Tableau IV.4 : Paramètres de la modélisation déduits pour échantillon  $RuO_2(SC)-1,4$

Échantillon	$K_0$	$K_1$	$K_2$	$A_1$	$A_2$
$RuO_2(SC)-1$	0,9	$5 \times 10^{-4}$	0,8	60	60
$RuO_2(SC)-4$	0,3	$5 \times 10^{-4}$	0,25	70	70

Les simulations d'effets catalytiques des couches minces montrent le rôle important que joue la porosité sur la cinétique de catalyse.

Dans le cas de l'échantillon  $RuO_2(SC)-4$  on observe une croissance de l'efficacité catalytique plus lente que pour l'échantillon  $RuO_2(SC)-1$  : cette croissance plus lente est associée à des coefficients cinétiques  $K_0$  et  $K_2$  plus faibles. Le palier de saturation est toutefois plus haut dans le cas de l'échantillon  $RuO_2(SC)-4$  : cela correspond à des valeurs des paramètres  $A_1$  et  $A_2$  (tableau IV.4) plus élevées donc à des surfaces disponibles plus grandes ce qui revient à mettre en valeur le rôle de la porosité.

## IV.2.2 Propriétés électriques

Afin de compléter l'étude des couches minces de RuO<sub>2</sub> élaborées par spin-coating, nous avons déterminé leurs propriétés électriques par spectrométrie d'impédance électrique (SIE).

Les analyses SIE ont été effectuées sur tous les échantillons RuO<sub>2</sub>(SC)-n en utilisant des contacts en platine (fils et électrodes). Les mesures ont été réalisées en appliquant une tension alternative de 10 mV d'amplitude, et en faisant varier les fréquences entre 10<sup>6</sup> Hz et 10<sup>3</sup> Hz, à une température constante de 450°C. Le choix de la température a été fait en prenant en compte la température des tests catalytiques (450°C).

Les résultats obtenus, représentés sous forme de diagramme de Nyquist, ont été interprétés à l'aide du logiciel Zview. A l'aide du circuit électrique équivalent présenté figure IV.10, les valeurs des résistances (R) et des capacités (C) ont été calculées par la méthode des moindres carrés à partir de ces diagrammes. Ces simulations ont permis de mettre en évidence les comportements électriques des « cœurs de grains », des joints de grains et des électrodes de mesure.

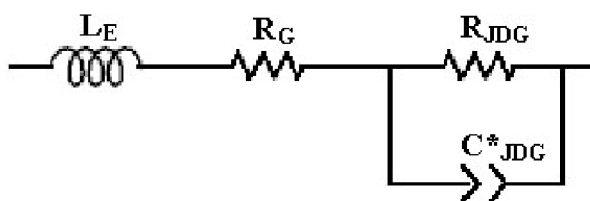


Figure IV.10 : Circuit électrique équivalent au matériau étudié

Globalement on peut écrire, que l'impédance totale mesurée est la suivante :

$$Z_T = Z_{(\text{Electrode})} + Z_{(\text{Grain})} + Z_{(\text{JDG})}$$

Dans la mesure où un seul « cercle Nyquist » est visible sur le graphe expérimental, nous n'avons utilisé qu'une seule expression représentant cœurs et joints de grains, d'où le résultat final représenté de deux manières différentes :

$$Z_T = R_G + jL_E \omega + \frac{R_{JDG}}{1 + R_{JDG} \cdot (jC_{JDG} \omega)^n}$$

$$Z_T = R_G + jL_E \omega + \frac{R_{JDG}}{1 + R_{JDG} \cdot Y_{JDG} \cdot (j\omega)^n}$$

où :

$Z_T$  – impédance totale mesurée ;

$R_G$  – résistance globale (volume de l'échantillon, électrodes, fils) ;

$L_E$  – inductance des fils de mesure ;

$R_{JDG}$  – résistance des joints de grains ;

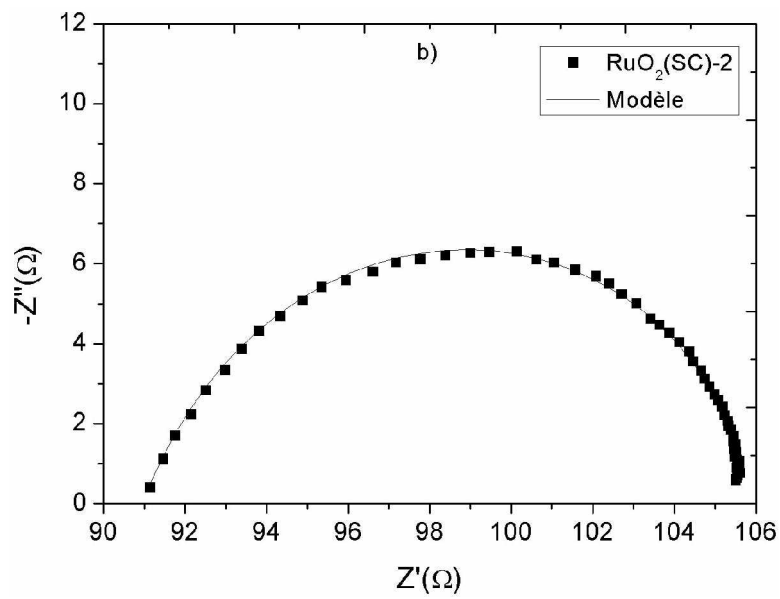
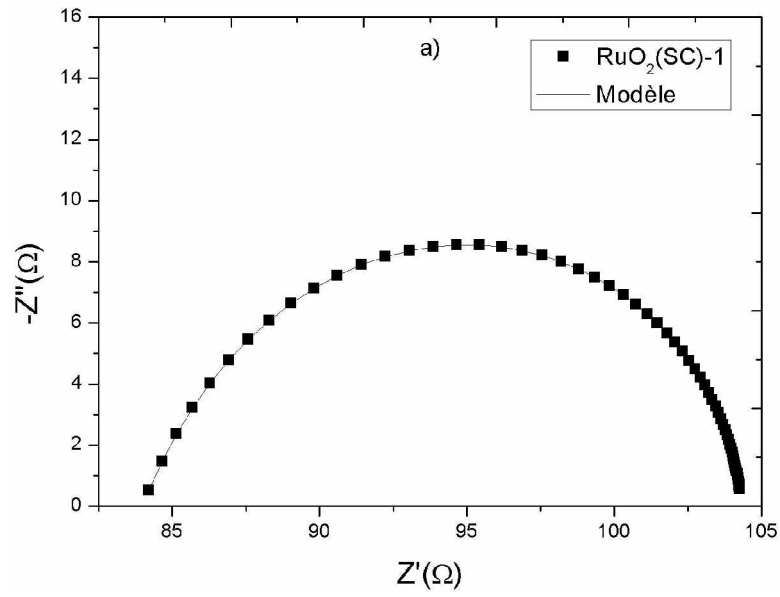
$n$  – exposant caractéristique du terme « capacité à angle de phase constant »

$\omega = 2\pi f$  ;  $f$  – fréquence ;

$C_{JDG}^*$  – élément de type capacitif dans le cas d'un modèle à angle de phase constant (CPE), représentant joints de grains ;  $C_{JDG}^*$  n'a pas la dimension d'une capacité (le Farad) quand  $n$  est différent de 1

$Y_{JDG} = (C_{JDG}^*)^n$  est la valeur donnée par le logiciel : l'unité exacte de  $Y_{JDG}$  est donc  $F \cdot \Omega^{(1-1/n)}$  si  $n$  est l'exposant de l'élément CPE.

La figure IV.11 (a, b, c, d) rassemble les résultats expérimentaux, en représentation Nyquist, des mesures d'impédance complexe effectuées sur les échantillons  $\text{RuO}_2(\text{SC})-n$  et permet une comparaison avec les valeurs simulées à partir du circuit électrique équivalent proposé. Les valeurs numériques déterminées lors des simulations ( $R_G$  et  $R_{JDG}$  – tableau de valeurs donné en annexe) ont permis de calculer la conductivité du cœur des grains (en volume)  $\sigma_G$  et la conductivité des joints de grains (interfaces)  $\sigma_{JDG}$  (tableau IV.5).





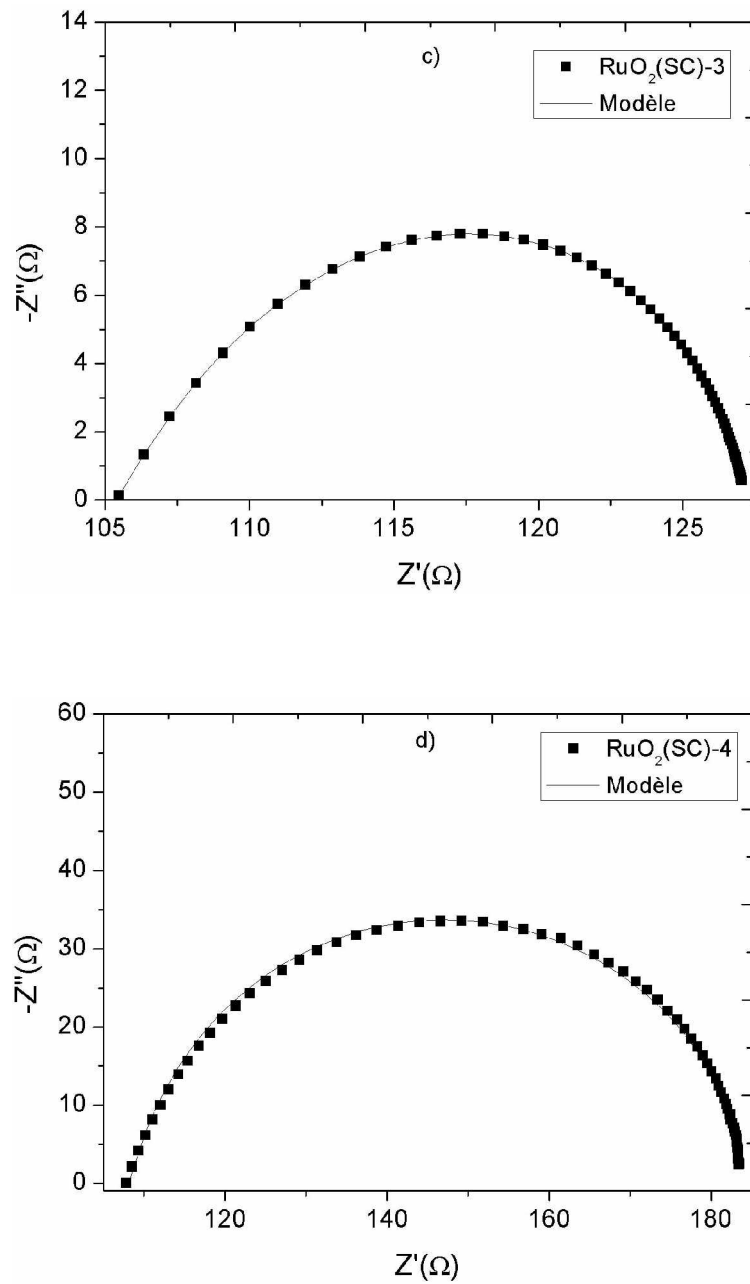


Figure IV.11 (a, b, c, d) : Résultats expérimentaux de mesures d'impédance complexe effectuées sur les échantillons  $\text{RuO}_2(\text{SC})-n$  et les résultats de modélisation à l'aide du circuit électrique équivalent

Tableau IV.5 : Résistivités de volumes de grains et de joints de grains calculées pour chaque échantillon RuO<sub>2</sub>(SC)-n

Échantillon	$\sigma_G$ [Sm <sup>-1</sup> ]	$\rho_G$ [Ωm]	$L_E$ [H]	$\sigma_{JDG}$ [Sm <sup>-1</sup> ]	$\rho_{JDG}$ [Ωm]	$Y = (C_{JDG}^*)^n$ [unité CPE]	n	$C_{JDG}^* = (Y_G)^{1/n}$ [F]
RuO <sub>2</sub> (SC)-1	$1,55 \times 10^{+5}$	$6,43 \times 10^{-6}$	$3,5 \times 10^{-6}$	$5,21 \times 10^{+5}$	$1,92 \times 10^{-6}$	$9,011 \times 10^{-8}$	0,96	$4,60 \times 10^{-8}$
RuO <sub>2</sub> (SC)-2	$9,43 \times 10^{+4}$	$1,06 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-6}$	$4,90 \times 10^{+5}$	$2,04 \times 10^{-6}$	$17,60 \times 10^{-8}$	0,96	$9,21 \times 10^{-8}$
RuO <sub>2</sub> (SC)-3	$8,79 \times 10^{+4}$	$1,14 \times 10^{-5}$	$4,3 \times 10^{-6}$	$2,57 \times 10^{+5}$	$3,89 \times 10^{-6}$	$7,553 \times 10^{-8}$	0,90	$1,22 \times 10^{-8}$
RuO <sub>2</sub> (SC)-4	$6,92 \times 10^{+4}$	$1,44 \times 10^{-5}$	$4,3 \times 10^{-6}$	$8,80 \times 10^{+4}$	$1,14 \times 10^{-5}$	$4,424 \times 10^{-8}$	0,93	$1,24 \times 10^{-8}$

Unité de  $Y_{JDG}$  dépendant de n : F. Ω<sup>(1-1/n)</sup>

La figure IV.12 et IV.13, représente les évolutions de  $\sigma_G$  et  $\sigma_{JDG}$  en fonction du pH des gels.

Les résultats obtenus sont relativement en accord avec l'évolution de la taille de grains D déterminée par analyses de DRX et confirmée par observations au MET (figure IV.7).

La conductivité  $\sigma_G$  diminue de manière permanente avec le pH (figure IV.12), mais dans des proportions faibles. Cette diminution de  $\sigma_G$  peut être associée à la présence de porosités ou d'irrégularités aux interfaces, dont le nombre croît en fonction du pH du gel, comme le montrent les observations de couches minces par MEB (figure IV.3) et MET (figure IV.5 et IV.6).

Les valeurs de  $C_{JDG}$  sont de l'ordre de 10<sup>-8</sup> F (tableau IV.5), en bon accord avec un processus intervenant aux joints de grains. La conductivité  $\sigma_{JDG}$  décroît en fonction du pH qui résulte là encore de la présence de porosités et d'irrégularités aux interfaces.

Les irrégularités observées pour le pH = 2,0 (figures : IV.12 et IV.13) montrent une compétition entre la taille des cristallites et la porosité.

Les valeurs de la puissance n (tableau IV.5) de la capacité à angle de phase constant traduisent la dispersion dans l'échantillon : n est voisin de 1 pour les deux premières couches (les plus denses) et n diminue pour les échantillons où intervient une croissance cristalline notable : à la fois l'effet de taille et la porosité interviennent sur cette valeur : son interprétation est donc complexe.

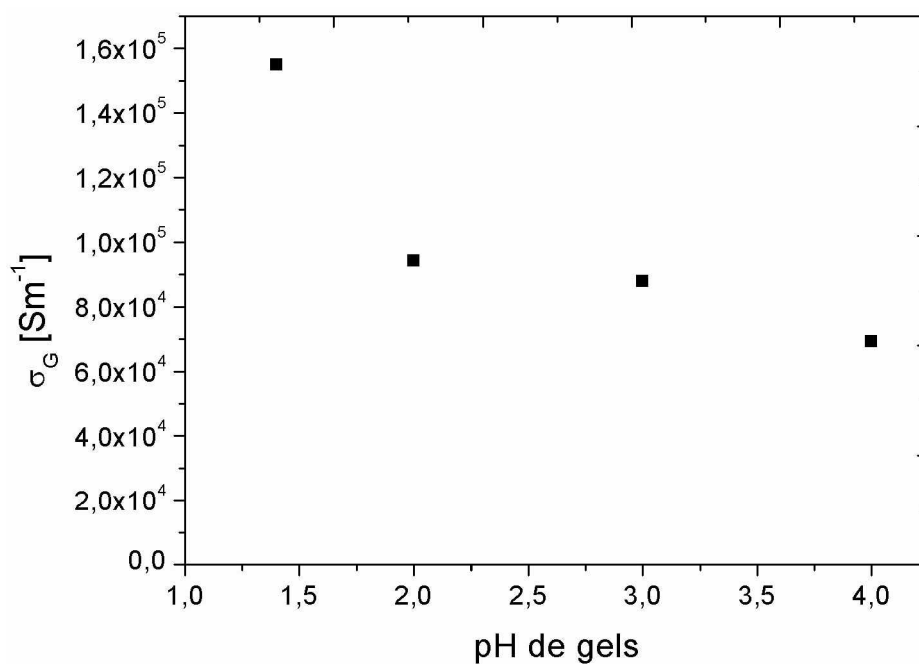


Figure IV.12 : Évolution de la conductivité  $\sigma_G$  (associée au volume de grain), en fonction de pH pour tous les échantillons  $\text{RuO}_2(\text{SC})-n$ .

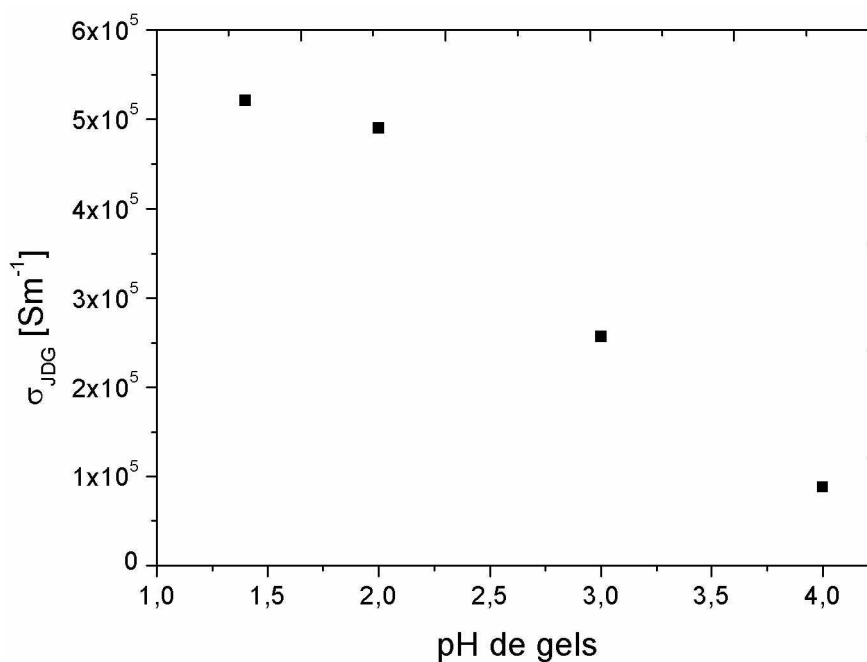


Figure IV.13 : Évolution de la conductivité associée aux joints de grains  $\sigma_{\text{JDG}}$  en fonction du pH pour tous les échantillons  $\text{RuO}_2(\text{SC})-n$ .

# CHAPITRE V

## SYSTÈMES MIXTES OU COMPOSITES RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>

## V. Systèmes mixtes ou composites RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>

### V.1 Introduction

Cette partie présente les études structurales, microstructurales et physicochimiques des systèmes mixtes, biphasés, RuO<sub>2</sub> - CeO<sub>2</sub> sous forme de nanopoudres et couches minces, dans un domaine de température de 25°C à 500°C. Elle traitera plus particulièrement des études des propriétés électriques de ces systèmes mixtes ( $x \text{ RuO}_2 + (1-x) \text{ CeO}_2$ ).

En général, l'intérêt de tels systèmes réside dans une évolution non linéaire d'un état isolant/semi-conducteur (CeO<sub>2</sub>) vers un état métallique (RuO<sub>2</sub>).

### V.2 Études des propriétés électriques de systèmes composites de nanopoudres RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>.

Les procédés de synthèse et les caractéristiques structurales ainsi que microstructurales des nanopoudres de RuO<sub>2</sub> et CeO<sub>2</sub> ont été décrits dans le chapitre II.

Les nanopoudres de RuO<sub>2</sub> et de CeO<sub>2</sub> choisies pour les études par spectroscopie d'impédance électrique se caractérisent par des tailles moyennes de cristallite équivalentes, proches de 10 nm. Les nanopoudres ont été mélangées afin d'obtenir sept échantillons à taux variable de RuO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>. Les compositions des échantillons en % atomique et volumique sont regroupées dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : Compositions des mélanges de RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> en % atomique et volumique.

Nom d'échantillon	RuO <sub>2</sub> [% at.]	CeO <sub>2</sub> [% at.]	RuO <sub>2</sub> [% vol.]	CeO <sub>2</sub> [% vol.]
Ru100	100	0	100	0
Ru50	50	50	44	66
Ru35	35	65	30	70
Ru30	30	70	25	75
Ru25	25	75	21	79
Ru15	15	85	12	88
Ru0	0	100	0	100

### V.2.1 Analyses électriques par spectroscopie d'impédance électrique (SIE)

Les mélanges de nanopoudres RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> ont été compactés à la pression de 50 bars à l'aide d'une presse hydraulique afin d'obtenir des pastilles de diamètre 5 mm et d'épaisseur de l'ordre de 1 mm. Les mesures par Spectroscopie d'Impédance Electrique (SIE) ont été réalisées sur ces pastilles compactées, en appliquant une tension alternative et en faisant varier les fréquences entre 10<sup>5</sup> Hz et 10<sup>-1</sup> Hz, dans un domaine de température compris entre 100°C et 500°C. Le montage expérimental utilisé pour effectuer les mesures est décrit dans le chapitre II.3. La figure V.1 montre un exemple de résultats de mesures SIE en fonction de la température.

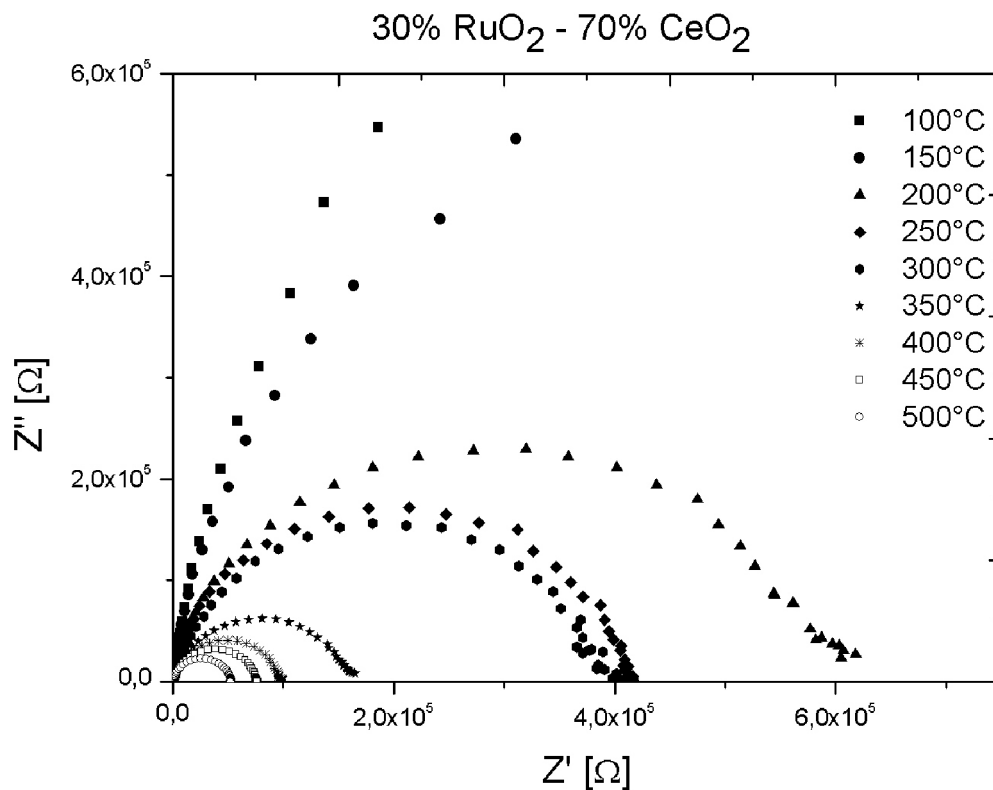


Figure V.1 : Résultats des mesures SIE en fonction de la température pour l'échantillon Ru-30. Comportement semi-conducteur classique : l'impédance diminue en fonction de la température.

Les résultats d'analyses SIE en fonction de la composition ont permis de mettre en évidence deux comportements différents selon la concentration de RuO<sub>2</sub> dans les mélanges de nanopoudres: un comportement de type conducteur métallique et un comportement de type semi-conducteur.

Pour chaque comportement correspondant à un conducteur métallique (figure V.2 a), la lecture de la résistance R a été faite au point d'intersection d'évolution  $Z''(\omega)$  mesurée en fonction de  $Z'(\omega)$  avec l'axe des réels ( $Z'$ ).

Pour le comportement semi-conducteur, les diagrammes de Nyquist montrent des demi-cercles (figure V.2 b). Les valeurs des résistances R et des capacités C ont été calculées à l'aide du circuit électrique RC\* parallèle équivalent (figure V.3), où C\* correspond à l'élément de type capacitif dans le cas d'un modèle à angle de phase constant (CPE), déjà présenté dans le chapitre IV. Les valeurs de R et C\* déterminées pour tous les échantillons sont donnés dans des tableaux en annexe.

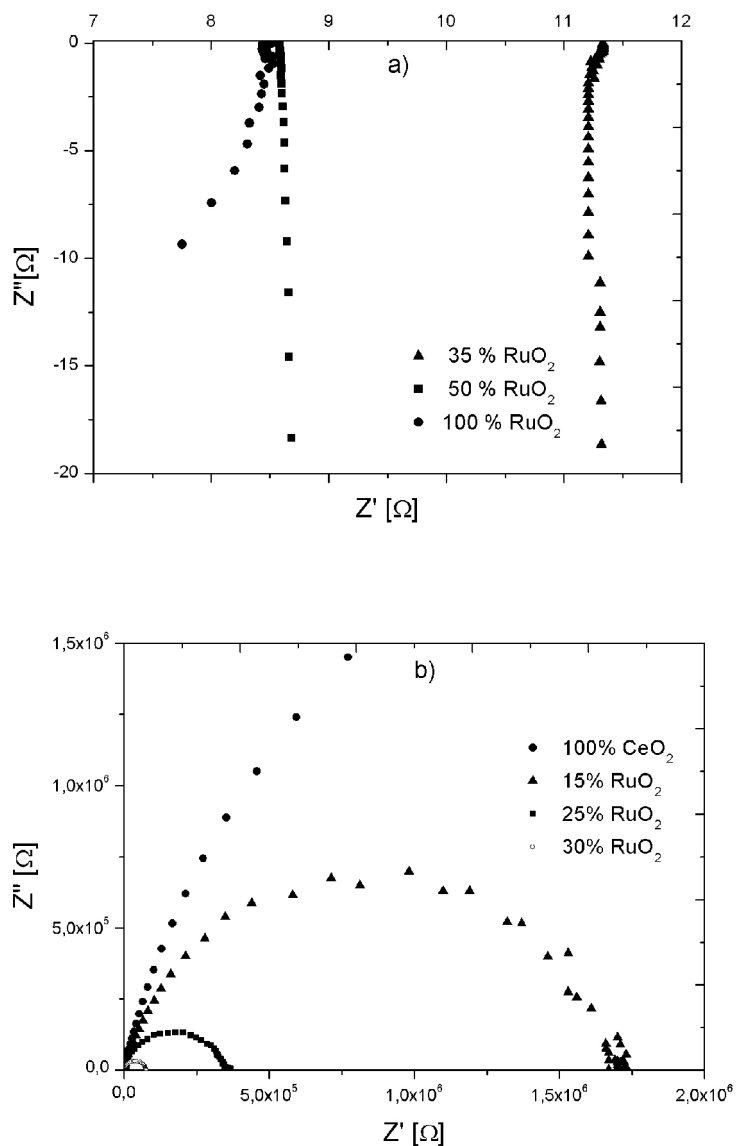


Figure V.2 : Transition conducteur-semi-conducteur :

a) composites conducteurs (concentration de RuO<sub>2</sub> en fraction atomique : 100 %, 50 %, 35 %);

b) composites semi-conducteurs (concentration de RuO<sub>2</sub> en fraction atomique : 30 %, 25 %, 15 % et 0 % (100% CeO<sub>2</sub>))



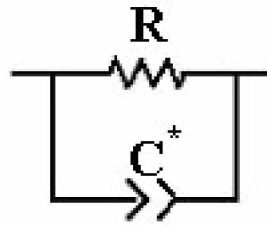


Figure V.3 : Circuit électrique RC\* parallèle équivalent, associé aux composites Ru-30, Ru-25, Ru-15 et Ru-O.

Compte tenu des faibles valeurs de résistance observées pour les échantillons ayant un comportement conducteur métallique, nous avons pris soin de prendre en compte dans nos calculs les valeurs d'impédance de la cellule à vide (fils, électrodes), celle-ci n'étant pas négligeable devant celle de l'échantillon.

La valeur de R à une température donnée, nous permet de calculer la conductivité apparente du composite à partir de l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{S} \quad (\text{V.1})$$

où :

R – valeur de la résistance mesurée,

L – épaisseur de la pastille,

S – surface de contact avec l'électrode.

La conductivité ainsi déterminée dépend bien sûr des conditions d'élaboration du composite et en particulier de la microstructure finale. Les résultats numériques des calculs de conductivité pour chaque échantillon sont donnés dans le tableau V.2. La figure V.4 montre ces résultats sous forme d'une évolution en fonction de la fraction volumique  $\Phi_V$  de RuO<sub>2</sub> dans les échantillons.

Tableau V.2 : Résultats numériques des calculs de conductivité apparente pour chaque échantillon Ru<sub>x</sub> ; (concentration du RuO<sub>2</sub> donnée en fraction atomique)

Température [°C]	Conductivité [S.m <sup>-1</sup> ]						
	Ru100	Ru50	Ru35	Ru30	Ru25	Ru15	Ru0 (100 CeO <sub>2</sub> )
100	1,65 x10 <sup>+2</sup>	17,04	3,33	1,72 x10 <sup>-5</sup>	6,45 x10 <sup>-6</sup>	9,74 x10 <sup>-7</sup>	7,88 x10 <sup>-7</sup>
150	1,67 x10 <sup>+2</sup>	17,50	4,73	3,29 x10 <sup>-5</sup>	7,01 x10 <sup>-6</sup>	1,77 x10 <sup>-6</sup>	9,05 x10 <sup>-7</sup>
200	1,60 x10 <sup>+2</sup>	17,56	6,48	1,17 x10 <sup>-4</sup>	8,64 x10 <sup>-6</sup>	2,84 x10 <sup>-6</sup>	1,31 x10 <sup>-6</sup>
250	1,55 x10 <sup>+2</sup>	18,07	9,15	1,51 x10 <sup>-4</sup>	9,08 x10 <sup>-6</sup>	4,62 x10 <sup>-6</sup>	2,20 x10 <sup>-6</sup>
300	1,51 x10 <sup>+2</sup>	17,48	10,88	1,59 x10 <sup>-4</sup>	9,81 x10 <sup>-6</sup>	5,95 x10 <sup>-6</sup>	5,21 x10 <sup>-6</sup>
350	1,45 x10 <sup>+2</sup>	17,41	11,97	3,90 x10 <sup>-4</sup>	1,11 x10 <sup>-5</sup>	7,94 x10 <sup>-6</sup>	6,02 x10 <sup>-6</sup>
400	1,44 x10 <sup>+2</sup>	17,13	12,11	6,27 x10 <sup>-4</sup>	2,22 x10 <sup>-5</sup>	2,20 x10 <sup>-5</sup>	6,73 x10 <sup>-6</sup>
450	1,40 x10 <sup>+2</sup>	16,34	11,56	7,95 x10 <sup>-4</sup>	2,49 x10 <sup>-5</sup>	3,59 x10 <sup>-5</sup>	7,95 x10 <sup>-6</sup>
500	1,40 x10 <sup>+2</sup>	15,40	10,96	1,15 x10 <sup>-3</sup>	6,68 x10 <sup>-5</sup>	4,29 x10 <sup>-5</sup>	9,76 x10 <sup>-6</sup>

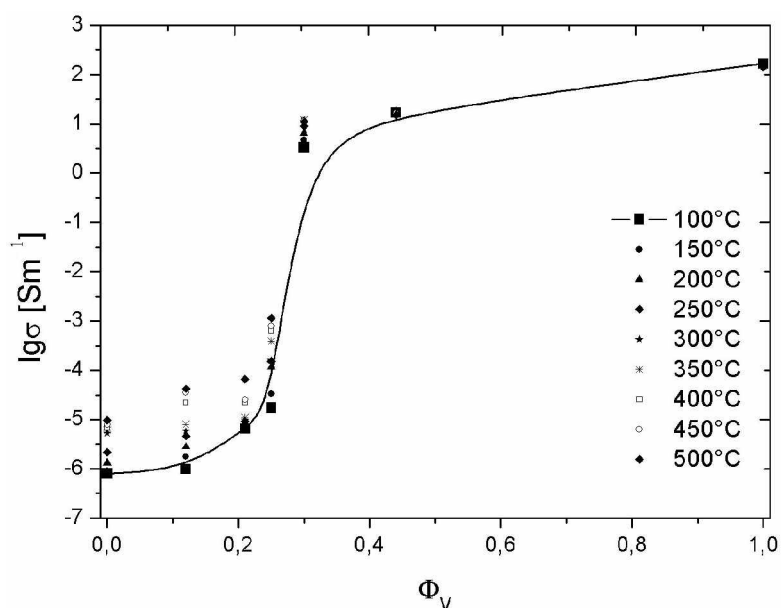


Figure V.4 : Évolution de la conductivité des composites RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> en fonction de la fraction volumique de RuO<sub>2</sub> dans un domaine de température compris entre 100°C et 500°C

## V.2.2 Modélisation des résultats

La complexité du transport électrique dans des phases mixtes du type conducteur-isolant/semi-conducteur est surtout liée au procédé d'élaboration. C'est pour cette raison que l'on trouve dans la littérature plusieurs propositions d'explication des mécanismes (et des modèles qui y sont rattachés) de conduction électrique dans de tels systèmes mixtes (voir chapitre I).

### V.2.2.1 Modèle AME classique (Approximation du Milieu Effectif)

Le transport des charges électriques dans les composites RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> est d'abord analysé au travers de l'approximation du milieu effectif AME classique (à deux phases) :

$$\Phi_{VRuO_2} \frac{\sigma_{eff} - \sigma_{RuO_2}}{\sigma_{RuO_2} + (d-1)\sigma_{eff}} + \Phi_{VCeO_2} \frac{\sigma_{eff} - \sigma_{CeO_2}}{\sigma_{CeO_2} + (d-1)\sigma_{eff}} = 0 \quad (V.2)$$

où :

$\sigma_{eff}$  – conductivité effective du composite,

$\Phi_{VRuO_2}$  – fraction volumique de RuO<sub>2</sub>,

$\Phi_{VCeO_2}$  – fraction volumique de CeO<sub>2</sub>:  $\Phi_{VCeO_2} = 1 - \Phi_{VRuO_2}$ ,

$\sigma_{RuO_2}$  – conductivité électrique de RuO<sub>2</sub> à une température donnée,

$\sigma_{CeO_2}$  – conductivité électrique de CeO<sub>2</sub> à la même température,

$d$  – facteur de dimensionnalité supérieur à 1 (la démonstration du modèle AME est décrite dans l'annexe).

La simplification de l'équation (V.2) donne une équation du second degré :

$$(d-1)\sigma_{eff}^2 + [(d\Phi_{VRuO_2} - 1)\sigma_{RuO_2} + (d\Phi_{VCeO_2} - 1)\sigma_{CeO_2}]\sigma_{eff} - \sigma_{RuO_2}\sigma_{CeO_2} = 0 \quad (V.3)$$

dont la solution est :

$$\sigma_{eff} = \frac{(d\Phi_{VRuO_2} - 1)\sigma_{RuO_2} + (d\Phi_{VCeO_2} - 1)\sigma_{CeO_2} \pm \sqrt{\Delta}}{2(d-1)} \quad (V.4)$$

où

$$\Delta = (d\Phi_{VRuO_2} - 1)^2 \sigma_{RuO_2}^2 + (d\Phi_{VCeO_2} - 1)^2 \sigma_{CeO_2}^2 + 2(d-1 + \Phi_{VRuO_2}\Phi_{VCeO_2}d^2)\sigma_{RuO_2}\sigma_{CeO_2} \quad (V.5)$$

Dans notre cas, la conductivité effective  $\sigma_{\text{eff}}$  varie de façon continue de  $\sigma_{\text{CeO}_2}$  à  $\sigma_{\text{RuO}_2}$ , quand  $\Phi_{\text{RuO}_2}$  varie de 0 à 1. La solution ayant un sens physique sera donc :

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{(d\Phi_{\text{VRuO}_2} - 1)\sigma_{\text{RuO}_2} + (d\Phi_{\text{VCeO}_2} - 1)\sigma_{\text{CeO}_2} + \sqrt{d}}{2(d-1)} \quad (\text{V.6})$$

La représentation classique de l'évolution de  $\sigma_{\text{eff}}$  en fonction de  $\Phi_{\text{RuO}_2}$  se fait en général en échelle logarithmique où  $\lg\sigma_{\text{eff}}$  est exprimé en fonction de  $\Phi_{\text{RuO}_2}$ . Dans ce cas, la courbe donnée par  $\lg\sigma_{\text{eff}}$  est de type sigmoïdal avec trois fractions caractéristiques  $\Phi_{\text{infl}}$ ,  $\Phi_c$  et  $\Phi^*$  (figure V.5). On peut attribuer à ces trois points de la courbe le sens suivant :

- la fraction  $\Phi_{\text{infl}}$  permet de déterminer le point d'inflexion de la courbe, et comme  $\sigma_{\text{CeO}_2}$  est négligeable devant  $\sigma_{\text{RuO}_2}$ , on obtient la relation simple  $\Phi_{\text{infl}} = 1/d$  (démonstration mathématique détaillée en annexe),
- la fraction  $\Phi_c$  peut être interprétée comme une fraction « critique » de particules conductrices (RuO<sub>2</sub>), appelée « seuil de percolation », qui dans le cas de la théorie de la percolation définirait la situation où apparaîtrait la première ligne conductrice ininterrompue traversant tout le système mixte RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> entre les deux électrodes ;
- $\Phi^*$  représenterait une fraction caractéristique de particules conductrices, au-dessus laquelle on observe peu d'influence de la matrice isolante sur la conductivité du composite.

Les deux valeurs  $\Phi_{\text{infl}}$  et  $\Phi_c$  jouent un rôle déterminant dans les propriétés macroscopiques et il ne faut pas les confondre ; le seuil de percolation apparaît avant le point d'inflexion (figure V.5). Par l'ajustement du modèle AME à la courbe expérimentale  $\log(\sigma_{\text{eff}})$  en fonction de la fraction volumique  $\Phi_v$ , on peut déterminer ces deux valeurs caractéristiques de la transition isolant/semiconducteur-conducteur. Pour cela, il suffit de considérer la dérivée

seconde issue de l'équation (V.6) :  $\frac{d^2(\log\sigma_{\text{eff}})}{d\Phi_v^2}$  (V.7) en fonction de  $\Phi_v$  (figure V.6). Cette

dérivée s'annule au point d'inflexion  $\Phi_{\text{infl}}$ , présente un maximum au point critique  $\Phi_c$  et un minimum au point  $\Phi^*$ .

Il faut rappeler que la valeur  $\Phi_{\text{infl}}$  correspond mathématiquement à  $1/d$  dans le cas où les

conductivités extrêmes sont très différentes (voir démonstration dans l'annexe). Le facteur  $d$  dans l'équation (V.5) joue un rôle de variable qui nous permet d'ajuster le modèle AME aux données expérimentales par la méthode des moindres carrés. L'interprétation physique du facteur  $d$  est très complexe : selon la théorie AME, il représente la dimensionnalité «  $z/2$  » où «  $z$  » représente la connectivité dans la théorie du circuit élémentaire.

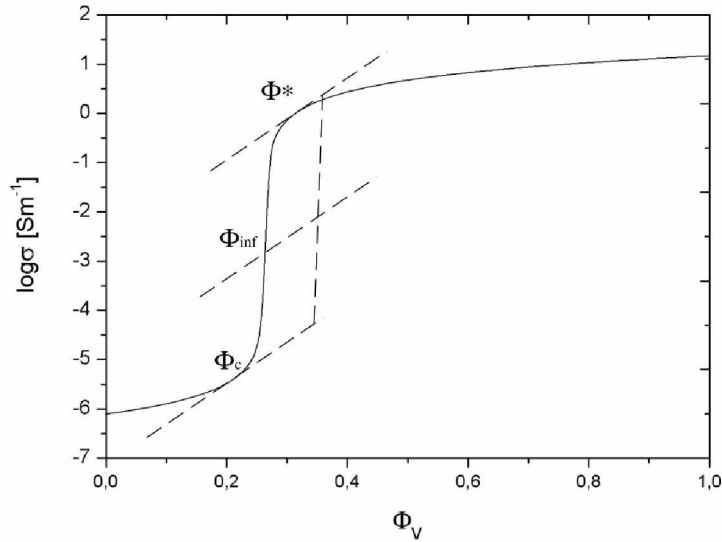


Figure V.5 : Courbe donnée par l'équation (V.5) du type sigmoïdal avec les trois points caractéristiques de la transition isolant/semi-conducteur-conducteur :  $\Phi_{inf}$ ,  $\Phi_c$  et  $\Phi^*$

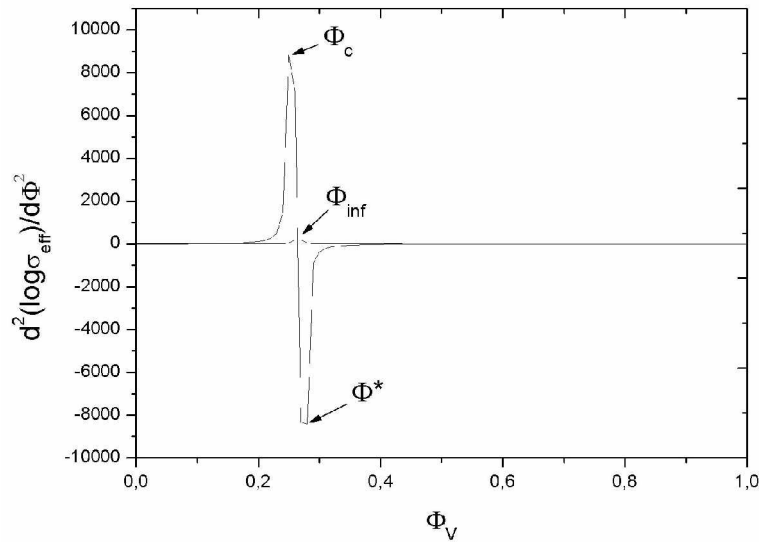


Figure V.6 : Représentation graphique de  $\frac{d^2(\log \sigma_{eff})}{d\Phi_V^2}$  en fonction de  $\Phi_V$

La conductivité théorique effective  $\sigma_{\text{eff}}$  calculée à l'aide de l'équation 5 (modèle AME classique) et la conductivité mesurée des systèmes mixtes RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> en fonction de la fraction volumique de RuO<sub>2</sub>, sont représentées sur la figure V.7 pour un domaine de température de mesure de 100°C à 500°C.

Les compositions caractéristiques  $\Phi_{\text{infl}}$ ,  $\Phi_c$  et  $\Phi^*$  de RuO<sub>2</sub> au sein de systèmes mixtes RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> et des valeurs  $d$ , déterminées à l'aide du modèle AME sont regroupées dans le tableau V.3.

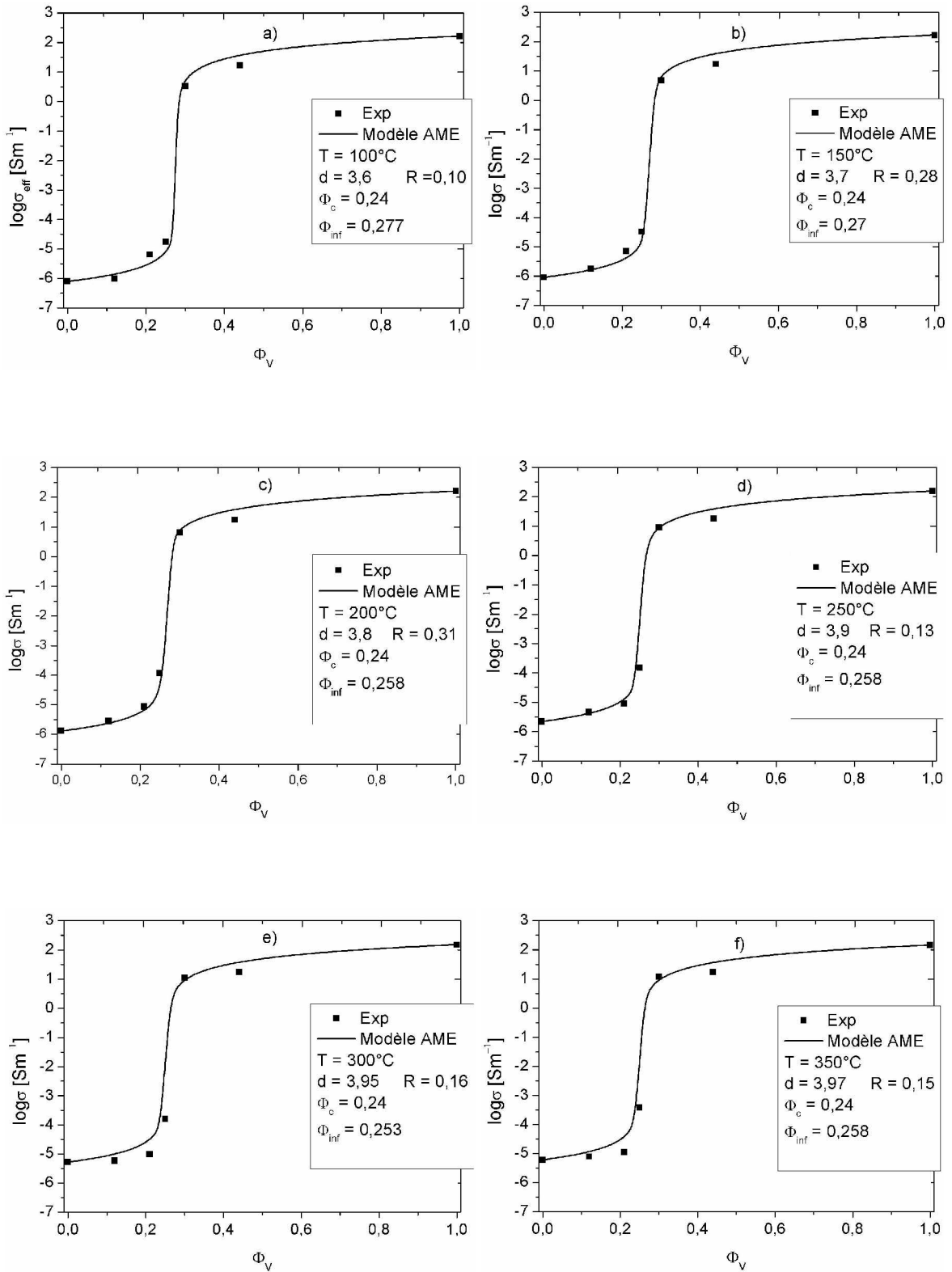
Comme test de cohérence entre résultats expérimentaux et calculés nous proposons calculer l'erreur quadratique moyenne pondéré R :

$$R = \frac{1}{n} \sqrt{\frac{\sum_1^n (\sigma_{\text{Expérimental}} - \sigma_{\text{Calculé}})^2}{\sum_1^n (\sigma_{\text{Calculé}})^2}} \quad (\text{V.8})$$

Les résultats de ces calculs sont donnés dans tableau V.3

Tableau V.3 : Les compositions caractéristiques  $\Phi_{\text{infl}}$ ,  $\Phi_c$  et  $\Phi^*$  de RuO<sub>2</sub> au sein des systèmes mixtes RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>

Température [°C]	100	150	200	250	300	350	400	450	500
<b>d</b>	3,60	3,70	3,80	3,90	3,95	3,97	4,00	4,10	4,10
$\Phi_c$	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,22
$\Phi_{\text{infl}}$	0,277	0,270	0,258	0,258	0,253	0,258	0,259	0,252	0,250
$\Phi^*$	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
R	0,10	0,28	0,31	0,13	0,16	0,15	0,20	0,26	0,20



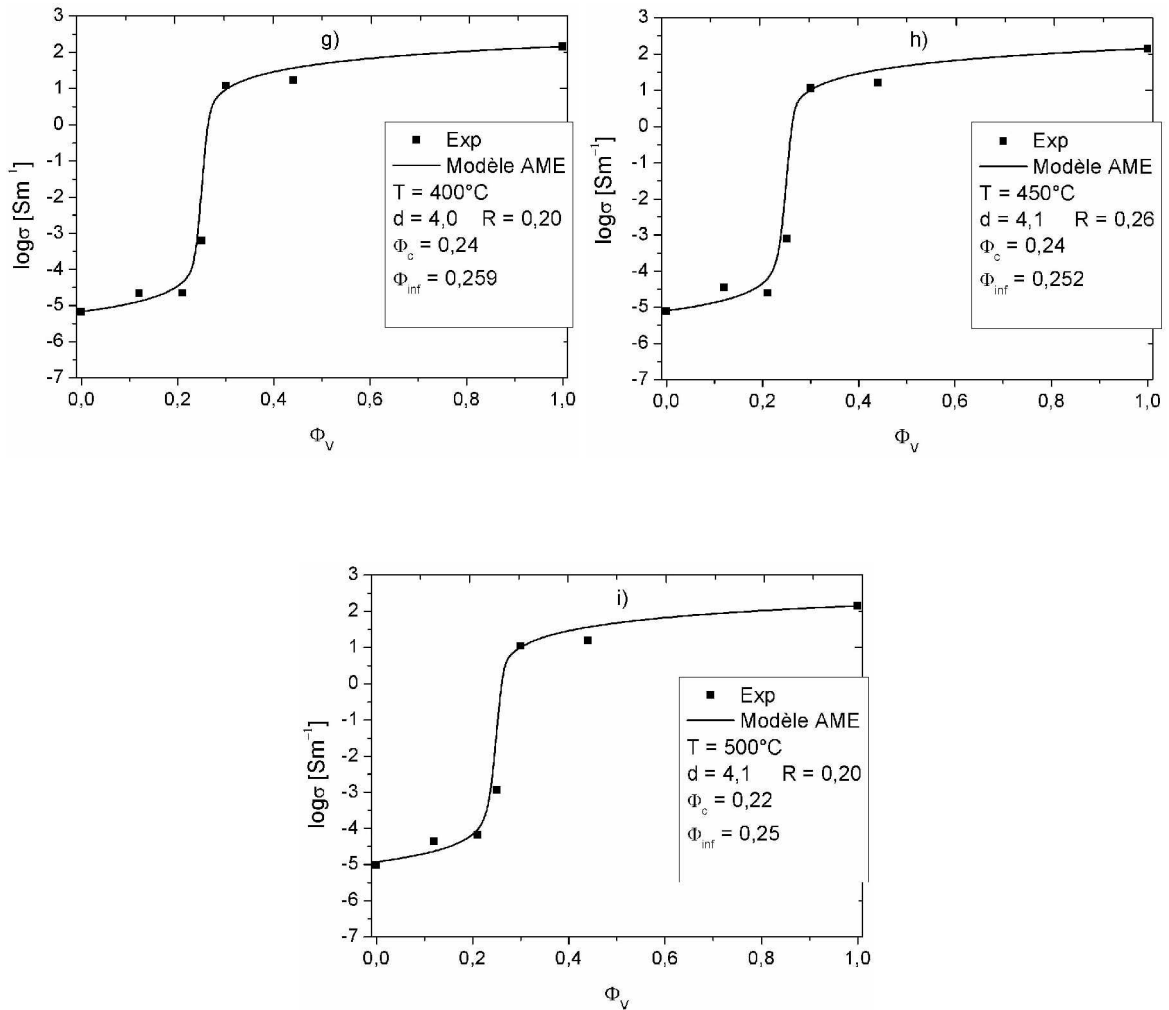


Figure V.7 : Conductivité expérimentale et calculée (modèle AME classique) en fonction de la fraction volumique de RuO<sub>2</sub>  $\Phi_V$  pour : a) 100°C, b) 150°C, c) 200°C, d) 250°C, e) 300°C, f) 350°C, g) 400°C, h) 450°C, i) 500°C

### V.2.2.2 Discussion

D'une manière générale, on observe un bon accord entre les données expérimentales et les valeurs calculées par le modèle AME classique (figure V.7).

Les valeurs de  $d$  affinées à l'aide de ce modèle varient entre 3,6 à 100°C et 4,1 à 500°C, ce qui suppose que le transport des charges électrique se passe dans un système « 4D » qui correspond au modèle cubique corps centré dans la théorie AME.

Les valeurs du seuil critique  $\Phi_c$  calculées sont égales à 0,24 en fraction volumique (0,28 en fraction atomique) pour les température de 100 °C à 450°C et à 0,22 (fraction volumique) pour la température 500°C.



### V.2.3 Evolution en température

Pour les différentes fractions volumiques, à l'exception de RuO<sub>2</sub> 100%, nous avons étudié la dépendance de la conductivité avec la température à l'aide de la loi d'Arrhénius semi-empirique :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{V.9})$$

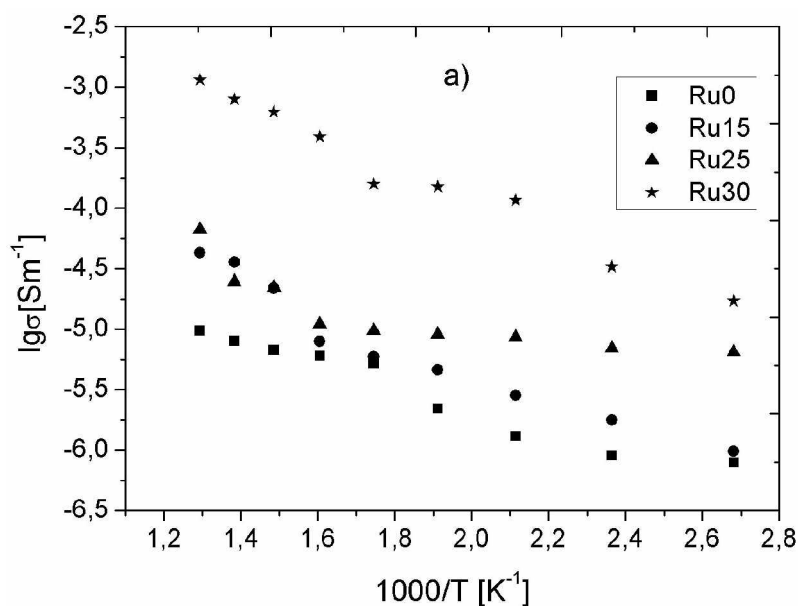
dans laquelle  $\sigma_0$ ,  $E_a$ ,  $k_B$  et  $T$  représentent respectivement le facteur pré-exponentiel, l'énergie d'activation du phénomène de conduction, la constante de Boltzman et la température (en Kelvin).

Les Figures V.8 a, b présentent la variation de  $\lg \sigma$  en fonction de  $1000/T$  pour des températures allant de 100 à 500°C. Les courbes obtenues présentent deux demi-droites qui mettent en évidence le mécanisme de conduction. Les valeurs d'énergie d'activation ont été calculées et sont données dans le tableau V.4.

Pour les échantillons Ru0, Ru15, Ru25, Ru30, le comportement électrique est de type « semi-conducteur », c'est-à-dire que l'on observe une augmentation de la conductivité avec la température. A basse température, la conduction est généralement due aux défauts extrinsèques (eau, espèces adsorbées, ...). Le changement de pente observée, à environ 300°C, correspondrait donc au début du phénomène intrinsèque, c'est-à-dire dû au matériau lui-même. Les énergies d'activation observées pour la cérine pure sont beaucoup plus petites que les énergies citées dans la littérature [1, 126]. Cela est généralement attribué à une sous stoechiométrie de la cérine [127, 128]. On remarque que l'énergie d'activation de la conductivité à basse température diminue pour les fractions volumiques en RuO<sub>2</sub> allant de 0 à 21%, c'est-à-dire avant la fraction critique. Autrement dit, tout se passe comme si le RuO<sub>2</sub> se comportait comme une source de (ou créait des) défauts extrinsèques pour la matrice CeO<sub>2</sub>. Les énergies d'activation à haute température pour ces mêmes fractions volumiques sont de l'ordre de 0,4 eV, c'est-à-dire typiques d'un mécanisme de semi-conduction associé à une diffusion d'électrons ou de trous dans la matrice par « hopping » [129]. L'impédance dans ce cas dépend de la fréquence, ce qui est en accord avec nos résultats [47].

Lorsque la fraction volumique passe de 21 à 25%, on constate que l'énergie d'activation à basse température passe de 0,04 à 0,23 eV. Au delà de cette fraction égale à 25%, l'impédance ne dépend plus de la fréquence. Par ailleurs, le comportement en température de la conductivité est toujours de type semi-conducteur à basse température, mais de type métallique à haute température (la conductivité diminue lorsque la température augmente). De nombreux auteurs ont montré que le comportement électrique et les valeurs de résistivité de RuO<sub>2</sub> dépendaient fortement de la taille des grains, et surtout de la possible émission thermo-ionique de porteurs électroniques le long des joints de grains. Dans ce cas, l'énergie d'activation de la conductivité représente la barrière de potentiel aux joints de grains. Dans le domaine basse température, la matrice RuO<sub>2</sub> verrait donc sa conductivité perturbée par la présence de « défauts » générés par CeO<sub>2</sub> : ils joueraient le rôle de pièges (aux joints de grains) et modifieraient le nombre et/ou le type de porteurs dans le volume de RuO<sub>2</sub>. A plus haute température, l'influence des joints de grains ne serait plus la même (conduction par effet tunnel ?) et on retrouverait le comportement métallique du RuO<sub>2</sub> pur.

Il faut noter que les valeurs de conductivité de Ru100 sont moins bonnes que celles observées dans la littérature [20]. Deux explications peuvent être avancées : les valeurs de la littérature concernent toutes des films minces ; le nombre de joints de grains est donc beaucoup plus important dans notre cas. Par ailleurs, il a été montré par différents auteurs [130-133] que plus la taille de grain est petite, plus la résistivité est grande : rappelons que la taille moyenne des grains est dans notre cas de 10 nm.



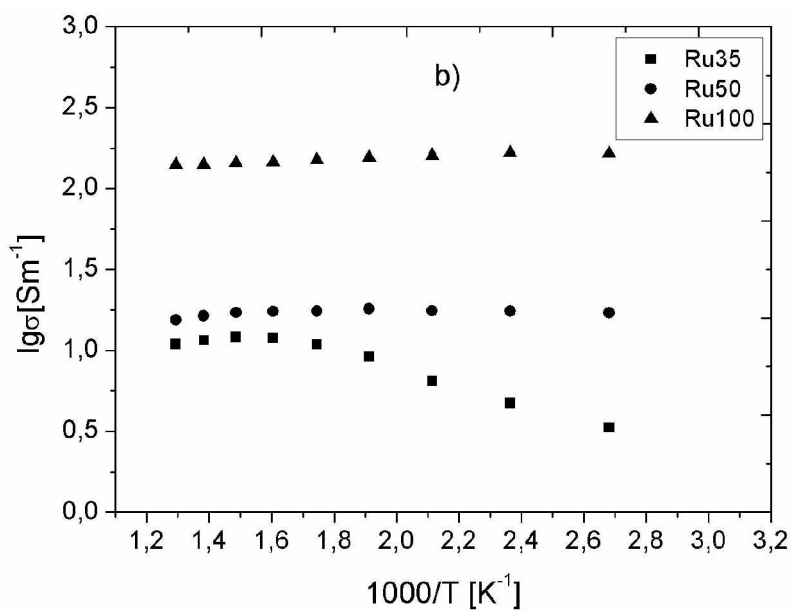


Figure V.8 : Variation de la conductivité en fonction de la température  
 a) échantillons : Ru0, Ru15, Ru25, Ru30 ; b) échantillons : Ru35, Ru50, Ru100

Tableau V.4 : Energies d'activation de la conductivité

Fraction atomique [%]	Fraction volumique [%]	E <sub>a</sub> [eV]	
		Basse température	Haute température
0	0	0,32	0,12
15	12	0,17	0,46
25	21	0,04	0,36
30	25	0,23	-
35	30	0,11	-
50	44	0,06	-
100	100	-	-

### V.3 Couches minces de RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> de composition variable

Prenant en compte les résultats d'études des composites à base de mélanges de nanopoudres à taux variable de RuO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> ( $\Phi_c = 2,7$  de RuO<sub>2</sub> en fraction atomique), nous avons effectué les dépôts des couches minces RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> de composition suivante (tableau V.5) :

Tableau V.5 : Compositions des couches minces de RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> déposées par pulvérisation cathodique

Nom d'échantillon	% at. de RuO <sub>2</sub>	% at. de CeO <sub>2</sub>	% vol. de RuO <sub>2</sub>	% vol. de CeO <sub>2</sub>
Ru100p	100	0	100	0
Ru30p	30	70	25	65
Ru15p	15	85	12	88
Ru5p	5	95	3	97
Ru0p	0	100	0	100

Les couches minces ont été déposées sur deux types de substrat :

(a) des substrats silicium recouverts de couches de silice puis de platine (Pt/SiO<sub>2</sub>/Si, dimensions 10 mm x 10 mm) et

(b) des substrats SiO<sub>2</sub>/Si (5 mm x 10 mm) avec des électrodes type en platine.

Le processus et les conditions de dépôt de ces couches minces sont décrits dans le chapitre 3.

Toutes les couches minces ont été recuites à une température de 450°C pendant 2h après dépôt par pulvérisation cathodique.

### V.3.1 Études structurales et microstructurales

#### V.3.1.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD)

Pour analyser les couches minces déposées par pulvérisation cathodique (Chapitre 3), nous avons utilisé la technique de la diffraction des rayons X en incidence rasante ( $\alpha/2\theta$ ). Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés pour tous les échantillons avec l'incidence rasante  $\alpha = 0,5^\circ$ , sur un domaine angulaire de  $25^\circ$  à  $65^\circ$  ( $2\theta$ ), par pas de  $0,04^\circ$  et pour un temps de comptage de 100 s.

L'identification des phases présentes a été faite à partir des fiches JCPDS : fiche n° 88-0286 pour le dioxyde de ruthénium et fiche n° 89-8436 pour le dioxyde de cérium. Pour les échantillons à teneur de 30%, 15%, 5% et 0% (100% CeO<sub>2</sub>) de RuO<sub>2</sub> (figure V.9 a, b, c, d) nous n'avons observé aucune raie de diffraction pour la phase RuO<sub>2</sub>: toutes les raies correspondent à la phase CeO<sub>2</sub>. En fait, les raies les plus intenses de l'oxyde de cérium et de l'oxyde de ruthénium se superposent, ce qui complique l'identification par comparaison avec les fichiers JCPDS.

Pour l'échantillon Ru100p on observe une forte exaltation de [101] (figure V.10). Ce résultat est courant dans la littérature concernant les couches minces RuO<sub>2</sub> déposées par la technique de pulvérisation cathodique [7, 134].

Nous avons confirmé l'identification initiale par détermination des paramètres de maille en utilisant la méthode de Rietveld dans le logiciel FullProf. Les paramètres initiaux utilisés pour l'affinement pour chaque phase (RuO<sub>2</sub> et CeO<sub>2</sub>) sont regroupés dans le tableau V.6. Les taux d'occupation des atomes ( $n_{occ}$ ) pour les deux oxydes RuO<sub>2</sub> et CeO<sub>2</sub> ont été fixés dès le départ à 100% (composition stœchiométrique). L'affinement des positions atomiques de l'oxygène a été réalisé en fin de calcul mais n'a pas apporté d'amélioration sensible des résultats. Dans le cas de l'échantillon Ru100p (100% RuO<sub>2</sub>), il a été nécessaire d'affiner le paramètre d'orientation préférentielle selon la direction [101].

Tableau V.6 : Les paramètres initiaux utilisés pour l'affinement pour chaque phase (RuO<sub>2</sub> et CeO<sub>2</sub>)

phase	n° de fiche JCPDS	groupe d'espace	paramètres de maille [m]	
RuO <sub>2</sub>	88-0286	P4 <sub>2</sub> /m n m	<b>a</b> = 4,496 (1) x10 <sup>-10</sup>	<b>c</b> = 3,106 (1) x10 <sup>-10</sup>
CeO <sub>2</sub>	89-8436	Fm-3m	<b>a</b> = 5,411 (1) x10 <sup>-10</sup>	

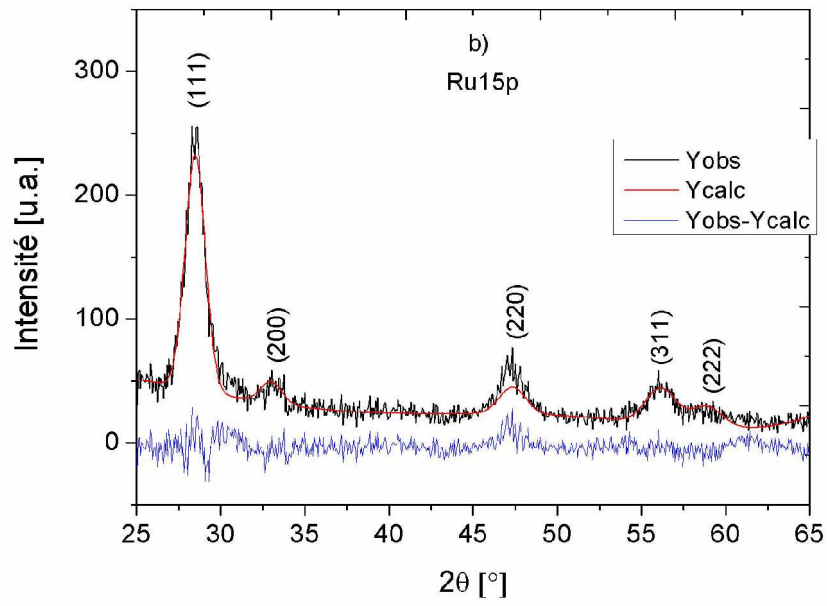
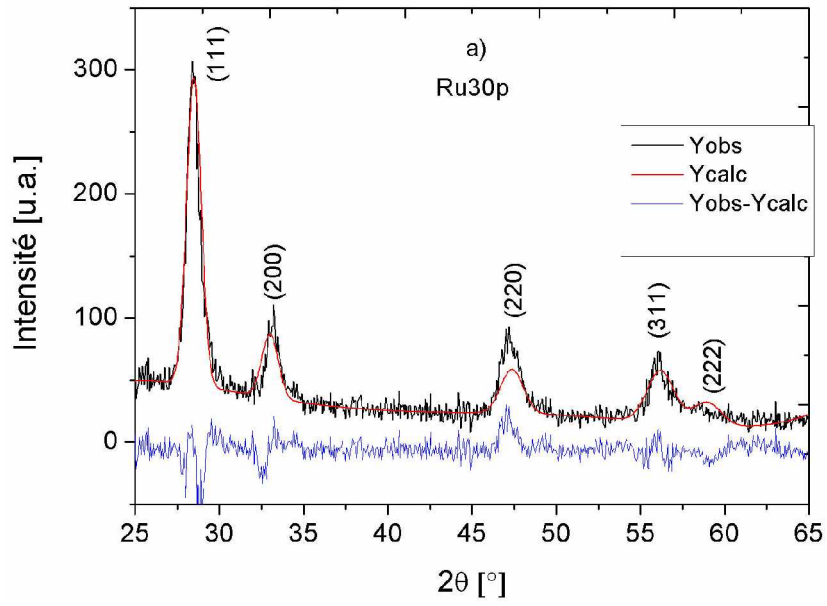
Les résultats de l'affinement pour tous les échantillons Ru(x%)p (profils observés et calculés) sont regroupés sur la figure V.9 et V.10. Les paramètres d'affinement sont regroupés dans le tableau V.7 pour l'échantillon Ru100p et dans le tableau V.8 pour les échantillons : Ru30p, Ru15p, Ru5p, Ru0p.

 Tableau V.7 : Paramètres structuraux affinés par la méthode de Rietveld pour la couche mince RuO<sub>2</sub>

Échantillon	a (10 <sup>-10</sup> m) (σ <sub>a</sub> )	c (10 <sup>-10</sup> m) (σ <sub>c</sub> )	B <sub>iso</sub> (10 <sup>-20</sup> m <sup>2</sup> ) (σ <sub>B</sub> )	UVW (Profil)	R <sub>facteur</sub>	χ <sup>2</sup> %	Décalage du zéro	Déplacement
Ru100p	4,50 (0,01)	3,10 (0,01)	1,74 (0,22)	0,250 -0,255 0,047	4,66	2,26	0,05	-0,05

 Tableau V.8 : Paramètres structuraux affinés par la méthode de Rietveld pour les couches minces RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> de composition variable

Échantillon	Ru30p	Ru15p	Ru5p	Ru0p
a <sub>CeO2</sub> (10 <sup>-10</sup> m) (σ <sub>a</sub> )	5,43 (0,01)	5,43 (0,01)	5,41 (0,01)	5,42 (0,01)
B <sub>iso</sub> (10 <sup>-20</sup> m <sup>2</sup> ) (σ <sub>B</sub> )	1,39 (0,20)	1,73 (0,25)	1,45 (0,21)	1,83 (0,25)
UVW (Profil)	11,803 -0,303 0,376	14,627 -2,242 1,618	18,572 -5,604 2,018	15,105 -11,257 2,017
R <sub>facteur</sub>	5,95	6,84	7,98	6,95
χ <sup>2</sup> %	1,69	1,41	1,30	1,29
Décalage du zéro	0,01	0,05	0,01	0,01
Déplacement	0,01	0,06	0,01	0,03



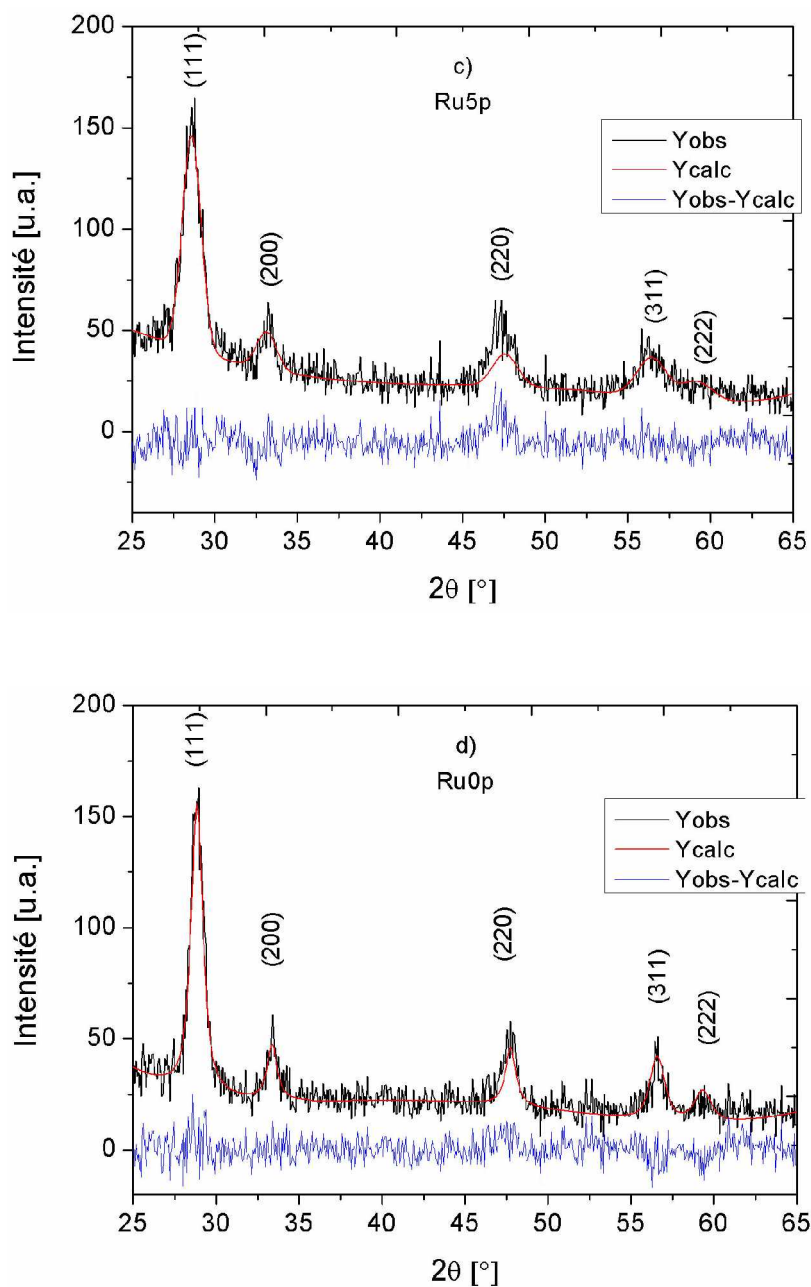


Figure V.9 : Diagrammes de diffraction de rayons X des couches minces de : a) Ru30p, b) Ru15p, c) Ru5p, d) Ru0p



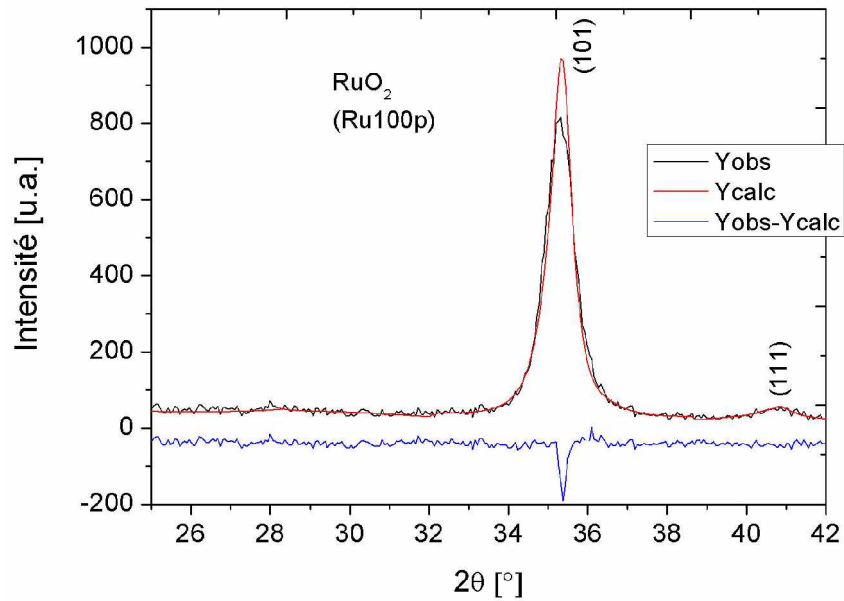


Figure V.10 : Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de Ru100p (100% RuO<sub>2</sub>)

Les tailles des cristallites de CeO<sub>2</sub> ont été déterminées par la méthode Williamson-Hall (W-H) pour les échantillons Ru30p, Ru15p, Ru5p, Ru0p. La méthode de W-H ne s'applique pas dans le cas de l'échantillon Ru100p (une seule raie présente).

Les positions angulaires et les largeurs à mi-hauteur des réflexions  $\Delta 2\theta_{\text{exp}}$  ont été déterminées avec le logiciel FullProf. La correction instrumentale  $\Delta 2\theta_{\text{instr}}$  a été déterminée à partir du diagramme de diffraction de la poudre CeO<sub>2</sub>-standard (chapitre III.6).

Les tracés de la fonction de W-H pour les échantillons sont donnés dans l'annexe. Les résultats des calculs des tailles moyennes des cristallites  $D_{DRX}$  de CeO<sub>2</sub> et des distorsions  $\varepsilon$  sont regroupés dans le tableau V.9 et sur la figure V.11.

Tableau V.9 : Taille moyenne des cristallites  $D_{DRX}$  de CeO<sub>2</sub> et déformation de maille  $\epsilon$  déterminées pour les échantillons de Ru(x)p par la méthode de Williamson-Hall (W-H)

Échantillon	Taille moyenne de cristallites ( $D_{DRX}$ ) de CeO <sub>2</sub> (W-H) [nm]	Distorsion de la maille de CeO <sub>2</sub> (W-H) $\epsilon_{hkl}$
Ru30p	22,70 ± 3,3	0,005 ± 0,0007
Ru15p	17,24 ± 2,6	0,001 ± 0,0002
Ru5p	14,70 ± 2,2	0,007 ± 0,001
Ru0p	11,0 ± 1,6	0,006 ± 0,001

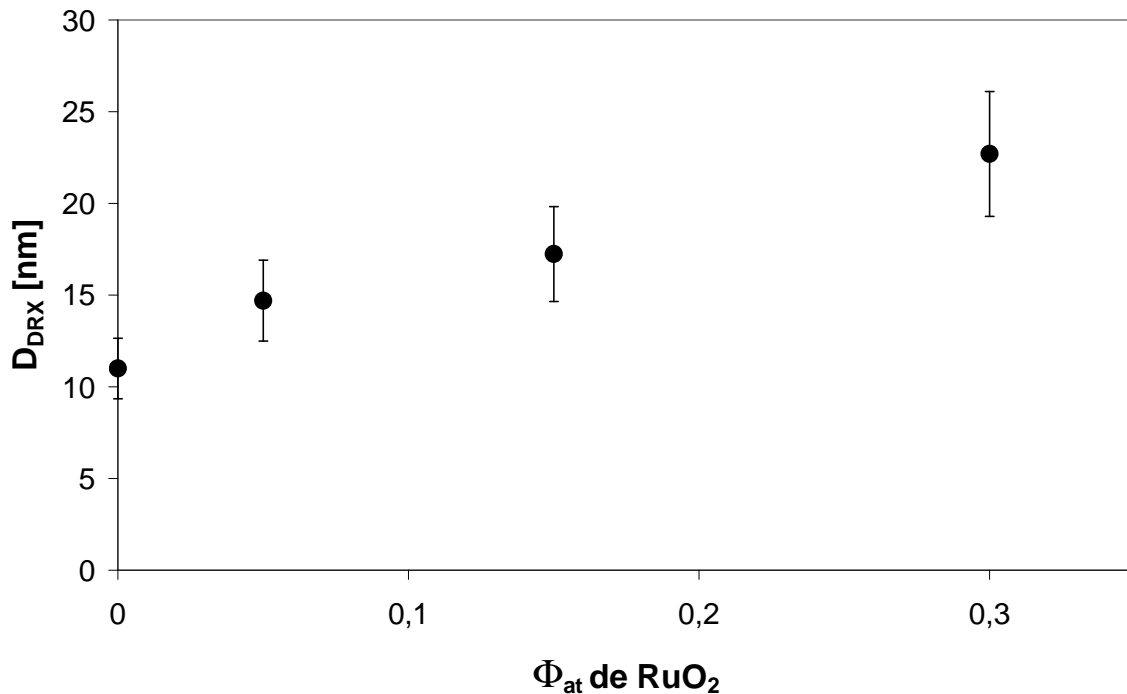


Figure V.11 : Évolution des tailles moyennes des cristallites  $D_{DRX}$  de CeO<sub>2</sub> en fonction de la composition de RuO<sub>2</sub>

L'interprétation des résultats déterminés par DRX est à ce stade difficile, car nous avons que très peu d'informations sur l'oxyde de ruthénium, présent ou pas dans les couches minces étudiées. Pour avancer dans les interprétations, il est nécessaire d'appliquer des méthodes d'analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET).

### V.3.1.2 Analyse par MEB

Les analyses qualitatives et quantitatives de la composition chimique des couches minces RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> ont été réalisées à l'aide d'un système du type EDAX associé au microscope électronique à balayage (Philips XL30), basé sur des études de spectres EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) obtenus par l'émission des rayons X.

Une série de microanalyses a été réalisée sur plusieurs zones pour chaque échantillon. Les conditions appliquées lors des analyses ont été les suivantes: V = 15 kV, temps de comptage = 100 s. Un exemple des résultats des analyses sous forme de spectre EDS est présenté sur la figure V.12. Les analyses quantitatives effectuées à partir de ces spectres, à l'aide du logiciel spécifique EDAX, nous indiquent que la proportion de ruthénium dans toutes les couches minces mixtes RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> correspond à celle souhaitée lors de l'élaboration (chapitre II).

Des études qualitatives de la surface des couches minces ont été également réalisées. Du fait de la faible résolution de l'appareil, aucune image significative n'a été obtenue.

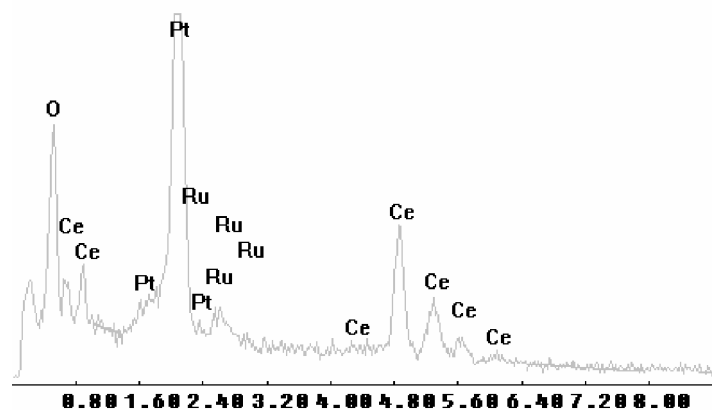


Figure V.12 : Spectres EDS obtenus par l'émission des rayons X : Ru15p

### V.3.1.3 Caractérisation par MET

Pour accéder à l'épaisseur et la morphologie des couches élaborées par pulvérisation cathodique, ainsi qu'à la taille de grains, nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission (MET). Les observations au MET ont été réalisées sur la tranche (« cross-section ») des couches minces déposées sur les substrats Si (001) platinés commerciaux. L'amincissement des échantillons a été fait par bombardement ionique (ions d'Ar<sup>+</sup>) des surfaces (pré-polies mécaniquement) en faisant appel au système de polissage ionique PIPS.

Le substrat de silicium a été orienté avec précision sous le faisceau d'électrons incident afin d'obtenir une résolution ponctuelle des plans (001) du silicium.

On observe que les couches minces mixtes de RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> élaborées par pulvérisation cathodique se caractérisent par une bonne adhérence aux substrats Si platinés (figure V.13). Les épaisseurs des couches, mesurées sur différentes zones d'observation, sont données dans le tableau V.10 : elle sont de l'ordre  $122 \pm 5$  nm.

Les films minces se caractérisent par une morphologie en forme de colonnes, disparaissant avec la diminution du taux de RuO<sub>2</sub> au sein de ces couches (figure V.14). On observe clairement des colonnes verticales dans le cas de la couche mince Ru100p (figure V.14 a), tandis qu'elles disparaissent pratiquement dans le cas de l'échantillon Ru5p (figure V.14 c). La largeur de ces colonnes est d'environ 40 nm pour l'échantillon Ru100p et 20 nm pour les échantillons Ru30p.

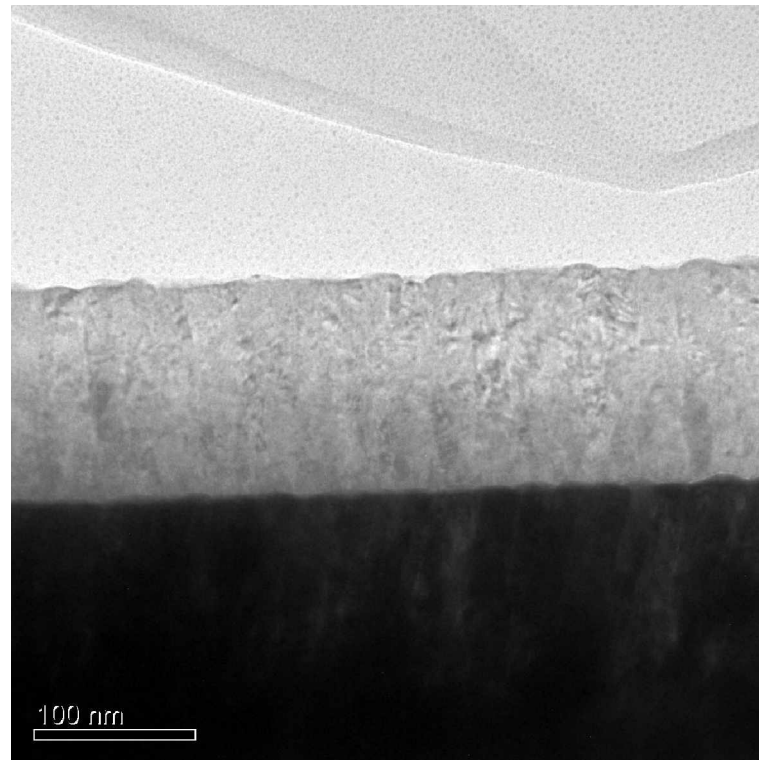


Figure V.13 : Vue en « cross-section » de la couche mince Ru5p

Tableau V.10 : Épaisseur des couches minces mixtes de RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> obtenues par pulvérisation cathodique.

Échantillon	Épaisseur [nm]
Ru100p	140 ± 7
Ru30p	100 ± 5
Ru15p	130 ± 6
Ru5p	120 ± 5

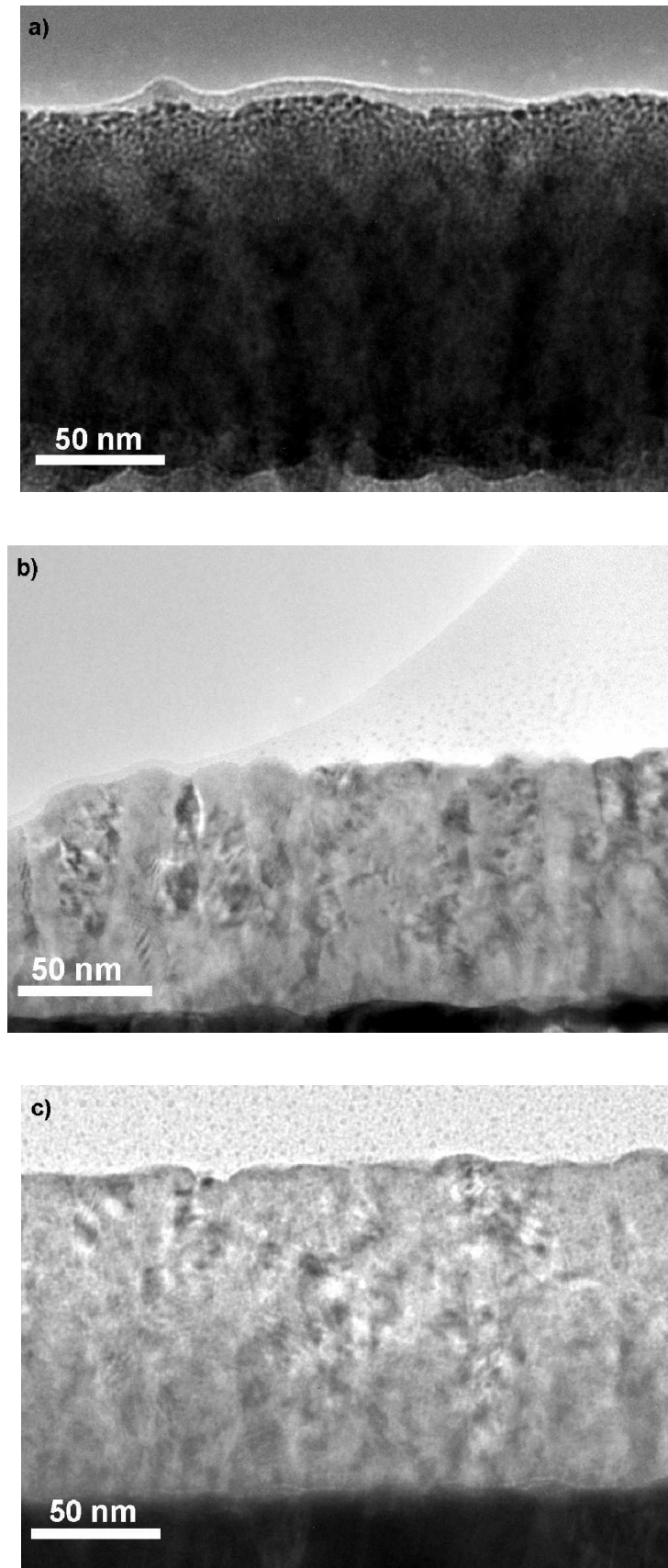


Figure V.14 : Images en « cross-section » au MET : Morphologie des couches minces mixtes de  $\text{RuO}_2\text{-CeO}_2$ ; a) échantillon Ru100p, b) échantillon Ru30p, c) échantillon Ru5p

La microscopie électronique en transmission, permet d'obtenir des images de très bonne résolution (de l'ordre de 0,2 nm), à partir desquelles nous réalisons des clichés de diffraction par transformée de Fourier et effectuons les analyses de la microstructure des couches minces élaborées.

Les images à haute résolution des couches minces mixtes RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> montrent qu'elles ont une bonne cristallinité (figure V.15-V.17).

L'indexation des taches de diffraction (à l'aide du logiciel CRISP<sup>®</sup>), nous a permis d'identifier les phases cristallines présentes au sein des couches mixtes étudiées (figures V.15-V.17).

L'indexation des clichés de diffraction réalisée sur les différentes zones d'observation du film mince Ru30p (figure V.16), a mis en évidence la présence de trois phases : RuO<sub>2</sub> (zone 1 – figure V.16), CeO<sub>2</sub> (zone 2 – figure V.16) et Ce<sub>7</sub>O<sub>12</sub> (zone 3 – figure V.16). Cette dernière phase a été observée par d'autres auteurs dans le cas de couches minces à base de CeO<sub>2</sub> [135]. Sa présence est probablement due au manque d'oxygène lors de dépôt par pulvérisation cathodique.

Dans le cas de l'échantillon à faible teneur de RuO<sub>2</sub> (Ru5p) on observe que le dioxyde de cérium est bien cristallisé, (figure V.17). La présence de la quantité de Ru – 5 % at., équivalente à la teneur de RuO<sub>2</sub> dans la cible a été déterminée par des analyses EDS au MEB.

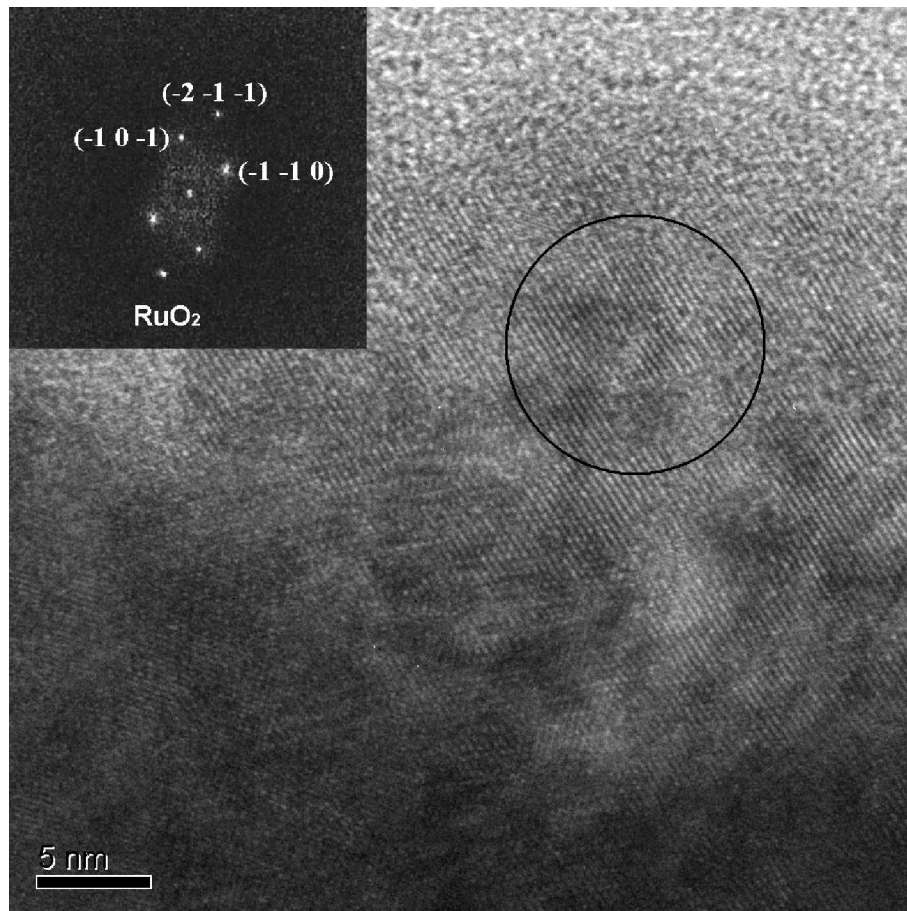


Figure V.15 : Images MET en haute résolution et clichés de diffraction de la couche mince RuO<sub>2</sub> : échantillon Ru100p (100 % at. RuO<sub>2</sub>)



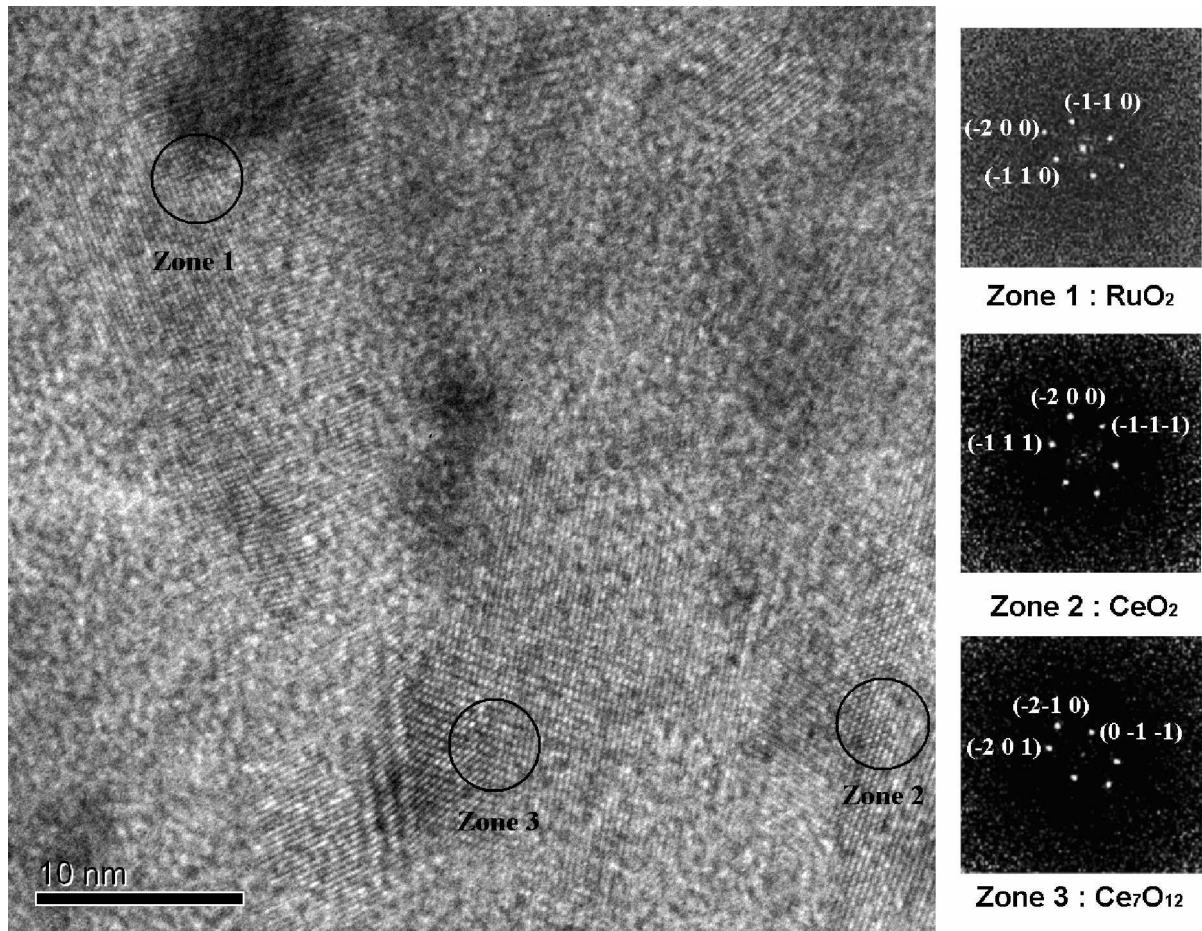


Figure V.16 : Images MET en haute résolution et clichés de diffraction de la couche mince mixte RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> : échantillon Ru30p (30 % RuO<sub>2</sub>)

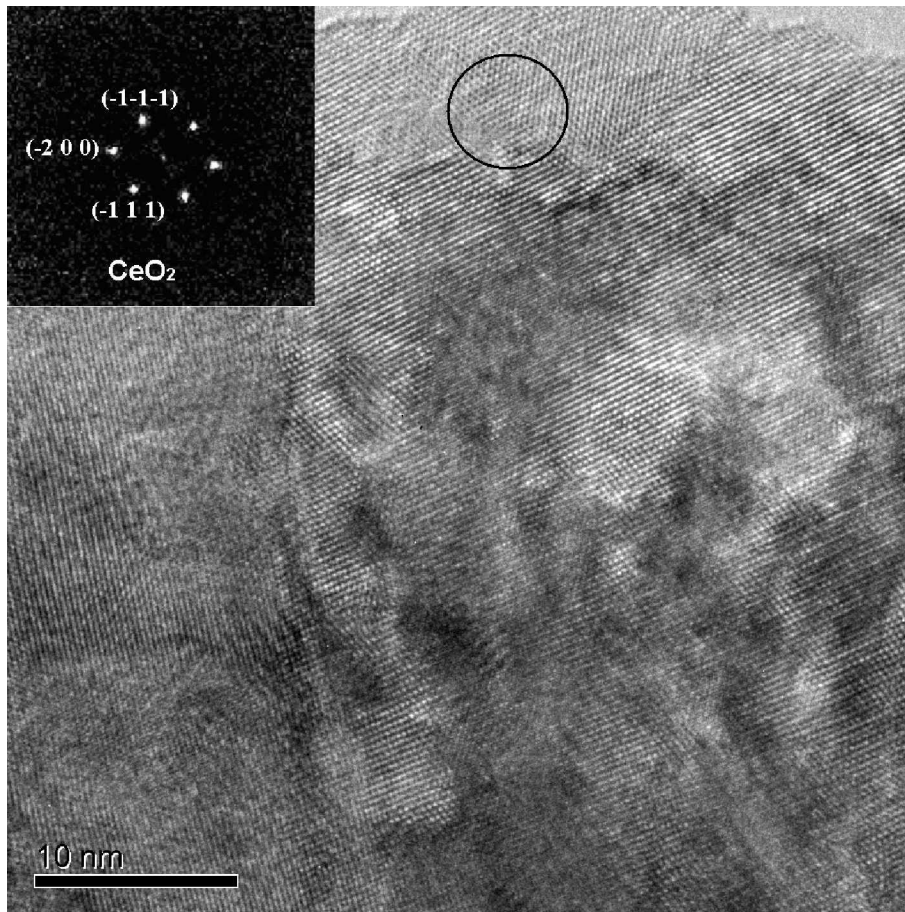


Figure V.17 : Images MET en haute résolution et clichés de diffraction de la couche mince mixte de RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> : échantillon Ru5p (5 % at. RuO<sub>2</sub>)

#### V.3.1.4 Discussion

D'une manière générale, on observe une influence de la fraction atomique de RuO<sub>2</sub> sur la cristallinité des couches minces mixtes : RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>.

La taille moyenne des cristallites ( $D_{DRX}$ ) de CeO<sub>2</sub> augmente avec la fraction en RuO<sub>2</sub> (figure V.II), ceci peut être lié à la croissance en colonne des couches. Les observations par MET ont montré que cette croissance disparaît avec la diminution de la fraction de RuO<sub>2</sub>. La couche mince de RuO<sub>2</sub> pur se caractérise par une très nette morphologie en colonne. La cristallisation plus ou moins orientée observée pour le dioxyde de cérium au sein des systèmes mixtes RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> pourrait être favorisée par la dispersion de RuO<sub>2</sub> au niveau des joints de grains de CeO<sub>2</sub>. Cette dispersion pourrait être liée aux fortes différences entre vitesses de cristallisation des phases CeO<sub>2</sub> et RuO<sub>2</sub> au moment du dépôt sur le substrat. Autrement dit, du fait de la présence de RuO<sub>2</sub>, le dioxyde de cérium s'organiserait sous forme de colonnes plus ou moins enveloppées par RuO<sub>2</sub>. Cette organisation colonnaire de la cériine peut augmenter les

domaines de diffraction des rayons X, ce qui peut expliquer l'augmentation de la taille moyenne des cristallites  $D_{DRX}$  (figure V.11).

Ce résultat peut jouer un rôle très important sur les propriétés électriques des couches minces mixtes RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> élaborées par la technique de pulvérisation cathodique.

### V.3.2 Étude des propriétés électriques

Pour étudier les propriétés électriques des couches minces mixtes de RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> nous avons utilisé le système de mesures sous pointes construit à l'Institut Matériaux Microélectronique et Nanoscience de Provence IM2NP, système décrit dans le chapitre 4.

Les études ont été réalisées sur les couches minces RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> de composition variable de 0% à 100% at. de RuO<sub>2</sub>, déposées sur des substrats SiO<sub>2</sub>/Si (5mm x 10mm) avec des électrodes en platine. Les mesures ont été effectuées en courant continu d'intensité  $I = 0,1$  mA et de tension  $U = 10$  V, avec un multimètre de type Keithley 2611. La lecture de la résistance R en fonction de la température des couches minces a été faite directement sur cet appareil.

Le tableau V.11 regroupe les valeurs de R mesurées pour toutes les couches minces mixtes RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> en fonction de la température.

*Tableau V.11 : valeurs des résistances mesurées pour toutes les couches minces mixtes RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> en fonction de la température.*

Température [°C]	Résistance [ $\Omega$ ]			
	Ru100p	Ru30p	Ru15p	Ru5p
25	$1,76 \times 10^2$	$7,18 \times 10^4$	$6,63 \times 10^6$	$5,80 \times 10^8$
100	$2,07 \times 10^2$	$1,11 \times 10^4$	$7,06 \times 10^5$	$2,26 \times 10^7$
150	$2,26 \times 10^2$	$5,56 \times 10^3$	$1,86 \times 10^5$	$5,38 \times 10^6$
200	$2,48 \times 10^2$	$3,83 \times 10^3$	$5,24 \times 10^4$	$1,26 \times 10^6$
250	$2,66 \times 10^2$	$2,24 \times 10^3$	$2,35 \times 10^4$	$4,27 \times 10^5$
300	$2,98 \times 10^2$	$1,62 \times 10^3$	$1,16 \times 10^4$	$1,77 \times 10^5$
350	$3,26 \times 10^2$	$1,50 \times 10^3$	$6,97 \times 10^3$	$1,18 \times 10^5$
400	$3,47 \times 10^2$	$1,24 \times 10^3$	$4,80 \times 10^3$	$6,05 \times 10^4$

Les résultats numériques des calculs de conductivité pour chaque échantillon sont donnés dans le tableau V.12. La figure V.18 montre ces résultats sous forme d'une évolution en fonction de la fraction volumique  $\Phi_V$  de RuO<sub>2</sub> dans les échantillons.

Tableau V.12 : Résultats numériques des calculs de conductivité pour chaque échantillon Ru(X%)-n ; (composition en RuO<sub>2</sub> en fraction atomique)

Température [°C]	Conductivité [ $\text{Sm}^{-1}$ ]			
	Ru100p	Ru30p	Ru15p	Ru5
25	$8,95 \times 10^3$	$3,07 \times 10^{+1}$	$2,56 \times 10^{-1}$	$5,26 \times 10^{-6}$
100	$7,62 \times 10^3$	$1,99 \times 10^{+2}$	$2,40 \times 10^0$	$1,35 \times 10^{-4}$
150	$6,97 \times 10^3$	$3,97 \times 10^{+2}$	$9,12 \times 10^0$	$5,67 \times 10^{-4}$
200	$6,35 \times 10^3$	$5,76 \times 10^{+2}$	$3,24 \times 10^{+1}$	$2,42 \times 10^{-3}$
250	$5,92 \times 10^3$	$1,20 \times 10^{+3}$	$7,22 \times 10^{+1}$	$7,15 \times 10^{-3}$
300	$5,29 \times 10^3$	$1,36 \times 10^{+3}$	$1,46 \times 10^{+2}$	$1,72 \times 10^{-2}$
350	$4,83 \times 10^3$	$1,47 \times 10^{+3}$	$2,44 \times 10^{+2}$	$2,59 \times 10^{-2}$
400	$4,54 \times 10^3$	$1,78 \times 10^{+3}$	$3,54 \times 10^{+2}$	$5,05 \times 10^{-2}$

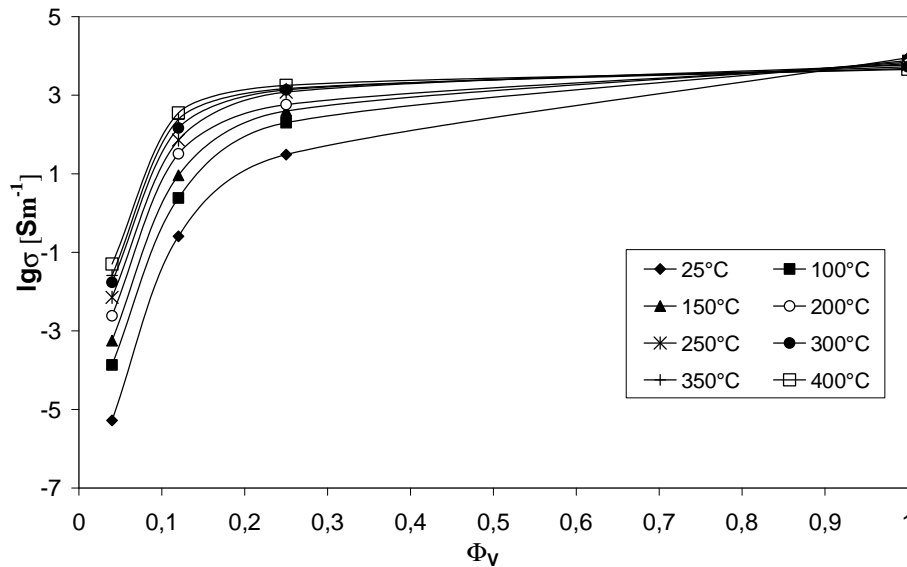


Figure V.18 : Évolution de la conductivité des couches minces mixtes RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> en fonction de la fraction volumique de RuO<sub>2</sub> dans un domaine de température compris entre 25°C et 400°C

## Discussion

La couche mince RuOp (100% de CeO<sub>2</sub>) est caractérisée par une très grande valeur de sa résistance, au-delà de celles que permettent de mesurer les appareils du laboratoire – c'est à dire supérieures à 10<sup>8</sup> Ω. On peut supposer que la couche mince de CeO<sub>2</sub> pure, élaborée par technique de pulvérisation cathodique possède le caractère d'un isolant.

Les mesures des propriétés électriques des couches mixtes de RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> ont montré que de tels systèmes se caractérisent par une faible variation de la conductivité avec la température (tableau V.12) et une évolution continue croissante de la conductivité en fonction de la fraction volumique de RuO<sub>2</sub> (figure V.18). Ce comportement est très différent de celui des mélanges de nanopoudres RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (étudiés dans le paragraphe V.2 précédent), qui se caractérisent par une transition semi-conducteur-conducteur plus ou moins abrupte à partir d'une fraction critique Φ<sub>c</sub> de particules RuO<sub>2</sub>, appelée « seuil de la percolation ».

Ces résultats montrent la nature complexe du transport des charges électriques au sein des systèmes mixtes RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>. Les propriétés électriques de tels systèmes dépendent de nombreux paramètres (comme : la taille, la morphologie et la dispersion des particules) qui sont déterminés lors de l'élaboration.

### V.3.2.1 Modélisation

Le fait que, les couches mixtes RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> élaborées par pulvérisation cathodique se caractérisent par une transition isolant-conducteur douce (figure V.18), ne rend pas possible l'application de modèle AME pour simuler l'évolution de la conductivité effective en fonction de la fraction de RuO<sub>2</sub>. La conductivité effective σ<sub>eff</sub> de tels systèmes peut être modélisée par un modèle classique sous forme de la loi de puissance [44, 47]:

$$\sigma_{eff} = \sigma_{RuO_2} \left[ \frac{(\Phi_{VRuO_2} - \Phi_c)}{(1 - \Phi_c)} \right]^m + \sigma_{CeO_2} \quad (V.10)$$

où :

σ<sub>eff</sub> – conductivité effective du système mixte,

σ<sub>RuO<sub>2</sub></sub> – conductivité électrique de RuO<sub>2</sub> à une température donnée,

σ<sub>CeO<sub>2</sub></sub> – conductivité électrique de CeO<sub>2</sub> à la même température,

Φ<sub>VRuO<sub>2</sub></sub> – fraction volumique de RuO<sub>2</sub>,

Φ<sub>c</sub> – fraction critique de particules RuO<sub>2</sub> au-dessous de laquelle la

conductivité effective  $\sigma_{\text{eff}}$  de systèmes mixtes RuO<sub>2</sub>-isolant s'annule,

$m$  – un exposant critique.

Dans notre cas, la fraction volumique critique  $\Phi_c$  est fixée à 0,04, la valeur minimale de la concentration de RuO<sub>2</sub> pour laquelle on a effectué les mesures.

La droite  $\lg(\sigma_{\text{eff}} - \sigma_{\text{CeO}_2})$  fonction de  $\lg\left[\frac{(\Phi_{\text{VRuO}_2} - \Phi_c)}{(1 - \Phi_c)}\right]$  (figure V.19) pour chaque

température permet de déterminer la valeur de l'exposant  $m$  caractéristique. Le coefficient directeur de ces droites donne la valeur de  $m$  pour chaque température.

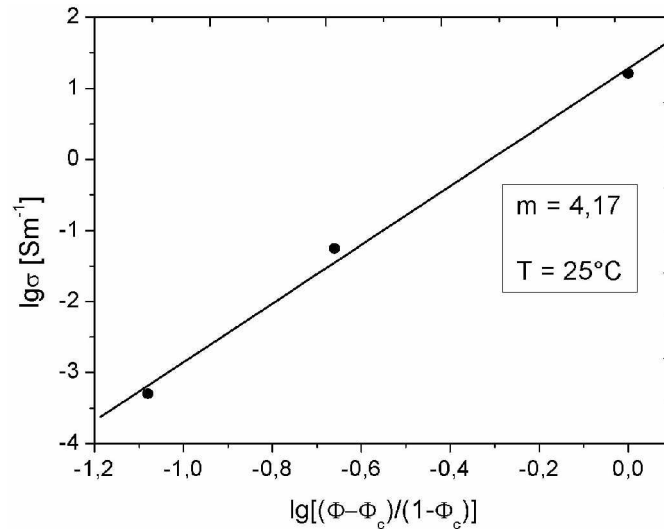


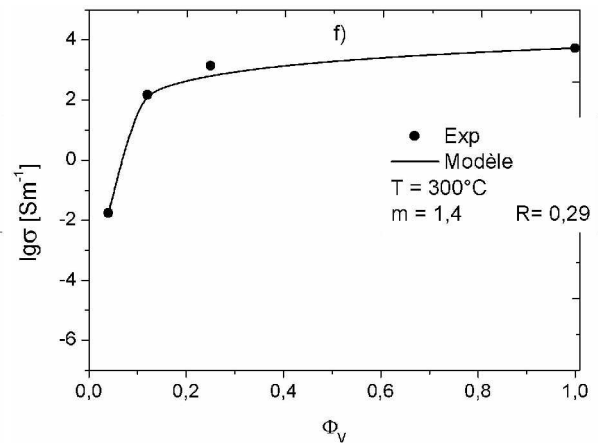
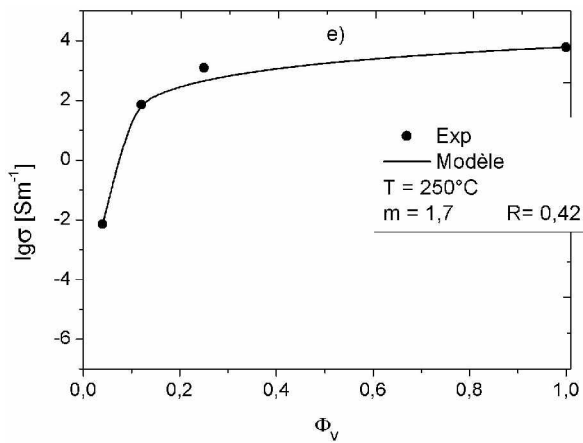
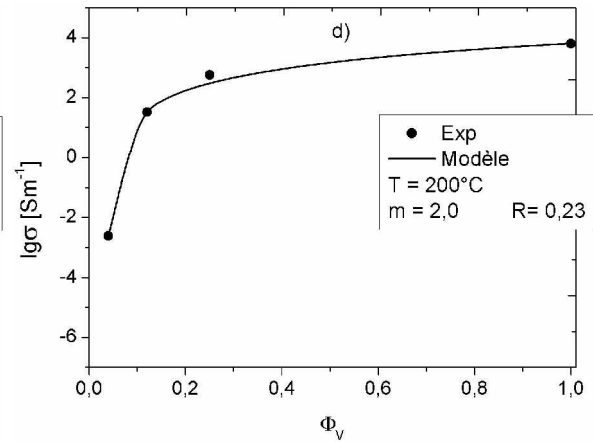
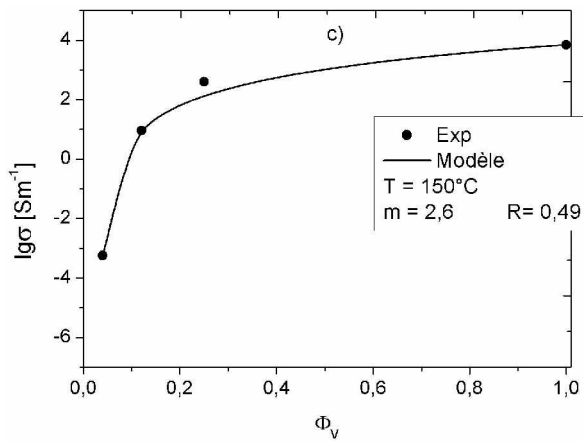
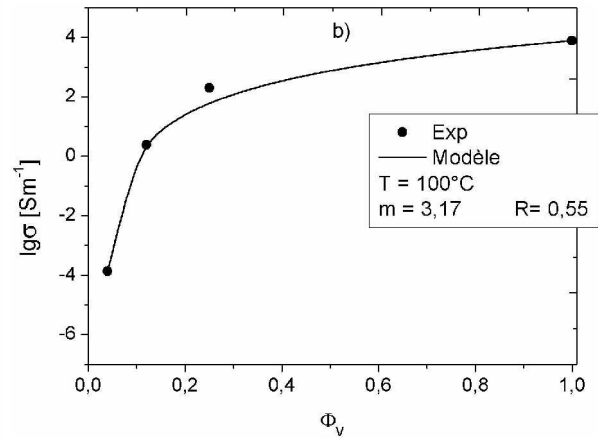
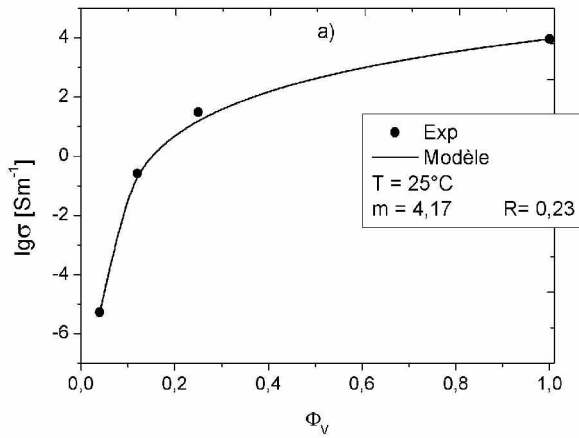
Figure V.19 : Evolution de  $\lg(\sigma_{\text{eff}} - \sigma_{\text{CeO}_2})$  en fonction de  $\lg\left[\frac{(\Phi_{\text{VRuO}_2} - \Phi_c)}{(1 - \Phi_c)}\right]$  pour une température 100°C et  $\Phi_c = 0,04$ . Les figures pour toutes les températures sont données dans l'annexe.

Les résultats de la modélisation et les données expérimentales en fonction de la

fraction volumique de RuO<sub>2</sub>, sont représentés sur la figure V.20. Les valeurs de **m** sont données dans le tableau V.13, ainsi que les facteurs de cohérence R entre les données expérimentales et les données calculées.

*Tableau V.13 : Valeurs de **m** et les facteurs de cohérence R entre les données expérimentales et les données calculées.*

Température [°C]	m	R
25	4,17	0,23
100	3,17	0,55
150	2,6	0,49
200	2,0	0,23
250	1,7	0,42
300	1,4	0,29
350	1,16	0,19
400	1,0	0,20





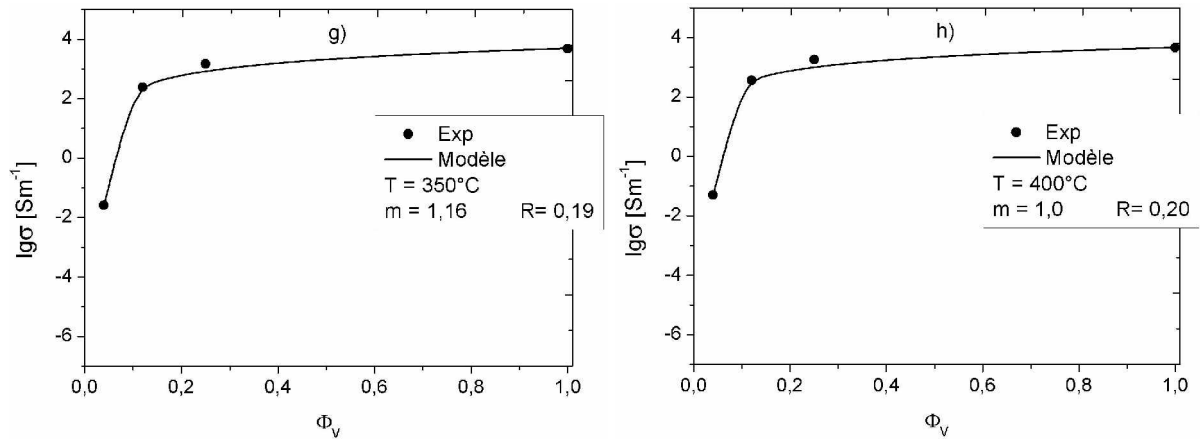


Figure V.20 : Conductivités expérimentale et calculée en fonction de la fraction volumique de RuO<sub>2</sub>  $\Phi_v$  pour : a) 25°C, b) 100°C, c) 150°C, d) 200°C, e) 250°C, f) 300°C, g) 350°C, h) 400°C

### V.3.2.2 Discussion

Les modélisations de la conductivité effective  $\sigma_{\text{eff}}$  (équation V.10) des couches minces RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> pour une valeur de la fraction volumique critique  $\Phi_c$  fixée à 0,04 donnent un bon accord entre les données expérimentales et les valeurs calculées (figure V.20). Cela correspond au facteur de cohérence  $R$  de l'ordre de 0,12.

Les valeurs de l'exposant critique  $m$  varient de 4,1 à 0,9 lorsque la température augmente. Cette variation peut être interprétée en terme d'épaisseur des barrières tunnel qui séparent les particules conductrices. Cette variation est fortement corrélée à la variation de conductivité de la phase isolante (CeO<sub>2</sub>) en fonction de la température. En d'autres termes, lorsque la température augmente, les électrons circulent mieux au sein de la phase isolante et notamment traversent plus facilement les barrières tunnel entre grains conducteurs.

### V.3.3 Evolution en température

La Figure V.21 montre l'évolution de la conductivité avec la température. A l'exception de Ru-100, le comportement en température est de type semi-conducteur, avec un domaine basse température et un domaine haute température. Cette fois-ci donc, même au delà de la fraction volumique critique, le régime basse température et le régime haute température présentent tous deux un comportement semi-conducteur, à l'exception de Ru-100. Contrairement à ce qui se passe pour les poudres, l'énergie d'activation à basse température diffère peu, pour un échantillon donné, de celle trouvée à haute température (>250°C) (tableau V.14). On peut remarquer également que l'énergie d'activation pour une fraction donnée est proche de celle trouvée pour le régime intrinsèque dans le cas des poudres. Il semble donc que pour les couches minces, dès les basses températures (<250°C), la conductivité soit celle du régime intrinsèque (tableau V.14). La variation de pente observée, associée à une diminution de l'énergie d'activation correspondante, serait liée à l'amélioration de la conductivité dans la phase isolante à haute température.

En ce qui concerne le comportement semi-conducteur, il est très probable que l'épaisseur de la couche et la taille de grains jouent un rôle important : différents auteurs ont montré que pour des épaisseurs de couche inférieures à 200 nm, les couches de RuO<sub>2</sub> présentent un comportement semi-conducteur (selon les températures de substrat ou les température de recuit). Le fait que la couche Ru-100 présente pour sa part un comportement métallique malgré une faible épaisseur de couche est certainement lié à la morphologie en colonnes particulière à cette composition.

Les valeurs de conductivité observées sont meilleures que celles des poudres, mais encore inférieure à celle de la littérature [20]. Ceci est en accord avec les nombreux travaux [130-133] qui montrent qu'une faible épaisseur de couche, une faible taille de grains, une température de recuit ou une température de substrat basses, sont autant de facteur qui diminuent les valeurs de conductivité mesurées.

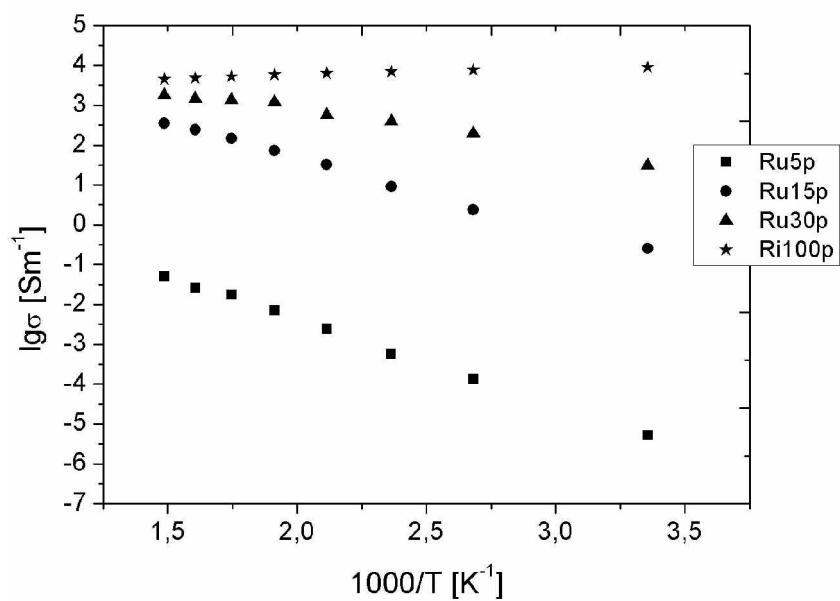


Figure V.21 : Evolution de la conductivité avec la température

Tableau V.14 : Valeurs d'énergie d'activation de la conductivité

fraction atomique de RuO <sub>2</sub> [%]	fraction volumique de RuO <sub>2</sub> [%]	E <sub>a</sub> (eV) basse température (<250°C)	E <sub>a</sub> (eV) haute température (>250°C)
5	3	0,43	0,36
15	12	0,34	0,29
30	25	0,18	0,09
100	100	-	-

**CONCLUSIONS**  
**et**  
**PERSPECTIVES**

## Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons réalisé une étude approfondie du dioxyde de ruthénium  $\text{RuO}_2$  sous forme de nanopoudres et de couches minces et des systèmes mixtes de type  $\text{RuO}_2\text{-CeO}_2$ .

### Nanopoudres $\text{RuO}_2$

Nous avons pu observer une forte influence du pH des gels sur la taille moyenne des cristallites. La taille de cristallites diminue d'abord pour augmenter ensuite avec le pH.

Les calculs d'affinements structuraux (Rietveld) réalisés par diffraction de rayons X sur les nanopoudres de  $\text{RuO}_2$  ont révélé l'existence d'un effet de taille sur les valeurs des paramètres de maille : une certaine extension volumique de la maille quadratique apparaîtrait dans les systèmes granulaires nanostructurés (tailles  $<50$  nm) par rapport aux systèmes cristallisés à tailles microniques.

Lors de ces études, nous avons mis en évidence la forte activité catalytique de systèmes nanostructurés de dioxydes  $\text{RuO}_2$  vis-à-vis du méthane  $\text{CH}_4$ , à de températures supérieure à  $200^\circ\text{C}$ , et vis-à-vis du monoxyde de carbone  $\text{CO}$  à température ambiante.

L'activité catalytique de ces nanopoudres n'avait jamais été annoncée pour le méthane : il s'avère que lorsque  $\text{RuO}_2$  est nanostructuré, il présente une bonne capacité à convertir  $\text{CH}_4$  en  $\text{CO}_2$ , à des températures supérieures à  $200^\circ\text{C}$ , ce qui n'est pas le cas des poudres de granulométrie micronique (tailles  $> 1$  micron).

L'efficacité catalytique (taux de conversion de  $\text{CH}_4$  en  $\text{CO}_2$ ) dépend des conditions d'élaboration et plus précisément de la taille de cristallites mesurée par diffraction de rayons X ou par MET, et atteint un maximum pour une taille minimale de cristallites : à cette taille minimale de cristallites correspond *a priori* une surface spécifique maximale, mais ce paramètre est très probablement concurrencé par la porosité des échantillons.

L'activité catalytique vis-à-vis de  $\text{CO}$ , déjà connue, a été analysée au travers des mêmes mesures spectroscopiques IR, et elle apparaît dès la température ambiante.

Un modèle semi empirique a été proposé au cours de ce travail pour simuler les évolutions des efficacités catalytiques en fonction du temps d'exposition catalytique, de la température de travail, des flux de gaz ( $\text{CH}_4$  ou  $\text{CO}$ ). Le modèle prend en compte les cinétiques de dégradation de sites actifs et de régénération de ces sites du fait de l'oxygène de l'air ou du solide catalyseur. Ce modèle délivre une série des paramètres liés à la microstructure et aux conditions d'interactions solides gaz. Il apparaît que le modèle peut être relié à la fois aux tailles de grains mesurées par DRX et MET mais aussi à la porosité c'est-à-dire à la surface spécifique effective disponible pour la catalyse.

Les évolutions sont ainsi bien simulées avec un accord entre expérience et modèle tout à fait acceptable.

### Couches minces $\text{RuO}_2$

Les couches minces de  $\text{RuO}_2$  ont été déposées sur des substrats de silicium, par la technique de spin - coating, à partir de solutions à pH variables. Le pH des gels conditionne la taille moyenne des cristallites de ces couches minces de manière similaire à celle constatée lors de l'étude des nanopoudres. La taille des cristallites atteint un minimum, puis augmente.

Les résultats de tests catalytiques en présence de flux « air-méthane » semblent fortement conditionnés par la porosité de couches minces sur l'activité catalytique. La présence de la porosité plus que la taille des cristallites semble améliorer le taux de conversion catalytique du méthane en  $\text{CO}_2$ . Cette évolution catalytique a été également modélisée.

### Systemes mixtes de $\text{RuO}_2\text{-CeO}_2$

Les propriétés électriques des mélanges de nanopoudres de  $\text{RuO}_2\text{-CeO}_2$ , analysées en fonction de la température et sous air, ont révélé un comportement classique, non linéaire, de la conductivité : la variation de type sigmoïde du logarithme de la conductivité en fonction de la fraction volumique de  $\text{RuO}_2$  peut être associée à une « transition » relativement abrupte de type conducteur / semiconducteur. Cette transition peut être simulée au travers de l'approximation du milieu effectif à deux composants. Globalement, pour des fractions volumiques en  $\text{RuO}_2$  inférieures à la fraction critique, le mécanisme de conduction serait de type « hopping ». L'addition de  $\text{RuO}_2$  permet de diminuer l'énergie d'activation de la

conductivité, certainement du fait de l'addition de porteurs électroniques. Au delà de la fraction critique, la mobilité des porteurs serait essentiellement déterminée par un effet tunnel (aux joints de grains) : la présence de  $\text{CeO}_2$  perturberait alors les propriétés électriques de  $\text{RuO}_2$  en « ajoutant » une barrière de potentiel aux joints de grains, d'où un comportement de type semi-conducteur à basse température, et un comportement de type métallique à haute température (le processus de franchissement de la barrière de potentiel étant thermiquement activé).

Le résultat le plus novateur a été obtenu avec les couches mixtes de  $\text{RuO}_2\text{-CeO}_2$  qui se caractérisent aussi par un comportement électrique non-linéaire lorsque la fraction volumique de  $\text{RuO}_2$  augmente.

Cette transition progressive de type conducteur / isolant a été simulée à partir d'un modèle en loi de puissance déjà utilisé dans la littérature. L'application de l'approximation du milieu effectif a du être écartée car elle n'offrait qu'un accord lointain avec l'expérience.

Les courbes représentant le logarithme de la conductivité en fonction de la teneur en  $\text{RuO}_2$  peuvent être caractérisées par des lois en  $(\Phi - \Phi_c)^m$  où  $\Phi_c$  est une fraction critique et  $m$  un exposant. Ces courbes évoluent en fonction de la température et  $m$  varie de 4 à 1 lorsque la température varie de  $25^\circ\text{C}$  à  $400^\circ\text{C}$ . Cette évolution en loi de puissance, très différente de celle observée pour les composites à base de nanopoudres, résulte très probablement de deux phénomènes liés aux conditions de dépôt (pulvérisation) :

- un effet d'enveloppement : la phase nanostructurée de  $\text{RuO}_2$ , répartie aux joints de grains de  $\text{CeO}_2$ , envelopperait la phase  $\text{CeO}_2$ ,
- un effet tunnel : la possibilité d'effet tunnel entre deux grains métalliques  $\text{RuO}_2$  séparés par la phase céramique nanostructurée (c'est cette interprétation qui est donnée par certains auteurs [47] dans le cas de couches épaisses).

L'hypothèse d'une répartition de  $\text{RuO}_2$  de type enveloppe (autour de  $\text{CeO}_2$ ), résultant en fait d'une vitesse de cristallisation de cet oxyde plus lente que celle de  $\text{CeO}_2$ , serait donc vraisemblable, et permettrait de mieux justifier l'évolution en loi de puissance. La fraction critique très faible introduite dans les calculs aurait donc un sens lié à cette distribution induite par des vitesses de cristallisations très différentes.

Un point invariant en température a en outre été observé pour une fraction volumique de l'ordre de 0,85 à 0,90. Les composites à faible taux de RuO<sub>2</sub> sont globalement semi-conducteurs et au-delà de 0,80 les couches sont essentiellement métalliques.

Ces couches ne manifestent aucune activité catalytique significative avec CH<sub>4</sub>.

### Prototype de multicapteur de gaz

En parallèle à ces études nous avons développé des dispositifs spécifiques destinés soit à tester ces matériaux, soit à préfigurer de futurs capteurs de gaz. En collaboration avec deux entreprises nous avons développé une plate forme silicium équipée pour recevoir des agglomérats nanostructurés catalytiques de divers matériaux (incluant RuO<sub>2</sub> et CeO<sub>2</sub>) et pouvant être sensibles à des gaz à détecter de manière sélective. La particularité de cette plate forme consiste à pouvoir travailler à des températures élevées (400 à 600°C) tout en étant stable et durable. Nous avons pu ainsi définir une méthode permettant de fixer des nanopoudres d'oxydes métalliques sur des substrats gravés de silicium avec une stabilisation thermique testée jusqu'à 500°C.

Les plateformes ont été fabriquées par la Société IBS sur des wafers classiques de silicium avec gravure de circuits platine. Des essais jusqu'à 600°C ont permis de définir les limites de tenue thermique de ces dispositifs.

Le développement et la mise au point de la partie électronique de mesure, gérées par la Société CESIGMA sont en cours.

## Perspectives

Ce travail devrait être poursuivi par une implantation de divers nanomatériaux sur des mini-plateformes et par la réalisation d'un capteur prototype. Toutefois l'utilisation de RuO<sub>2</sub> seul comme élément électrique sensible ne peut être envisagé du fait de sa forte conductivité intrinsèque.

L'utilisation des couches composites paraît avoir un avenir réel : nous envisageons de développer des études de piézorésistivité afin d'évaluer les réponses électriques sous contraintes mécaniques oscillatoires, ce qui ouvrirait le champ d'application de nos couches, au départ à finalité catalytiques, mais qui pourraient alors être impliquées dans des dispositifs « capteurs acoustiques ».



## Bibliographie

1. L. Aneflous *Système nano et microstructurés à base de dioxyde de cérium et d'oxyde de terre rare. Propriétés électroniques et catalytiques des solutions solides  $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-\delta}$*  sous la direction de M. Gavarrì J.R. - Université de Sud Toulon Var, Faculté des Sciences et Techniques, 2005. Thèse doctorat ;
2. S. Saitzek *Systèmes multifonctionnels à base de dioxydes de cérium nanostructuré : nanocomposites catalytiques  $CeO_2-CuO_x$  et bicouches  $CeO_2-VO_2$  pour commutation en optoélectrique IR* sous la direction de M. Gavarrì J.R. - Université de Sud Toulon Var, Faculté des Sciences et Techniques, 2005. Thèse doctorat ;
3. E.A. Seddon, K.R. Seddon *Chemistry of ruthenium*, Elsevier, Amsterdam 1984
4. R.M. Hazen, L.W. Finger *Bulk moduli and high-pressure crystal structures of rutile-type compounds*, J. Phys. Chem. Solids 42 (1981), p. 143 – 151;
5. K. Frolich, V. Cambel, M. Machajdik, P.K. Baumann, J. Lindner, M. Schumacher, H. Juergensen *Low-temperature growth of  $RuO_2$  films for conductive electrode applications*, Materials Science in Semiconductor Processing 5 (2003), p. 173 – 177;
6. V. E. Jalenkovic, K.Y. Tong, W.Y. Cheung, S.P. Wong  *$RuO_2 - SiO_2$  composite thin films with wide resistivity range*, Microelectronic Engineering 71 (2004), p. 237 – 241;
7. J.H. Huang, J.S. Chen *Materials characteristics and electrical property of reactively sputtered  $RuO_2$  thin films*, Thin solid films 382 (2001), p. 139 – 145;
8. H. Over, M. Muhler *Catalytic CO oxidation over ruthenium – bridging the pressure gap*, Progress in Surface Science 72 (2003), p. 3 – 17;
9. J-M. Zen, A. S. Kumar, J-Ch Chen *Electrochemical behavior of lead – ruthenium oxide pyrochlore catalyst: redox characteristics in comparison with that of ruthenium dioxide*, Journal of Molecular Catalysis 165 (2001), p. 177 – 188;
10. Sang Ho Oh, Chan Gyung Park, Chanro Park *Thermal stability of  $RuO_2/Ru$  bilayer thin film in oxygen atmosphere*, Thin Solid Films 359 (2000), p. 118 – 123;
11. K.L. Jiao, Q.X. Jia, W.A. Anderson *Stability of  $RuO_2$  thin film resistors*, Thin Solid Films 227 (1993), p. 59 – 65;
12. L. Armelao, D. Barreca, B. Moraru *A molecular approach to  $RuO_2$  – based thin films: sol – gel synthesis and characterisation*, Journal of Nano-crystalline Solid 316 (2003), p. 364 – 371;

13. P.C. Liao, S.Y. Mar, W.S. Ho, Y.S. Huang, K.K. Tiong *Characterization of RuO<sub>2</sub> thin films deposited on Si by metal – organic chemical vapor deposition*, Thin Solid Films 287 (1996), p. 74 – 79;
14. H. Over *Ruthenium dioxide, a fascinating material for atomic scale surface chemistry*, Applied Physics A, Materials Science & Processing 75 (2002), p. 37 – 44;
15. A. Bottcher, M. Rogazia, H. Niehuis, H. Over, G. Ertl, *Transient Experiments on CO<sub>2</sub> Formation by the CO Oxidation Reaction over Oxygen-Rich Ru(0001) Surfaces* J. Phys. Chem. B 103 (1999), p. 6267 – 6271;
16. H. Over, A.P. Seitsonen, E. Lundgren, M. Smedh, J.N. Andersen *On the origin of the Ru-3d<sub>5/2</sub> satellite feature from RuO<sub>2</sub>(110)*, Surface Science 504 (2002), p. 196 – 200;
17. S. Wendt, A.P. Seitsonen, H. Over *Catalytic activity of RuO<sub>2</sub> (1 1 0) in the oxidation of CO*, Catalysis Today 85 (2003), p. 167 – 175;
18. S. Wendt, A.P. Seitsonen, Y.D. Kim, M. Knapp, H. Idriss, H. Over, *Complex redox chemistry on the RuO<sub>2</sub>(110) surface: experiment and theory*, Surface Science 505 (2002), p. 137 – 152;
19. W. D. Ryden, A. W. Lawson, C. C. Sartain *Electrical Transport Properties of IrO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub>*, Phys. Rev. B 1 (1970), p. 1494 – 1500 ;
20. W. D. Ryden, A. W. Lawson, C. C. Sartain *Temperature dependence of the resistivity of RuO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub>*, Physics Letters A 26 (1968), p. 209 – 210;
21. K. Frohlich, D. Machajdik, V. Cambel, I. Kostic S. Pignard *Expitaxial growth of low-resistivity RuO<sub>2</sub> films on (1-1 0 2)-oriented Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate*, Journal of Craystal Growth 235 (2002), p. 377 – 383;
22. V.D. Patake, C.D. Lokhande *Chemical synthesis of nano-porous ruthenium oxide (RuO<sub>2</sub>) thin films for supercapacitors application*, Applied Surface Science 254 (2008), p. 2820 – 2824;
23. J.P. Mercurio, J.H. Yi, P. Thomas, M. Manier *Chemical rout to ferroelectric thin film capacitors*, Journal of the European Ceramic Society 19 (1999), p. 1439 – 1442;
24. J.H. Haung, J.S. Chen *Material characteristics and electrical property of reactively sputtered RuO<sub>2</sub> thin fims*, Thin Solid Films 382 (2001), p. 139 – 145;
25. W.T. Lee, D.S. Tsai, Y.M. Chen, Y.S. Huang, W.H. Chung *Area-selectively sputtering the RuO<sub>2</sub> nanorods array*, Applied Surface Science 254 (2008), p. 6915 – 6921;
26. K. Frohlich, D. Machajdik, V. Cambel, P.K. Baumann, J. Lindner, M. Schumacher, H. Juergensen *Low-temperature growth of RuO<sub>2</sub> films for conductive electrode applications*, Materials Science in Semiconductor Processing 5 (2003), p. 173 – 177;

27. R. Chen, Y. Huang, Y. Chen, Y. Chi *Preparation and characterization of RuO<sub>2</sub> thin films from Ru(CO)<sub>2</sub>(tmhd)<sub>2</sub> by metalorganic chemical vapor deposition*, Thin Solid Films 413 (2002), p. 85 – 91;
28. I. Bat'ko, K. Flachbatt, M. Somora, D. Vanickq *Design of RuO<sub>2</sub>-based thermometers for the millikelvin temperature range*, Cryogenics 35 (1995), p. 105 – 108;
29. K. Frohlich, K. Husekova, D. Machajdik, J.C. Hooker, N. Perez, M. Francuilli, S. Ferrari, C. Wiemer, A. Dimoulas, G. Vellianitis, F. Roozeboom *Ru and RuO<sub>2</sub> gete electrodes for advanced CMOS technology*, Materials Science & Engineering B 109 (2004), p. 117 – 121;
30. J.J. Kim, D.H. Jung, M.S. Kim, M.S. Kim, S.H. Kim, D.Y. Yoon *Surface roughness reducing effect of iodine sources (CH<sub>3</sub>I, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I) on Ru and RuO<sub>2</sub> composite filmes grown by MOCVD*, Thin Solid Films 409 (2002), p. 28 – 32;
31. V. Subramanian, S.C. Hall, P.H. Smith, B. Rambabu *Mesoporous anhydrous RuO<sub>2</sub> as a supercapacitor electrode material*, Solid State Ionics 175 (2004), p. 511 – 515;
32. S. Hong, T.S. Rahman, K. Jacobi, G. Ertl *Interaction of NO with RuO<sub>2</sub>(110) surface: a first principles study*, Journal of Physics Chemistry 111 (2007), p. 12361 – 12368;
33. S. Windiunig, V. Patsis, C. Comninellis *Electrochemical promotion of RuO<sub>2</sub>-catalysts for the gas phase combustion of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>*, Solid State Ionics 136/137 (2000), p. 813 – 817;
34. U.A. Paulus, Y. Wang, H.P. Bonzel, K. Jacobi, G. Ertl *Adsorption of ethylene on stoichiometric RuO<sub>2</sub>(110)*, Surface Science 566/668 (2004), p. 989 – 994;
35. Z. Chen, X. Qui, B. Lu, S. Zhang, W. Zhu, L. Chen *Synthesis of hydrous ruthenium oxide supported platinum catalysts for direct methanol fuel cells*, Electrochemmistry Communications 7 (2005), p. 593 – 596;
36. R. Martinez-Máñez, J. Soto, E. Garcia-Breijo, L. Gil, J. Ibáñez, E. Llobet *An “electronic tongue” design for the qualitative analysis of natural waters*, Sensors and Actuators B 104 (2005), p. 302 – 307;
37. Y.H. Liao, J.Ch. Chou *Preparation and characteristics of ruthenium dioxide for pH array sensors with real-time measurement system*, Sensors and Actuators B 128 (2008), p. 603 – 612;
38. M. Goncalves, M.M. Alves, J.P. Correia, I.P. Marques *Electrooxidation as the anaerobic pre-treatment of fats: Oleate conversion using RuO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub> based anodes*, Bioresource Technology 99 (2008), p. 8207 – 8211;

39. S. Vionnet-Menot, C. Grimaldi, T. Maeder, P. Ryser, S. Strässler *Study of electrical properties of piezoresistive pastes and determination of the electrical transport* Journal of the European Ceramic Society 25 (2005), p. 2129 – 2132 ;
40. C. Simonnet, A. Grandjean, M. Malki *Mixed ionic and electronic conductivity of RuO<sub>2</sub>-glass composites from molten state to glassy state*, Journal of Non-Crystalline Solids 351 (2005), p. 1611 – 1618;
41. D. Stauffer *Introduction to percolation theory*, Taylor and Francis, London and Philadelphia, 1985;
42. S. Kirkpatrick, *Percolation and Conduction*, Reviews of Modern Physics 45 (1973), p. 574 – 589;
43. K. M. Glassford, J. R. Chelikovsky *Electron transport properties in RuO<sub>2</sub> rutile* Physical review. B, Condensed matter 49 (1994), p. 7107 – 7114 ;
44. N. Nicoloso, A. LeCorre-Frisch, J. Maier, R.J. Brook *Conduction mechanisms in RuO<sub>2</sub>-glass composites* Solid State Ionics 75 (1995), p. 211 – 216;
45. C. Simonnet, A. Grandjean, J. Phalippou *Electrical behavior of platinumium-group metals in glass-forming oxide melts* Journal of Nuclear Materials 336 (2005), p. 243 – 250;
46. A. LeCorre, A. Kranzmann, N. Nicoloso, J. Maier, R.J. Brook, M. Maglione, Euro-Ceramics II, Electroceramics and Ceramics for Special Applications 3 (1991), p. 23 – 45;
47. C. Simonnet *Conductivité électrique des verres et fontes d'oxydes. Effet de l'interporation de particules de RuO<sub>2</sub>* [Ressource électronique] sous la direction de M. Phalippou J. - Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, 2005. Non paginé. [réf. du 1<sup>er</sup> septembre 2006]. Thèse doctorat : Droit : Limoges : 2004, Format pdf.  
Disponible sur :<http://www-ist.cea.fr/publiccea/exl-doc/00000037716.pdf>
48. D.S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R. E. Newnham *Electrical Resistivity of Composites*, Journal of the American Ceramic Society 73 (1990), p. 2187 – 2203;
49. Q. Xue *The influence of particle shape and size on electric conductivity of metal-polymer composites*, European Polymer Journal 40 (2004), p. 323 – 327;
50. D.C. Pham *Effective medium models for conductivity of randomly cracked locally non-homogeneous materials*, Acta materialia 49 (2001), p. 3333 – 3336;
51. D.A.G Bruggeman, Ann. Phys. 24 (1935), p. 636 – 679;
52. L. Tortet, J.R. Gavarrri, G. Nihoul *Electrochimical properties of polimer/phosphate composites*, Solid State Ionics 89 (1996), p. 99 – 107;

53. E. Thommerel, J. C. Valmalette, J. Musso, S. Villain, J. R. Gavarri, D. Spada *Relations between microstructure, electrical percolation and corrosion in metal-insulator composites*, Materials Science and Engineering A 328 (2002), p. 67 – 79;
54. Q. Xue *A percolation model of metal-insulator composites*, Physica B 325 (2003), p. 195 – 198;
55. A. Kusy *Classical percolation threshold and resistance versus temperature behaviour of RuO<sub>2</sub>-glass films*, Physica B 240 (1997), p. 226 – 241;
56. C. Simonnet, A. Grandjean, M. Malki *Mixed ionic and electronic conductivity of oxides from molten state to glassy state: application to RuO<sub>2</sub>-glass composites*, Solid State Ionics 175 (2004), p. 695 – 690;
57. A. Ouammau, J. Musso, J.R. Gavarri, A. Nadiri, J. Gaude, C. Carel *Modélisation de la résistivité électrique de composites granulaires supraconducteurs de cuprate au bismuth Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> avec de l'étain ou de l'oxyde d'étain comme additifs*, J. Phys. IV France 8 (1998), p. 5 – 11;
58. J. Malek, A. Watanabe, T. Mitsuhashi, *Cristallization kinetics of amorphous RuO<sub>2</sub>* Thermochimica Acta 282/283 (1996) p. 131 – 142;
59. S. Music, S. Popovic, M. Maljkovic, K. Furic, A. Gajowic *Influence of synthesis procedure on the formation of RuO<sub>2</sub>*, Materials Letters 56 (2002), p. 806 – 811;
60. S. Music, S. Popovic, M. Maljkovic, A. Saric *Synthesis and characterisation of nanocrystalline RuO<sub>2</sub> powders*, Materials Letters 58 (2004), p. 1431 – 1436;
61. M. Prudenziati, B. Morten, E. Travan *Reduction process of RuO<sub>2</sub> powders and kinetics of their re-oxidation*, Materials Science and Engineering B98 (2008), p. 167 – 176;
62. A.J. Terezo, E.C. Pereira *Preparation and characterisation of Ti/RuO<sub>2</sub> anodes obtained by sol-gel and conventional routes*, Materials Letters 53 (2002), p. 339 – 345;
63. J. Pagnaer, D. Nelis, D. Mondelaers, G. Vanhoyland, J. D'Haen, M.K. Van Bael, H. Van den Rul, J. Mullens, L.C. Van Poucke *Synthesis of RuO<sub>2</sub> and SrRuO<sub>3</sub> powders by means of aqueous solution gel chemistry*, Journal of the European Ceramic Society 24 (2004), 919 – 923;
64. G.R. Bai, A. Wang, C.M. Foster, J. Vetron *Low-temperature growth and orientational control in RuO<sub>2</sub> thin films by metal-organic chemical vapor deposition*, Thin Solid Films 310 (1997), p. 75 – 80;
65. K.W. Kim, N.S. Kim, H.G. Lee, Y.S. Kim, H.J. Kang, J.Ch. Park, Y.H. Joung, S.J. Kang *Preparation and characterization of RuO<sub>x</sub> thin films by liquid delivery metalorganic*

- chemical vapor deposition*, The Japan Society of Applied Physics 43 (2004), p. 2667 – 2671;
66. K. Frohlich, D. Machajdik, V. Cambel, R. Luptak, S. Pignard, F. Weiss, P. Baumann, J. Linder *Substrate dependent growth of highly conductive RuO<sub>2</sub> films*, Journal of Physics 11 (2001), p. 77 – 81;
67. R. Chen, Y. Huang, Y. Chen, Y. Chi *Preparation and characterization of RuO<sub>2</sub> thin films from Ru(CO)<sub>2</sub>(tmhd)<sub>2</sub> by metalorganic chemical vapor deposition*, Thin Solid Films 413 (2002), p. 85 – 91;
68. K. Frohlich, D. Machajdik, V. Cambel, I. Kostic S. Pignard *Expitaxial growth of low-resistivity RuO<sub>2</sub> films on (1-1 0 2)-oriented Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate*, Journal of Craystal Growth 235 (2002), p. 377 – 383;
69. K. Frohlich, D. Machajdik, V. Cambel, P.K. Baumann, J. Lindner, M. Schumacher, H. Juergensen *Low-temperature growth of RuO<sub>2</sub> films for conductive electrode applications*, Materials Science in Semiconductor Processing 5 (2003), p. 173 – 177;
70. L. Meng, V. Teixeira, M.P. dos Santos *Raman spectroscopy analysis of magnetron sputtered RuO<sub>2</sub> thin films*, Thin Solid Films 442 (2003), 93 – 97;
71. Y.S. Huang, P.C. Liao *Preparation and characterization of RuO<sub>2</sub> thin films*, Solar Energy Materials and Solar Cells 55 (1998), 179 – 197;
72. J.H. Haung, J.S. Chen *Material characteristics and electrical property of reactively sputtered RuO<sub>2</sub> thin films*, Thin Solid Films 382 (2001), 139 – 145;
73. W.T. Lee, D.S. Tsai, Y.M. Chen, Y.S. Huang, W.H. Chung *Area-selectively sputtering the RuO<sub>2</sub> nanorods array*, Applied Surface Science 254 (2008), p. 6915 – 6921;
74. E.V. Jelenkovic, K.Y. Tong, W.Y. Cheung, S.P. Wong *Degradation of RuO<sub>2</sub> thin films in hydrogen atmosphere at temperatures between 150°C and 250°C*, Microelectronics Reliability 43 (2003), 49 – 55;
75. J.P. Mercurio, J.H. Yi, P. Thomas, M. Manier *Chemical rout to ferroelectric thin film capacitors*, Journal of the European Ceramic Society 19 (1999), 1439 – 1442;
76. J.H. Yi, P. Thomas, M. Manier, J.P. Mercurio *Ruthenium oxyde electrodes prepared by sol-gel spin-coating*, Journal of Physics 8 (1998), p. 45 – 48;
77. L. Armelao, D. Barreca, B. Moraru *A molecular approach to RuO<sub>2</sub>-based thin films: sol-gel synthesis and characterisation*, Journal of Non-Crystalline Solids 316 (2003), p. 364 – 371;
78. M. Hiratani, Y. Matsui, K. Imagawa, S. Kimura *Growth of RuO<sub>2</sub> thin films by pulsed-laser deposition*, Thin Solid Films 366 (2000), p. 102 – 106;

79. B.O. Park , C.D. Lokhande, H.S. Park, K.-D. Jung, O.S. Joo *Cathodic electrodeposition of RuO<sub>2</sub> thin films from Ru(III)Cl<sub>3</sub> solution*, Materials Chemistry and Physics 87 (2004), p. 59 – 66;
80. F. Mousset *Electro Volatilisation du ruthenium en milieu nitrique. Influences de la nature des formes chimiques du ruthénium et de la composition des solutions modèles de dissolution* sous la direction de M. Bedioui F. - Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, 2004, thèse doctorat;
81. J. Musso *Communication personnelle*, mars 2007;
82. R.C. Korosec, I.K. Skofic, N. Bukovec *Influence of thermal treatment on the ion – storage capacity of Ce oxide and Ce – V mixed oxide films*, Thermochimica Acta 411 (2004), p. 211 – 217;
83. M. Brunel, F. de Bergevin *Diffraction d'un faisceau de rayons X en incidence très rasante*, Acta Cryst. A42 (1986), p. 299 – 303;
84. H.M. Rietveld *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*, Acta Crystallographica 22 (1967), p. 151 – 152;
85. J. Rodriguez-Carvajal, *Systematic Errors and Structural Complexity in the Rietveld Method*, IV European Powder Diffraction Conference, Chester (England), July 10-14, INV02, 1995;
86. T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis* , Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer, (2000), p. 118 – 123;
87. J. Rodríguez-Carvajal, "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis". Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV<sup>th</sup> Congress of the International Union of Crystallography, Toulouse 1990;
88. J. Rodríguez-Carvajal, *Recent Developments of the Program FULLPROF*, in Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter 26 (2001), p. 12 – 19;
89. B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, éd. Addison-Wesley Publishing Co, (1956), p. 98 – 99;
90. G. K. Williamson, W.H. Hall *X-ray Line Broadening from jiled Aluminium and Wolfram* Acta Metall. 1 (1953), p. 22 – 31;
91. N. Yamazoe *Toward innovation of gas sensor technology* Sensors and Actuators B 108, p. 2 – 14;

92. N. Sabaté, I. Gàrcia, J. Santander, J. Cerdà, A. Vila, J.R. Morante, C. Cané *Multisensor chip for gas concebtration monitoring in a flowing gas mixture*, Sensors and Actuators A 107 (2005), p. 688 – 694;
93. S.C Naisbitt, K.F.E. Pratt, D.E. Williams, I.P. Parkin *Amicrostructural modele of semiconducting gas sensor response: The effects of sintering temperature on the response of chromium titanate (CTO)to carnone monoxide* Sensors and Actuators B 114 (2006), p. 969 – 977;
94. K. A. Ngo, P. Lauque, K. Aguir *High performance of a gas identification system using sensor array and temperature modulation* Sensors and Actuators B 124 (2007), p. 209 – 216;
95. J. Cerdà Belmonte, J. Manzano, J. Arbiol, A. Crera, J. Puigcorbé, A. Vilà, N. Sabaté, I. Gràcia, C. Cané, J.R. Morante *Micromachined twin gas sensor for CO and O<sub>2</sub> quantification based on catalytically modified nano-SnO<sub>2</sub>* Sensors and Actuators B 114 (2006), p. 881 – 892;
96. J. S. Lee, J. W. Park , S. M. Shin *Fabrication of a micro catalytic gas sensor using thin film process and Si anisotropic etching techniques* Sensors and Actuators B 45 (1997), p. 265 – 269;
97. J.C. Belmonte, J. Manzano, J. Arbiol, A. Cirera, J. Puigcorbé, A. Vilà, N. Sabaté, I. Gràcia, C. Cané, J.R. Morante *Micromechined twin gas sensor for CO and O<sub>2</sub> quantification based on catalitcally modified nano-SnO<sub>2</sub>*, Sensors and Actuators B: Chemical 114 (2006), p. 881 – 892;
98. M.C. Carotta, C. Dollara, G. Martinelli *CH<sub>4</sub> thick-film gas sensors: characterization methode and theretical explanation*, Sensors and Actuators B: Chemical 3 (1991), p. 191 – 196;
99. F. Boccuzzi, E. Buglielminotti, A. Chiorino *IR study of gas-sensing materials: NO interaction on ZnO and TiO<sub>2</sub>, pure or modified by metals*, Sensors and Actuators B: Chemical 7 (1992), p. 645 – 650;
100. M. Stankova, X. Vilanova, E. Llobet, J. Calderer, M. Vinaixa, I. Gràcia, C. Cané, X. Correig *On-line monitoring of CO<sub>2</sub> quality using doped WO<sub>3</sub> thin film sensors*, Thin Solid Films 500 (2006), p. 302 – 308;
101. L.F. Reyes, A. Hoel, S. Saukko, P. Heszler, V. Lantto, C.G. Granqvist *Gas sensors reponse of pure and activated WO<sub>3</sub> nanoparticle films made by advanced reactive gas deposition*, Sensors and Actuators B: Chemical 117 (2006), p. 128 – 134;



102. M. Bendahan, R. Boulmani, J.L. Seguin, K. Aguir *Characterization of ozone sensors based on WO<sub>3</sub> reactively sputtered films: influence of O<sub>2</sub> concentration in the sputtering gas, and working temperature*, Sensors and Actuators B 100 (2004) 320 – 324;
103. Y. Yasukawa, T. Seki, J-I Muramatsu, S. Sugie, S. Tasaka, N. Inagaki *Film-type In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gas sensor*, Sensors and Actuators B: Chemical 14 (1993), p. 613 – 614;
104. N. Sabaté, I. Gràcia, J. Santander, J. Cerdà, A. Vilà, J.R. Morante, C. Cané *Multisensor chip for gas concentration monitoring in a flowing gas mixture*, Sensors and Actuators B: Chemical 107 (2005), p. 688 – 694;
105. H. Geistlinger *Electron theory of thin-film gas sensors*, Sensors and Actuators B 17 (1993), p. 47 – 60;
106. F. Parret *Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire sous la direction de M. Martinez A.* - l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006. Thèse doctorat
107. J. Puigcorbé, A. Vilà, J. Cerdà, A. Cirera, I. Gràcia, C. Cané, J. R. Morante *Thermo-mechanical analysis of micro-drop coated gas sensors*, Sensors and Actuators A, 97-98 (2002), p. 379 – 385;
108. G. Martinelli, M.C. Carotta *Thick-film gas sensors*, Sensors and Actuators B 23 (1995), p. 157 – 161;
109. J. Cerdà, A. Cirera, A. Vilà, A. Cornet, J.R. Morante *Deposition on micromachined silicon substrates of gas sensitive layers obtained by a wet chemical route: a CO/CH high performance sensor*, Thin Solid Films 391 (2001) p. 265 – 269;
110. A. Sarkar, P. Mukherjee, P. Barat *X-ray diffraction studies on asymmetrically broadened peaks of heavily deformed zirconium-based alloys*, Materials Science and Engineering: A 485 (2008), p. 176 – 181;
111. S. Vives, E. Gaffet, C. Meunier *X-ray diffraction line profile analysis of iron ball milled powders*, Materials Science and Engineering A 366 (2004), p. 229 – 238;
112. P.A. Carlsson, L. Österlund, P. Thormählen, A. Palmqvist, E. Fridell, J. Jansson, M. Skoglundh *A transient in situ FTIR and XANES study of CO oxidation over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*, Journal of Catalysis 226 (2004), p. 422 – 434;
113. Y. J. Zhu, A. Morgante, A. P. Seitsonen, S. Wendt, Y. D. Kim, S. Schwegmann, H. Bludau, H. Over *Coadsorption of Cs with O and CO on Ru(0001): relation between structural and electronic properties*, Progress in Surface Science 64 (2000), p. 211 – 223;
114. M. Haruta, M. Daté *Advances in the catalysis of Au nanoparticles*, Applied Catalysis A: General 222 (2001), p. 427 – 437;

115. D.W. Goodman, C.H.F. Peden, M.S. Chen *CO oxidation on ruthenium: The nature of the active catalytic surface*, Surface Science 601 (2007), p. 124 – 126;
116. P. Mars, D.W. Van Krevelen, *Oxydations carried by means of vanadium oxide catalysts* Chemical Engineering Science 3 (1954), p. 41 – 59;
117. F. Pinna, M. Scarpa, G. Strukul, E. Guglielminotti, F. Boccuzzi, M. Manzoliy *Ru/ZrO<sub>2</sub> Catalysts*, Journal of Catalysis 192 (2000), p. 158 – 162;
118. S. Saitzek, S. Villain, G. Nolibé, J.R. Gavarri *Electrical behaviour of catalytic nanostructured CeO<sub>2</sub>/CuOx composites under air–methane gas impulses*, Applied Surface Science 253 (2007), p. 7490 – 7496;
119. M. Avrami, J. Chem. Phys. 7 (1939) p. 1103 – 1112;
120. M. Avrami, J. Chem. Phys. 8 (1940) p. 212 – 224 ;
121. M. Avrami, J. Chem. Phys. 9 (1941) p. 177 – 184 ;
122. J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani *Use of CeO<sub>2</sub> in the three-way catalysis* Catalysis Today 50 (1999), p. 285 – 298;
123. G. Sedmak, S. Hocevar, J. Levec *Kinetics of selective CO oxidation in excess of H<sub>2</sub> over the nanostructured Cu<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-y</sub> catalyst* Journal of Catalysis 213 (2003), p. 135 – 150;
124. George Avgouropoulos, Theophilos Ioannides *Selective CO oxidation over CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts prepared via the urea–nitrate combustion method* Applied Catalysis A: General 244 (2003), p. 155 – 167;
125. Ch. R. Jung, A. Kundu, S. W. Nam, Ho-In Lee *Selective oxidation of carbon monoxide over CuO–CeO<sub>2</sub> catalyst: Effect of hydrothermal treatment* Applied Catalysis B: Environmental In press, Available online 2 May 2008, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com);
126. H.L. Tuller, A.S Nowick, *Defect Structure and Electrical Properties of Nonstoichiometric CeO<sub>2</sub> Single Crystals*, J. Electrochem. Soc. 126 (1979), p. 209 – 217;
127. J.Y. Ying, A ; Tschöpe *Synthesis and characteristics of non-stoichiometric nanocrystalline cerium oxide-based catalysts* The Chemical Engineering Journal 64 (1996), p. 225 – 237;
128. I.K. Naik, T.Y. Tien *Small-polaron mobility in nonstoichiometric cerium dioxide* J. Phys. Chem. Solids 39 (1978), p. 311 – 315;
129. HL. Tuller, A.S Nowick *Small polaron electron transport in reduced CeO<sub>2</sub> single crystals*, J. Phys. Chem. Solids 385 (1977), p. 859 – 867;
130. V.D. Patake, C.D. Lokhande *Chemical synthesis of nano-porous ruthenium oxide (RuO<sub>2</sub>) thin films for supercapacitor application*, Applied Surface Science 254 (2008), p. 2820 – 2824;

131. R. Chen, Y. Huang, Y. Chen, Y. Chi *Preparation and characterization of RuO<sub>2</sub> thin films from Ru(CO)<sub>2</sub>(tmhd)<sub>2</sub> by metalorganic chemical vapour deposition*, Thin Solid Films, 413 (2002), p. 85 – 91;
132. K.Y. Tong, V. Jelenkovic, W.Y. Cheung, S.P. Wong *Temperature dependence of resistance in reactively sputtered RuO<sub>2</sub> thin films* Journal of Materials Science Letters 20 (2001), p. 699 – 700;
133. Y.K. Vayunandana, R.D. Mergel *Structural and electrical properties of RuO<sub>2</sub> thin films prepared by rf-magnetron sputtering and annealing at different temperatures* J. Mater Sci: Mater Electron 17 (2006), p. 1029 – 1034;
134. L. Weaver, E.M. Griswold, D.S. McIntyre, M. Sayer *Characterization of rapid thermal annealed ruthenium oxide electrodes for PZT ferroelectrics* Microelectronic Engineering 29 (1995), p. 239 – 242;
135. B.Y. Johnson, J. Edington, A. Williams, M.J. O’Keefe *Microstructural characteristics of cerium oxide conversion coatings obtained by various aqueous deposition methods* Materials Characterization 54 (2005), p. 41– 48;
136. E.V. Jelenkovic, K.Y. Tong, W.Y. Cheung, S.P. Wong *Degradation of RuO<sub>2</sub> thin films in hydrogen atmosphere at temperature between 150°C and 250°C*, Microelectronics Reliability 43 (2003), p. 49 – 55;
137. J.H. Haung, J.S. Chen *Material characteristics and electrical property of reactively sputtered RuO<sub>2</sub> thin films*, Thin Solid Films 382 (2001), p. 139 – 145;
138. L. Meng, V. Teixeira, M.P. dos Santos *Raman spectroscopy analysis of magnetron sputtered RuO<sub>2</sub> thin films*, Thin Solid Films 442 (2003), p. 93 – 97;
139. B.Y. Johnson, J. Edington, A. Williams, M.J. O’Keefe *Microstructural characteristics of cerium oxide conversion coatings obtained by various aqueous deposition methods* Materials Characterization 54 (2005), p. 41– 48;

# ANNEXES

## Sommaire des annexes

I. L'approximation du milieu effectif : le modèle AME.....	208
II. Tracés de la fonction de W-H pour les couches minces élaborées par spin-coating. .....	211
III. Valeurs numériques des mesures électriques des couches minces élaborées par spin-coating. ....	212
IV. Valeurs numériques des mesures électriques des mélanges de nanopoudres RuO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> élaborées par sol-gel.....	213
V. Tracés de la fonction de W-H pour les couches minces élaborées par pulvérisation cathodique.....	216
VI. Détermination de la valeur m de l'exposant critique.....	217
VII. Publication dans le cadre de ce travail. ....	219

## I. L'approximation du milieu effectif : le modèle AME.

L'approximation du milieu effectif permet d'interpréter les propriétés macroscopiques d'un milieu complexe en fonction des propriétés et de la composition de chaque composant. Le modèle AME a été utilisé pour modéliser la conductivité électrique des matériaux composites à propriétés percolatives.

On peut considérer que le modèle le plus simple est constitué d'un treillis homogène de dimension  $d = 2$  dans le cas d'un système carré, et  $d = 3$  dans le cas d'un système cubique. Les liaisons dans ce treillis ont la même conductivité  $\sigma$ , sauf le lien AB qui, a une conductivité  $\sigma_{AB}$  (figure 1).

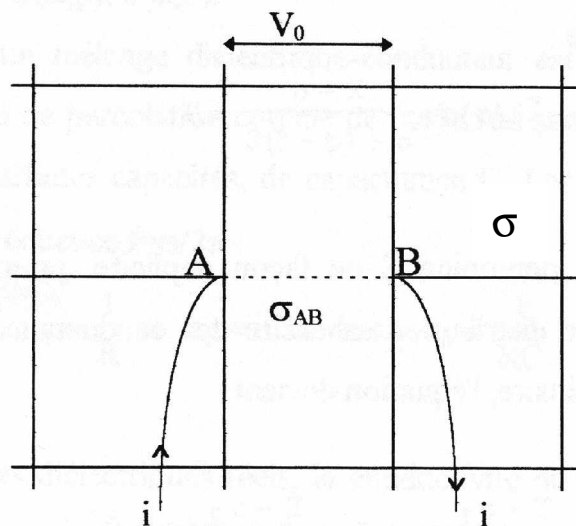


Figure 1 : Réseau fictif utilisé dans l'approximation du milieu effectif.

Si on applique à ce réseau infini un champ électrique parallèle à la direction AB, de façon telle que les liaisons dans cette direction subissent une variation de potentiel  $V_0$ , la variation de potentiel  $V_{AB}$  est différente de  $V_0$  puisque  $\sigma_{AB}$  est différent de  $\Sigma$ .

Selon la théorie du milieu effectif, les fluctuations de la tension doivent être nulles pour n'importe quelle position du lien AB.

Pour déterminer une variation de tension à travers AB, on peut appliquer le principe de la superposition linéaire :

On considère que la tension entre toutes les liaisons parallèles A et B est égale à  $V_0$ , et pour la conserver il faut amener un courant  $\mathbf{i} = (\sigma_{AB} - \sigma)V_0$  (1). On enlève ensuite le champ électrique extérieur. Les variations du potentiel entre les nœuds du réseau s'annulent lentement. Mais le courant  $\mathbf{i}$  entre A et B existe toujours, ce qui fait que la tension est conservée. La variation de potentiel à travers A et B est alors égale à  $V_{AB} = \mathbf{i} / \sigma_{AB}$  (2), où  $\sigma_{AB}$  est la conductivité totale du réseau fictif entre A et B.

Selon la théorie du circuit élémentaire dans le cas d'un treillis carré à deux dimensions, dont la connectivité  $z = 2d$  ( $d$  – nombre moyen de contacts), la conductivité totale peut être écrite :

$$\sigma_{AB} = \sigma_{AB} + (d-1)\sigma \quad (3)$$

La différence des tensions :  $V_{AB} - V_0$  donne alors :

$$V_{AB} - V_0 = \frac{\sigma - \sigma_{AB}}{\sigma_{AB} + (d-1)\sigma} \quad (4)$$

Selon la théorie AME, pour toute la distribution de conductivité, noté  $\rho(\sigma)$  cette différence des potentiels  $V_{AB} - V_0$  doit s'annuler :

$$\int \rho(\sigma) d\sigma \frac{\sigma - \sigma_{AB}}{\sigma_{AB} + (d-1)\sigma} = 0 \quad (5)$$

pour un système constitué de deux phases, l'équation devient :

$$p \frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma_1 + (d-1)\sigma} + q \frac{\sigma - \sigma_2}{\sigma_2 + (d-1)\sigma} = 0 \quad (6)$$

où :

$p$  – fraction de la phase 1,

$q$  – fraction de la phase 2.

L'équation (6) conduit à une équation du second degré :

$$(d-1)\sigma^2 + [(dp-1)\sigma_1 + (dq-1)\sigma_2]\sigma - \sigma_1\sigma_2 \quad (7)$$

dont la solution est :

$$\sigma = \frac{(dp-1)\sigma_1 + (dq-1)\sigma_2 \pm \sqrt{\Delta}}{2(d-1)} \quad (8)$$

où

$$\Delta = (dp-1)^2\sigma_1^2 + (dq-1)^2\sigma_2^2 + 2(d-1+pqd^2)\sigma_1\sigma_2 \quad (9)$$

Seule la solution positive est physiquement possible.  $\Sigma$  varie ainsi de façon continue de  $\sigma_1$  à  $\sigma_2$  pour  $p$  variant de 0 à 1.

L'étude de l'équation du second degré en  $\Sigma$  permet dans le cas où  $\sigma_2$  est négligeable devant  $\sigma_1$ , de trouver le point d'inflexion de la courbe représentative ( $\lg\Sigma, p$ ).

Si on calcule la valeur de  $\Sigma$  pour laquelle  $\frac{d^2(\lg\Sigma)}{dp^2} = 0$ , on ne trouve qu'une seule

solution dont la valeur est :

$$p_{\text{inf}} = \frac{-\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_2 d}{(\sigma_1 - \sigma_2)d}$$

ou encore

$$p_{\text{inf}} = \frac{-\sigma_2}{\sigma_1 - \sigma_2} + \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{(\sigma_1 - \sigma_2)d}$$

Comme  $\sigma_2$  est négligeable devant  $\sigma_1$ ,  $p_{\text{inf}} = \frac{1}{d}$ .



## II. Tracés de la fonction de W-H pour les couches minces élaborées par spin-coating.

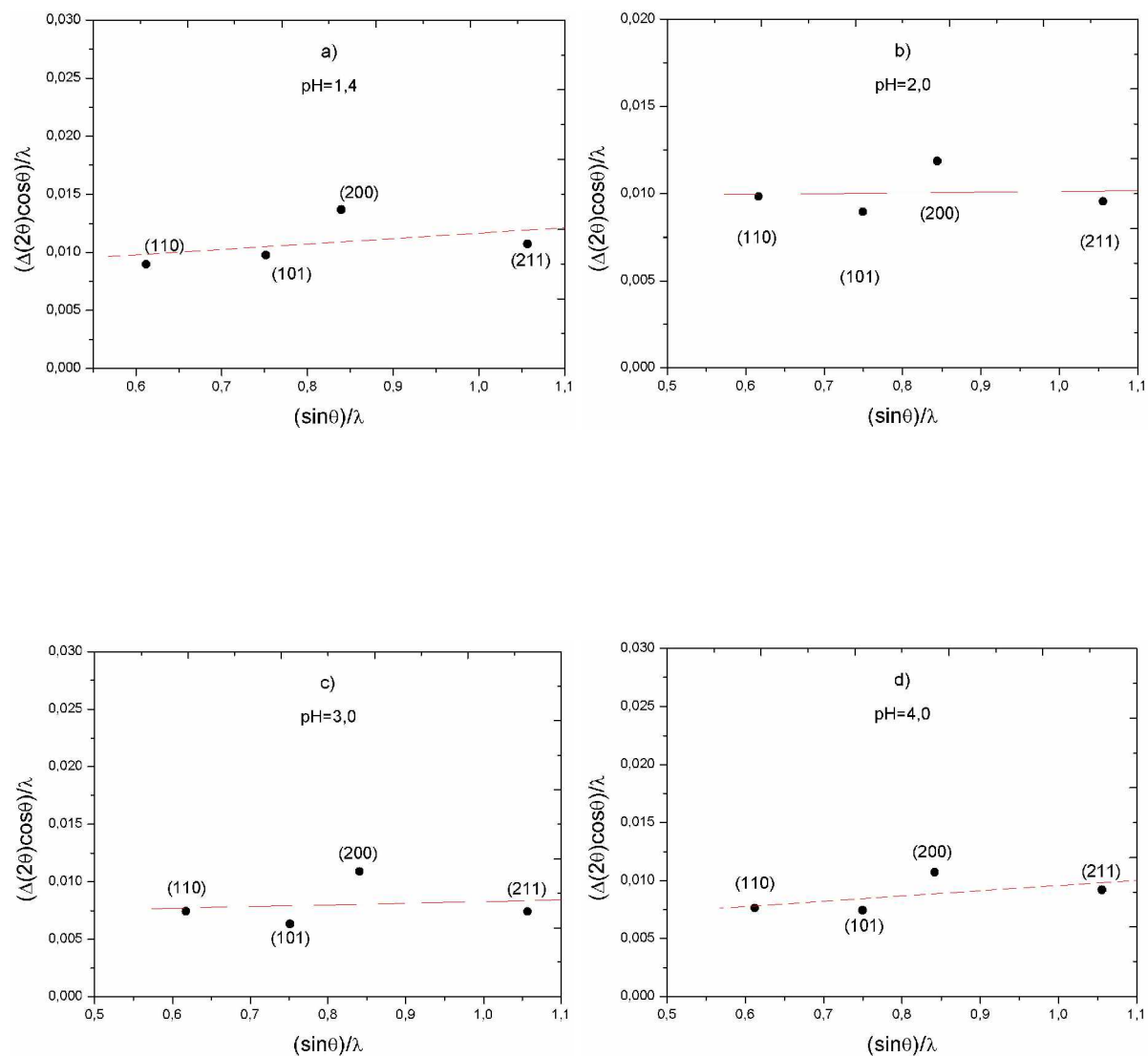


Figure II.1 : Représentations graphiques de la relation Williamson-Hall pour tous les échantillons  $\text{RuO}_2(\text{SC})-n$ ; a)  $\text{pH} = 1,4$ , b)  $\text{pH} = 2,0$ , c)  $\text{pH} = 3,0$ , d)  $\text{pH} = 4,0$ .

### III. Valeurs numériques des mesures électriques des couches minces élaborées par spin-coating.

Tableau III.1 Valeurs numériques déterminées lors des modélisations des spectres SIE à l'aide d'un modèle de circuit équivalent pour les couches minces élaborées par spin-coating.

pH	$R_g$ [ $\Omega$ ]	$R_{JDG}$ [ $\Omega$ ]	$Y = (C_{JDG}^*)^n$ [unité CPE]	n	$L_E$ [H]
1,4	80,4	24	$9,011 \times 10^{-8}$	0,96	$3,5 \times 10^{-6}$
2	88,4	17	$17,60 \times 10^{-8}$	0,96	$3,5 \times 10^{-6}$
3	94,8	32,4	$7,553 \times 10^{-8}$	0,90	$4,3 \times 10^{-6}$
4	103,2	81,2	$4,424 \times 10^{-8}$	0,93	$4,3 \times 10^{-6}$

Unité de  $Y_{JDG}$  dépendant de n :  $F \cdot \Omega^{(1-1/n)}$

#### IV. Valeurs numériques des mesures électriques des mélanges de nanopoudres RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> élaborées par sol-gel.

Échantillon <b>Ru0</b> (100% at. CeO <sub>2</sub> )				
Température °C	R [Ω]	Y = (C*) <sup>n</sup> [unité CPE]	C* [F]	n
100	5,37 x10 <sup>7</sup>	7,80 x10 <sup>-12</sup>	4,62 x10 <sup>-12</sup>	0,98
150	4,67 x10 <sup>7</sup>	8,58 x10 <sup>-12</sup>	5,10 x10 <sup>-12</sup>	0,98
200	3,24 x10 <sup>7</sup>	8,73 x10 <sup>-12</sup>	5,19 x10 <sup>-12</sup>	0,98
250	1,92 x10 <sup>7</sup>	1,04 x10 <sup>-11</sup>	4,75 x10 <sup>-12</sup>	0,97
300	8,11 x10 <sup>6</sup>	1,50 x10 <sup>-11</sup>	3,05 x10 <sup>-12</sup>	0,94
350	7,02 x10 <sup>6</sup>	1,80 x10 <sup>-11</sup>	2,09 x10 <sup>-12</sup>	0,92
400	6,29 x10 <sup>6</sup>	2,62 x10 <sup>-11</sup>	1,74 x10 <sup>-12</sup>	0,90
450	5,32 x10 <sup>6</sup>	4,10 x10 <sup>-11</sup>	1,14 x10 <sup>-12</sup>	0,87
500	4,33 x10 <sup>6</sup>	5,95 x10 <sup>-11</sup>	1,28 x10 <sup>-12</sup>	0,86

Unité de Y dépendant de n : F. Ω<sup>(1-1/n)</sup>

Échantillon <b>Ru15</b> (15% at. RuO <sub>2</sub> – 85% at. CeO <sub>2</sub> )				
Température °C	R [Ω]	Y = (C*) <sup>n</sup> [unité CPE]	C* [F]	n
100	4,71 x10 <sup>7</sup>	1,62 x10 <sup>-11</sup>	2,49 x10 <sup>-12</sup>	0,93
150	2,59 x10 <sup>7</sup>	1,57 x10 <sup>-11</sup>	2,41 x10 <sup>-12</sup>	0,93
200	1,61 x10 <sup>7</sup>	1,60 x10 <sup>-11</sup>	2,46 x10 <sup>-12</sup>	0,93
250	9,94 x10 <sup>6</sup>	1,51 x10 <sup>-11</sup>	2,31 x10 <sup>-12</sup>	0,93
300	7,71 x10 <sup>6</sup>	1,01 x10 <sup>-11</sup>	3,51 x10 <sup>-12</sup>	0,96
350	5,77 x10 <sup>6</sup>	1,14 x10 <sup>-11</sup>	3,98 x10 <sup>-12</sup>	0,96
400	2,09 x10 <sup>6</sup>	1,34 x10 <sup>-11</sup>	3,58 x10 <sup>-12</sup>	0,95
450	1,28 x10 <sup>6</sup>	1,27 x10 <sup>-11</sup>	1,43 x10 <sup>-12</sup>	0,92
500	1,07 x10 <sup>6</sup>	2,04 x10 <sup>-11</sup>	1,32 x10 <sup>-12</sup>	0,9

ANNEXES

Échantillon <b>Ru25</b> (25% at. RuO <sub>2</sub> – 75% at. CeO <sub>2</sub> )				
Température °C	R [Ω]	Y = (C*) <sup>n</sup> [unité CPE]	C* [F]	n
100	6,48 x10 <sup>6</sup>	2,55 x10 <sup>-11</sup>	3,05 x10 <sup>-12</sup>	0,92
150	5,96 x10 <sup>6</sup>	2,78 x10 <sup>-11</sup>	3,35 x10 <sup>-12</sup>	0,92
200	4,84 x10 <sup>6</sup>	3,11 x10 <sup>-11</sup>	2,84 x10 <sup>-12</sup>	0,91
250	4,60 x10 <sup>6</sup>	3,30 x10 <sup>-11</sup>	3,03 x10 <sup>-12</sup>	0,91
300	4,26 x10 <sup>6</sup>	2,92 x10 <sup>-11</sup>	2,65 x10 <sup>-12</sup>	0,91
350	3,77 x10 <sup>6</sup>	3,04 x10 <sup>-11</sup>	2,77 x10 <sup>-12</sup>	0,91
400	1,88 x10 <sup>6</sup>	3,70 x10 <sup>-11</sup>	2,56 x10 <sup>-12</sup>	0,90
450	1,68 x10 <sup>6</sup>	3,92 x10 <sup>-11</sup>	2,73 x10 <sup>-12</sup>	0,90
500	6,25 x10 <sup>6</sup>	3,52 x10 <sup>-11</sup>	2,42 x10 <sup>-12</sup>	0,9

Échantillon <b>Ru30</b> (30% at. RuO <sub>2</sub> – 70% at. CeO <sub>2</sub> )				
Température °C	R [Ω]	Y = (C*) <sup>n</sup> [unité CPE]	C* [F]	n
100	3,56E+06	1,73 x10 <sup>-10</sup>	1,78 x10 <sup>-11</sup>	0,91
150	1,86E+06	1,34 x10 <sup>-10</sup>	1,01 x10 <sup>-11</sup>	0,92
200	5,24E+05	1,32 x10 <sup>-10</sup>	1,32 x10 <sup>-11</sup>	0,91
250	4,05E+05	1,65 x10 <sup>-10</sup>	2,25 x10 <sup>-11</sup>	0,90
300	3,86E+05	1,29 x10 <sup>-10</sup>	1,71 x10 <sup>-11</sup>	0,90
350	1,57E+05	2,64 x10 <sup>-10</sup>	3,79 x10 <sup>-11</sup>	0,90
400	9,76E+04	2,68 x10 <sup>-10</sup>	3,86 x10 <sup>-11</sup>	0,90
450	7,69E+04	3,45 x10 <sup>-10</sup>	5,11 x10 <sup>-11</sup>	0,90
500	5,31E+04	1,85 x10 <sup>-10</sup>	2,55 x10 <sup>-11</sup>	0,90

Échantillon <b>Ru35</b> (35% at. RuO <sub>2</sub> – 65% at. CeO <sub>2</sub> )	
Température °C	R [Ω]
100	18,34
150	12,92
200	9,43
250	6,68
300	5,62
350	5,10
400	5,04
450	5,28
500	5,58

---

Échantillon <b>Ru50</b> (50% at. RuO <sub>2</sub> – 50% at. CeO <sub>2</sub> )	
Température °C	R [Ω]
100	2,63
150	2,56
200	2,55
250	2,48
300	2,56
350	2,57
400	2,61
450	2,74
500	2,91

Échantillon <b>Ru100</b> (100% at. RuO <sub>2</sub> )	
Température °C	R [Ω]
100	0,46
150	0,45
200	0,47
250	0,49
300	0,50
350	0,52
400	0,53
450	0,54
500	0,54

## V. Tracés de la fonction de W-H pour les couches minces élaborées par pulvérisation cathodique.

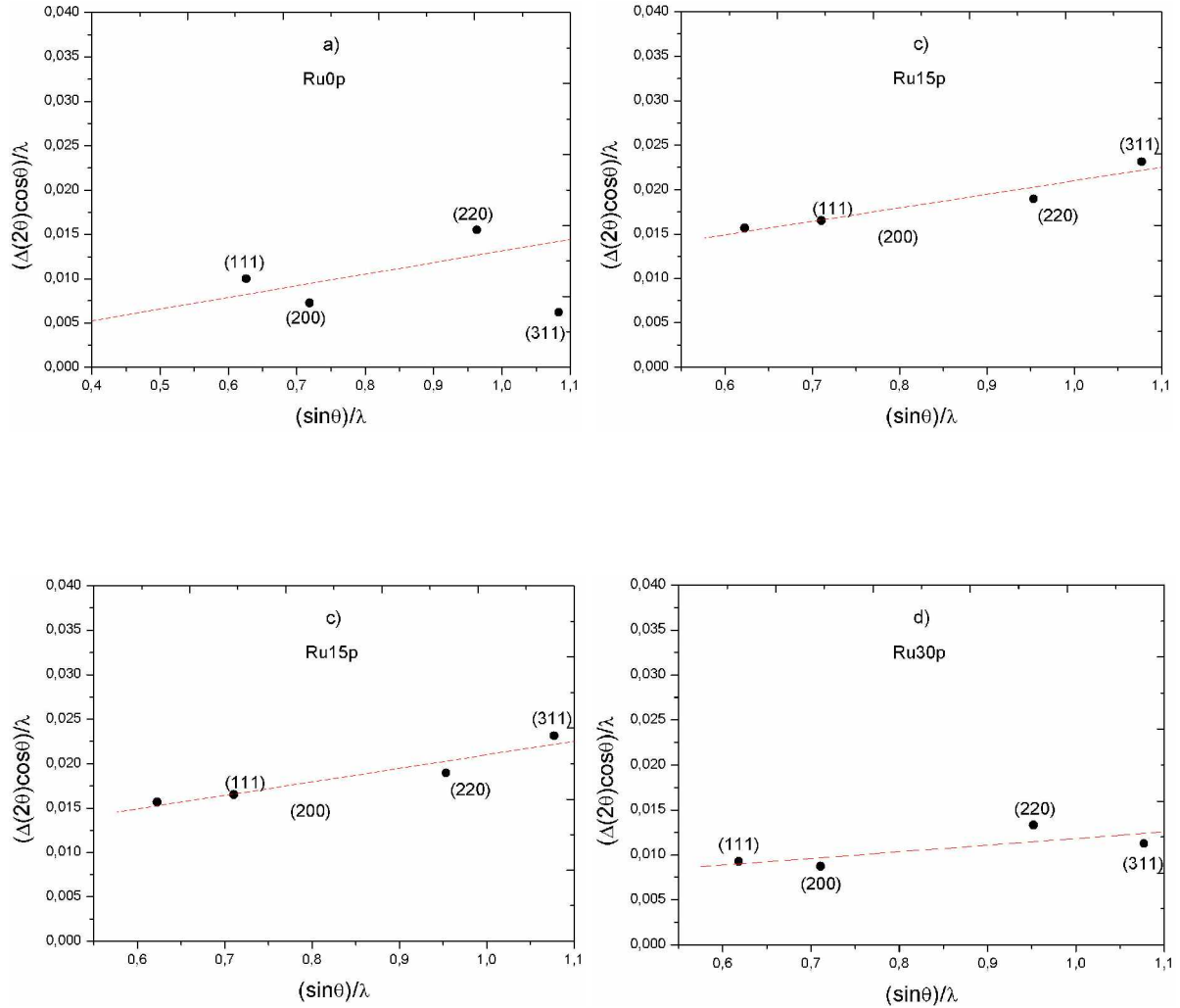
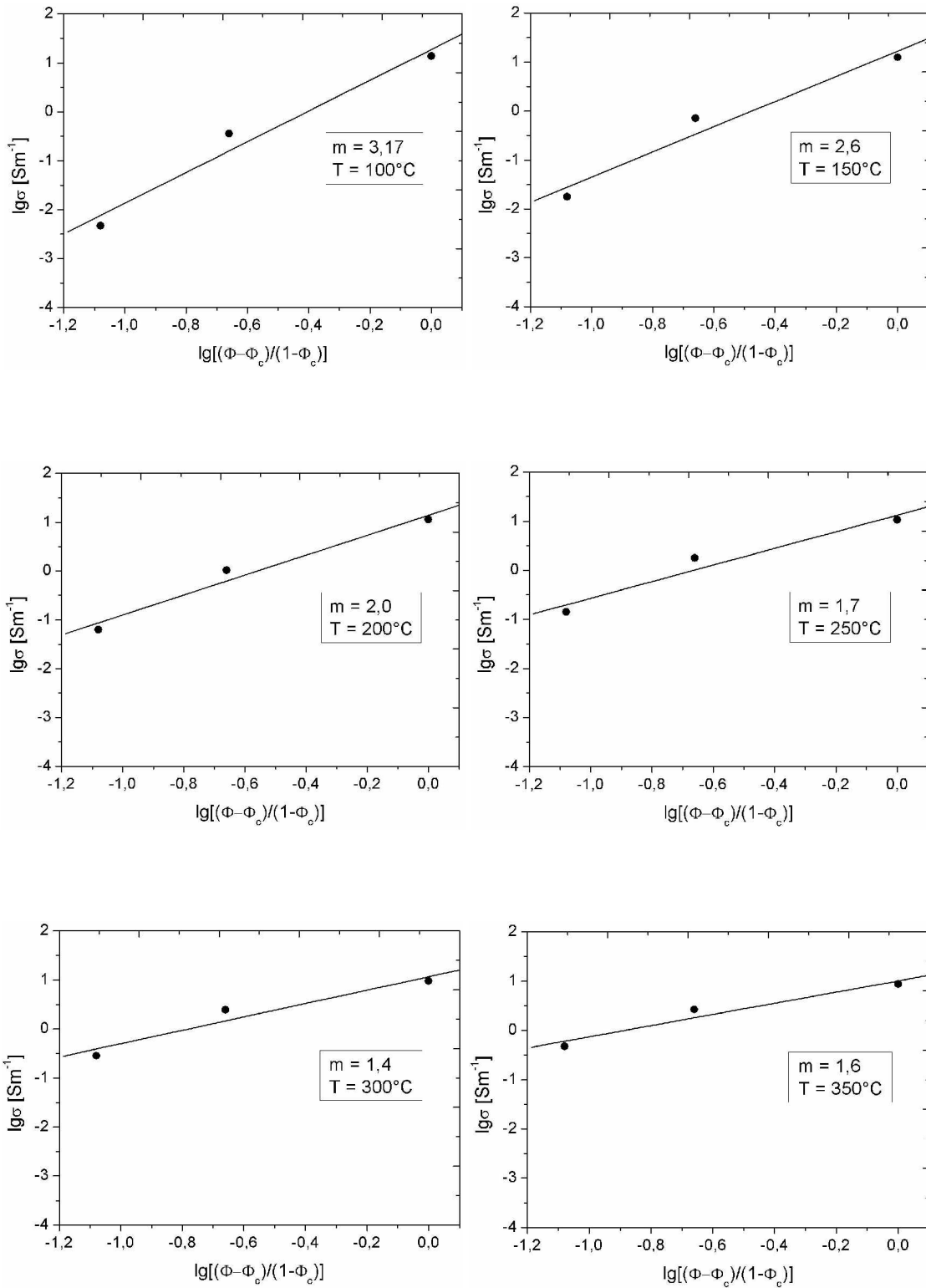


Figure V.1 : Représentations graphiques de la relation Williamson-Hall pour tous les échantillons Ru(x)p; a) Ru0p, b) Ru5p, c) Ru15p, d) Ru30p.

## VI. Détermination de la valeur $m$ de l'exposant critique.



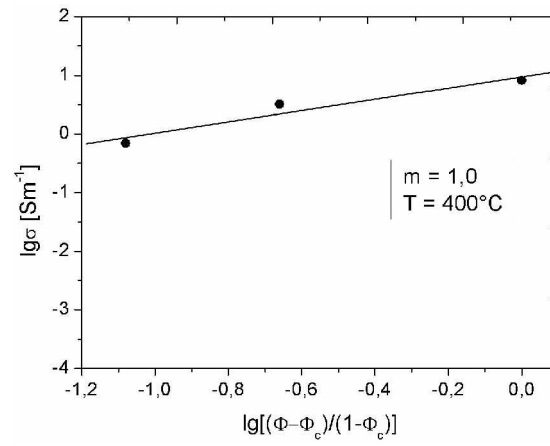


Figure VI.1 : Evolution de  $\lg(\sigma_{\text{eff}} - \sigma_{\text{CeO}_2})$  en fonction de  $\lg\left[\frac{(\Phi_{\text{VRuO}_2} - \Phi_c)}{(1 - \Phi_c)}\right]$  toutes les températures de mesure.



**VII. Publications dans le cadre de ce travail.**

# Catalytic behaviors of ruthenium dioxide films deposited on ferroelectrics substrates, by spin coating process

M. Khachane<sup>a,b</sup>, P. Nowakowski<sup>b</sup>, S. Villain<sup>b</sup>, J.R. Gavarri<sup>b,\*</sup>, Ch. Muller<sup>b</sup>,  
M. Elaammani<sup>a</sup>, A. Outzourhite<sup>c</sup>, I. Luk'yanchuk<sup>d</sup>, A. Zegzouti<sup>a</sup>, M. Daoud<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, département de chimie, Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad BP: 2390, Marrakech, Morocco

<sup>b</sup>Laboratoire Matériaux & Microélectronique de Provence, – UMR CNRS 6137, Université du Sud Toulon Var – BP 20132, F-83957 La Garde, France

<sup>c</sup>Laboratoire de physique du Solide et couches minces, département de physique, Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad BP: 2390, Marrakech, Morocco

<sup>d</sup>Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Université Picardie Jules Verne Amiens, France

Received 22 May 2007; received in revised form 28 June 2007; accepted 28 June 2007

Available online 4 July 2007

## Abstract

Catalytic ruthenium dioxide films were deposited by spin-coating process on ferroelectric films mainly constituted of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (SBT) and Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> (BNN) phases. After thermal treatment under air, these ferroelectric–catalytic systems were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM). SEM images showed that RuO<sub>2</sub> film morphology depended on substrate nature. A study of CH<sub>4</sub> conversion into CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O was carried out using these catalytic–ferroelectric multilayers: the conversion was analyzed from Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, at various temperatures. Improved catalytic properties were observed for RuO<sub>2</sub> films deposited on BNN oxide layer.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS : 81.20.Fw; 81.15.-z; 68.55.-a; 81.15.Aa; 82.45.Jn; 82.65.-s; 81.16.Hc; 82.80.Gk; 68.65.Ac

Keywords: Ruthenium dioxide; Sol–gel processing; Multilayer; Infrared spectroscopy; Catalytic measurements

## 1. Introduction

Ruthenium dioxide (RuO<sub>2</sub>) crystallizes in a tetragonal rutile-type structure (space group P4<sub>2</sub>/m n m, cell parameters:  $a = 450.9$ ,  $c = 310.87$  pm) and presents a metallic conductivity in a wide temperature range, arising from the partially filled Ru 4d states [1,2]. In addition, it presents a high thermal stability under air, namely up to 700 °C, with a low electron resistivity. The high interest of this oxide resides in the fact that it might be involved in many attractive applications [3]. It might be used as (i) electrode material in ferroelectric memories having improved fatigue resistance, (ii) gate electrode for MOS transistors to overcome the depletion capacitance at polysilicium/SiO<sub>2</sub> interface, (iii) thin-film resistor with excellent

temperature stability, (iv) diffusion barrier layer and interconnecting material in integrated circuits [4]. Recently, polycrystalline RuO<sub>2</sub> thin films were envisaged as promising electrodes, instead of classical metal platinum electrodes, for the fabrication of ferroelectric capacitor stacks (electrode/ferroelectric/electrode) to be used as dynamic random access memory (DRAM) and non-volatile random access memory (NVRAM) [3]. Platinum electrodes present a series of well known drawbacks: atomic diffusion through the Pt layer (diffusion of Si, oxygen and constituents of the ferroelectric film), electrical short-circuits of the capacitor due to the presence of hillocks on the Pt surface, poor adhesion of Pt on SiO<sub>2</sub>, and a difficult etching process. Moreover, serious problems of fatigue and aging were encountered on the Pt/ferroelectric/Pt capacitors, leading to a reduction of the remnant polarization after about 10<sup>8</sup> cycles [5].

In the present work, we deal with a potential application of ferroelectric–catalytic thin layer associations, in the general

\* Corresponding author. Tel.: +33 4 94 14 23 11; fax: +33 4 94 14 23 11.

E-mail address: [gavarri.jr@univ-tln.fr](mailto:gavarri.jr@univ-tln.fr) (J.R. Gavarri).

field of gas sensor technologies. Such ferroelectric–catalytic associations might present a double interest: (i) first, an improvement of multilayer chemical and mechanical stabilities, (ii) secondly, new application as piezoelectric–catalytic bilayers for surface acoustic wave devices.

As a first step, we have elaborated multilayer systems and studied the catalytic properties of RuO<sub>2</sub> films deposited on SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (SBT) and Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> (BNN) ferroelectric films, in presence of methane gas. The SBT oxide presents a layered orthorhombic structure (with space group A2<sub>1</sub>am and cell parameters  $a = 552.7$ ,  $b = 553.7$ ,  $c = 2499.1$  pm). The BNN oxide presents an orthorhombic structure (with space group Pba2, cell parameters  $a = 1242$ ,  $b = 1248$ ,  $c = 397.7$  pm). In a later step, we should try to investigate the coupling of such catalytic interactions with electrical responses of these ferroelectric layers, in order to develop new gas sensor devices related to surface and bulk acoustic waves technologies.

RuO<sub>2</sub> films can be prepared via diversified chemical or physical routes: metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) [6], spray pyrolysis [7], sputtering [8,9], pulsed laser deposition (PLD) [10] and sol–gel approach [6] associated with spin coating process. In this work, RuO<sub>2</sub> films were deposited from sol gel and spin coating approaches, on three different substrates: (i) metal platinum deposited on silicium (Pt/Si), (ii) ferroelectric oxide SBT deposited on Si substrate (SBT/Si) and (iii) ferroelectric oxide BNN deposited on Si substrate (BNN/Si). The conversion of methane gas (in air–methane mixtures) was studied as a function of temperature, making use of homemade device and infrared spectroscopy.

## 2. Experimental

### 2.1. Preparation of solution

The following starting materials and reagents were used: ruthenium chloride (RuCl<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O STREM CHEMICALS), absolute ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). RuCl<sub>3</sub>, xH<sub>2</sub>O was dissolved in absolute ethanol with agitation. The obtained solution was maintained under agitation during 24 h. After 7 days of ageing, the solution was used for thin film preparation.

### 2.2. Films deposition

RuO<sub>2</sub> films were deposited using spin coating method. Before applying the sol–gel coating, substrates were washed in acetone and ethanol using an ultrasound bath during 1 h, rinsed with pure water and dried. All the substrates were washed except BNN/substrate. A unique spin coating process was applied to deposit RuO<sub>2</sub> precursor solution on Pt/Si, SBT/Si and BNN/Si substrates. The optimized spin coating parameters were as follows: rate of 4000 revolutions per min (rpm), acceleration of 2000 rpm/s, time of 15 s.

Classical commercial Pt/Si substrates (20 nm Pt deposited on Si) for microelectronics applications were used as standard initial substrates allowing comparing RuO<sub>2</sub> film behaviors, in presence of methane, as a function of diversified underlayers. Ferroelectric SBT film was deposited in a commercially

available single-wafer reactor by metal-organic chemical vapor deposition. Ferroelectric BNN films were deposited by radio frequency magnetron sputtering making use of a specific equipment. Before RuO<sub>2</sub> deposition, BNN films were annealed at 400 °C during 1 h. After each deposition, each multilayer system was subsequently heated in a hotplate for 2 min, in order to evaporate solvents. This procedure was repeated several times until we obtained six layers of RuO<sub>2</sub> on the substrate. A final thermal treatment, aiming to promote stabilization and densification of the films and to remove unreacted organic residues, was carried out in a furnace at 450 °C for 2 h. The obtained films were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy.

### 2.3. X-ray diffraction and scanning electron microscopy analyses

X-Ray Diffraction patterns were recorded on Siemens-Brucker D5000 equipment, with copper X-ray source ( $\lambda = 154.06$  pm), Soller slides, a secondary monochromator. To analyze our thin films, it was necessary to use a grazing-incidence X-ray configuration, with an X-ray beam irradiating the thin film plane with a fixed  $\alpha$  angle of 0.5°, a  $2\theta$  step of 0.05° and a counting time of 300 s.

Scanning electron microscopy (JEOL JSM- 5500) was used to characterize the surfaces of RuO<sub>2</sub> films deposited on the various substrates.

### 2.4. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and catalysis

The thin films were cut in identical forms, with similar apparent surfaces of  $1 \pm 0.1$  cm<sup>2</sup>. A homemade device coupling a specific reactor with FTIR spectrometer was used to study the catalytic efficiency of these systems [RuO<sub>2</sub>/ferroelectrics/Si] in presence of air–CH<sub>4</sub> mixture [11,12]. The catalytic efficiency is relative to the proportion of CO<sub>2</sub> (and H<sub>2</sub>O) resulting from classical reaction: CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. The reactor was constituted of a cylindrical cell in which the sample could be subjected to reactive air–methane flow. The cell was heated in a furnace at temperatures ranging between room temperature and 450 °C. Preliminary studies of initial thin films, before any RuO<sub>2</sub> deposition, were carried out at varying temperatures to determine background analyses. Fig. 1 represents the reactor. The emitted gases resulting from conversion of methane into CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O

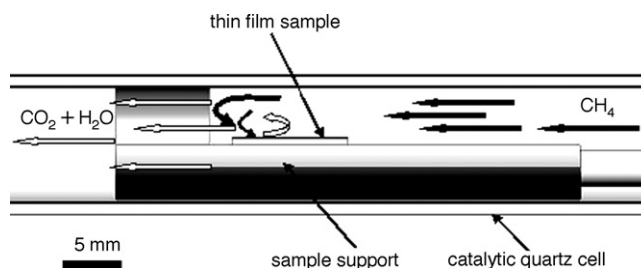


Fig. 1. Catalytic cell for gas solid interaction: air methane flow interacting with thin film.

were then led up to a FTIR spectrometer (UNICAM-MATTSON) allowing analyzing the intensity variations of vibration adsorption bands of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O molecules. The intensities of these bands (surfaces of peaks) were assumed to directly give the conversion rates.

The gas flow-rate was constant (flow rate: 10 cm<sup>3</sup>/mn; gas composition: 12,700 ppm CH<sub>4</sub> in air). The catalytic conversion was analyzed at various fixed temperatures ( $T = 100, 200, 250, 300, 350, 400$  and  $450$  °C). For a given temperature, ninety FTIR spectra were recorded during 1 h, in order to observe time dependent fluctuations of conversion. The FTIR records were then statistically treated to give one unique average for each temperature.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Structural and microstructural characterizations

Due to the small amounts of analyzed phases in thin films, XRD data only allowed identification of phases and evaluation of cell parameters. The RuO<sub>2</sub> phase was easily identified in each sample. The BNN phase was observed only as traces because of weak thickness of the BNN layer. In the case of RuO<sub>2</sub>/SBT sample, all phases were clearly identified. As expected from the XRD configuration (grazing incidence) used in our analyses, Bragg peaks of silicium substrate were not observed. We report the XRD pattern of RuO<sub>2</sub>/SBT sample on Fig. 2. Bragg peaks of RuO<sub>2</sub> and SBT phases are visible. Despite strong experimental errors due to the analysis, estimated elemental cell parameters were found in good agreement with standard parameters (see Section 1): RuO<sub>2</sub>,  $a = 451, c = 311$  pm; SBT,  $a = 553, b = 554, c = 2500$  pm; BNN,  $a = 1242, b = 1248, c = 398$  pm.

A microstructural study was performed by scanning electron microscopy (SEM). Scanning electron microscopy images (secondary electrons) of Fig. 3 (a–f) successively represent typical surfaces of RuO<sub>2</sub> deposited on Pt, SBT, BNN layers

with various magnifications. Fig. 3 (a and b) show the surface morphology of RuO<sub>2</sub>/Pt samples, after thermal treatment. The surface is uniform: a continuous layer of small grains having dimensions ranging between 0.5 and 1 μm is observable. Small white particles with dimensions of 1–5 μm are also observed on the surface. Fig. 3 (c and d) show the surface of RuO<sub>2</sub> deposited on SBT layer, after thermal treatment. The surface is homogeneous and formed of small grains (0.1–0.5 μm). Fig. 3 (e and f) represent the surface of RuO<sub>2</sub>/BNN sample: grain linear dimensions also range from 0.1 to 0.5 μm, frequent discontinuities (cracks) having 5–30 μm of length are clearly observed. These large cracks in RuO<sub>2</sub> films probably result from a difference in adhesion of initial liquid solution deposited on BNN film during spin coating process. It should also be recalled that BNN film was deposited by RF sputtering technique, while SBT film was obtained from MOCVD. Such extended heterogeneities are generally undesirable in applications requiring continuous films and high adhesion: however, in our case, these imperfections associated with surface roughness might be interesting to improve CH<sub>4</sub> gas adsorption and catalytic efficiency.

#### 3.2. FTIR analysis of catalytic efficiency

The initial SBT and BNN layers deposited on Si substrates (before any RuO<sub>2</sub> deposition) delivered no FTIR CO<sub>2</sub> signals when they were subjected to catalytic action of air methane flow. A specific FTIR analysis of the initial Pt/Si substrate, before any RuO<sub>2</sub> deposition, was carried out with the same air–methane flows corresponding to 12,000 ppm of CH<sub>4</sub>. No catalytic response was evidenced in the temperature range 100–450 °C. Despite the well-known catalytic effect of Pt, this absence of conversion into CO<sub>2</sub> might be due to the very small amount of Pt on Si substrate (layer of 20 nm) and to the weak Pt specific active surface.

The typical absorption bands of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O molecules are shown in Fig. 4 (a–c, respectively) for thermally treated RuO<sub>2</sub> on Pt (4a), SBT (4b) and BNN (4c) substrates. The evolution of the CO<sub>2</sub> peak surface can give a relative estimation of conversion rate and catalytic efficiency. In fact, the ratio CO<sub>2</sub> over CH<sub>4</sub> peaks surfaces should better represent the conversion efficiency. All surface measurements were normalized to the CH<sub>4</sub> band surface. Table 1 reports the numerical values of FTIR CO<sub>2</sub> band intensities due to catalytic conversion by each film,

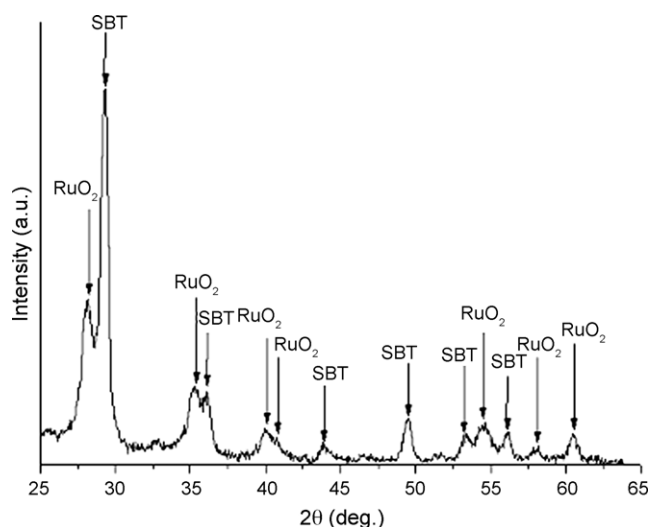


Fig. 2. XRD patterns of RuO<sub>2</sub>/SBT/substrate after heating at 450 °C/2 h. Presence of RuO<sub>2</sub> and SBT phases.

Table 1  
Conversion of CH<sub>4</sub> into CO<sub>2</sub>

Temperature (°C)	$I$ (RuO <sub>2</sub> /Pt/Si)	$I$ (RuO <sub>2</sub> /SBT/Si)	$I$ (RuO <sub>2</sub> /BNN/Si)
100	0	0	0
200	0.078	0	0.122
250	0.156	0.18	0.427
300	0.702	0.765	0.732
350	0.975	2.025	1.281
400	2.535	2.52	3.355
450	2.613	2.61	3.721

Intensity ( $I$ ) of CO<sub>2</sub> vibrational bands from FTIR analyses (in arbitrary units).  $I$ (RuO<sub>2</sub>/Pt, SBT, BNN): responses of RuO<sub>2</sub> on Pt, SBT, BNN layers.

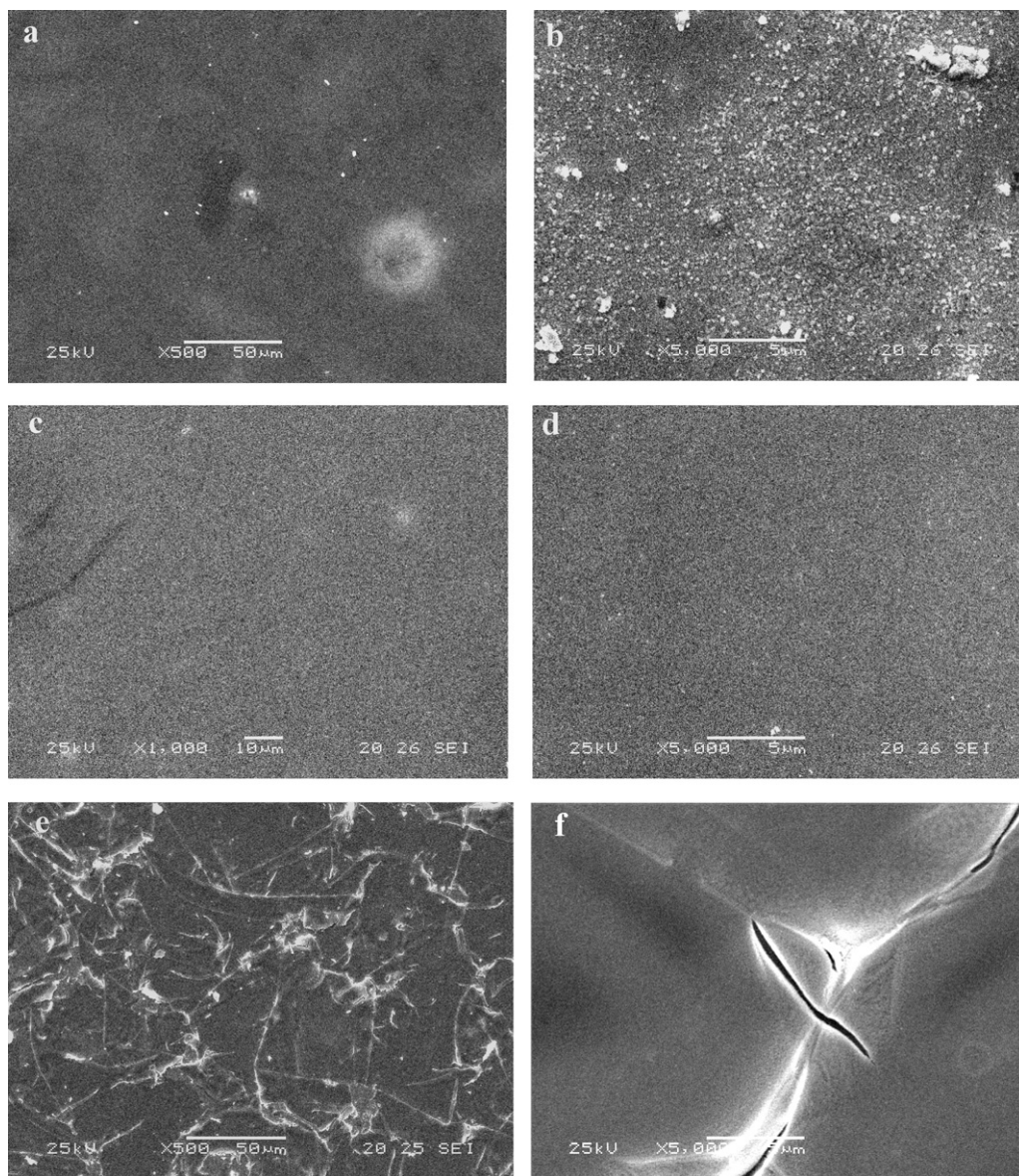


Fig. 3. Scanning Electron Microscopy images of RuO<sub>2</sub> films on Pt, SBT, BNN layers, with various magnifications: (a) Pt (×500), (b) Pt (×5000), (c) SBT (×1000), (d) SBT (×5000), (e) BNN (×500), (f) BNN (×5000). (b) Particles on RuO<sub>2</sub>/Pt surface, (d) homogeneous RuO<sub>2</sub>/SBT surface, (e and f) large defects and cracks on RuO<sub>2</sub>/BNN surface.

for seven temperatures 100, 200, 250, 300, 350, 400 and 450 °C. These data were obtained after subtracting the residual CO<sub>2</sub> background, systematically observed at low temperatures in such experimental configuration, because of environmental conditions.

Fig. 5 reports these results. Let us recall that on abscissa (temperature axis), we have reported averaged data for a given temperature. The thermal evolution shows increasing catalytic activation up to an optimal temperature that we established as being close to 400 °C for RuO<sub>2</sub> catalyst. At low temperature, no significant conversion occurred, despite the fact that residual environmental CO<sub>2</sub> traces were observed. From 200 to 250 °C, CH<sub>4</sub> conversion into CO<sub>2</sub> started. Above 400 °C, catalytic efficiency was not improved in a significant way. The experiment at 450 °C shows that catalytic activation reached a limit.

The observed thermal evolution of catalytic activity can be interpreted in terms of elemental Arrhenius model as follows:  $I(\text{CO}_2) = A \exp(-E/RT)$ , where  $E$  is activation energy of catalytic mechanism for each sample. As a first approximation, we have obtained, for the Pt, SBT and BNN based samples, the following activation energies in J mol<sup>-1</sup>: 43,295; 42,705; 39,190. In other terms, we observe a decreasing energetic barrier respectively for Pt, SBT and BNN based multilayers, which agrees well with a better capacity of BNN based samples to convert CH<sub>4</sub> into CO<sub>2</sub>.

The main difficulty of such measurements resides in the fact that our system presents some fluctuations in flow rate, in catalytic interactions between gas and film, mainly because of gas convection occurring in the reactor cell. Other fluctuations might be caused by gas circulation in the spectrometer, and during evacuation of this gas out of the spectrometer. It is the

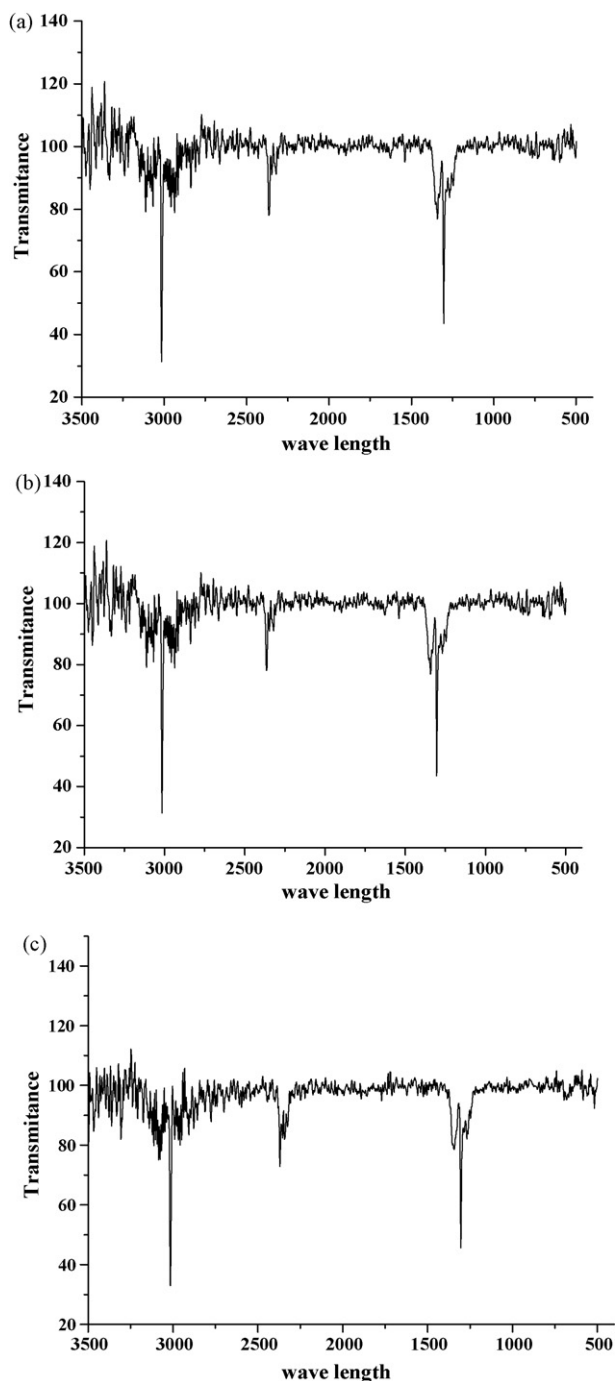


Fig. 4. (a) FTIR spectra obtained for RuO<sub>2</sub>/Pt sample at 400 °C. FTIR Modes: CH<sub>4</sub>, 3020 cm<sup>-1</sup>; CO<sub>2</sub>, 2350 cm<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O, 1600 cm<sup>-1</sup>. (b) FTIR spectra obtained for RuO<sub>2</sub>/SBT sample at 400 °C. FTIR Modes: CH<sub>4</sub>, 3020 cm<sup>-1</sup>; CO<sub>2</sub>, 2350 cm<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O, 1600 cm<sup>-1</sup>. (c) FTIR spectra obtained for RuO<sub>2</sub>/BNN sample at 400 °C. FTIR Modes: CH<sub>4</sub>, 3020 cm<sup>-1</sup>; CO<sub>2</sub>, 2350 cm<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O, 1600 cm<sup>-1</sup>.

reason why FTIR data were recorded during delays of 1 h for each fixed temperature. Finally, the general relative incertitude on  $I/I_0$  values was estimated to be close to  $\Delta \ln I/I_0 = 0.10$  at 400 °C. This incertitude increases with decreasing catalytic temperature ( $I$  (CO<sub>2</sub>) decreases). Despite these experimental incertitudes, we might admit that the catalytic efficiency of RuO<sub>2</sub>/BNN samples was higher than that of the two other samples.

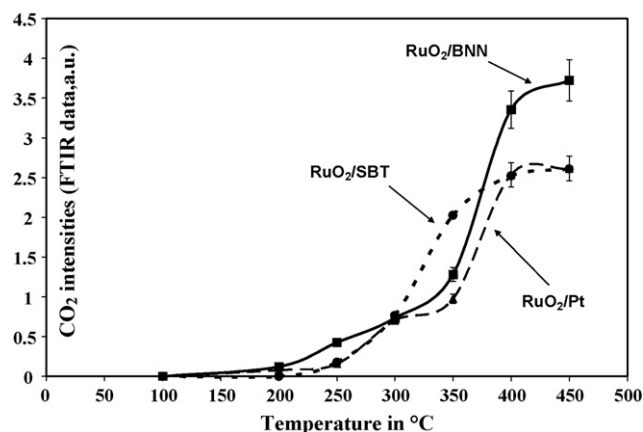


Fig. 5. Catalytic efficiency of RuO<sub>2</sub> films from FTIR data. CO<sub>2</sub> intensities of adsorption bands in arbitrary units: —■—, BNN; - - - , SBT; · · · · , Pt. Data are obtained from statistical analysis of CO<sub>2</sub> intensity during 1 h at a fixed temperature.

These differences in catalytic behaviors might be interpreted in terms of surface roughness of RuO<sub>2</sub> film and / or coupling effect of Pt, SBT, BNN interlayers. In the case of Pt substrate, a good adhesion of initial RuO<sub>2</sub> precursor on Pt film should have allowed a homogeneous growth of RuO<sub>2</sub> film, giving rise to a relatively smooth surface, which is not in favor of optimal catalysis. In the case of SBT film deposited from MOCVD technique, the adhesion should also be satisfactory, probably because of the SBT surface nature. In addition, the crystal growth of RuO<sub>2</sub> on SBT should have been facilitated probably because of the oxide nature itself. In the case of BNN substrate, the deposition process was fully different (RF sputtering), and probably because of nature of BNN surface, adhesion of initial precursor film should have been insufficient, and cracks were generated during crystal growth and thermal treatment.

This difference in catalytic behavior might also be interpreted in terms of a hypothetical coupling of BNN with metallic RuO<sub>2</sub>: in fact, cracks and porosity should facilitate interactions of CH<sub>4</sub> gas molecules with BNN/RuO<sub>2</sub> interfaces, improving gas adsorption along BNN/RuO<sub>2</sub> corners, enhancing electron–oxygen exchanges at these interfaces.

#### 4. Conclusion

In the present work, catalytic multilayers involving RuO<sub>2</sub> catalyst deposited on ferroelectric films were successfully synthesized. The various phases constituting catalyst and ferroelectrics were unambiguously identified from X-ray diffraction. SEM analyses allowed characterizing the surface qualities. Making use of a homemade device, FTIR analyses of CH<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub> catalytic interactions under air–methane flows were performed at variable temperatures up to 450 °C. The RuO<sub>2</sub>/SBT and RuO<sub>2</sub>/BNN multilayers presented interesting catalytic efficiencies that appeared as being significantly improved in comparison with that of the RuO<sub>2</sub>/Pt multilayer. These differences in catalytic activities might be due first to the two different deposition processes of ferroelectric layers, and secondly to the nature of adhesion between each Pt, SBT, or

BNN film and the RuO<sub>2</sub> layer. The observed performances of RuO<sub>2</sub>/BNN multilayer might be connected with increased specific surface coupled with enhanced catalytic actions due to BNN/RuO<sub>2</sub> interfaces. Now, electrical measurements are planned in order to test these catalytic–ferroelectric multilayers and to better understand the influence of ferroelectric undercoating on catalytic responses.

## References

- [1] K. Takemura, T. Sakuma, Y. Miyasaka, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 2967.
- [2] K.M. Glassford, J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 1732.
- [3] Emil.V. Jelenkovic, K.Y. Tong, W.Y. Cheung, S.P. Wong, *Microelectron. Reliab.* 43 (2003) 49–55.
- [4] M. Wittmer, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2 (1984) 273.
- [5] S.D. Bernstein, T.Y. Wong, Y. Kisler, R.W. Tustison, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 12.
- [6] Y.S. Huang, P.C. Liao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 55 (1998) 179.
- [7] P.S. Patil, E.A. Ennaoui, C.D. Lokhande, M. Muller, M. Giersig, K. Diesner, H. Tributsch, *Thin Solid Films* 310 (1997) 57.
- [8] L.-J. Meng, E. Fortunato, R. Nunos, M.P. dos Santos, *J. Korean Phys. Soc.* 32 (1998) S1835.
- [9] J.G. Lee, Y.T. Kim, S.K. Min, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 5473.
- [10] Q.X. Jia, S.G. Song, et al. *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 1069.
- [11] S. Saitzek, S. Villain, J.-R. Gavarri, *Advanced Materials and Technologies, Material Science Forum*, vol. 513, Trans Tech Publications, 2006, pp. 1–14.
- [12] P. Nowakowski, S. Villain, J.-R. Gavarri, A. Kopia, J. Kusinski, *Materials Engineering, Proceedings Advanced Materials Technologies AMT'2007, Warsaw, 17–21 June, 2007.*

# Structure, microstructure, and size dependent catalytic properties of nanostructured ruthenium dioxide

Pawel Nowakowski<sup>a</sup>, Jean-Pierre Dallas<sup>a</sup>, Sylvie Villain<sup>a</sup>,  
Agnieszka Kopia<sup>b</sup>, Jean-Raymond Gavarri<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Université du Sud Toulon Var, IM2NP, UMR CNRS 6242, BP 20132, 83 957 LA GARDE, France

<sup>b</sup>University of Science and Technology, AGH, Al. Mickiewicza 30, 30 059 Cracow, Poland

Received 14 November 2007; received in revised form 14 January 2008; accepted 18 January 2008

Available online 20 February 2008

## Abstract

Nanostructured powders of ruthenium dioxide RuO<sub>2</sub> were synthesized via a sol gel route involving acidic solutions with pH varying between 0.4 and 4.5. The RuO<sub>2</sub> nanopowders were characterized by X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM). Rietveld refinement of mean crystal structure was performed on RuO<sub>2</sub> nanopowders and crystallized standard RuO<sub>2</sub> sample. Crystallite sizes measured from X-ray diffraction profiles and TEM analysis varied in the range of 4–10 nm, with a minimum of crystallite dimension for pH = 1.5. A good agreement between crystallite sizes calculated from Williamson Hall approach of X-ray data and from direct TEM observations was obtained. The tetragonal crystal cell parameter (*a*) and cell volumes of nanostructured samples were characterized by values greater than the values of standard RuO<sub>2</sub> sample. In addition, the [Ru–O<sub>6</sub>] oxygen octahedrons of rutile structure also depended on crystal size. Catalytic conversion of methane by these RuO<sub>2</sub> nanostructured catalysts was studied as a function of pH, catalytic interaction time, air methane composition, and catalysis temperature, by the way of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy coupled to homemade catalytic cell. The catalytic efficiency defined as FTIR absorption band intensities *I*(CO<sub>2</sub>) was maximum for sample prepared at pH = 1.5, and mainly correlated to crystallite dimensions. No significant catalytic effect was observed from sintered RuO<sub>2</sub> samples.

© 2008 Elsevier Inc. All rights reserved.

**Keywords:** Ruthenium dioxide; Sol gel process; Nanopowders; X-ray diffraction analysis; Rietveld structure analysis; Electron microscopy; Catalytic properties; Infrared spectroscopy

## 1. Introduction

Ruthenium dioxide presents a tetragonal rutile structure and a large variety of interesting properties. It is one of the best electronic conductive oxides [1–3]. It is a good catalyst as well as for reduction as for oxidation of specific gases [4–6]. This dioxide offers: (i) good thermal and chemical stabilities [7,8], (ii) strong resistance against chemical corrosion [9], and (iii) excellent chemical diffusion barrier [10]. In the area of microelectronics, RuO<sub>2</sub> was proposed as complementary metal–oxide–semiconductor (CMOS) component, and as electrode for DRAM (random access memory) capacitor [11,12].

It was also investigated as a catalyst for CO [13,14] or C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [15,16] gas conversion. However, its capacity to convert methane into CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O was never developed probably because of its high cost. Recently, many researches were concentrating on the development of new generations of gas sensors based on MOS technologies (metal–oxides–semiconductors) [17,18].

In previous works, we developed a series of studies on nanostructured catalytic ceria CeO<sub>2</sub> [19,20] and on ceria based thin films [21]. In the present work, we study correlations between crystal structure, microstructure, and catalytic conversion properties of RuO<sub>2</sub> nanopowders synthesized from a sol gel route depending on variable pH conditions. These RuO<sub>2</sub> based materials might be integrated into new miniaturized gas sensor devices.

\*Corresponding author.

E-mail address: [gavarri.jr@univ-tln.fr](mailto:gavarri.jr@univ-tln.fr) (J.-R. Gavarri).



## 2. Experimental

In this section, we present first a specific sol gel elaboration method allowing preparing RuO<sub>2</sub> nanostructured powders having variable microstructure. Then, each synthesized nanostructured powder was characterized by X-ray diffraction and electron microscopy analysis. Finally, a homemade catalytic device was used to compare the catalytic conversion efficiency of air–methane gas mixtures by these nanopowders presenting various microstructures.

With regard to the potential pH data available in the literature [22], pH conditions should play a prominent role in our sol gel approach. So, we might expect some stabilization of various chemical species, for increasing values of pH: the main chemical species stable in water should be first Ru<sup>3+</sup> ionic species (in acid solution), then Ru<sup>4+</sup> species, and, finally, hydrated RuO<sub>2</sub> solid species.

### 2.1. Chemical precursors

Hydrate ruthenium (III) chloride (RuCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O) 99.9% (PGM basis) was supplied by Alfa Aesar. Ammonia solution (NH<sub>4</sub>OH) was supplied by Aldrich. Absolute ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) was supplied by Carlo Erba Reagents.

### 2.2. Preparation of samples

Ruthenium dioxide precursor solution was prepared by dissolving the hydrate ruthenium (III) chloride, RuCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O, in absolute ethanol. The solution was agitated for 24 h under air by the means of rotating magnet (400 rotations per minute). A dark brown colloidal solution (the sol) was obtained. At this step, acidic solution was obtained with pH = 0.4. After 7 days of ageing in room conditions, a wet gel was formed without any modification of pH and color. It should be noted that agitation process plays a prominent role by inserting oxygen in the liquid medium, and insuring a certain value of redox potential. Then, the next step consisted in adding well-controlled amounts of NH<sub>4</sub>OH solution to this gel, in order to reach the following pH: 0.4, 1.5, 2.0, 3.0, and 4.5. It should be noted that, from pH 4.5, precipitation of Ru(OH)<sub>3</sub> started. As this hydroxide is unstable in presence of oxygen (from air), the precipitation of the RuO<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O phase occurred, which was expected from the potential pH diagram data [23].

The wet gels were exposed to two successive cycles of heat treatment:

- (1) in cycle 1, the wet gel was heated at a fixed temperature of 120 °C during 1 h: as a consequence, the solvent was completely evaporated and a new dark brown xerogel was formed and
- (2) in cycle 2, this gel was heated at 450 °C for 2 h and, finally, anhydrous RuO<sub>2</sub> powder crystallized.

Finally, five samples, at five different pHs, were selected for structural, microstructural, and catalytic study. The

samples were designated as RuO<sub>2</sub>-*n* with *n* = 1–5, successively for pH = 0.4, 1.5, 2, 3, 4.5. A standard sample was prepared by heating a RuO<sub>2</sub> sample (pH = 1.5) at 800 °C for 10 h, under air. This sample will be noted as RuO<sub>2</sub>-standard.

### 2.3. X-ray diffraction analysis

X-ray diffraction patterns were recorded on Siemens-Brucker D5000 equipment working in a classical  $\theta$ – $2\theta$  angles coupled mode, with copper X-ray source ( $\lambda = 1.5406$  Å), Soller slides, a secondary monochromator and a rotating sample holder. Structural refinements based on Rietveld method (RM) were performed making use of specific FullProf software [24–26] that allows calculating all structural parameters, including atom coordinates, profile parameters, from X-ray diffraction intensity profiles.

### 2.4. Electron microscopy

Morphologies and chemical composition (EDS) of the powder agglomerates were investigated using the scanning electron microscope (SEM) Philips XL30. For morphologies and crystals sizes/coherence lengths determination the transmission electron microscopy (TEM) observations were carried out using the TecnaiG2 microscope, operating at 200 kV, with LaB<sub>6</sub> source, equipped with CCD camera.

### 2.5. Catalytic analysis

The catalytic properties of these RuO<sub>2</sub> nanopowders in presence of air–CH<sub>4</sub> mixture were studied making use of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The gas mixtures were supplied by Linde gas (methane conex high quality, R&D class 1). The equipment was an FTIR Unicam-Mattson spectrometer working with cube corner technology. Powder samples were first exposed to air–CH<sub>4</sub> action in a homemade heated cell (Fig. 1); then, the emitted gases were analyzed through the FTIR equipment.

The catalytic efficiency is relative to the proportion of CO<sub>2</sub> (and H<sub>2</sub>O) resulting from classical reaction: CH<sub>4</sub> + 2O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. The reactor was constituted of a cylindrical cell in which the sample could be subjected to reactive air–methane flow. The sample temperature was controlled by a thermocouple, and stabilized at a given

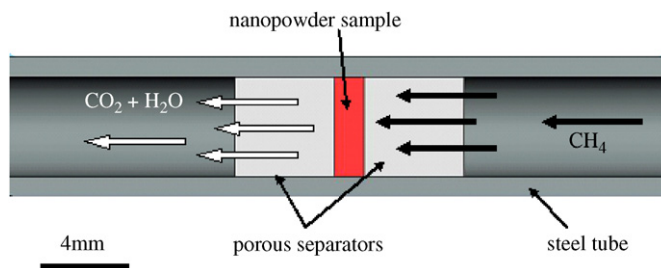


Fig. 1. Catalytic cell adapted to powder analysis. Analyses of air–methane flow at variable temperatures (2500 ppm CH<sub>4</sub>, fixed speed of 10 cm<sup>3</sup>/min).

$T_{\text{cat}}$ -value corresponding to a given catalytic activity. The fixed mass (0.03 g for each test) of  $\text{RuO}_2$  powder was placed between two porous ( $\text{ZrO}_2$ ) separators (separators 1 and 2 (Fig. 1)).

The various gas flows, controlled by the flow meters (2500–100 ppm  $\text{CH}_4$  in air), crossed through the separator 1, then the sample, finally the separator 2, with a fixed slow speed ( $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ).

The cell was heated in a furnace at temperatures ranging between room temperature and  $550^\circ\text{C}$ .

Preliminary studies were carried out at variable temperatures to determine background analysis.

Fig. 1 represents the homemade reactor cell. The emitted gases resulting from conversion of methane into  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  were then led up to the FTIR spectrometer. The intensity variations of vibration adsorption bands of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , and  $\text{H}_2\text{O}$  molecules were then determined with FTIR records of 30 s with interval of 30 s. The catalytic conversion was analyzed at various fixed temperatures from 150 at  $530^\circ\text{C}$  with interval of  $20^\circ\text{C}$ . The catalytic efficiency was determined from surface measurements of the absorption bands of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  at a certain time  $t$  of gas–solid interaction: in fact, these intensities are determined for a given time of FTIR measurement, while a permanent flow crossed through the sample. For a fixed time  $t$  and a given temperature  $T_{\text{cat}}$ , the catalytic efficiency was defined as being proportional to the intensity of  $\text{CO}_2$  peak  $I(\text{CO}_2)$ . The FTIR intensities of  $\text{CH}_4$  absorption peaks were shown to linearly vary with air–methane composition (notes as  $\Phi_{\text{CH}_4}$  in ppm). This value  $I(\text{CO}_2)$  is directly linked to the derivative  $dX/dt$  of total  $\text{CO}_2$  amount  $X$ , which was formed during the conversion reaction, and depending itself on time  $t$ . In other terms, the integral of the curve  $dX/dt$  should directly deliver the total amount of  $\text{CO}_2$  associated with  $\text{CH}_4$  conversion by the system.

### 3. Results

#### 3.1. Structural characterizations

The XRD analyses were carried out for all samples, and then the diffraction patterns were indexed and diffraction profiles were refined from RM [27,28], using the FullProf software analysis adapted to X-ray diffraction. Each refinement calculation was performed with similar parameters. For rutile structure (with space group  $P4_2/mnm$ ), the Wyckoff atomic positions are, respectively: Ru ( $2a$ :  $0, 0, 0/\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) and O ( $4f$ :  $x, x, 0/\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}/\frac{1}{2} + x/\frac{1}{2} - x/\frac{1}{2} - x, -x, 0$ ). So, the main refined parameters were the two tetragonal cell parameters ( $a$  and  $c$ ), one oxygen coordinate and two mean Debye–Waller factors. These Debye–Waller factors ( $B_{\text{iso}} = 8\pi^2/3 \langle \Delta u \rangle^2$  with  $\langle \Delta u \rangle$  representing mean atom thermal vibrations or static distortions due to defects), were calculated as being mean global factors for Ru and O atoms: the refinement of individual values for Ru and O did not deliver any improvement of refinement results.

The occupancy factors of Ru and O atoms ( $n_{\text{occ}}$ ) were first fixed to expected values of 0.5 and 1. Then, they were released at the end of Rietveld calculations: their refined values were stabilized close to initial stoichiometric values, without any improvement of refinement results.

The profile parameters were the classical  $U$ ,  $V$ ,  $W$  parameters of Lorentzian like approach proposed by the software. A texture parameter was also taken into account.

The diffraction patterns of  $\text{RuO}_2$ - $n$  samples (observed and calculated profiles, obtained for various pH) and of standard crystallized  $\text{RuO}_2$  sample are reported, respectively, in Figs. 2a–e and 3. As it should be remarked especially for sample  $\text{RuO}_2$ -4 (Fig. 2d), a relatively poor fit is obtained for the (210) reflection: this might be due to complexity of crystallite population in such samples, with presence of diversified anisotropic nanosized crystals. In fact, the FULLPROF software cannot take into account the three parameters, anisotropy, size effect, and microstrain.

The various refined parameters are listed in Table 1. The classical  $R$  factors determining the quality level of refinement are reported in this table (see table note for definitions).

At the end of refinement calculations, we used the Williamson–Hall (W–H) plot representations [29,30] to extract size effect noted  $D_{hkl}$  (or coherence length), depending on crystal direction, and distortion effect ( $\varepsilon_{hkl}$ ), also depending of crystal direction.

The W–H plots (Fig. 4) were obtained using the mathematical relation (1):

$$\frac{\Delta(2\theta) \cos(\theta)}{\lambda} = \frac{1}{D_{hkl}} + 2\varepsilon_{hkl} \left( \frac{2 \sin \theta_{hkl}}{\lambda} \right) \quad (1)$$

and reporting the experimental values  $Y = \Delta(2\theta)\cos\theta$  and  $X = 2 \sin \theta/\lambda$  on a graph ( $Y$ ,  $X$ ).

In these expressions:

- $D_{hkl}$  is the average crystallite size or coherence length depending on  $hkl$  indices;
- $\Delta(2\theta) = (\Delta(2\theta)_{\text{sample}} - \Delta(2\theta)_{\text{standard}})$  is the contribution of size effect and distortion to the full width at half maximum (FWHM) of Bragg peaks ( $hkl$ ), assuming that profiles are strictly Lorentzian;
- $\theta$  is the Bragg angle;
- $\Delta(2\theta)_{\text{sample}}$  is the observed FWHM of the Bragg peak;
- $\Delta(2\theta)_{\text{standard}}$  is the instrumental contribution obtained from crystallized  $\text{RuO}_2$  sample;
- $\lambda$  is the X-ray wavelength; and
- $\varepsilon_{hkl} = \Delta d/d$  is the microstrain due to defects.

The instrumental  $\Delta(2\theta)_{\text{standard}}$  values were determined from profile analyses of the highly crystallized  $\text{RuO}_2$ -standard sample (Fig. 3).

In Figs. 4a–e, W–H plots of  $\text{RuO}_2$ - $n$  nanostructured samples are reported. The (101) peaks were included in our estimation because of they relatively strong intensities. The (310) Bragg peaks having weak intensities (Figs. 2b–d),

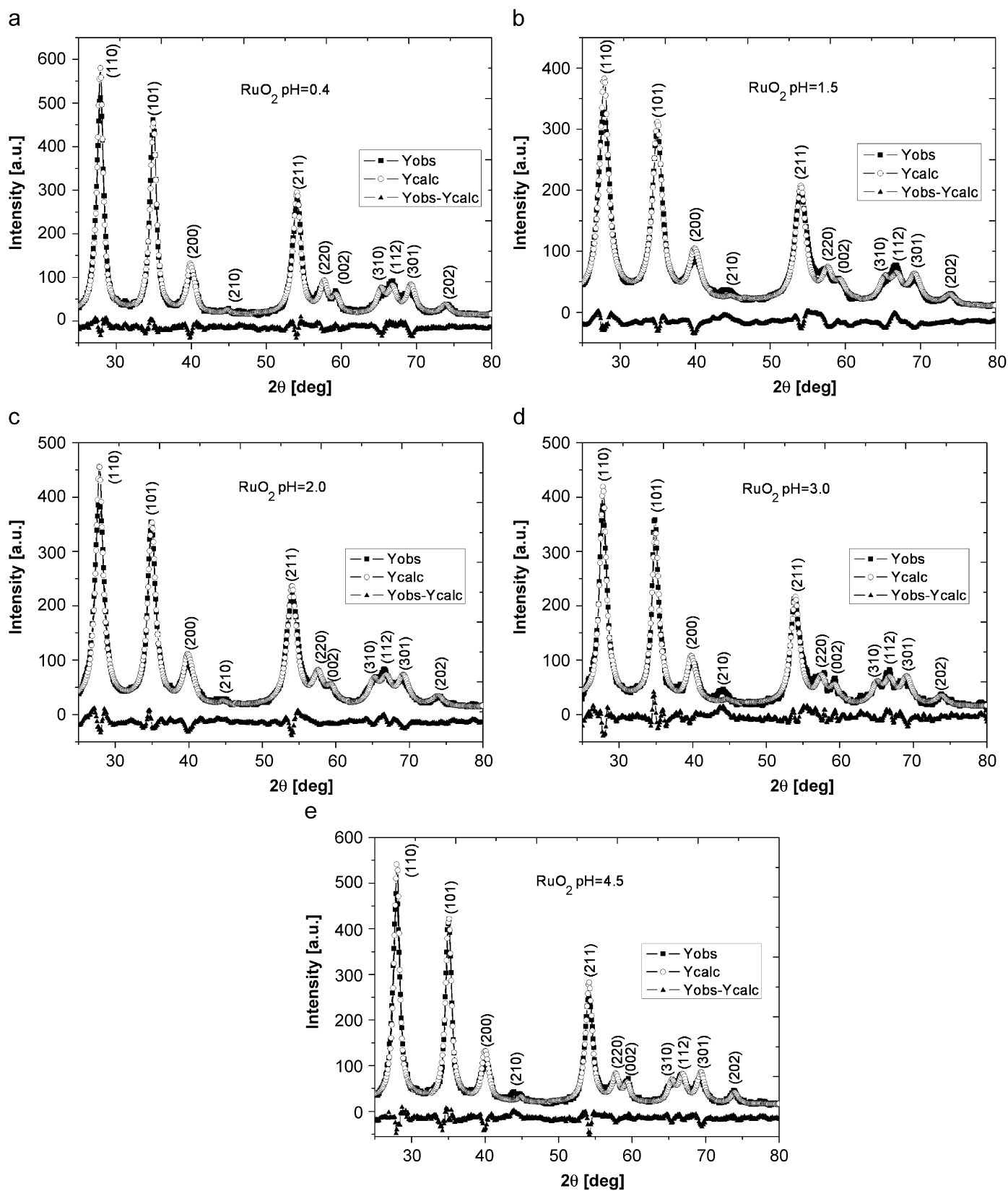


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of  $\text{RuO}_2$ - $n$  samples (Rietveld method:  $Y$  observed  $\blacksquare$  and  $Y$  calculated  $\circ$ ) at: (a) pH = 0.4, (b) pH = 1.5, (c) pH = 2.0, (d) pH = 3.0, and (e) pH = 4.5.  $\blacktriangle$ —(difference:  $Y$  observed— $Y$  calculated).

present abnormal FWHM values (Figs. 4b–d). These abnormal values are generally associated with large dimensions of crystal or small distortions. It is the reason why they were excluded from our  $D$  and  $\varepsilon$  determinations. For the same reasons, the (301) peak for RuO<sub>2</sub>-2 sample (Fig. 2b) and (112) peak for RuO<sub>2</sub>-3 sample (Fig. 2c) is removed from our estimations.

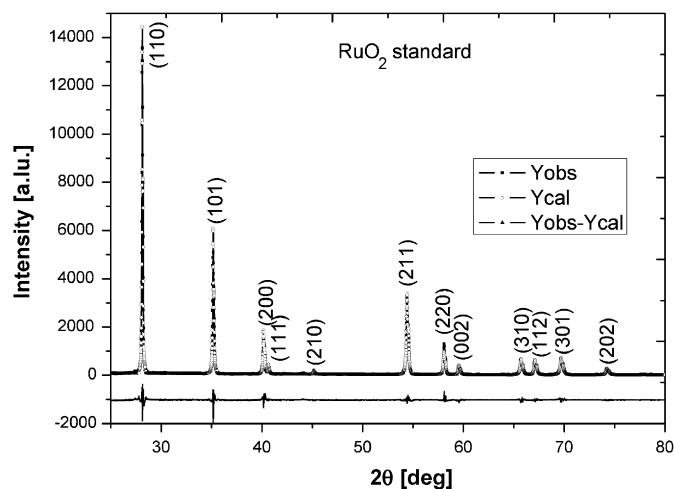


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of standard RuO<sub>2</sub> prepared by heating RuO<sub>2</sub> sample (pH = 1.5) at 800 °C for 10 h, under air. (Rietveld method: ■— $Y$  observed—experimental data, ○— $Y$  calculated values), and ▲—(difference:  $Y$  observed— $Y$  calculated).

It should also be noticed that, for the RuO<sub>2</sub> samples obtained at pH = 1.5, 2.0 (Figs. 2b and c), the (002) Bragg peaks are large; however, they are thin for the samples prepared at pH = 0.4, 3.0 and 4.5 (Figs. 2a and d). In the case of RuO<sub>2</sub> sample prepared at pH = 3.0, the very low value of FWHM should result from a strong anisotropy of nanocrystal with elongated dimension in the  $c$ -axis direction.

These correlations gave the final values of  $D_{hkl0}$  (and  $\varepsilon_{hkl0}$ ) corresponding to size effect (and distortions) in directions perpendicular to the  $c$ -axis of rutile structure. In fact, the complexity of W–H plots was probably due to certain anisotropy of distortions and presence of elongated nanocrystals with  $c$ -axis parallel to the longest dimension.

Table 2 reports the various interatomic distances  $d_1$  (Ru–O bond in [110] direction),  $d_2$  (out of (001) plane) and Ru–Ru (along octahedron chains of rutile structure), the calculated W–H  $D_{hkl}$  and  $\varepsilon_{hkl}$  values. The ratio  $d_1/d_2$  characterizing the oxygen octahedron anisotropy is reported: it is weaker than 1 for nanosized powders, and close to 1 for crystallized sample (in which oxygen octahedrons should be quasi-isotropic). Our results obtained for crystallized samples are in good agreement with the ones previously published by Hazen et al. [31]; however, the cell parameters and the ratio  $d_1/d_2$ , obtained for nanosized samples, are significantly different from the corresponding parameters obtained for large crystals.

Table 1

Structural parameters refined from Rietveld calculations from powder diffraction data for each RuO<sub>2</sub>- $n$  sample

	RuO <sub>2</sub> -1:pH = 0.4	RuO <sub>2</sub> -2:pH = 1.5	RuO <sub>2</sub> -3:pH = 2.0	RuO <sub>2</sub> -4:pH = 3.0	RuO <sub>2</sub> -5:pH = 4.5	RuO <sub>2</sub> -micro
$a$ (10 <sup>-10</sup> m) ( $\sigma_a$ )	4.516 (0.001)	4.521 (0.001)	4.518 (0.001)	4.527 (0.001)	4.519 (0.001)	4.4904 (0.0001)
$c$ (10 <sup>-10</sup> m) ( $\sigma_c$ )	3.113 (0.001)	3.111 (0.001)	3.105 (0.001)	3.111 (0.001)	3.116 (0.001)	3.1040 (0.0001)
$x$ (O) ( $\sigma_x$ )	0.298 0.002	0.297 0.002	0.298 0.002	0.305 0.003	0.313 0.003	0.312 0.002
$B_{\text{iso}}$ (10 <sup>-20</sup> m <sup>2</sup> ) ( $\sigma_B$ )	0.96 0.15	1.20 0.26	0.54 0.19	0.55 0.26	1.32 0.13	0.46 0.08
$n_{\text{occ}}$ (Ru)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
$n_{\text{occ}}$ (O)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
UVW (profile)	5.831 -5.248 0.673	5.342 -5.842 0.843	4.842 -6.441 0.373	4.342 -7.041 0.173	3.342 -8.241 0.260	0.250 -0.255 0.471
$R$ factor	1.86	2.76	1.92	2.87	2.61	2.43
$R_p$ profile (%)	10.3	11.5	9.80	13.6	13.2	18.8
$R_{\text{wp}}$ (%)	12.3	14.2	11.4	16.9	15.6	23.7
$R_e$ (%)	15.5	16.6	15.8	17.3	17.4	6.65
$\chi^2$ (%)	0.64	0.73	0.52	0.95	0.842	15.7
Zero shift	0.029	0.022	-0.031	0.024	0.026	0.018
Displacement	0.002	0.002	-0.002	0.004	0.175	0.005

Notes:  $n_{\text{occ}}$ : occupancy factors. Wyckoff positions: Ru (2a); O (4f); 1 Å = 10<sup>-10</sup> m,  $R$ —crystallographic  $R$ -factor:  $R = 100 \frac{\sum_i |F_{\text{obs},k} - F_{\text{calc},k}|}{\sum_i |F_{\text{obs},k}|}$ ,  $R_p$ —profile

factor:  $R_p = 100 \frac{\sum_{i=1}^n |y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}}|}{\sum_{i=1}^n |y_i^{\text{obs}}|}$ ,  $R_{\text{wp}}$ —weighted profile factor:  $R_{\text{wp}} = 100 \left[ \frac{\sum_{i=1}^n w_i |y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}}|^2}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^{\text{obs}2}} \right]^{1/2}$ ,  $R_{\text{exp}}$ —expected weighted profile factor:

$R_{\text{exp}} = 100 \left[ \frac{(n-p)}{\sum_i w_i y_i^{\text{obs}}} \right]^{1/2}$ ,  $\chi^2$ —chi-square function of fit:  $\chi^2 = \sum_i w_i \{y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}}\}^2$  [25].

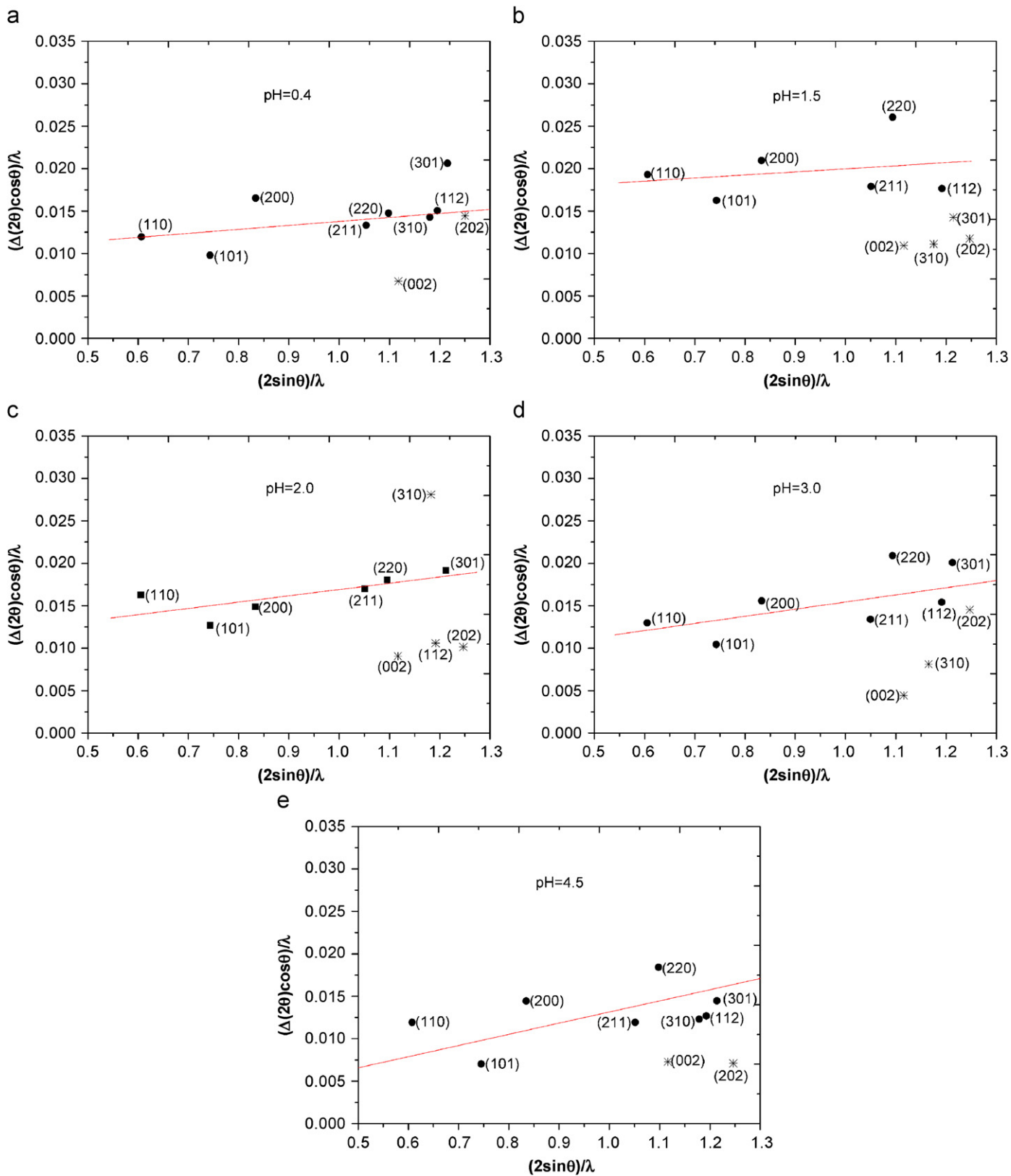


Fig. 4. Williamson–Hall plots for  $\text{RuO}_2\cdot n$  samples: (a) pH = 0.4, (b) pH = 1.5, (c) pH = 2.0, (d) pH = 3.0, and (e) pH = 4.5. ●—values included in the  $D$  (crystals size or coherence lengths) estimation, and \*—values eliminated from linear correlations of W–H plots.

Table 2  
Structural and microstructural data for RuO<sub>2-n</sub> samples

Sample- <i>n</i> pH	Cell volume <i>V</i> in (10 <sup>-10</sup> m) <sup>3</sup>	Ru–O bond length <i>d</i> <sub>1</sub> (in [110] crystal direction) in 10 <sup>-10</sup> m	Ru–O bond length <i>d</i> <sub>2</sub> (out of (00l) plane) in 10 <sup>-10</sup> m	Ratio <i>d</i> <sub>1</sub> / <i>d</i> <sub>2</sub>	Ru–Ru bond length	Size <i>D</i> (Williamson–Hall) (nm)	Distortion (Williamson–Hall) <i>ε</i>
RuO <sub>2-1</sub> :pH = 0.4	63.494	1.895	2.021	0.938	1.556	11	0.0023
RuO <sub>2-2</sub> :pH = 1.5	63.612	1.897	2.021	0.938	1.555	8	0.0047
RuO <sub>2-3</sub> :pH = 2.0	63.420	1.897	2.017	0.940	1.552	10.5	0.0037
RuO <sub>2-4</sub> :pH = 3.0	63.773	1.948	1.991	0.978	1.555	12	0.0032
RuO <sub>2-5</sub> :pH = 4.5	63.654	1.992	1.962	1.015	1.558	16.5	0.0036
RuO <sub>2-micro</sub>	62.597	1.972	1.957	1.007	1.552	250	0.0008

### 3.2. Role of pH on structure and microstructure

#### 3.2.1. Cell parameters, size, and distortions

From Table 1, some significant modifications in structural parameters can be observed. In the RuO<sub>2-n</sub> series, the cell parameter *a* is close to  $a = 4.52 \times 10^{-10}$  m while this parameter is significantly smaller for standard RuO<sub>2</sub> sample ( $a = 4.49 \times 10^{-10}$  m). Taking into account the experimental errors, the difference between these values is quite significant.

In Table 2, the various calculated *D* and *ε* values are reported for each sample. The main result resides in the fact that a minimum of crystal size and maximum of crystal distortion is observed for pH = 1.5. Fig. 5 shows the evolution of *D* versus pH.

#### 3.2.2. Atom coordinates

The oxygen coordinate *x* varies with pH: from *n* = 1–5, it increases from *x* = 0.298 to 0.31 and, for standard sample, *x* = 0.31. In Table 2, these variations involve significant evolutions of the two Ru–O distances: as pH increases, the Ru–O bond length (*d*<sub>1</sub>) located in (*a*<sub>1</sub>, *a*<sub>2</sub>) plane of rutile structure increases, while the other distance of the [RuO<sub>6</sub>] octahedron (*d*<sub>2</sub>) decreases. In other terms, in RuO<sub>2-n</sub> nanostructured samples, the [RuO<sub>6</sub>] octahedrons should be anisotropic with a ratio  $d_1/d_2 < 1$ , while, in crystallized samples (grain sizes greater than 1000 nm), these octahedrons should be quasi-isotropic with a ratio  $d_1/d_2 \geq 1$ .

To try to interpret such a correlation between small dimension (couple *D*, *ε*) and bond lengths or oxygen octahedron modifications, we should assume that, for nanocrystals, the chemical bonds located at the crystal surface, associated with intrinsic metallic properties of RuO<sub>2</sub>, should present strong modifications in nature and spatial extension. In other terms, some electron redistribution should occur at the surface of crystal, involving a relaxation of interatomic distances in the crystal core. Such an hypothesis has to be validated by other approaches.

### 3.3. Microstructural analysis

To better understand the variation of *D* and *ε* values with pH, we carried out scanning and TEM.

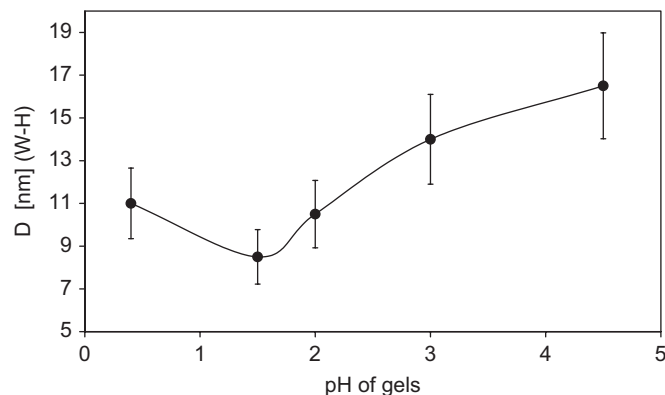


Fig. 5. Crystal size (or coherence length) evolution of RuO<sub>2-n</sub> samples versus pH of gels.

#### 3.3.1. Scanning electron microscopy

Figs. 6a–e represent the SEM images (secondary electron) of the RuO<sub>2-n</sub> powders. At the micrometric scale of SEM techniques, large agglomerates are observed: in Figs. 6a, c, and d (for pH = 0.4, 2.0 and 3.0), very small grains (0.2 μm) coexist with large platelets. For pH = 1.5 (Fig. 6b), grain shapes and dimensions are more uniform. For pH = 4.5 (Fig. 6e), large blocks are observed.

#### 3.3.2. Transmission electron microscopy

The RuO<sub>2</sub> nanoparticles were imaged by means of TEM. For TEM analyses, standard copper grids associated with ultrathin carbon films were used to fix small quantities of powder by simple contact with RuO<sub>2-n</sub> samples. Then the statistical analyses of crystal size distribution were performed from 20 TEM images of each RuO<sub>2-n</sub> powder sample (Table 3). Figs. 7a and b show general aspect of RuO<sub>2</sub> powder morphology at pH = 0.4, 1.5, 2.0, 4.5 (Fig. 7a), and strong shape anisotropy (Fig. 7b) of grain for RuO<sub>2</sub> obtained at pH 3.0. Figs. 7c–g present a selection of these analyses. One can observe RuO<sub>2-n</sub> crystal grains having quasi-rectangular shapes and diameters *D* ranging from 8 at 14 nm. Each value of size *D* is associated with relative proportion of crystals having similar size (noted *C* in % in the table). Couples of values (*D*, *C*) are reported (with *D* in nm).

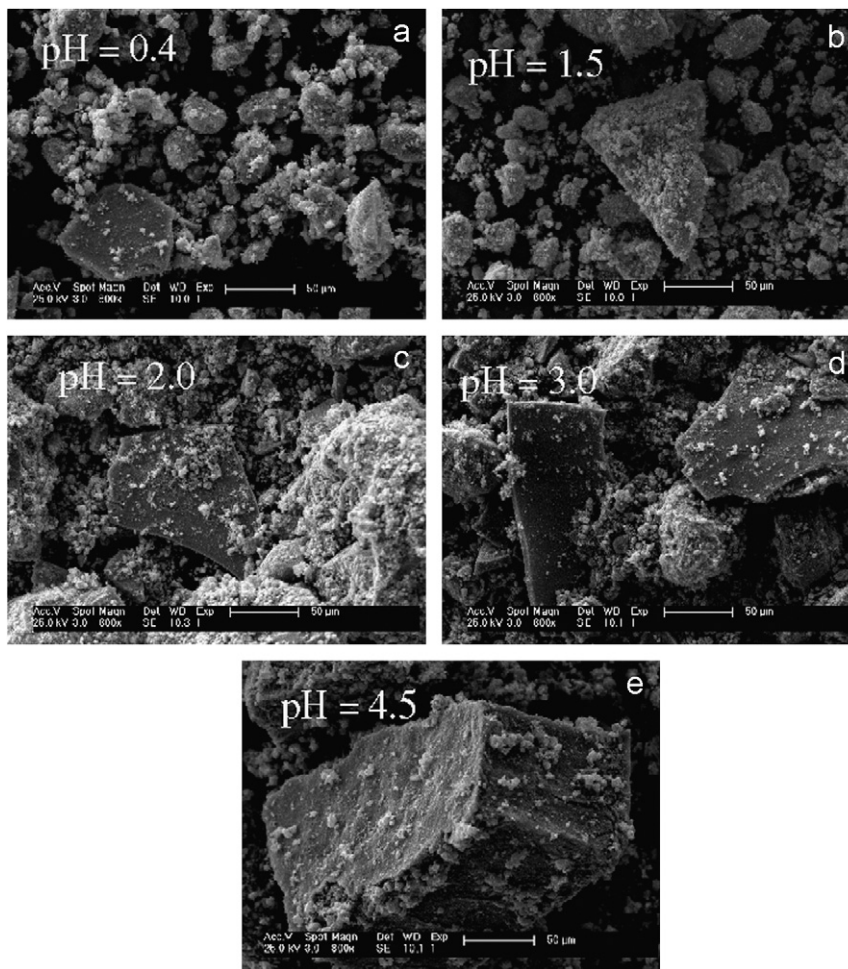


Fig. 6. Scanning electron microscopy images of  $\text{RuO}_2$ - $n$  series: (a, c, d) small  $\text{RuO}_2$ -1,3,4 grains with large platelets, (b) uniform small grains of  $\text{RuO}_2$ -2, and (e)  $\text{RuO}_2$ -5 large blocks.

Table 3  
Size distribution from TEM statistical analyses:  $D$ —size in nm,  $C$  (%)—proportion of crystal belonging to same dimension range

$\text{RuO}_2$	$n = 1,$ pH = 0.4	$n = 2,$ pH = 1.5	$n = 3,$ pH = 2.0	$n = 4,$ pH = 3.0	$n = 5,$ pH = 4.5
$D, C$ (%)	6, 2	4, 8	6, 16	9, 5	12, 10
$D, C$ (%)	7, 10	5, 11	7, 22	10, 9	13, 13
$D, C$ (%)	8, 16	6, 17	8, 24	11, 7	14, 12
$D, C$ (%)	9, 18	7, 17	9, 19	12, 19	15, 15
$D, C$ (%)	10, 22	8, 20	11, 11	13, 13	16, 15
$D, C$ (%)	11, 7	9, 11	12, 4	14, 33	17, 25
$D, C$ (%)	12, 8	10, 6	13, 2	15, 16	20, 4
$D, C$ (%)	13, 3	11, 5	17, 2		40, 5
$D, C$ (%)	14, 3	12, 3		$D_{hk0}/D_{001}$	
$D, C$ (%)	15, 3	13, 1		50/15, 3	
$D, C$ (%)	16, 5	16, 1		70/20, 2	
$D, C$ (%)	20, 3			120/30, 2	
$D, C$ (%)				200/50, 2	
$\langle D \rangle$	12	9	11	13	15

The double symbol  $D/D$  for pH = 3 designates anisotropic dimensions.  $D_{hk0}, D_{001}$ —directions of anisotropic grains belonging to  $(hk0)$  planes and perpendicular to these planes.

In the case of sample at pH = 3.0, it was necessary to report two values associated with anisotropic crystallites ( $D_{hk0}$  and  $D_{001}$  should be the sizes, respectively, perpendicular to  $c$ -axis and along the  $c$ -axis of rutile cell—Fig. 7b).

The same influence of pH on the  $\text{RuO}_2$  nanopowders crystallization can be observed as in the case of the XRD/W–H calculations (Fig. 8).

The size distribution (Table 3) extracted from TEM observations and the  $\langle D \rangle$  (mean average) values agree well with X-ray diffraction data extracted from W–H approach. It should be remarked that, given this heterogeneous distribution of nanocrystal sizes, the interpretation of our diffraction profiles in terms of unique distribution of couples ( $D, \varepsilon$ ) might be necessarily incomplete: in fact, the  $\varepsilon$  values calculated from W–H model might also partly reflect this diversity of sizes.

From these TEM analyses, we clearly established that the crystallite sizes of samples present an evolution in agreement with XRD data with a minimum of size for pH = 1.5. Fig. 8 compares the  $D$  parameter evolutions obtained from XRD approach and TEM analysis. The

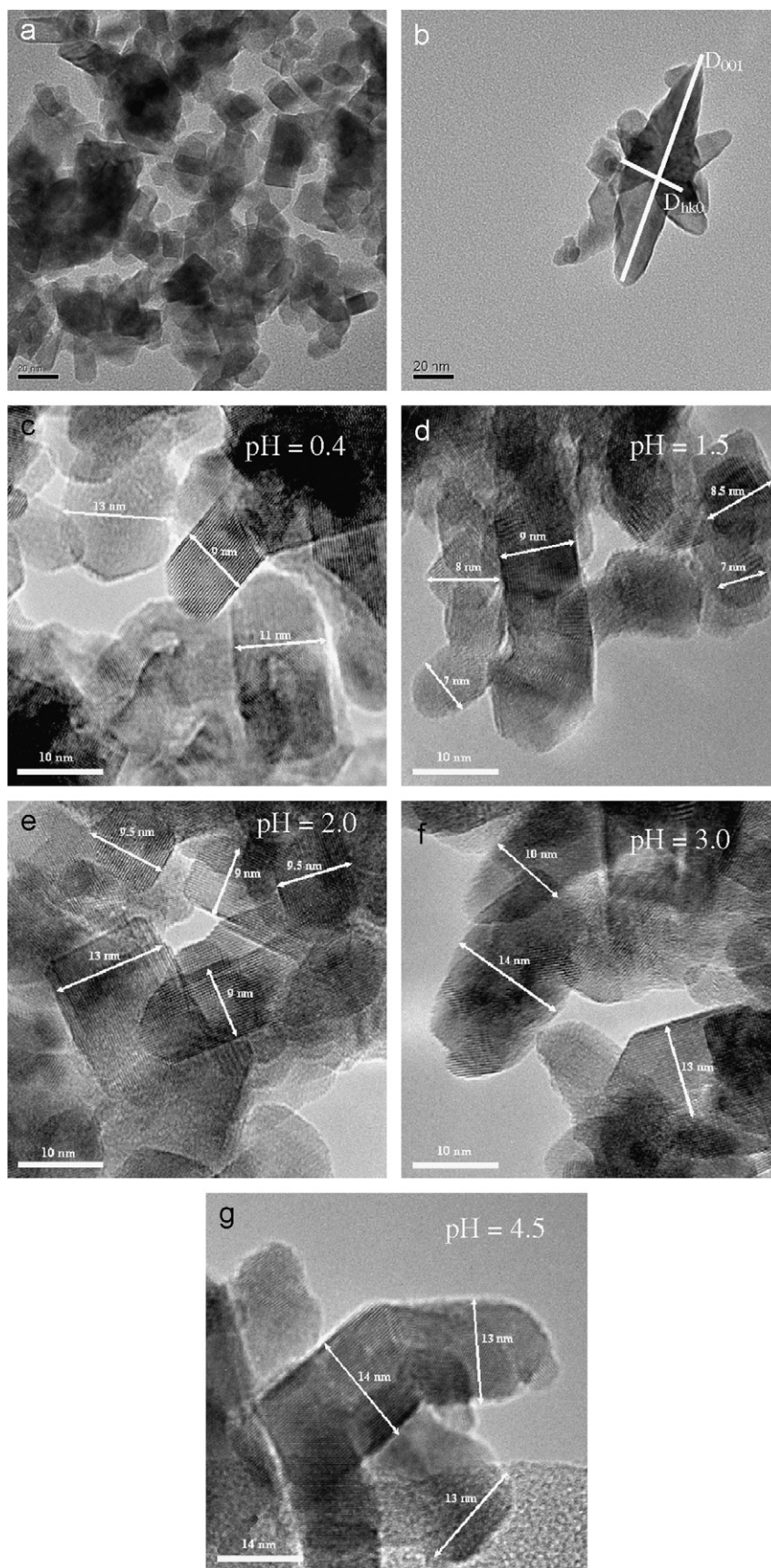


Fig. 7. (a–g) TEM images of RuO<sub>2</sub>-*n* series: sizes of nanoparticles. (a) General aspect of RuO<sub>2</sub> grains morphology obtained at pH = 0.4, 1.5, 2.0, 4.5; (b) strong shape anisotropy of grain for RuO<sub>2</sub> obtained at pH 3.0; and (c–g) RuO<sub>2</sub> (prepared at various pH) crystal grains of rectangular shapes and size measurements.



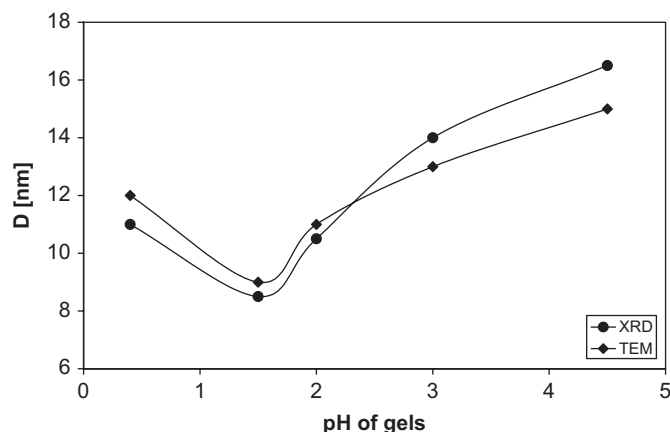


Fig. 8. Comparison of crystal sizes (or coherence lengths)  $D_{\text{XRD}}$  obtained from XRD and  $\langle D \rangle_{\text{TEM}}$  mean values from TEM observation techniques. ●— $D_{\text{XRD}}$  values calculated from W–H approach (XRD), and ◆— $\langle D \rangle_{\text{TEM}}$  mean values obtained from TEM observations.

detailed analyses of size distribution delivered additional information: each  $\text{RuO}_2$ - $n$  sample is characterized by a large diversity of crystal sizes. This might be an additional factor playing a role in Bragg peak shapes: this size distribution might have some influence on the as-determined distortions  $\varepsilon$ .

### 3.4. Catalytic properties

Fig. 9 shows infrared spectroscopy analyses carried out on system without and with nanostructured  $\text{RuO}_2$  at  $350^\circ\text{C}$  ( $m_{\text{RuO}_2} = 0.03\text{ g}$ ). In absence of any catalytic matter a maximum intensity of methane vibration bands is observed, while, in presence of  $\text{RuO}_2$  powder, the transformation of methane into  $\text{CO}_2$  and water takes place. When  $\text{RuO}_2$  powders are subjected to pure air flow without any  $\text{CH}_4$  gas, no  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  gases are detected. The  $I(\text{CO}_2)$  intensity integral was used as the parameter “ $dX/dt$ ” defining the catalytic efficiency at time  $t$ . No catalytic conversion was significantly observed from the crystallized standard sample obtained after sintering at  $800^\circ\text{C}$ .

The catalytic efficiency (defined as  $dX/dt = I_{\text{cat}}(t, T)$ ), depending on catalysis temperature  $T_{\text{cat}}$  in the range of  $150$ – $525^\circ\text{C}$ , is reported in Fig. 10. This catalysis efficiency is thermally activated. Depending on pH, it reaches various saturation levels, at different saturation temperatures noted  $T_{\text{sat}}$ . The best catalytic efficiency is obtained for  $\text{pH} = 1.5$  with  $T_{\text{sat}} = 425^\circ\text{C}$ . For  $\text{pH} = 3$  and  $4.5$ , the saturation level intensity is weaker than the one at  $\text{pH} = 1.5$ , and the associated saturation temperature is of about  $500^\circ\text{C}$ . Samples with  $\text{pH} = 0.4$  and  $2$  give intermediate results for saturation levels and temperatures.

In Fig. 11, we have reported the values of catalytic efficiency  $dX/dt$ , as a function of exposition time  $t$ , for one sample at  $\text{pH} = 0.4$  and for various  $\text{CH}_4$  contents (noted  $\Phi_{\text{CH}_4}$  expressed in ppm units) in air- $\text{CH}_4$  flows. The saturation level for  $T_{\text{cat}} = 350^\circ\text{C}$  varies with  $\text{CH}_4$  content

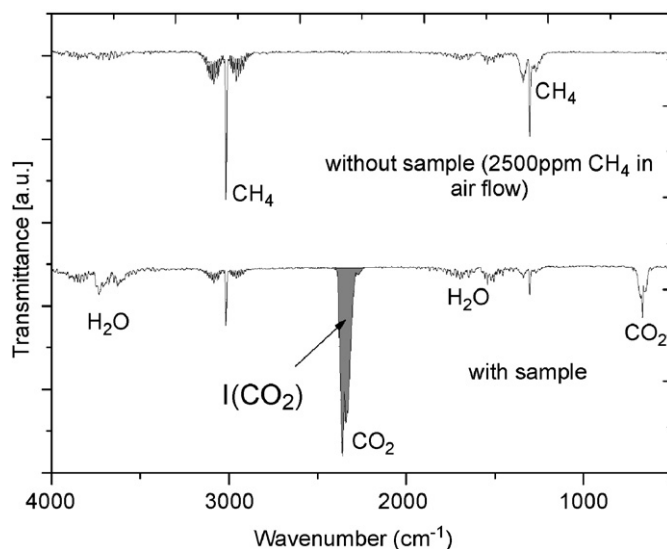


Fig. 9. FTIR spectroscopy of emitted gases: without any catalytic sample, and in presence of a  $\text{RuO}_2$ -2 catalyst at fixed temperature  $T_{\text{cat}} = 350^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_4$  converted into  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ ). The  $dX/dt = I(\text{CO}_2)$  intensity represents the catalytic efficiency.

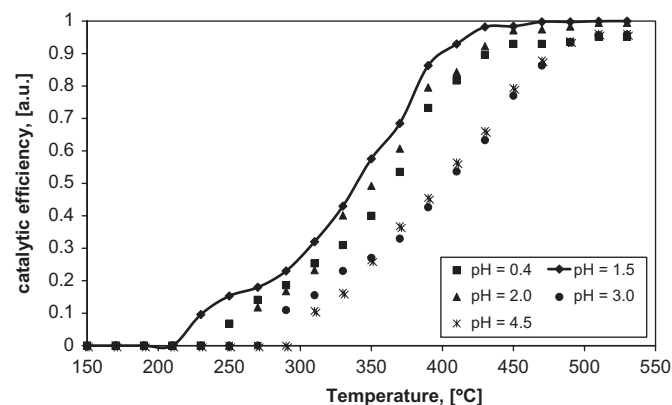


Fig. 10. Catalytic efficiency in presence of  $\text{CH}_4$  (2500ppm) gas flow reported as a function of catalysis temperature (from  $150$  at  $525^\circ\text{C}$ ), for  $\text{RuO}_2$ - $n$  nanopowders samples prepared from gels with variable pH.

in air-methane flow following the relation:

$$\begin{aligned}
 (dX/dt)_{\text{sat}} &= 2.73 \times 10^{-4} \Phi_{\text{CH}_4} + 0.123 \\
 &\times (\text{reliability coefficient } 0.999).
 \end{aligned}$$

The efficiency increases linearly with ppm content in  $\text{CH}_4$ . However, for zero ppm  $\text{CH}_4$ , the extrapolation of the curve should deliver an artificial residual value of  $dX/dt = 0.123$ , probably due to both experimental errors and non-linear absorption of  $\text{CH}_4$  on solid at very low  $\text{CH}_4$  content in air-gas mixture.

No catalytic activity was observed during a first duration of 8 min for each sample (Figs. 11 and 12): this is due to progressive introduction of gas mixture in the device. The intensities of FTIR methane bands are functions of this initialization period of about 8 min: they first increase then,

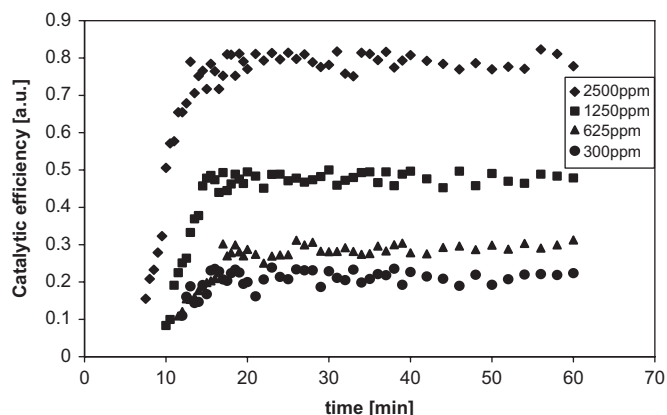


Fig. 11. Catalytic efficiency of RuO<sub>2</sub>-1 sample as a function of time  $t$  for various methane concentrations  $\Phi_{\text{CH}_4}$  (from 300 at 2500 ppm) at  $T_{\text{cat}} = 350^\circ\text{C}$ .

after this period, they reach a constant value, which also corresponds with the beginning of catalytic conversion and CO<sub>2</sub> production.

On Fig. 12, we report the catalytic efficiency  $dX/dt$  as a function of time, for various pH (flow being fixed at 2500 ppm/CH<sub>4</sub>): it is clearly shown that the saturation level of catalytic efficiency at 350 °C is maximum for pH = 1.5, and the lowest efficiency is observed for pH = 4.5. These maximum and minimum efficiency values are well correlated with the crystallite sizes given by XRD and TEM analyses.

Fig. 13 shows that catalytic efficiency reaches a maximum value at pH = 1.5, which is also characterized by the largest specific surface ( $1/D$ ). These efficiency and specific surface are similar for samples at pH = 0.4 and 2.0.

#### 4. Conclusions

Structure refinements performed on nanostructured RuO<sub>2</sub>- $n$  samples and standard RuO<sub>2</sub> powder showed that the rutile structure presented some modifications, directly related to crystallite sizes and/or distortion. The cell volume is larger in nanosized sample than in crystallized ones. This result is a good agreement with results found on CeO<sub>2</sub> oxide by Zhang et al. [32]. For CeO<sub>2</sub>, the lattice parameter increased up to 0.45% as the particle size decreased to 6 nm, as observed with X-ray diffraction. Raman spectra also suggested the particle-size effect and concomitant lattice expansion. The lattice expansion was interpreted by the authors in terms of increased concentrations of point defects with decreasing particle size.

These nanosized samples present anisotropic oxygen octahedrons while in crystallized samples these octahedrons are quasi-isotropic. A very good agreement was obtained between  $D$  values extracted from W–H calculations and direct observations from TEM analyses. The anisotropy of crystallites suggested by the abnormal shape of (002) Bragg peak is partly confirmed by TEM analyses for samples  $n = 1, 3, 4, 5$ . These modifications might be related to modifications of chemical bonds at the surface of

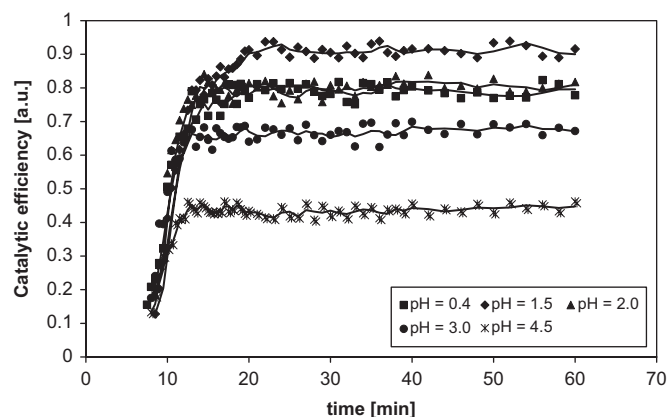


Fig. 12. Catalytic efficiency reported as a function of pH and time  $t$  of RuO<sub>2</sub>- $n$  samples at  $T_{\text{cat}} = 350^\circ\text{C}$ .

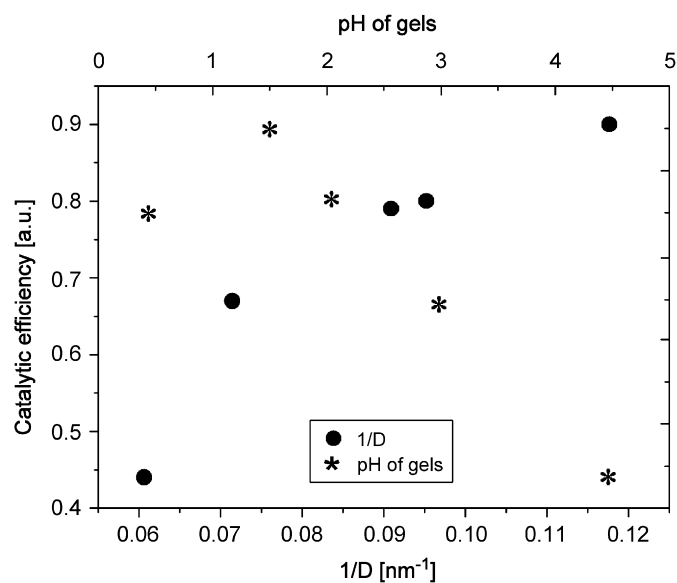


Fig. 13. Evolution of catalytic efficiency as a function of pH (crystal sizes/coherent lengths) and specific surface  $1/D$  ( $D$  values calculated from W–H model). Maximum of catalytic efficiency was observed for the RuO<sub>2</sub> nanopowder obtained at pH = 1.5, i.e. for the smallest crystallite sizes.

nanocrystals. As an elemental approach, this crystal cell expansion might be associated with softening of chemical bonds due to surface effect.

The strong catalytic activity of nanostructured RuO<sub>2</sub> materials interacting with air–methane flow was linked to various parameters (pH of sol gel precursor, grain sizes, temperature, air–methane flow composition). For pH = 1.5, size  $D$  reaches a minimum, and, correlatively, a maximum value of conversion rate is observed. This result cannot be attributed to the sole low  $D$  values: probably, these  $D$  values should be closely correlated to increasing specific surfaces and porosity in RuO<sub>2</sub> powders. SEM analyses argue in favor of smaller agglomerates for pH = 1.5. In other terms, pH conditions should govern, first, local crystal growth (giving rise to nanosized crystals)

and, second, kinetics of agglomeration of such nanosized crystals.

### Acknowledgments

We gratefully acknowledge Provence-Alpes-Côte d'Azur regional Council and General Council of Var, for financial support of these studies, during years 2006, 2007, and 2008. This work was performed in collaboration with CESIGMA Society in LA GARDE-France (Gilles NOLIBE).

### References

- [1] K. Frolich, V. Cambel, M. Machajdik, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 5 (2003) 173–177.
- [2] V.E. Jalenkovic, K.Y. Tong, W.Y. Cheung, S.P. Wong, *Microelectron. Eng.* 71 (2004) 237–241.
- [3] J.H. Huang, J.S. Chen, *Thin Solid Films* 382 (2001) 139–145.
- [4] H. Over, M. Muhler, *Prog. Surf. Sci.* 72 (2003) 3–17.
- [5] K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003).
- [6] J.-M. Zen, A.S. Kumar, J.-Ch. Chen, *J. Mol. Catal. A Chem.* 165 (2001) 177–188.
- [7] S.H. Oh, C.G. Park, C. Park, *Thin Solid Films* 359 (2000) 118–123.
- [8] K.L. Jiao, Q.X. Jia, W.A. Anderson, *Thin Solid Films* 227 (1993) 59–65.
- [9] L. Armelao, D. Barreca, B. Moraru, *J. Non-Cryst. Solids* 316 (2003) 364–371.
- [10] P.C. Liao, S.Y. Mar, W.S. Ho, Y.S. Huang, K.K. Tiong, *Thin Solid Films* 287 (1996) 74–79.
- [11] K. Frohlich, J.C. Hooker, M. Francuilli, A. Dimoulas, F. Roozeboom, *Mater. Sci. Eng. B* 109 (2004) 117–121.
- [12] J.J. Kim, D.H. Jung, M.S. Kim, *Thin Solid Films* 409 (2002) 28–32.
- [13] S. Wendt, A.P. Seitsonen, H. Over, *Catal. Today* 85 (2003) 167–175.
- [14] J. Wang, C.Y. Fan, K. Jacobi, G. Ertl, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 5476–5482.
- [15] S. Wodiunig, V. Patsis, C. Comninellis, *Solid State Ionics* 136–137 (2000) 813–817.
- [16] U.A. Paulus, Y. Wang, H.P. Bonzel, K. Jacobi, G. Ertl, *Surf. Sci.* 566–568 (2004) 989–994.
- [17] N. Sabate, J. Cerda, C. Cane, *Sensors Actuators B* 107 (2005) 688–694.
- [18] N. Yamazoe, *Sensors Actuators B* 108 (2005) 2–14.
- [19] S. Villain, Ch. Leroux, J. Musso, J.R. Gavarrí, A. Kopia, M. Klimczak, J. Kusinski, *J. Metastable Nanocryst. Mater.* 12 (2002) 59–69.
- [20] S. Saitzek, S. Villain, J.R. Gavarrí, *Mater. Sci. Forum Trans. Tech. Publ.* 513 (2006) 1–14.
- [21] M. Chmielowska, A. Kopia, C. Leroux, S. Saitzek, J. Kusinski, J.-R. Gavarrí, *Solid State Phenom.* 99–100 (2004) 235–238.
- [22] J. Malek, A. Watanabe, T. Mitsuhashi, *Thermochim. Acta* 282/283 (1996) 131–142.
- [23] F. Mousset, Ph.D. Work, ed. 388, *Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre*, 2004.
- [24] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, in: R. Delhez, E.J. Mittenmeijer (Eds.), *Conference (EPDIC 7)*, 2000, pp. 118–123.
- [25] J. Rodriguez-Carvajal, *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the International Union of Crystallography*, Toulouse, 1990, 127pp.
- [26] J. Rodriguez-Carvajal, *Newsletter* 26 (2001) 12–19.
- [27] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, *Springer Science + Business Media, Inc.*, 2003.
- [28] J. Rodriguez-Carvajal, INV02, Chester (England), July 10–14, 1995.
- [29] G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Metall.* 1 (1953).
- [30] A. Sarkar, P. Mukherjee, P. Barat, *Mater. Sci. Eng. A* (2007).
- [31] R.M. Hazen, L.W. Finger, *J. Phys. Chem. Solid* (1981) 143–151.
- [32] F. Zhang, S.-Wa. Chan, J.E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R.D. Robinson, I.P. Herman, *Appl. Phys. Lett.* 0 (2002) 127–129.



# Catalytic conversion of air–methane flow by nanostructured ruthenium dioxide: FTIR spectroscopy and modeling

Pawel Nowakowski<sup>a</sup>, Sylvie Villain<sup>a</sup>, Agnieszka Kopia<sup>b</sup>, I. Suliga<sup>b</sup>, Jean-Raymond Gavarri<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Université du Sud Toulon Var, IM2NP, UMR CNRS 6242, BP 20132, 83 957 La Garde, France

<sup>b</sup> University of Science and Technology, AGH, Al. Mickiewicza 30, 30 059 Cracow, Poland

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 17 December 2007  
Received in revised form 4 March 2008  
Accepted 5 March 2008  
Available online 15 March 2008

### Keywords:

Ruthenium dioxide  
Sol–gel process  
Nanopowders  
X-ray diffraction analysis  
Catalytic properties  
Infrared spectroscopy  
Modeling approach

## ABSTRACT

Nanostructured powders of ruthenium dioxide RuO<sub>2</sub> were synthesized via a sol–gel route involving acidic solutions with pH varying between 0.4 and 4.5. The RuO<sub>2</sub> nanopowders were characterized by X-ray diffraction. Crystallite sizes measured from X-ray diffraction profiles and TEM analysis varied in the range 8–16 nm, with a minimum of crystallite dimension for pH 1.5. Catalytic conversion of methane by these RuO<sub>2</sub> nanostructured catalysts was studied as a function of pH, catalytic interaction time, air methane composition, and catalysis temperature, by the way of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy coupled to homemade catalytic cell. The catalytic efficiency defined as FTIR absorption band intensities  $I(\text{CO}_2)$  was maximum for sample prepared at pH 1.5, and mainly correlated to crystallite dimensions. A modeling approach of catalytic conversion is proposed for such a specific experimental configuration.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Ruthenium dioxide presents a tetragonal rutile structure and a large variety of interesting properties. It is one of the best electronic conductive oxides [1–3]. It is a good catalyst as well as for reduction and for oxidation of specific gases [4–7]. This dioxide offers (i) good thermal and chemical stabilities [8,9], (ii) strong resistance against chemical corrosion [9] and (iii) excellent chemical diffusion barrier [10]. In the area of microelectronics, RuO<sub>2</sub> was proposed as CMOS (complementary metal-oxide-semiconductor) component, and as electrode for DRAM (random access memory) capacitor [11,12]. In industrial chemistry, RuO<sub>2</sub> was widely used for its good catalytic properties; it was investigated as a catalyst for CO [13,14] or C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [15,16] gas conversion. However, its capacity to convert methane into CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O was never developed probably because of its high cost. Recently, many researches were concentrating on the development of new generations of gas sensors based on MOS technologies (metal-oxides-semiconductors) [17,18].

In previous works, we developed a series of studies on nanostructured catalytic ceria CeO<sub>2</sub> [19,20] and on ceria based thin

films [21]. In the present work, we study correlations between microstructure and catalytic conversion properties of RuO<sub>2</sub> nanopowders synthesized from a sol–gel route depending on variable pH conditions. We propose a modeling approach involving fitting parameters related to microstructure and a specific experimental catalytic process.

## 2. Experimental

In this section, we present first a specific sol–gel elaboration method allowing preparing RuO<sub>2</sub> nanostructured powders having variable microstructure. Then, each synthesized nanostructured powder was characterized by X-ray diffraction and electron microscopy analysis. Finally, a homemade catalytic device was used to determine the catalytic conversion efficiency of air–methane gas mixtures by these nanopowders presenting various microstructures. Having regard to the potential–pH data available in the literature [22], pH conditions should play a prominent role in our sol–gel approach.

### 2.1. Chemical synthesis

Hydrate ruthenium(III) chloride (RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O) 99.9% (PGM basis) was supplied by Alfa Aesar. Ammonium hydroxide (NH<sub>4</sub>OH) was supplied by Aldrich. Absolute ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) was supplied by Carlo Erba Reagents. Ruthenium dioxide precursor solution was

\* Corresponding author. Tel.: +33 4 94142311; fax: +33 494142311.  
E-mail address: [gavarri.jr@univ-tln.fr](mailto:gavarri.jr@univ-tln.fr) (J.-R. Gavarri).

prepared by dissolving the hydrate ruthenium(III) chloride,  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , in absolute ethanol. The solution was agitated for 24 h under air by the means of rotating magnet (400 rpm). A dark brown colloidal solution (the sol) was obtained. At this step, acidic solution was obtained with pH 0.4. After 7 days of ageing in room conditions, a wet gel was formed without any modification of pH and color. It should be noted that agitation process played a prominent role by inserting oxygen in the liquid medium, and insuring a certain value of redox potential. Then, the next step consisted in adding well controlled amounts of  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution to this gel, in order to reach the following pH: 0.4, 1.5, 2.0, 3.0, and 4.5. It should be noted that, from pH 4.5, precipitation of  $\text{Ru}(\text{OH})_3$  started. As this hydroxide is unstable in presence of oxygen (from air), the precipitation of the  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  phase occurred, which was expected from the potential pH diagram data [22,23].

The wet gels were exposed to two successive cycles of heat treatment:

- (1) in cycle 1, the wet gel was heated at a fixed temperature of  $120^\circ\text{C}$  during 1 h: as a consequence, the solvent was completely evaporated and a new dark brown xerogel was formed;
- (2) in cycle 2, this gel was heated at  $450^\circ\text{C}$  for 2 h and, finally, anhydrous  $\text{RuO}_2$  powder crystallized.

Finally, five samples, at five different pH, were selected for structural, microstructural and catalytic study. The samples were designated as  $\text{RuO}_2\text{-}n$  with  $n = 1\text{--}5$ , successively for pH 0.4, 1.5, 2, 3 and 4.5. A standard sample was prepared by heating a  $\text{RuO}_2$  sample (pH 1.5) at  $800^\circ\text{C}$  for 10 h, under air. This sample will be noted as  $\text{RuO}_2\text{-standard}$ .

## 2.2. X-ray diffraction analysis

X-ray diffraction patterns were recorded on Siemens-Brucker D5000 equipment working in a classical  $\theta\text{--}2\theta$  angles coupled mode, with copper X-ray source ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), Soller slides, a secondary monochromator and a rotating sample holder. Structural refinements based on Rietveld method were performed making use of specific FullProf software [24–26] that allowed calculating all structural parameters, including atom coordinates, profile parameters, from X-ray diffraction intensity profiles.

## 2.3. Electron microscopy

For morphologies and crystals sizes/coherence lengths determination the transmission electron microscopy (TEM) observations were carried out using the TecnaiG2 microscope, operating at 200 kV, with  $\text{LaB}_6$  source, equipped with CCD camera.

## 2.4. Catalytic conversion analysis

The catalytic properties of these  $\text{RuO}_2$  nanopowders in presence of air- $\text{CH}_4$  mixture were studied making use of Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy. The equipment was a FTIR Unicam-Mattson spectrometer working with cube corner technology. Powder samples were first exposed to air- $\text{CH}_4$  action in a homemade heated cell (Fig. 1); then, the emitted gases were analyzed through the FTIR equipment.

The catalytic efficiency is relative to the proportion of  $\text{CO}_2$  (and  $\text{H}_2\text{O}$ ) resulting from classical reaction:  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . The reactor was constituted of a cylindrical cell in which the sample could be subjected to reactive air-methane flow. The sample temperature was controlled by a thermocouple, and stabilized at a given  $T_{\text{cat}}$ -value corresponding to a given catalytic activity. The fixed

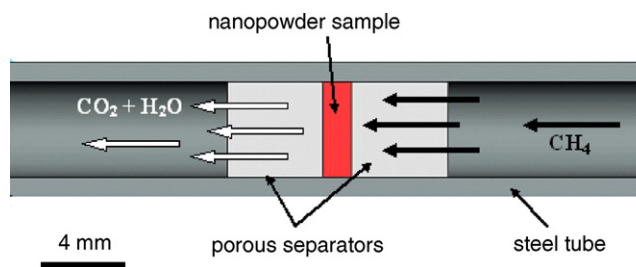


Fig. 1. Catalytic cell adapted to powder analysis. Analyses of air-methane flow at variable temperatures (room to  $550^\circ\text{C}$ ).

mass (0.03 g for each test) of  $\text{RuO}_2$  powder was placed between two porous ( $\text{ZrO}_2$ ) separators (separator 1 and 2 (Fig. 1)).

The various gas flows, controlled by the flow meters (2500–100 ppm  $\text{CH}_4$  in air), crossed through the separator 1, then the sample, finally the separator 2, with a fixed slow speed ( $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ).

The cell was heated in a furnace at temperatures ranging between room temperature and  $550^\circ\text{C}$ .

Preliminary studies were carried out at variable temperatures to determine background analysis.

Fig. 1 represents the homemade reactor cell. The emitted gases resulting from conversion of methane into  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  were then led up to the FTIR spectrometer. The intensity variations of vibration adsorption bands of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  molecules were then determined with FTIR records of 30 s with interval of 30 s for 30 min and then with interval of 60 s for 30 min. The catalytic conversion was analyzed at various fixed temperatures from 150 to  $530^\circ\text{C}$  with interval of  $20^\circ\text{C}$ . The catalytic efficiency was determined from surface measurements of the absorption bands of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  at a certain time  $t$  of gas–solid interaction: in fact, these intensities are determined for a given time of FTIR measurement, while a permanent flow crossed through the sample. For a fixed time  $t$  and a given temperature  $T_{\text{cat}}$ , the catalytic efficiency was defined as being proportional to the intensity of  $\text{CO}_2$  peak  $I(\text{CO}_2)$ . The FTIR intensities of  $\text{CH}_4$  absorption peaks linearly varied with air-methane composition (notes as  $\Phi_{\text{CH}_4}$  in ppm). This value  $I(\text{CO}_2)$  is directly linked to the derivative  $dX/dt$  of total  $\text{CO}_2$  amount  $X$ , which was formed during the conversion reaction, and depending itself on time  $t$ . In other terms, the integral of the curve  $dX/dt$  should directly deliver the total amount of  $\text{CO}_2$  associated with  $\text{CH}_4$  conversion by the system.

## 3. Results

### 3.1. Structural characterizations

The XRD analyses were carried out for all samples including a standard one. The diffraction patterns were indexed and diffraction profiles were refined using the FullProf software analysis adapted to X-ray diffraction [27,28]. A typical diffraction pattern is reported on Fig. 2 for pH 0.4. The results of these calculations are shown in Table 1.

Then we used the Williamson–Hall (W–H) plot representations [29,30] to extract size effect noted  $D_{hkl}$  (or coherence length), and distortion effect ( $\varepsilon_{hkl}$ ), both parameters depending on crystal direction.

The  $D_{hkl}$  and  $\varepsilon_{hkl}$  values were obtained using the mathematical relation (1.0):

$$\frac{\Delta(2\theta)\cos(\theta)}{\lambda} = \frac{1}{D_{hkl}} + 2\varepsilon_{hkl} \left( \frac{2\sin\theta_{hkl}}{\lambda} \right) \quad (1.1)$$

The experimental values  $Y = (\Delta(2\theta)\cos\theta)/\lambda$  and  $X = (2\sin\theta)/\lambda$  were reported on a graph (Y, X).

In these expressions,

**Table 1**

Cell parameters and crystallite size or coherence length-distortion effects from profile diffraction analyses

	RuO <sub>2</sub> -1: pH 0.4	RuO <sub>2</sub> -2: pH 1.5	RuO <sub>2</sub> -3: pH 2.0	RuO <sub>2</sub> -4: pH 3.0	RuO <sub>2</sub> -5: pH 4.5	RuO <sub>2</sub> -micro
<i>a</i> (10 <sup>-10</sup> m) ( $\sigma_a$ )	4.516 (0.001)	4.521 (0.001)	4.518 (0.001)	4.527 (0.001)	4.519 (0.001)	4.4904 (0.0001)
<i>c</i> (10 <sup>-10</sup> m) ( $\sigma_c$ )	3.113 (0.001)	3.111 (0.001)	3.105 (0.001)	3.111 (0.001)	3.116 (0.001)	3.1040 (0.0001)
Size <i>D</i> (Williamson–Hall) (10 <sup>-9</sup> m)	11	8	10.5	12	16.5	250
Distortion (Williamson–Hall), $\epsilon$	0.0023	0.0047	0.0037	0.0032	0.0036	0.0008

- $D_{hkl}$  is the average crystallite size or coherence length depending on *hkl* Miller indices;
- $\Delta(2\theta) = (\Delta(2\theta)_{\text{sample}} - \Delta(2\theta)_{\text{standard}})$  (1.1) is the contribution of size effect and distortion to the full width at half maximum (FWHM) of Bragg peaks (*hkl*), assuming that profiles are strictly Lorentzian;
- $\theta$  is the Bragg angle;
- $\Delta(2\theta)_{\text{sample}}$  is the observed FWHM of the Bragg peak;
- $\Delta(2\theta)_{\text{standard}}$  is the instrumental contribution obtained from crystallized RuO<sub>2</sub> sample;
- $\lambda$  is the X-ray wavelength;
- $\epsilon_{hkl} = \Delta d/d$  is the microstrain due to defects.

The instrumental  $\Delta(2\theta)_{\text{standard}}$  values were determined from profile analyses of the highly crystallized RuO<sub>2</sub>-standard sample.

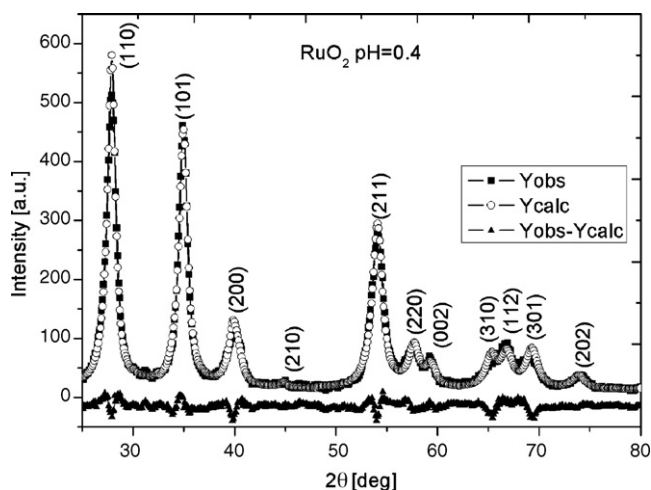
Fig. 3 reports a typical W–H plot allowing determining  $D_{hkl}$  and  $\epsilon_{hkl}$  for sample RuO<sub>2</sub>-1 (pH 0.4).

In Table 1, the various calculated  $D_{hkl}$  and  $\epsilon_{hkl}$  values are reported for each sample. The main result resides in the fact that crystal size and crystal distortion are respectively minimum and maximum for pH 1.5. Fig. 4 shows the evolution of  $D_{hkl}$  versus pH.

### 3.2. Microstructural analysis

To better understand the variation of  $D_{hkl}$  and  $\epsilon_{hkl}$  values with pH, the RuO<sub>2</sub> nanoparticles were imaged by means of transmission electron microscopy. Fig. 5(a and b) shows general aspect of RuO<sub>2</sub> powder morphology at pH = 0.4, 1.5, 2.0 and 4.5 (Fig. 5a), and strong anisotropy of grains for RuO<sub>2</sub> obtained at pH 3.0 (Fig. 5b). Fig. 5(c–g) presents a selection of these analyses. One can observe RuO<sub>2</sub>-*n* crystal grains having quasi-rectangular shapes and diameters  $D_{hkl}$  ranging from 8 to 14 nm.

From these TEM analyses, we clearly established that the RuO<sub>2</sub> crystallite sizes present an evolution in agreement with XRD data with a minimum of size for pH 1.5.

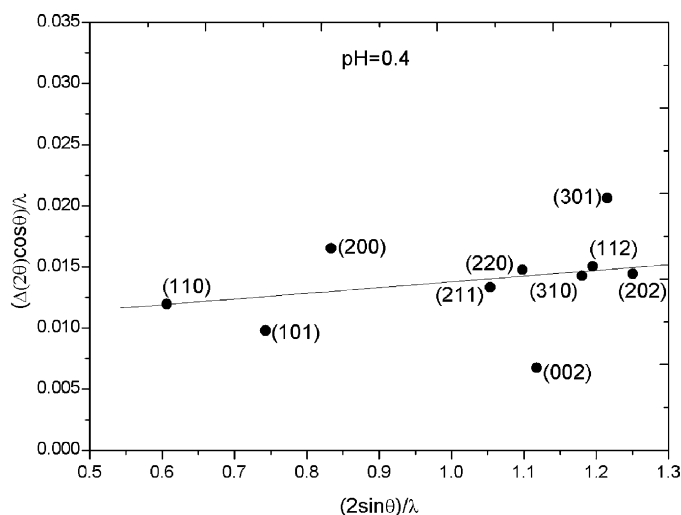


**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of RuO<sub>2</sub>-1 sample at pH 0.4 (Rietveld Method: *Y* observed (■) and *Y* calculated (○), (▲) (difference: *Y* observed – *Y* calculated).

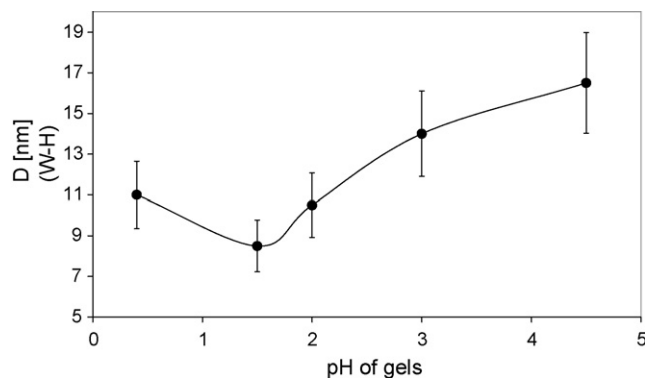
### 3.3. Catalytic properties

Fig. 6 shows infrared spectroscopy analyses carried out on system without and with nanostructured RuO<sub>2</sub> at 350 °C ( $m_{\text{RuO}_2} = 0.03$  g). In absence of any catalytic powder, a maximum intensity of methane vibration bands is observed, while, in presence of RuO<sub>2</sub> powder, the transformation of methane into CO<sub>2</sub> and water takes place. When RuO<sub>2</sub> powders are subjected to pure airflow without any CH<sub>4</sub> gas, no CO<sub>2</sub> and no H<sub>2</sub>O gas is detected. The  $I(\text{CO}_2)$  intensity integral was used as the parameter “d*X*/d*t*” defining the catalytic efficiency at time *t*. It should be remarked that no catalytic conversion was significantly observed from the crystallized standard sample obtained after sintering at 800 °C.

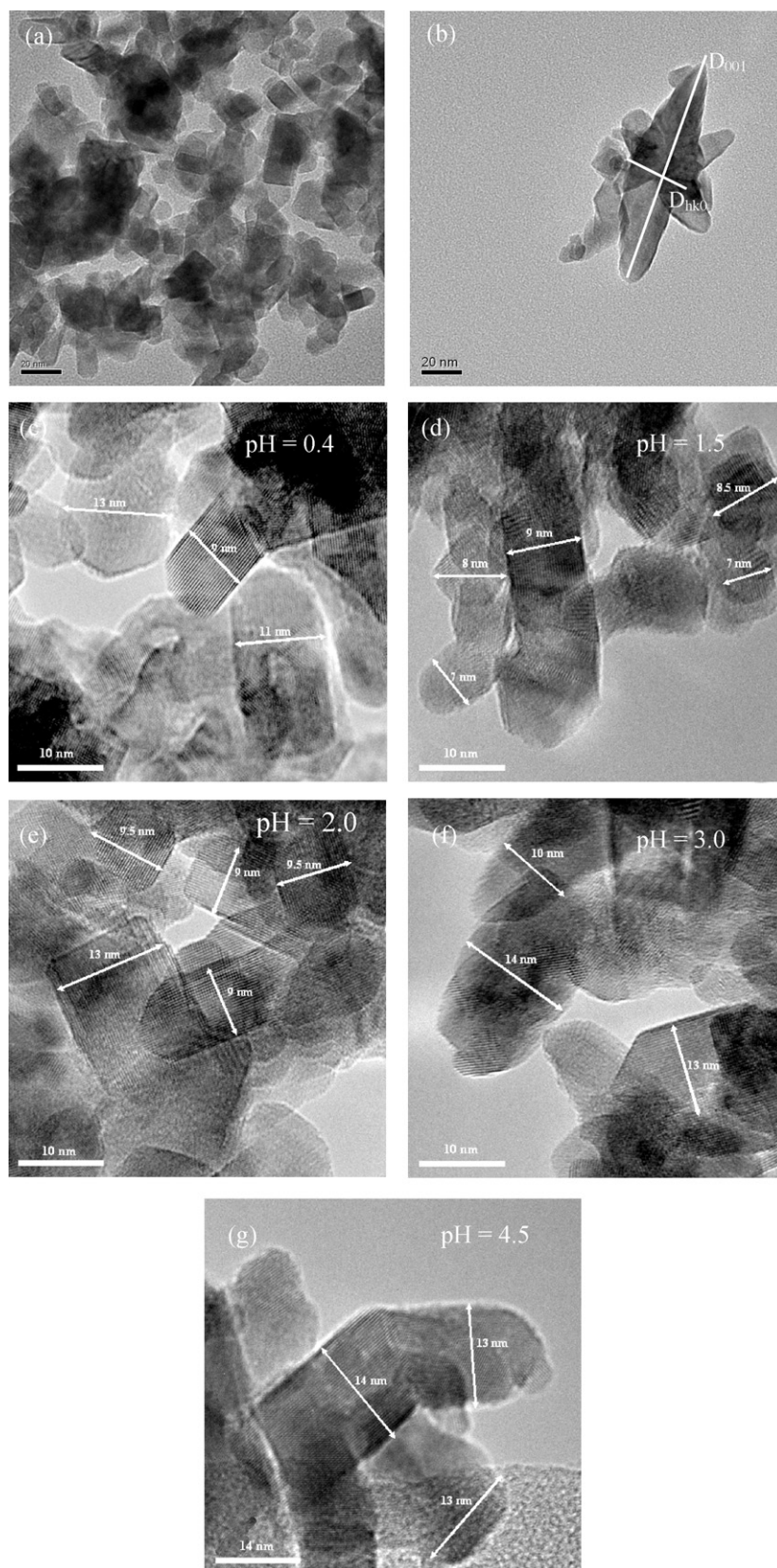
The catalytic efficiency measured from the intensity  $I(\text{CO}_2)$  is a function of time: it increases with time, in a relatively short delay, up to a saturation value  $I_{\text{max}}(T_{\text{cat}}, \text{CO}_2)$  that depends on CH<sub>4</sub> content, flow speed and catalysis temperature  $T_{\text{cat}}$ . These max-



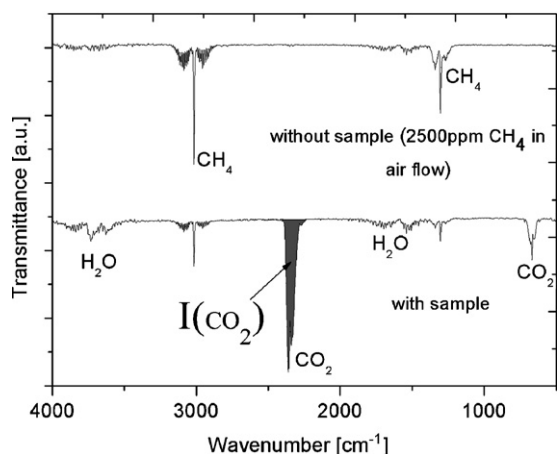
**Fig. 3.** Williamson–Hall plot for RuO<sub>2</sub>-1 sample (pH 0.4):  $Y = (\Delta(2\theta)\cos\theta)/\lambda$  versus  $X = (2\sin\theta)/\lambda$ .



**Fig. 4.** Crystal size (or coherence length) evolution of RuO<sub>2</sub>-*n* samples versus pH of gels.



**Fig. 5.** (a–g) TEM images of RuO<sub>2</sub>-*n* series: sizes of nanoparticles: (a) general aspect of RuO<sub>2</sub> grain morphology obtained at pH 0.4, 1.5, 2.0 and 4.5; (b) strong anisotropy of grains for RuO<sub>2</sub> obtained at pH 3.0; (c–g) RuO<sub>2</sub> (prepared at various pH) crystal grains with rectangular shapes, and size measurements.

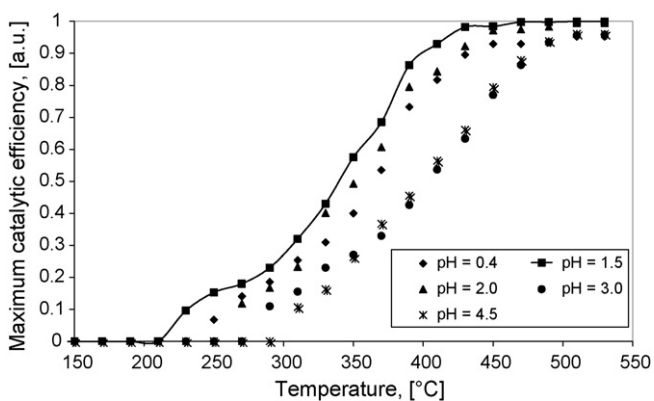


**Fig. 6.** FTIR spectroscopy of emitted gases: without any catalytic sample, and in presence of a RuO<sub>2</sub> catalyst (CH<sub>4</sub> converted into CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O). The  $dX/dt = I(\text{CO}_2)$  intensity represents the catalytic efficiency. It depends on time, methane proportion, flow rate, working temperature.

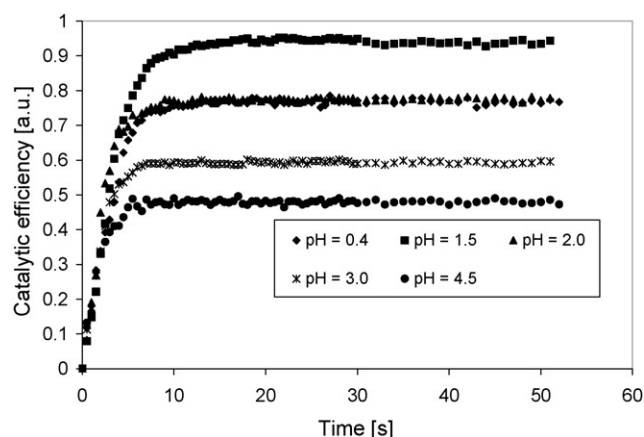
imum catalytic efficiencies  $I_{\text{max}}(\text{CO}_2)$  are reported on Fig. 7: for a fixed pH, a saturation level of maximum catalytic efficiency is reached above a given temperature  $T_{\text{sat}}$  which depends on pH. This catalysis efficiency is thermally activated. Depending on pH, it reaches various saturation levels, at different saturation temperatures noted  $T_{\text{sat}}$ . The best catalytic response is generally obtained for the lowest catalytic saturation temperature. In the present experiments, the optimized catalytic efficiency is observed for pH 1.5 with  $T_{\text{sat}} = 425^\circ\text{C}$ . For pH 3 and 4.5, the saturation level intensity is weaker than the one at pH 1.5, and the associated saturation temperature is of about  $500^\circ\text{C}$ . Samples with pH 0.4 and 2 give intermediate results for saturation levels and temperatures.

On Fig. 8, we report the catalytic efficiency  $I(\text{CO}_2) = dX/dt$  as a function of time, for various pH (flow being fixed at 2500 ppm CH<sub>4</sub>): it is clearly shown that the saturation level of catalytic efficiency at  $350^\circ\text{C}$  is maximum for pH 1.5, and the lowest efficiency is observed for pH 4.5. These maximum and minimum efficiency values are well correlated with the crystallite sizes given by XRD and TEM analyses. This result suggests a strong correlation between crystallite sizes and specific surfaces which should be valid only in the case of non agglomerated crystallites.

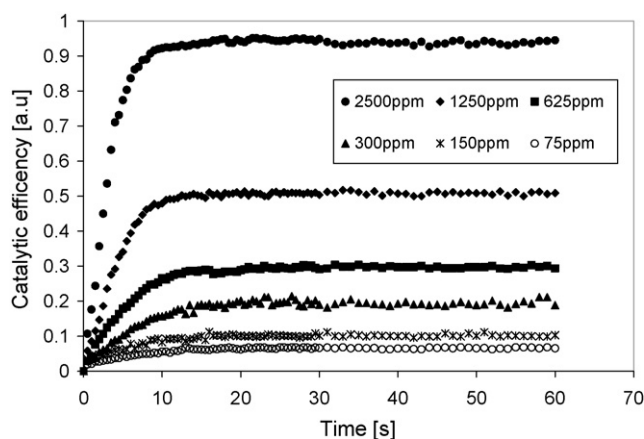
In Fig. 9, we have reported the values of catalytic efficiency  $dX/dt$ , as a function of exposition time  $t$ , for one sample at pH 1.5 and for various CH<sub>4</sub> contents (noted  $\Phi_{\text{CH}_4}$  expressed in ppm units) in



**Fig. 7.** Maximum catalytic efficiency in presence of CH<sub>4</sub> (2500 ppm) gas flow reported as a function of catalysis temperature (from 150 to  $525^\circ\text{C}$ ), for RuO<sub>2</sub>- $n$  nanopowders samples prepared from gels with variable pH. Saturation levels obtained for catalytic temperatures depending on pH. Best saturation level for pH 1.5.



**Fig. 8.** Catalytic efficiency  $dX/dt$  ( $t, T = 350^\circ\text{C}$ ) reported as a function of pH and time  $t$  of RuO<sub>2</sub>- $n$  samples, at  $T_{\text{cat}} = 350^\circ\text{C}$ .



**Fig. 9.** Catalytic efficiency of RuO<sub>2</sub>-1 sample as a function of time  $t$  for various methane concentrations  $\Phi_{\text{CH}_4}$  (from 75 to 2500 ppm).

air-CH<sub>4</sub> flows. The saturation level varies with CH<sub>4</sub> content in air-methane flow following the relation:

$(dX/dt)_{\text{sat}} = 2.73 \times 10^{-4} \cdot \Phi_{\text{CH}_4} + 0.123$  (reliability coefficient 0.999). The efficiency increases linearly with ppm content in CH<sub>4</sub>. However, for zero ppm CH<sub>4</sub>, the extrapolation of the curve should deliver an artificial residual value of  $dX/dt = 0.123$ , probably due to both experimental errors and non-linear absorption of CH<sub>4</sub> on solid at very low CH<sub>4</sub> content in air-gas mixture.

#### 4. Modeling approaches

The catalytic steps can be summarized as follows: (i) surface adsorption, (ii) surface reaction and desorption, (iii) regeneration of solid due to oxygen in air. The grain surfaces of these RuO<sub>2</sub> structures can contribute to existence of free oxygen based species reacting with adsorbed CH<sub>4</sub> molecules. The adsorption and reaction steps generally govern the catalytic mechanisms. However, the regeneration step is strongly dependent of exchanges at the solid surfaces and chemical bonds. The fact that electrons might be easily exchanged between solid and adsorbed molecules should strongly modify the regeneration kinetics.

For ruthenium dioxides, two similar main reactions can govern this last step:





In these polycrystalline systems, as specific surfaces play a prominent role in reactivity, two oxygen sources are available:

Mobile oxygen atoms from solid:



Mobile adsorbed oxygen from air:



This last category could exchange electrons with solid:



In this case, regeneration might be facilitated, and the solid could deliver new surface oxygen for catalytic interaction. The conducting character of the solid should strongly condition this last process.

#### 4.1. Avrami's modeling approach

Following Avrami's approach [31–33], we might assume that the formation of one  $\text{CO}_2$  molecule should be due to two processes:

- Modification of one active site (active surface noted  $S_{1\text{act}}$ ) delivering one initial  $[\text{O}^*]_{\text{surf}}^{\text{sol}}$  species then interacting with one adsorbed  $\text{CH}_4$  molecule to give one surface  $\text{CO}_2$  molecule.
- Site regeneration from  $[\text{O}^*]_{\text{surf}}^{\text{air}}$  species (new active surface noted  $S_{2\text{reg}}$ ), then new reaction with  $\text{CH}_4$  molecule.

The first order kinetics equation (Eq. (4)) should be:

$$\begin{aligned} \frac{d\text{CO}_2}{dt} &= k_1[\text{CH}_4][\text{O}^*]_{\text{surf}}^{\text{sol}} + k_2[\text{CH}_4][\text{O}^*]_{\text{surf}}^{\text{air}} \\ &= [\text{CH}_4](k_1[\text{O}^*]_{\text{surf}}^{\text{sol}} + k_2[\text{O}^*]_{\text{surf}}^{\text{air}}) \end{aligned} \quad (4)$$

Under constant gas flow, the adsorption rate of  $\text{CH}_4$  can be considered, for a fixed time  $t$ , as being proportional to the number of available active sites on the solid. If the initial maximum number of available sites is  $[\text{CH}_4]_{\text{ads}}^{\text{max}}$ , and if  $[\text{CH}_4]_{\text{ads}}$  is the number of adsorbed sites at time  $t$ , so, the  $\text{CH}_4$  adsorption law can be derived as a function of time as follows:

$$\frac{d[\text{CH}_4]_{\text{ads}}}{dt} = K_0([\text{CH}_4]_{\text{ads}}^{\text{max}} - [\text{CH}_4]_{\text{ads}}), \quad (5.1)$$

where  $K_0$  is the adsorption kinetics parameter for  $\text{CH}_4$  gas and  $[\text{CH}_4]_{\text{ads}}^{\text{max}}$  represents the total available sites on which  $\text{CH}_4$  molecules can be adsorbed.

This delivers the classical exponential solution:

$$[\text{CH}_4] = [\text{CH}_4]_{\text{ads}}^{\text{max}} \{1 - \exp(-K_0 t)\} \quad (5.2)$$

It should be remarked that, for small values of  $(K_0 t)$ , this expression delivers an adsorption rate proportional to reaction time  $t$ .

To describe the evolution versus time of number of active oxygen sites  $[\text{O}^*]_{\text{surf}}^{\text{sol}}$  and  $[\text{O}^*]_{\text{surf}}^{\text{air}}$  we can assume to different kinetics laws. Using Avrami's approach [13–16], the degradation and regeneration mechanisms of surfaces  $S_{1\text{act}}$  and  $S_{2\text{regen}}$  can be expressed as follows:

$$S_{1\text{activ}} = S_1^0 \exp(-K_1 t^p) \quad (6.1)$$

$$S_{2\text{regen}} = S_2^0 \exp(-K_2 t^q) \quad (6.2)$$

Finally, we obtain the general expression (Eq. (7)):

$$\begin{aligned} \frac{d\text{CO}_2}{dt} &= K[\text{CH}_4]_{\text{ads}}(S_{1\text{activ}} + S_{2\text{regen}}) \\ &= [1 - \exp(-K_0 t)] \{A_1 \exp(-K_1 t^p) + A_2 [1 - \exp(-K_2 t^q)]\} \end{aligned} \quad (7)$$

with  $A_1 = K S_1^0$  and  $A_2 = S_2^0$ .

The exponents  $p$  and  $q$  are directly conditioned by the chemical processes of degradation or reconstructive growth. The surface degradation is conditioned by presence of initial  $[\text{O}^*]_{\text{surf}}^{\text{sol}}$  species reacting with adsorbed  $\text{CH}_4$  molecules in increasing number (because of constant gas flow).

The degradation mechanism requires interaction between one adsorbed  $\text{CH}_4$  molecule and one “ $\text{Ru}^{4+}-\text{O}-\text{Ru}^{4+}$ ” active site delivering a free  $\text{O}^*$  species. This interaction is complex and might be decomposed into two main steps: (i)  $\text{Ru}^{4+} \rightarrow \text{Ru}^{3+}$  reduction and (ii)  $\text{O}^*$  migration out of the solid with formation of  $\text{Ru}^{3+}-\text{V}-\text{Ru}^{3+}$  cluster defect (V being a vacancy). In our calculations we tried some adjustments of this parameter: finally, the value  $p = 2$  was found to be satisfactory.

The surface regeneration is conditioned by a first order reaction between  $[\text{O}^*]_{\text{surf}}^{\text{air}}$  (or oxygen  $\text{O}_2$  from air) and solid. To regenerate active sites a lot of  $\text{O}^*$  surface species are available on the solid surface: no substantial  $\text{O}^*$  migration is required to interact with  $\text{Ru}^{3+}$  and to oxidize it:  $\text{Ru}^{3+}-\text{V}-\text{Ru}^{3+} + \text{O}^* \rightarrow \text{Ru}^{4+}-\text{O}-\text{Ru}^{4+}$ . It is the reason why an exponent  $q = 1$  might be expected for such a mechanism. We have fixed this value in our calculations.

So, the conversion rate can be expressed as follows (Eq. (8)):

$$\frac{d\text{CO}_2}{dt} = [1 - \exp(-K_0 t)] \{A_1 \exp(-K_1 t^2) + A_2 [1 - \exp(-K_2 t)]\} \quad (8)$$

Let us summarize the five pertinent parameters resulting from our hypotheses:

- $K_0$  and  $K_1$  are kinetics parameters associated with adsorption and reaction of  $\text{CH}_4$  with one active site;
- $K_2$  is the corresponding kinetics constant of oxygen regenerating one deactivated site (after initial reaction with  $\text{CH}_4$ );
- $A_1$  and  $A_2$  are proportional to surfaces of degraded sites (on which  $\text{CH}_4$  was adsorbed), and reactivated sites (on which oxygen was adsorbed). From these two last parameters, we defined two other ratios, as complementary parameters better representing the relative surfaces that are in competition:  $D = A_1/(A_1 + A_2)$  (will be designed as being the degradation parameter depending on  $\text{CH}_4$  activity, and  $R = A_2/(A_1 + A_2)$  will be the regeneration parameter depending on oxygen action.

It should be noted that the flow speed is a parameter included in our model as an other constant  $K$  (see definition of the  $A_1$  and  $A_2$  parameters). However, the porosity of samples, in our specific device, should play a crucial role. If catalytic wall ( $\text{RuO}_2$  samples) should present large cavities, for a fixed flow speed, then the gases could easily circulate and cover all catalytic grain surfaces in the sample volumes, with a certain local speed. If samples should present closed cavities, then gases could not easily reach these cavities, and local speeds might be highly different. In other terms, the effective density and the crystallite sizes should play opposite roles and should modify the kinetics parameters  $K_0$ ,  $K_1$  and  $K_2$ .

In Table 2, we report the simulation parameters for catalytic conversion as a function of pH.

In Fig. 10, we report the results of simulation of catalytic conversion as a function of pH.

**Table 2**  
Simulation parameters for samples synthesized with variable pH

pH	$K_0$	$K_1$	$K_2$	$A_1$	$A_2$	$D$	$R$
0.4	0.6	0.001	0.6	53	60	0.47	0.53
1.5	0.45	0.001	0.32	70	70	0.5	0.5
2.0	0.5	0.001	0.45	55	60	0.48	0.52
3.0	0.65	0.001	0.7	35	53	0.4	0.60
4.5	0.7	0.001	0.8	26	45	0.36	0.63

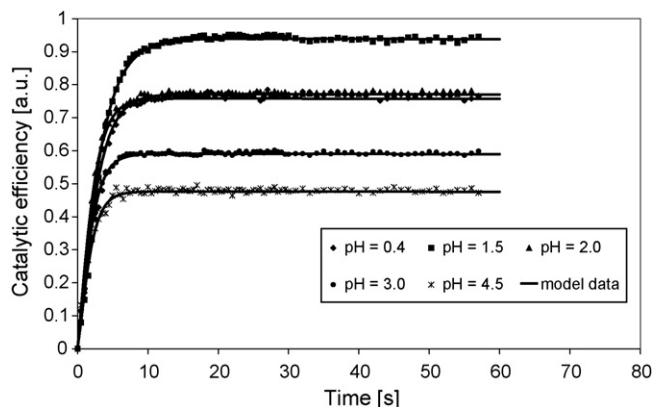


Fig. 10. Simulation of CH<sub>4</sub> conversion by RuO<sub>2</sub> samples, as a function of pH, for fixed CH<sub>4</sub> content of 2500 ppm.

From this simulation of samples with variable pH, we clearly established that, for pH 1.5, the parameters  $K_0$  and  $K_2$  (respectively relative to CH<sub>4</sub> and oxygen actions) are minimum, while the degradation ratio  $D$  and the regeneration ratio  $R$  are respectively maximum and minimum. Fig. 11 reports the  $D$  and  $R$  parameters as a function of pH: minimum and maximum of  $D$  and  $R$  are clearly observed. The  $D$  maximum parameter might be easily interpreted in terms of maximum number of active sites available for CH<sub>4</sub> conversion: this can be directly related to the maximum specific surface area or lowest sizes for RuO<sub>2</sub> sample at pH 1.5. Correlatively, the  $R$  minimum parameter might be interpreted in terms of minimum sites available for oxygen regeneration. These maximum and minimum values of  $D$  and  $R$  cannot be only due to the increase of specific surface area: it is necessary to assume that, as crystal size decreases, the proportion of weakly bound oxygen atoms should increase, which should be at the origin of the  $D/R$  ratio increase.

The minimum values of  $K_0$  and  $K_2$  for pH 1.5, and, correlatively, the maximum values for these kinetics constant observed for pH 4.5, might be interpreted in a more complex way. For high specific surfaces, in our compacted samples, the reaction between gases and solid should be governed by the speed of penetration of flow in the cavities of the powder sample. So, the more samples should present high porosity allowing easy flow circulation, the more CH<sub>4</sub> and O<sub>2</sub> could penetrate all sample volume then react in a short delay. If the effective porosity should be lower in samples having high specific surfaces, then the speed of penetration of gases should be lower: this might be at the origin of the smaller values of  $K_0$  and  $K_2$  in sample at pH 1.5.

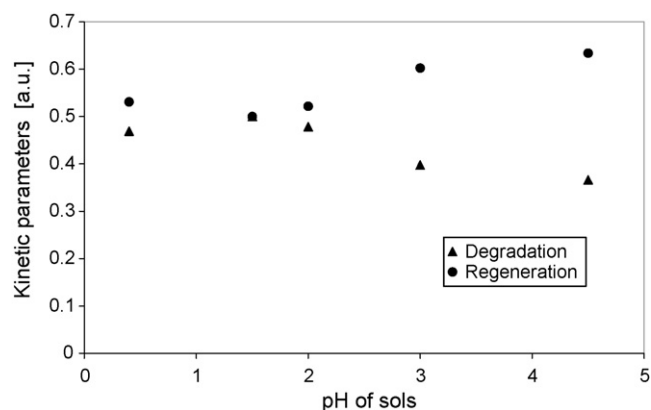


Fig. 11. Variation of degradation ( $D$ ) and regeneration ( $R$ ) parameters as a function of pH (or crystal sizes): at pH 1.5, minimum and maximum values are observed for  $D$  and  $R$ .

Table 3

Simulation parameters for catalytic conversion as a function of CH<sub>4</sub> content

	$K_0$	$K_1$	$K_2$	$A_1$	$A_2$	$(A_1/(A_1 + A_2))$	$(A_2/(A_1 + A_2))$
2500 ppm	0.45	0.001	0.45	70	70	0.5	0.5
1250 ppm	0.25	0.001	0.80	38	38	0.5	0.5
625 ppm	0.20	0.001	0.9	22	22	0.5	0.5
300 ppm	0.16	0.001	1.2	15	15	0.5	0.5
150 ppm	0.14	0.001	1.6	8	8	0.5	0.5
75 ppm	0.12	0.001	1.8	5	5	0.5	0.5

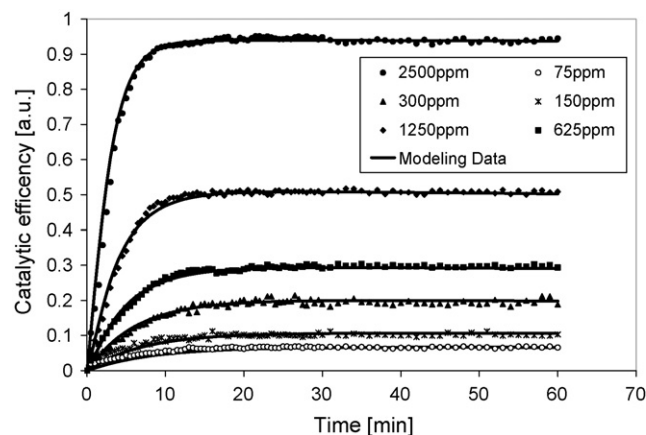


Fig. 12. Simulation of catalytic efficiency for various CH<sub>4</sub> contents.

In Table 3, as the CH<sub>4</sub> proportion in air–methane flow increases, we clearly observe that the kinetics parameters  $K_0$  and  $K_2$  decrease, and that the degradation parameter  $D = A_1/(A_1 + A_2)$  increases, while the regeneration parameter  $R = A_2/(A_1 + A_2)$  decreases. The kinetics parameter  $K_1$  is constant.

In Fig. 12, we report simulations obtained after fitting the parameters to experimental data. The simulation parameters offer an interesting description of all experimental conditions. The two types of degradation and regeneration process are well justified.

In this simulation in which CH<sub>4</sub> proportion in air varied, we clearly established that, as CH<sub>4</sub> content increased, the degradation ratio  $D$  increased and the regeneration ratio  $R$  decreased (this might be expected because of increase of catalytic gas proportion). The kinetics constants also varied: the  $K_0$  and  $K_2$  parameters, relative to action of CH<sub>4</sub> on solid surfaces, both decreased with CH<sub>4</sub> content, while  $K_1$  parameter was constant. This might be explained in terms of saturation of adsorption sites in porous sample: as CH<sub>4</sub> content increased, the reaction kinetics in cavities should be lowered but this effect should have no influence on the final efficiency (after sufficient time of exposition).

## 5. Conclusions

The catalytic activity of nanostructured RuO<sub>2</sub> materials interacting with air–methane flow was investigated as a function of various parameters: pH of sol–gel precursor, grain sizes, CH<sub>4</sub> content in airflow. The most pertinent parameter should be the pH of precursor solution used to synthesize powders and involving variable grain sizes. In fact, grain sizes are the main parameters allowing improving efficiency of catalyst. Flow speed and CH<sub>4</sub> content in air–methane gas mixtures are also determining parameters for sensitivity of this catalytic system.

We proposed a semi empirical model based on Avrami's approach allowing simulation of our infrared spectrometry measurements. The model based on five main parameters ( $K_0$ ,  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $D$  and  $R$ ) takes into account kinetics of adsorption, kinetics of

degradation due to CH<sub>4</sub> reaction on active site of RuO<sub>2</sub> catalyst and kinetics of regeneration of inactive site by oxygen. In fact, the three *K* parameters can be highly sensitive to effective microstructure of powder sample, and mainly to the couple porosity–grain size. The *D* and *R* parameters are good indicators of activities of CH<sub>4</sub> and O<sub>2</sub> on surfaces.

The efficiency behavior is well simulated through the *D* and *R* parameters. The sensitivity is well evaluated through the *K* parameters. In fact, this sensitivity should be experimentally characterized by the time above which a constant catalytic efficiency is reached. The durability is optimal in all samples: regeneration by oxygen of air is systematic, no saturation of catalytic sites occurs.

### Acknowledgements

We gratefully acknowledge Provence-Alpes-Côte d'Azur regional Council and General Council of Var, for financial support of these studies, during years 2006, 2007 and 2008. This work was performed in collaboration with CESIGMA Society in LA GARDE-France (Gille NOLIBE).

### References

- [1] K. Frolich, V. Cambel, M. Machajdik, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 5 (2003) 173–177.
- [2] V.E. Jalenkovic, K.Y. Tong, W.Y. Cheung, S.P. Wong, *Microelectron. Eng.* 71 (2004) 237–241.
- [3] J.H. Huang, J.S. Chen, *Thin Solid Films* 382 (2001) 139–145.
- [4] M. Khachane, P. Nowakowski, S. Villain, J.R. Gavarri, Ch. Muller, M. Elaamrani, A. Outzourhite, I. Luk'yanchuk, A. Zegzouti, M. Daoud, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2007) 1399–1404.
- [5] H. Over, M. Muhler, *Prog. Surf. Sci.* 72 (2003) 3–17.
- [6] K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003).
- [7] J.-M. Zen, A.S. Kumar, J.-Ch. Chen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 165 (2001) 177–188.
- [8] S.H. Oh, C.G. Park, C. Park, *Thin Solid Films* 359 (2000) 118–123.
- [9] K.L. Jiao, Q.X. Jia, W.A. Anderson, *Thin Solid Films* 227 (1993) 59–65.
- [10] G.-R. Bai, A. Wang, C.M. Foster, J. Vetrone, *Thin Solid Films* 310 (1997) 75–80.
- [11] K. Frolich, J.C. Hooker, M. Francuilli, A. Dimoulas, F. Roozeboom, *Mater. Sci. Eng. B* 109 (2004) 117–121.
- [12] W.-J. Lee, H.-S. Park, *Appl. Surf. Sci.* 228 (2004) 410–417.
- [13] S. Wendt, A.P. Seitsonen, H. Over, *Catal. Today* 85 (2003) 167–175.
- [14] J. Wang, C.Y. Fan, K. Jacobi, G. Ertl, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 5476–5482.
- [15] S. Wodiunig, V. Patsis, C. Comninellis, *Solid State Ionics* 136–137 (2000) 813–817.
- [16] U.A. Paulus, Y. Wang, H.P. Bonzel, K. Jacobi, G. Ertl, *Surf. Sci.* 566–568 (2004) 989–994.
- [17] N. Sabate, J. Cerda, C. Cane, *Sens. Actuators B* 107 (2005) 688–694.
- [18] N. Yamazoe, *Sens. Actuators B* 108 (2005) 2–14.
- [19] S. Villain, Ch. Leroux, J. Musso, J.R. Gavarri, A. Kopia, M. Klimczak, J. Kusinski, J. Metastable Nanocryst. *Mater.* 12 (2002) 59–69.
- [20] S. Saitzek, S. Villain, J.R. Gavarri, *Mater. Sci. Forum, Trans. Tech. Publ.* 513 (2006) 1–14.
- [21] M. Chmielowska, A. Kopia, C. Leroux, S. Saitzek, J. Kusinski, J.-R. Gavarri, *Solid State Phenom.* 99–100 (2004) 235–238.
- [22] J. Malek, A. Watanabe, T. Mitsuhashi, *Thermochim. Acta* 282/283 (1996) 131–142.
- [23] F. Mousset, Electro-volatilisation du ruthénium en milieu nitrique – Influences de la nature des formes chimiques du ruthénium et de la composition des solutions modèles de dissolution, PhD work, Ed 388 Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre, 2004.
- [24] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, in: R. Delhez, E.J. Mittenmeijer (Eds.), *Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)*, 2000, pp. 118–123.
- [25] J. Rodriguez-Carvajal, *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the International Union of Crystallography, Toulouse, (1990)*, p. 127.
- [26] J. Rodriguez-Carvajal, *Newsletter* 26 (2001) 12–19.
- [27] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, Springer Science + Business Media, Inc. 2003.
- [28] J. Rodriguez-Carvajal, *IV European Powder Diffraction Conference, Chester (England), July 10–14 INV02*, 1995.
- [29] G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Metall.* 1 (1953).
- [30] A. Sarkar, P. Mukherjee, P. Barat, *Mater. Sci. Eng. A* (2007).
- [31] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103–1112.
- [32] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 212–224.
- [33] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 177–184.

# RuO<sub>2</sub> thin films deposited by spin coating on silicon substrates: pH-dependence of the microstructure and catalytic properties

P. NOWAKOWSKI\*, A. KOPIA†, S. VILLAIN\*,  
M.-A. FREMY\*, J. KUSINSKI† & J.-R. GAVARRI\*

\*Université Sud Toulon Var, IM2NP UMR CNRS 6242, France

†AGH University of Sciences and Technologies, Cracow, Poland

**Key words.** Catalysis, conductivity, electron microscopy, ruthenium dioxide, sol-gel spin coating, thin films.

## Summary

RuO<sub>2</sub> thin films have been deposited on Si substrates by spin coating with precursor solutions having a pH varying between 1.4 and 4. X-ray diffraction and transmission electron microscopy analyses are used to determine correlations between the solution pH and the film microstructure. As the pH varies, the RuO<sub>2</sub> crystal sizes reach a minimum value then increase; the porosity increases at the substrate/film interface with formation of large cavities. The catalytic activity of these RuO<sub>2</sub> layers in the presence of flowing air-methane is analysed by Fourier transform infrared spectroscopy of the conversion of CH<sub>4</sub> into CO<sub>2</sub>. The increasing porosity seems to improve the catalytic conversion rate of methane. Electrical impedance spectroscopy analyses show that the conductivity strongly depends on the thin-film microstructure and porosity.

## Introduction

Ruthenium dioxide has a tetragonal rutile structure and presents a large variety of interesting conducting and catalytic properties (Huang & Chen, 2001; Zen *et al.*, 2001; Fröhlich *et al.*, 2003; Over & Muhler, 2003; Reuter & Scheffler, 2003; Jalenkovic *et al.*, 2004). In the microelectronics field, RuO<sub>2</sub> was proposed as a complementary metal oxide semiconductor component and as an electrode for a DRAM (random access memory) capacitor (Kim *et al.*, 2002; Fröhlich *et al.*, 2004). It was also investigated as a gas conversion catalyst for CO (Wang *et al.* 2002; Wendt *et al.*, 2003) or C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (Wodiunig *et al.*, 2000; Paulus *et al.*, 2004). We have previously studied nanostructured ceria materials (Villain *et al.*, 2002; Saitzek *et al.*, 2006) and ceria-based thin films (Chmielowska *et al.*, 2004) for catalytic

applications. In a recent study (Nowakowski *et al.*, 2008a,b), we determined correlations between structure, crystal sizes and catalytic efficiency: the conversion of air-methane by RuO<sub>2</sub> nanopowders was investigated at various temperatures by means of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. A strong correlation was found between the precursor solution pH and the catalytic efficiency. In another publication, we proposed a modelling approach to describe the time-dependent evolution of these catalytic conversions determined from FTIR analyses (Nowakowski *et al.*, 2008a,b). In this work, we study correlations between pH conditions, microstructure and catalytic properties of RuO<sub>2</sub> thin films synthesized by a sol-gel route and deposited by a spin-coating process. Electrical impedance spectroscopy analyses are carried out to correlate catalytic properties and porosity.

## Experimental

A spin-coating technique was used to deposit RuO<sub>2</sub> films on Si substrates from a precursor solution with a varying pH. The ruthenium dioxide precursor solution was prepared by dissolving hydrated ruthenium(III) chloride, RuCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> (44% Ru, STREM), in absolute ethanol (Carlo Erba Reagents, Rodano, Italy). The solution was agitated in air for 24 h by means of a rotating magnet (1.78 g) to give a dark brown colloidal solution (the sol). At this point, an acidic solution was obtained with pH 1.4. After 7 days of ageing at room temperature, a wet gel had formed without any modification of pH and colour. It should be noted that agitation was necessary to ensure the presence of dilute oxygen and to stabilize a certain value of the redox potential. In the next step, well-controlled amounts of NH<sub>4</sub>OH (Aldrich, St Louis, MO, U.S.A.) solution were added to this gel to obtain pH values of 1.4, 2.0, 3.0 or 4.0. The Si substrates ( ) were washed first in acetone and secondly in ethanol in an ultrasonic bath for 1 h and were subsequently dried at 80°C before applying the

Correspondence to: J.-R. Gavarrri, Université du Sud Toulon Var, IM2NP, UMR CNRS 6242, BP 20132, 83957 La Garde, France; Tel: XXX; fax: XXX; e-mail: gavarrri.jr@univ-tln.fr

sol-gel coating. The optimized spin-coating parameters were as follows: speed 178 g, acceleration 44.7 g/s, time 15 s. After every deposition, each multilayer system was subsequently heated on a hotplate for 2 min to evaporate the solvents. This procedure was repeated five times. Two final successive cycles of heat treatment were carried out in a furnace: (1) at 120°C for 1 h to completely evaporate the solvent, thus producing a new dark brown xerogel; (2) at 450°C for 2 h to crystallize RuO<sub>2</sub> as an anhydrous powder. Four samples of RuO<sub>2-n</sub>(pH), corresponding to four pH (1.4, 2.0, 3.0, 4.0), were finally selected.

The obtained films were characterized by X-ray diffraction [patterns were recorded on a Siemens-Brucker D5000 diffractometer, with a copper X-ray source ( $\lambda = 154.06$  pm), Soller slides, secondary monochromator].

Transmission electron microscopy (TEM) was performed with a TEM TecnaiG2 F20 microscope, operating at 200 kV, equipped with a CCD camera.

Catalytic analyses under air-methane flows were performed by FTIR spectroscopy of emitted CO<sub>2</sub> gas (Mattson-Bruker equipment).

Finally, electrical impedance spectroscopy was carried out with a Solartron SI 1260 impedance spectrometer at 450°C and in the frequency range 10<sup>3</sup>–10<sup>6</sup> Hz. Rectangular platinum electrodes were fixed on each film with a separation distance of 5 mm.

## Results

### X-ray diffraction

It was necessary to use a grazing incidence X-ray configuration to analyse the RuO<sub>2-n</sub> ( $n = 1$  to 4) thin films. A typical diffraction pattern is shown in Fig. 1 for all pH values. The

tetragonal RuO<sub>2</sub> structure is unambiguously identified from JCPDS data (no. 88-0286), despite the fact that the crystal lattice parameters cannot be determined with accuracy. We used the Williamson-Hall (W-H) plot representations to extract the size effect (or coherence length), denoted  $D_{hkl}$ , and the distortion effect ( $\varepsilon_{hkl}$ ); both parameters depend on the crystal direction. The four samples (pH 1.4, 2.0, 3.0, 4.0) are successively characterized by  $D$  values of  $14 \pm 1.4$ ,  $10 \pm 1.0$ ,  $11 \pm 1.1$  and  $12 \pm 1.2$  nm with contributions of distortions  $\varepsilon$  of  $1.2 \times 10^{-4}$ ,  $3.5 \times 10^{-4}$ ,  $2.0 \times 10^{-4}$  and  $16.0 \times 10^{-4}$ . This last larger value (pH 4.0) might be due to a large distribution of crystal sizes in the layer. The main result resides in the fact that the crystal size should be minimum for pH 2.0. A similar result was observed in a previous study of nanopowders (Nowakowski *et al.*, 2008a, b).

### TEM analysis

The TEM cross-section samples were prepared by focused ion beam techniques that are commonly used as an *in situ* lift-out technique. Figure 2 presents cross-section images of RuO<sub>2-n</sub> thin films ( $n = 1$  to 4). The film thicknesses are about 50 nm for RuO<sub>2-1,2,3</sub> and 80 nm for RuO<sub>2-4</sub>. We can observe that, due to the existence of cavities, the adherence of RuO<sub>2-n</sub> thin films to the Si substrate should decrease with precursor pH because of increasing grain sizes. The Si substrate is first covered by a thin layer of SiO<sub>2</sub>. In the case of the pH 4 sample, large crystals having sizes of about 25–40 nm are observed that probably have a nanostructured grain population. In the RuO<sub>2-1</sub> sample, the RuO<sub>2</sub> layer is relatively dense and closely bound to the SiO<sub>2</sub> layer formed at the surface of the Si substrate. In the RuO<sub>2-2</sub> sample, a large interface is observed between the Si/SiO<sub>2</sub> substrate and the RuO<sub>2</sub> film. In the RuO<sub>2-3</sub>

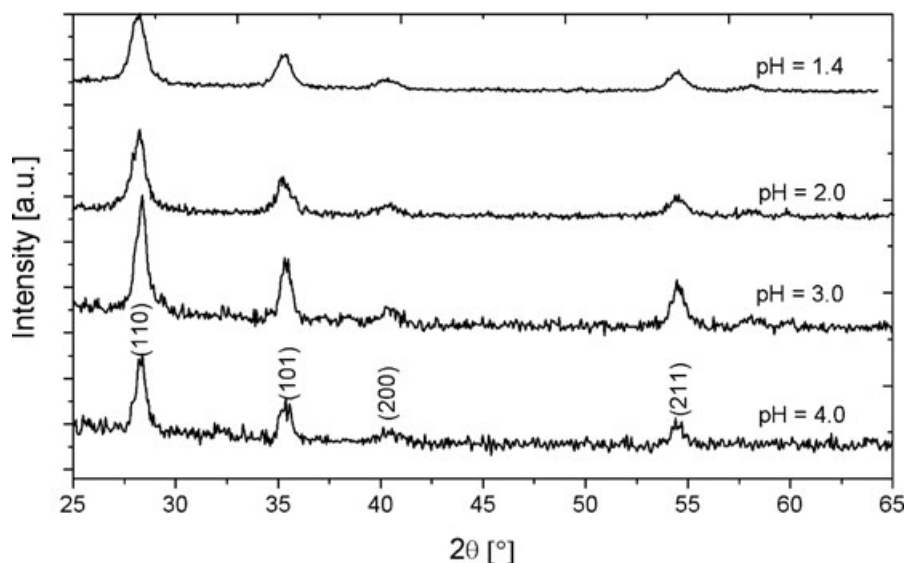


Fig. 1. Grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) patterns of RuO<sub>2-n</sub> samples with pH 1.4, 2.0, 3.0 and 4.0.

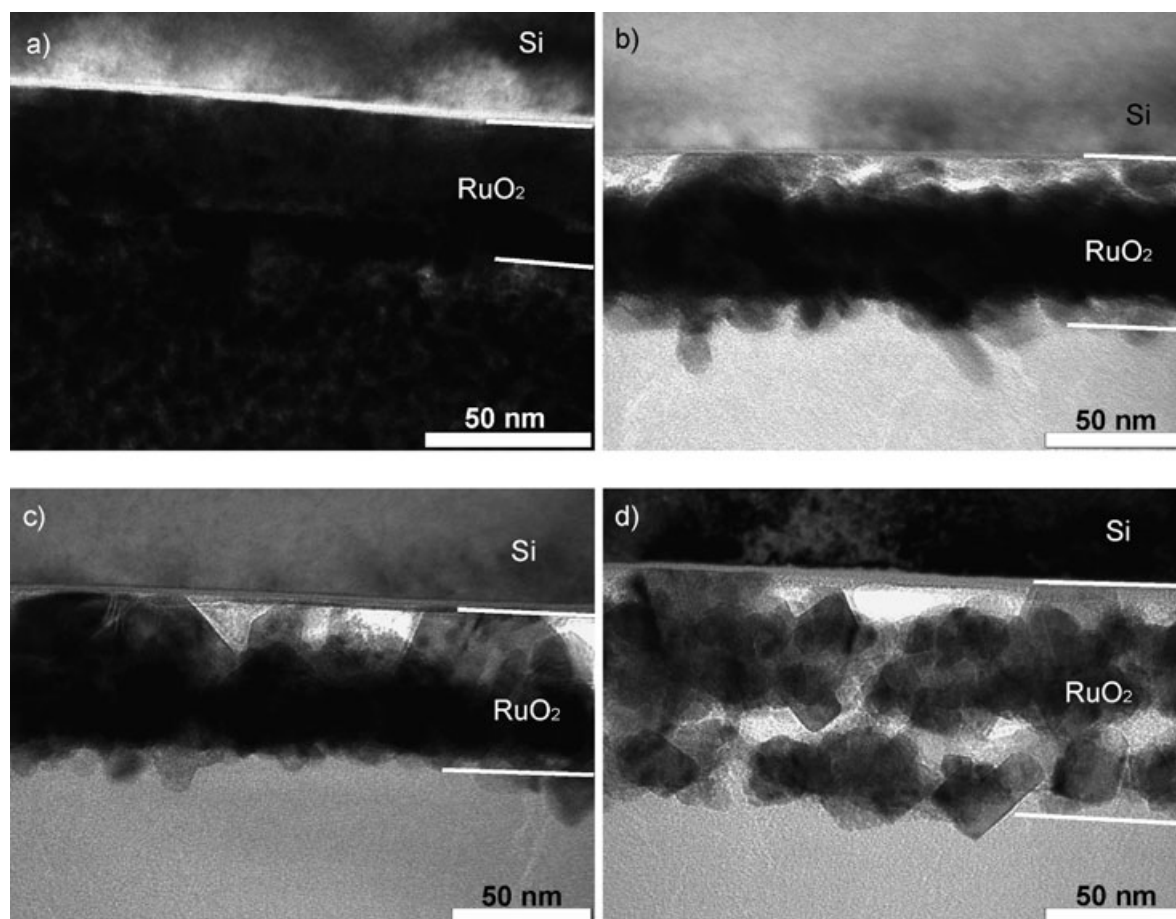


Fig. 2. TEM cross-section images of RuO<sub>2</sub>-*n*: presence of a multilayer structure, cavities in films. Interface Si/SiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>. (a): pH 1.4, dense film; (b) pH 2.0, layer with weak adherence; (c) pH 3.0, cavities at the interface Si/RuO<sub>2</sub> and (d) pH 4, layer with large cavities.

and RuO<sub>2</sub>-4 samples, two prominent features can be noted: (i) large cavities between the substrate and the RuO<sub>2</sub> film and (ii) large grains in each layer of the film. In Fig. 3, details of interfaces confirm this pH-dependent microstructure with the presence of a nanostructured grain population.

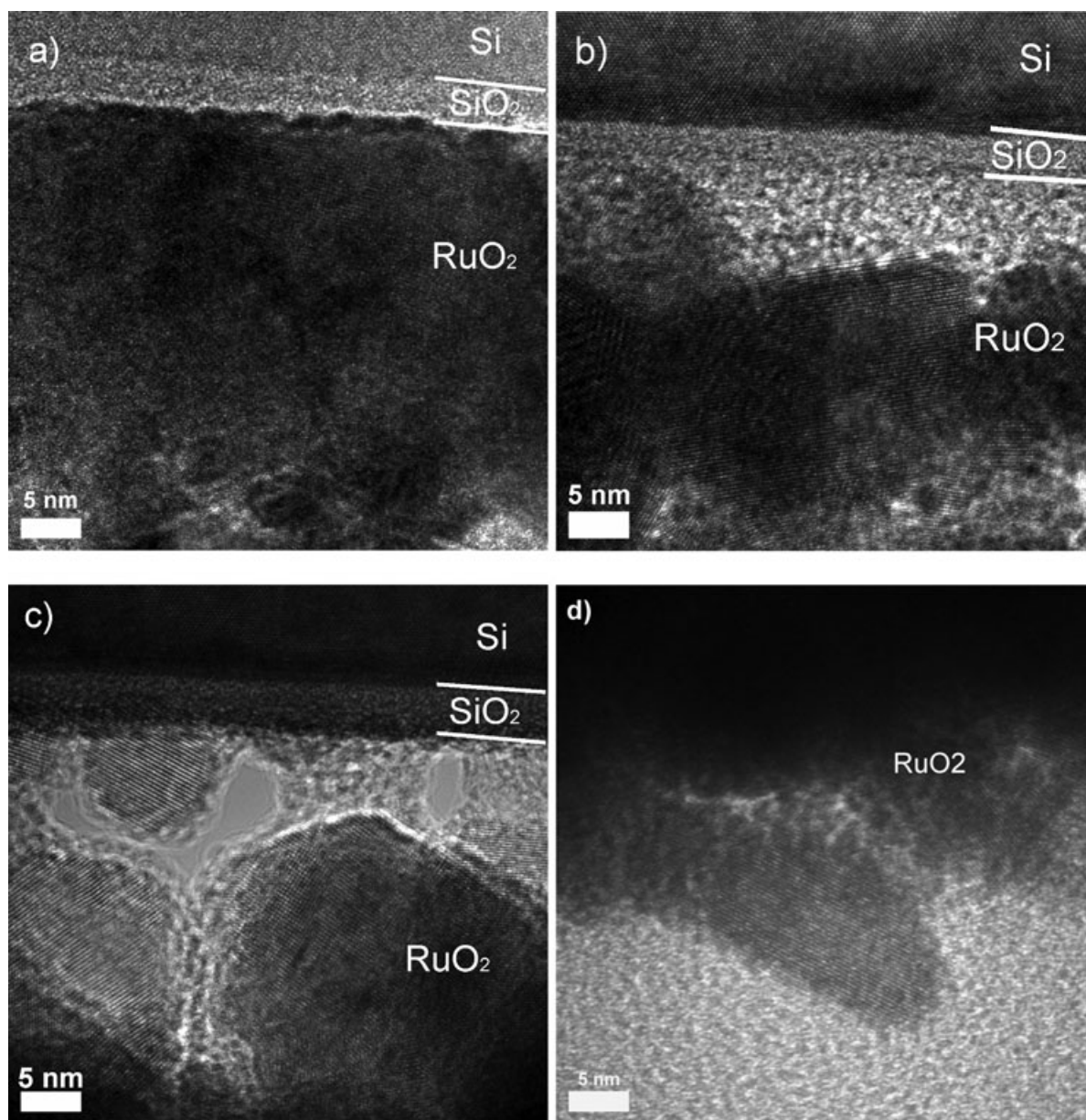
#### Catalytic properties

The catalytic activity of two RuO<sub>2</sub> samples ( $n = 1$  and  $4$ ) presenting very different microstructures was analysed in a catalytic cell by FTIR spectroscopy. The thin films were heated at 450°C. An air–methane flow with 12 500 ppm CH<sub>4</sub> in air was applied with a fixed speed (10 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) to each film. The conversion of CH<sub>4</sub> into CO<sub>2</sub> was followed by FTIR spectroscopy as a function of time. The main results for thin films obtained at pH 1.4 and 4 are reported in Fig. 4; it is clearly evident that catalytic conversion was improved in the case of the porous thin film ( $n = 4$ , pH 4).

In a recent study of nanopowders prepared by a similar sol–gel route (Nowakowski *et al.*, 2008a, b), we clearly showed that crystal sizes reached a minimum value for a pH close to 1.5

and were associated with a minimum specific surface area. We also observed a strong correlation between small grain sizes and a high catalytic efficiency for methane conversion into CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. In this study on thin films, we also observed a strong influence of the precursor solution pH on crystal growth of RuO<sub>2</sub> films. However, the presently observed catalytic efficiency seems to be mainly improved by the presence of large cavities and not by small grain sizes. Porosity should favour adsorption of gas molecules, gas circulation into layers, reaction kinetics and thus result in catalytic activity. The major role of the porosity should also be at the origin of differing behaviours during initiating regimes. In addition, if we refer to our previous modelling approach (Nowakowski *et al.*, 2008a, b), two distinct regimes might be observed in the reaction kinetics:

- an induction period, with an increase in catalytic activity due to gas penetration, associated with a progressive adsorption of CH<sub>4</sub> on the material (this step depends on the porosity);
- a stabilized regime corresponding to a catalytic action coupled with site regeneration by oxygen present in air,



**Fig. 3.** TEM cross-section images of the adherence zone between the Si substrate and the RuO<sub>2</sub> layer. (a) RuO<sub>2</sub>-1 (pH 1.4), (b) RuO<sub>2</sub>-3 (pH 3.0), (c) RuO<sub>2</sub>-4 (pH 4.0): presence of nanometric cavities close to SiO<sub>2</sub> layer and (d) surface of RuO<sub>2</sub>-2 (pH 2.0).

with a constant conversion rate of CH<sub>4</sub> into CO<sub>2</sub> after a certain initiation period (this step depends on the specific surface area of the sample).

In our present experiments (Fig. 4), the induction period is shorter for the pH 1.4 sample compared to the pH 4.0 sample:

- for the pH 1.4 sample, the short induction period might be associated with a high specific surface area, and chemical reactions mainly occur at the surface of the film;
- for the pH 4.0 sample, the longer induction period and higher limit value of the efficiency might be due to the simultaneous presence of large crystallites and large cavities

in thin films. Consequently, the conversion efficiency at the surface of the films should first decrease because of a lower external specific surface area; however, the conversion efficiency should reach a higher limit value owing to the progressive penetration of gases into the large cavities. In addition, the enclosed gases could probably react in these cavities more efficiently.

Experiments carried out at 450°C for 10 h clearly showed that these thin films presented a good stability in presence of air–methane mixtures, with good adhesion to silicon substrates.

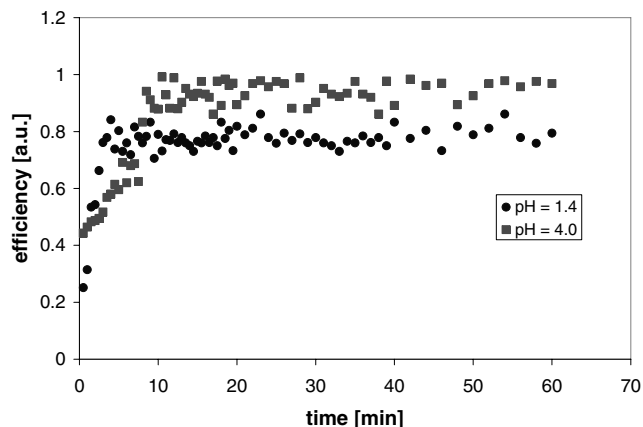


Fig. 4. Catalytic conversion of CH<sub>4</sub> into CO<sub>2</sub> by RuO<sub>2</sub> films at pH 1.4 and 4.0. The improvement in the conversion is mainly due to the porosity (pH 4.0 film).

### Electrical properties

Electrical impedance spectroscopy analyses were performed to try to find a relationship between the catalytic behaviour and the electrical conductivity of the thin film. Nyquist representations were used to interpret the results in the frequency range of 10<sup>3</sup>–10<sup>6</sup> Hz. An equivalent electrical circuit (Fig. 5) was used to simulate the various similar distorted circles observed for the four samples. The simulations were performed with the free software ZView, developed by Scribner Associates, Inc., (North Carolina, U.S.A.). The resulting modelled impedance  $Z_T$  is given later (Eq. 1), where  $R_G$  is the bulk resistance of the RuO<sub>2</sub> grains,  $R_{GB}$  and  $Y_{GB}$  are, respectively, the resistance and the constant phase element associated with grain boundaries (or cavities),  $n$  is

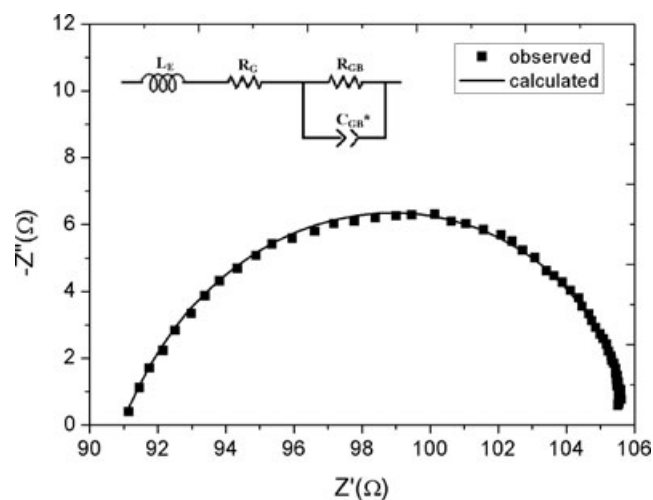


Fig. 5. Nyquist representation for the sample RuO<sub>2</sub>-2 (pH = 2). Distorted circle obtained at 450°C in the frequency range 10<sup>3</sup>–10<sup>6</sup> Hz. Calculated impedance from Eq. (1) as a solid line.

the characteristic exponent depending on the heterogeneity of thin layers.

$$Z_T = R_G + jL_E\omega + \frac{R_{GB}}{1 + R_{GB}Y_{GB}(j\omega)^n} \quad (1)$$

These simulations allowed us to separate the electrical contributions of grain cores and grain boundaries in the RuO<sub>2</sub> sol-gel spin-coated films. The constant phase element  $Y_{GB}$  associated with the grain boundaries was also determined with the 'n' exponent, representing the heterogeneous distribution of electrical characteristics of grain boundaries. This last value is close to 1 for the dense pH 1.4 samples and the pH 2 sample, and decreases for the two other samples in which cavities are observed (see Figs 4 and 5).

The rough resistance data ( $R_G$ ,  $R_{BG}$ ) extracted from the Nyquist representations allowed us to calculate the conductivities associated with grain cores  $\sigma_G$  and grain boundaries  $\sigma_{GB}$ . The associated conductivities were determined using a specific model (Eq. 2) that takes account of the dimensions of the layers:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{S}, \quad (2)$$

where  $\sigma$  is the conductivity,  $R$  is the rough resistance data,  $L$  is the distance between the electrodes and  $S$  is the electrode area in contact with the layer.

For each RuO<sub>2</sub> thin film, identical Pt electrodes were deposited on the layer surface. The separation distance was 4 mm. The surface crossed by the electrical current depends on the thickness of each thin film and not on the surface of the electrode itself. The  $S$  value was calculated for each film (order of magnitude 3–5 × 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>). The  $L/S$  terms were in the range of 10<sup>6</sup>–10<sup>7</sup> m<sup>-1</sup>. Table 1 reports the various values of  $\sigma_G$ ,  $\sigma_{GB}$  and  $C_{GB}^* = (Y_G)^{1/n}$  as a function of the pH.

The conductivities  $\sigma_G$  and  $\sigma_{GB}$  systematically decrease as the pH increases (see Figs 6 and 7). A strong variation of  $\sigma_G$  is noted at pH 2. The decreasing value of  $\sigma_G$  can be directly linked to the increasing volume of cavities or surface irregularities (loss of density), as observed in the TEM analyses. The evolution of grain boundary conductivity is also in agreement with the grain size increase versus pH:  $\sigma_{GB}$  decreases with the pH. This may also be due to a loss of contact between grains. The decreasing values of  $n$  (Table 1) are also in good agreement with an increasing proportion of heterogeneities and of porosities in the thin layers as the pH increases.

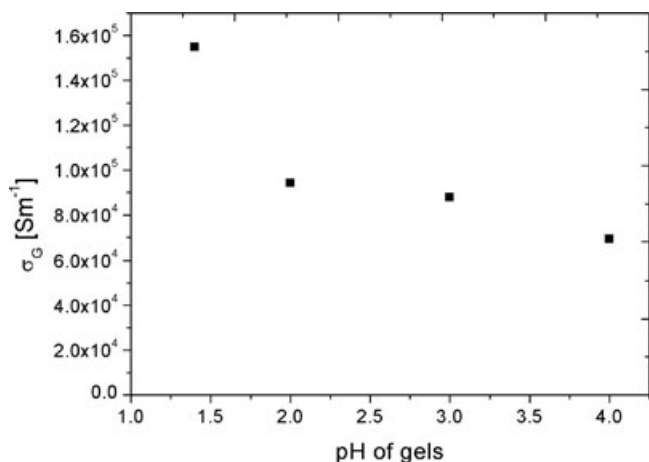
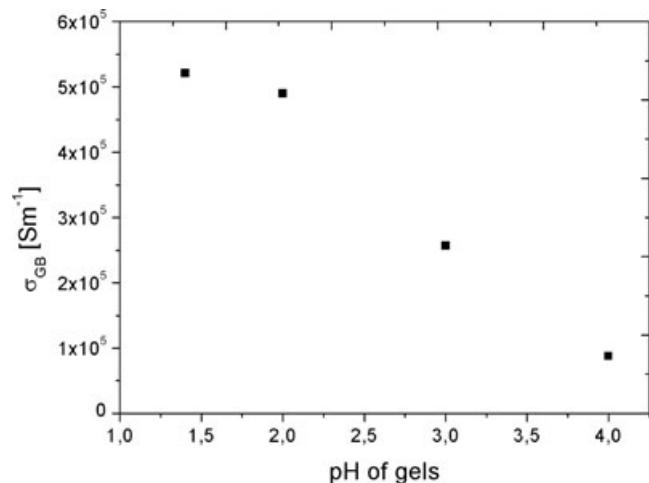
### Conclusions

In this work, we have shown that RuO<sub>2</sub> thin films deposited on silicon substrates by a sol-gel spin-coating process could present interesting catalytic activity in the presence of air-methane flows at 450°C. The catalytic efficiency of these films



**Table 1.** Conductivities related to grain cores ( $\sigma_G$ ) and grain boundaries ( $\sigma_{GB}$ ), constant phase elements ( $Y_{GB}$ ) and  $n$  exponent values.

Sample	$\sigma_G$ ( $S\ m^{-1}$ )	$L_E$ (H)	$\sigma_{GB}$ ( $S\ m^{-1}$ )	$Y_{GB} = C_{GB}^* n$ (CPE)	$n$	$C_{GB}^* = (Y_G)^{1/n}$ (F)
RuO <sub>2</sub> -1/pH 1.4	$1.55 \times 10^5$	$3.5 \times 10^{-6}$	$5.21 \times 10^5$	$9.011 \times 10^{-8}$	0.96	$4.60 \times 10^{-8}$
RuO <sub>2</sub> -2/pH 2.0	$0.94 \times 10^5$	$3.5 \times 10^{-6}$	$4.90 \times 10^5$	$17.60 \times 10^{-8}$	0.96	$9.21 \times 10^{-8}$
RuO <sub>2</sub> -3/pH 3.0	$0.88 \times 10^5$	$4.3 \times 10^{-6}$	$2.57 \times 10^5$	$7.553 \times 10^{-8}$	0.90	$1.22 \times 10^{-8}$
RuO <sub>2</sub> -4/pH 4.0	$0.69 \times 10^5$	$4.3 \times 10^{-6}$	$0.88 \times 10^5$	$4.424 \times 10^{-8}$	0.93	$1.24 \times 10^{-8}$

**Fig. 6.** Bulk conductivity  $\sigma_G$  versus pH for RuO<sub>2</sub>- $n$  samples.**Fig. 7.** Grain boundary conductivity  $\sigma_{GB}$  versus pH for RuO<sub>2</sub>- $n$  samples.

is strongly dependent on the crystallite sizes and porosity. Crystal growth mainly depends on the pH values during deposition of the precursors in the spin-coating process. Grain sizes and porosity both increase with increasing pH, and, correlatively, we observe an increasing catalytic activity and a decreasing conductivity. The conductivity is also dependent on the thin-film microstructure and porosity. Such thin films of RuO<sub>2</sub> deposited by spin coating might be of interest for high-temperature metallic electrodes and for gas sensor

applications; however, it will be necessary to test their cohesion, mechanical resistance and durability on silicon substrates.

### Acknowledgements

We gratefully acknowledge the Provence-Alpes-Côte d'Azur Regional Council and the General Council of Var for the financial support of these studies. We also acknowledge the Polish Research Committee for the projects no. N N507 3809 333.

### References

- Chmielowska, M., Kopia, A., Leroux, C., Saitzek, S., Kusinski, J. & Gavarri, J.-R. (2004) Structural and catalytic properties of thin films of CuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2-x</sub> deposited by laser ablation. *Solid State Phenomena* **99–100**, 235–238.
- Fröhlich, K., Cambel, V. & Machajdik, M. (2003) Low-temperature growth of RuO<sub>2</sub> films for conductive electrode applications. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **5**, 173–177.
- Fröhlich, K., Hooker, J.C., Francuilli, M., Dimoulas, A. & Roozeboom, F. (2004) Ru and RuO<sub>2</sub> gate electrodes for advanced CMOS technology. *Mater. Sci. Eng. B* **109**, 117–121.
- Huang, J.H. & Chen, J.S. (2001) Material characteristics and electrical property of reactively sputtered RuO<sub>2</sub> thin films. *Thin Solid Films*, **382**, 139–145.
- Jalenkovic, V. E., Tong, K.Y., Cheung, W.Y. & Wong, S.P. (2004) RuO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite thin films with wide resistivity. *Microelectron. Eng.* **71**, 237–241.
- Kim, J.J., Jung, D.H. & Kim, M.S. (2002) Surface roughness reducing effect of iodine sources (CH<sub>3</sub>I, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I) on Ru and RuO<sub>2</sub> composite films grown by MOCVD. *Thin Sol Films* **409**, 28–32.
- Nowakowski, P., Dallas, J.-P., Villain, S., Kopia, A. & Gavarri, J.-R. (2008a) Structure, microstructure, and size dependent catalytic properties of nanostructured ruthenium dioxide. *J. Solid State Chem.* **181**, 1005–1016.
- Nowakowski, P., Villain, S., Kopia, A., Suliga, I. & Gavarri, J.-R. (2008b) Catalytic conversion of air methane flow by nanostructured ruthenium dioxide: FTIR spectroscopy and modelling. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 5675–5682.
- Over, H. & Muhler, M. (2003) Catalytic CO oxidation over ruthenium—bridging the pressure gap. *Prog. Surf. Sci.* **72**, 3–17.
- Paulus, U.A., Wang, Y., Bonzel, H.P., Jacobi, K. & Ertl, G. (2004) Electrochemical promotion of RuO<sub>2</sub>-catalysts for the gas phase combustion of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. *Surf. Sci.* **566–568**, 989–994.

- Reuter, K. & Scheffler, M. (2003) First-principles atomistic thermodynamics for oxidation catalysis: surface phase diagrams and catalytically interesting regions. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 1–4.
- Saitzek, S., Villain, S. & Gavarri, J.-R. (2006) Nanocrystalline CuO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> systems: FTIR analyses of catalytic reactions. *Mater. Sci. Forum, Trans. Tech. Publ.* **513**, 1–14.
- Villain, S., Leroux, Ch., Musso, J., Gavarri, J.-R., Kopia, A., Klimczak, M. & Kusinski, J. (2002) Nanoparticles and thin films of cerium dioxides: relations between elaboration process and microstructure. *J. Metas. Nanocryst. Mater.* **12**, 59–69.
- Wang, J., Fan, C.Y., Jacobi, K. & Ertl, G. (2002) Adsorption and reaction of CO<sub>2</sub> on the RuO<sub>2</sub>(110) surface. *J. Phys. Chem.* **B106**, 5476–5482.
- Wendt, S., Seitsonen, A.P. & Over, H. (2003) Catalytic activity of RuO<sub>2</sub>(110) in the oxidation of CO. *Catal. Today* **85**, 167–175.
- Wodiunig, S., Patsis, V. & Comninellis, C. (2000) Electrochemical promotion of RuO<sub>2</sub>-catalysts for the gas phase combustion of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. *Solid State Ion.* **136–137**, 813–817.
- Zen, J.-M., Kumar, A. S. & Chen, J.-Ch. (2001) Electrochemical behavior of lead–ruthenium oxide pyrochlore catalyst: redox characteristics in comparison with that of ruthenium dioxide. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **165**, 177–188.



Contents lists available at ScienceDirect

## Thin Solid Films

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/tsf](http://www.elsevier.com/locate/tsf)Microstructure and electrical properties of RuO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> composite thin filmsP. Nowakowski<sup>a</sup>, S. Villain<sup>a</sup>, K. Aguir<sup>c</sup>, J. Guérin<sup>c</sup>, A. Kopia<sup>b</sup>, J. Kusinski<sup>b</sup>, F. Guinneton<sup>a</sup>, J.-R. Gavarrí<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Université du Sud Toulon Var, IM2NP, UMR CNRS 6242, BP 20132, 83957 La Garde Cedex, France<sup>b</sup> University of Science and Technology, AGH, Al. Mickiewicza 30, 30059 Cracow, Poland<sup>c</sup> Université Aix Marseille III - Paul Cézanne, IM2NP, UMR CNRS 6242, 13397 Marseille Cedex 20, France

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 2 February 2009

Received in revised form 17 August 2009

Accepted 20 August 2009

Available online xxxx

## Keywords:

Ruthenium cerium dioxides

electrical properties

thin films

composite thin films

electron microscopy

electrical percolation

## ABSTRACT

RuO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> composite thin films are deposited on various Si substrates by a radiofrequency magnetron sputtering technique. Compacted polycrystalline pellets of the nanostructured CeO<sub>2</sub>–RuO<sub>2</sub> composite system are used as standard samples for comparative electrical analyses. All films and composite samples are analyzed by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. Electrical measurements of radio-frequency sputtering of thin films are performed as a function of the RuO<sub>2</sub> fraction and of the temperature (between 25 and 400 °C). A nonlinear variation in the electrical conductivity of the RuO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> composite thin films as a function of the RuO<sub>2</sub> volume fraction ( $\Phi$ ) is observed and discussed. It is interpreted in terms of a power law (in  $(\Phi - \Phi_c)^m$ ), where  $m$  and  $\Phi_c$  are parameters characteristic of the distribution of the conducting phase in a composite medium.

©2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The general aim of this work is to elaborate thin films based on CeO<sub>2</sub>–RuO<sub>2</sub> composites. These thin films could exhibit metallic or semiconducting properties [1]. In the present study, we focus our attention on variable electrical behaviors of  $[x\text{RuO}_2 - (1-x)\text{CeO}_2]$  composite systems, deposited by an radiofrequency sputtering process. The general interest in these systems is based firstly on their applications as electrodes that are stable at high temperatures, and secondly, on catalytic interactions with specific gases (methane, carbon monoxide, etc.). The rutile phase RuO<sub>2</sub> presents metallic conduction [2–4], whereas the fluorite phase CeO<sub>2</sub> behaves as a semiconducting (insulating) material [5].

Ruthenium dioxide has a tetragonal rutile structure and a large variety of interesting properties. It is a good catalyst for both reduction and oxidation of specific gases [6–8]. This dioxide offers (i) good thermal and chemical stabilities [9,10], (ii) strong resistance to chemical corrosion [11], and (iii) excellent properties as a chemical diffusion barrier [12]. In the microelectronics field, RuO<sub>2</sub> was proposed as a complementary metal-oxide semiconductor component and as an electrode for a random access memory capacitor [13,14]. It was also investigated as a gas conversion catalyst for CO [15,16] or C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [17,18].

In our previous works, we developed studies on the catalytic efficiency of nanostructured ceria CeO<sub>2</sub> [19,20] subjected to air

methane flows. We also studied ceria-based thin films [21] obtained by pulsed laser deposition. From infrared spectroscopy analyses of emitted gases, we recently showed [22,23] that nanostructured RuO<sub>2</sub> powders exhibit clear catalytic properties in flowing air/methane in the temperature range 200–450 °C.

Acoustic sensor devices based on piezoresistive composite thick films have recently been tested [24]: the composite system is based on piezoresistive pastes charged in RuO<sub>2</sub> nanoparticles. Such thick-film composite resistors are used in the field of pressure and force sensors owing to their low cost, good stability, and high piezoresistive response. The typical microstructure of these composite systems is characterized by an insulating phase that embeds randomly dispersed, conducting submicron RuO<sub>2</sub> grains. The dominant transport mechanism is assumed to be quantum tunneling through the nanostructured thin film of the insulating phase between two neighboring conducting particles [25]. Another interpretation has been proposed based on an anisotropic distribution of the conducting particles [26]. The macroscopic transport properties strongly depend on the metallic volume fractions of the metal phase [27,28].

## 2. Experimental details

## 2.1. Elaborations

## 2.1.1. Powders and composites

Each CeO<sub>2</sub> or RuO<sub>2</sub> powder was synthesized via the classical sol-gel route described in our previous work on the CeO<sub>2</sub> phase [20] and the RuO<sub>2</sub> phase [22,23]. Ruthenium and cerium dioxides were

\* Corresponding author. Tel./fax: +33 494 142 311.  
E-mail address: [jr.gavarr@univ-tln.fr](mailto:jr.gavarr@univ-tln.fr) (J.-R. Gavarrí).

prepared by dissolving the hydrate ruthenium (III) chloride ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 99.9%, Alfa Aesar) and ammonium cerium (IV) nitrate ( $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ , 98.5%, Aldrich), in absolute ethanol. Separate solutions were agitated for 24 h under air by a rotating magnet (400 rotations per minute). After 7 days of ageing in room conditions, wet gels were formed. The  $\text{RuO}_2$  nanopowder was obtained after heat treatment of the gel: a first heating at 120 °C during 1 h and a second heating at 450 °C for 2 h. The  $\text{CeO}_2$  nanopowder was obtained after annealing of the gel at 250 °C for 2 h. All crystallized phases were identified by standard X-ray diffraction (XRD), using Siemens-Brucker D5000 equipment (working in  $\theta - 2\theta$  configuration), with copper X-Ray source ( $\lambda = 0.15406$  nm), Soller slides, a secondary monochromator and a rotating sample holder.

The polycrystalline samples were prepared by mixing nanostructured powders of  $\text{RuO}_2$  and  $\text{CeO}_2$ . Preliminary analyses by XRD and transmission electron microscopy (TEM) allowed determination of the mean sizes of the  $\text{CeO}_2$  and  $\text{RuO}_2$  crystallites in these two sol-gel nanopowder systems: sizes ranging between 10 and 15 nm were observed for both types of powders.

The TEM images were acquired using a Tecnai  $G^2$  microscope with  $\text{LaB}_6$  source, operating at 200 kV. Standard carbon coated Cu grids were used as a TEM sample holder to fix small quantities of  $\text{RuO}_2$  and  $\text{CeO}_2$  nanopowders.

Composite systems composed of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{RuO}_2$  dioxides in nanostructured forms were prepared by compacting the powders with a pressure of 0.5 MPa without any thermal treatment. Samples with variable compositions of  $n$  (at.%)  $\text{RuO}_2$  and  $(100 - n)$  at.%  $\text{CeO}_2$ , where  $n = 0, 12, 20, 25, 30, 50$ , and 100 were finally obtained.

### 2.1.2. Elaboration of $\text{RuO}_2$ - $\text{CeO}_2$ composite layers on various substrates

To perform radiofrequency magnetron sputtering deposition, polycrystalline targets (thickness 2 mm, diameter 80 mm) of the mixed biphasic system [ $x\text{RuO}_2, (1 - x)\text{CeO}_2$ ] were first elaborated by compacting nanopowders of  $\text{RuO}_2$  and  $\text{CeO}_2$  (commercial source Alfa Aesar, 99.9%).

The radiofrequency magnetron sputtering equipment consisted of a vacuum chamber in which three substrates could be placed. A vacuum pressure of approx.  $5 \times 10^{-7}$  mbar was applied by a pumping system.

All layers were deposited with a radiofrequency of 13.56 MHz under a reactive atmosphere of argon and oxygen. The gas flow rates were controlled by mass flow meters. The power was 80 W. Each deposition process was carried out over a period of 30 min without heating the substrates. The specific parameters are summarized in Table 1.

Finally, two series of  $\text{RuO}_2$ - $\text{CeO}_2$  thin films, with variable  $\text{RuO}_2$  molar compositions (mol.%: 0.05, 0.15, 0.30, and 1) were deposited on two types of silicon-based substrates:

- Silicon substrates coated with silica on which platinum comb electrodes ( $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 500 \mu\text{m}$ ) were deposited for electrical measurements (designated  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Pt}$  comb). Samples [ $x\text{RuO}_2, (1 - x)\text{CeO}_2$ ] for  $x$  values of 0–0.05–0.15–0.30–1.0 are noted: CE– $\text{RuO}_2$ -0; CE– $\text{RuO}_2$ -5; CE– $\text{RuO}_2$ -15; CE– $\text{RuO}_2$ -30; and CE– $\text{RuO}_2$ -100,

- Silicon substrates ( $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 500 \mu\text{m}$ ) coated with silica then with a platinum layer, designated  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Pt}$ . These substrates were used to analyze the interfaces between the composite  $\text{RuO}_2$ - $\text{CeO}_2$  layer and the substrate  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Pt}$ . Samples for  $x$  values of 0–0.05–0.15–0.30–1.0 are noted: Pt– $\text{RuO}_2$ -0; Pt– $\text{RuO}_2$ -5; Pt– $\text{RuO}_2$ -15; Pt– $\text{RuO}_2$ -30; and Pt– $\text{RuO}_2$ -100.

To determine the basic properties of the composite systems, we also carried out electrical measurements on pellets of the powdered mixed system  $\text{RuO}_2$ - $\text{CeO}_2$ , which were regarded as standard samples.

Fig. 1 shows the typical comb electrode on which we deposited  $\text{RuO}_2$ - $\text{CeO}_2$  composite layers by a radiofrequency sputtering process. The comb electrodes are made of Pt. The other  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Pt}$  substrates are chiefly used to allow TEM analysis.

## 3. Relationships between microstructure and electrical properties

### 3.1. Standard nanostructured polycrystalline biphasic systems (NP- $\text{RuO}_2$ samples)

To determine the basic properties of  $\text{RuO}_2$ - $\text{CeO}_2$  composite systems, we first performed electrical impedance spectroscopy analyses of polycrystalline samples with variable  $\text{RuO}_2$  volume fractions (designated as NP- $\text{RuO}_2$  samples). The electrical properties were determined by impedance spectroscopy analysis (using Solartron equipment in the frequency range 1 to  $10^7$  Hz) at temperatures between 25 °C and 500 °C. The electrodes were platinum disks, and the samples were compacted pellets (0.5 MPa), thickness 1.5 mm and diameter 5 mm. The conductivity was calculated taking account of the exact dimensions of the sample between the Pt electrodes.

The polycrystalline composites exhibited evolution of electrical conductivity  $\sigma$  as a function of the composition, which was characterized by a nonlinear variation. The sigmoid behavior of  $\log \sigma$  was interpreted in various ways: effective medium approximation (EMA) and percolation approach with representation using power laws.

The classical EMA approach [29,30] described below (Eq. (1)) appeared to be the best model that allowed fitting of the experimental data.

$$\Phi_{\text{VRuO}_2} \frac{\sigma_{\text{eff}} - \sigma_{\text{RuO}_2}}{\sigma_{\text{RuO}_2} + (d - 1)\sigma_{\text{eff}}} + \Phi_{\text{VCeO}_2} \frac{\sigma_{\text{eff}} - \sigma_{\text{CeO}_2}}{\sigma_{\text{CeO}_2} + (d - 1)\sigma_{\text{eff}}} = 0 \quad (1)$$

where

$\sigma_{\text{eff}}$  global conductivity of composite system,  
 $\Phi_{\text{VRuO}_2}$  volume fraction of  $\text{RuO}_2$ ,

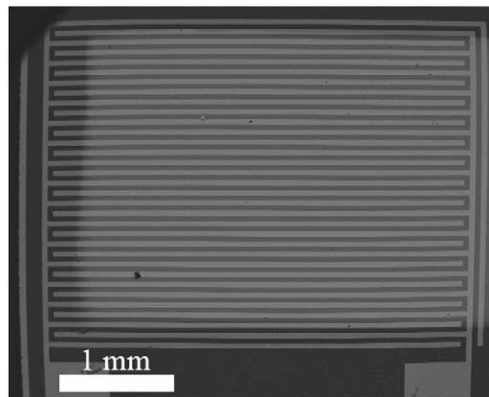


Fig. 1. Comb electrodes on a  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate: composite thin layers (designated CE- $\text{RuO}_2$ ) are deposited over these electrodes and substrates to enable electrical measurements.

Table 1  
Radiofrequency magnetron sputtering parameters.

Vacuum	$6 \cdot 10^{-7}$ bar
Ar	5.3 sccm
$\text{O}_2$	2 sccm
Power	$P = 80$ W
Voltage	$U = 100$ to 250 V
Deposition time	30 min
Pressure in chamber	$p = 20 \times 10^{-6}$ bar
Oxygen	$p(\text{O}_2) = 4.4$ to $5 \times 10^{-6}$ bar
Target–substrate distance	$H = 5$ cm

$\Phi_{\text{V CeO}_2}$  volume fraction of CeO<sub>2</sub>:  $\Phi_{\text{V CeO}_2} = 1 - \Phi_{\text{V RuO}_2}$ ,  
 $\sigma_{\text{RuO}_2}$  electrical conductivity of RuO<sub>2</sub> at a fixed temperature,  
 $\sigma_{\text{CeO}_2}$  electrical conductivity of CeO<sub>2</sub> at a fixed temperature,  
 $d$  factor characteristic of the connectivity of the system.

The physical solution of this Eq. (1) is:

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{(d\Phi_{\text{V RuO}_2} - 1)\sigma_{\text{RuO}_2} + ((d\Phi_{\text{V CeO}_2} - 1)\sigma_{\text{CeO}_2} + \sqrt{\Delta})}{2(d-1)}. \quad (1')$$

In this expression the  $\Delta$  term is calculated as follows :

$$\Delta = (d\Phi_{\text{V RuO}_2} - 1)^2 \sigma_{\text{RuO}_2}^2 + (d\Phi_{\text{V CeO}_2} - 1)^2 \sigma_{\text{CeO}_2}^2 + 2(d-1 + \Phi_{\text{V RuO}_2} \Phi_{\text{V CeO}_2} d^2) \sigma_{\text{RuO}_2} \sigma_{\text{CeO}_2}.$$

Table 2 gives the results of model calculations. The parameters  $\sigma_{\text{RuO}_2}$ ,  $\sigma_{\text{CeO}_2}$ , and  $d$  can be refined with a satisfactory agreement. Fig. 2 shows the experimental data and the calculated conductivity curve for NP-RuO<sub>2</sub> samples at 100 °C. The continuous line represents the variation of  $\log \sigma$  versus the volume fraction of RuO<sub>2</sub> in the powdered mix system. The abnormally low conductivity values observed for composite samples in the metallic state can be explained, firstly, by the strong influence of RuO<sub>2</sub> grain interfaces and electrode contacts and, secondly, by the electrical terminals and external metal connections (with major inductance effects). In other terms, the global observed resistance of the metallic powder samples (50% and 100% RuO<sub>2</sub>) results from the addition of three resistances in series: a relatively high resistance of the grain interfaces, a weak resistance of grain cores and a moderate resistance due to the electrodes. In our case, it is difficult to separate these three contributions in Nyquist representations.

The values of  $d$  are directly linked to the inflexion point of the curve  $\lg(\sigma)$  versus  $\Phi_{\text{V}}$ . To determine the inflexion point of the curve  $\lg(\sigma_{\text{eff}})$  versus  $\Phi_{\text{V RuO}_2}$ , it is necessary to express the relation:

$$\frac{d^2(\lg \sigma_{\text{eff}})}{d\Phi_{\text{V}}^2} = 0 \quad (2)$$

From this equation, we can derive the relation giving the volume fraction associated with the inflexion point  $\Phi_{\text{inf}}$  as a function of  $d$ ,  $\sigma_{\text{RuO}_2}$  and  $\sigma_{\text{CeO}_2}$ :

$$\Phi_{\text{inf}} = \frac{-\sigma_{\text{CeO}_2}}{\sigma_{\text{RuO}_2} - \sigma_{\text{CeO}_2}} + \frac{\sigma_{\text{RuO}_2} + \sigma_{\text{CeO}_2}}{(\sigma_{\text{RuO}_2} - \sigma_{\text{CeO}_2})d}. \quad (3)$$

In the case of our RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> composites,  $\sigma_{\text{CeO}_2}$  is negligible as compared to  $\sigma_{\text{RuO}_2}$ . So, the relation is simplified as follows:

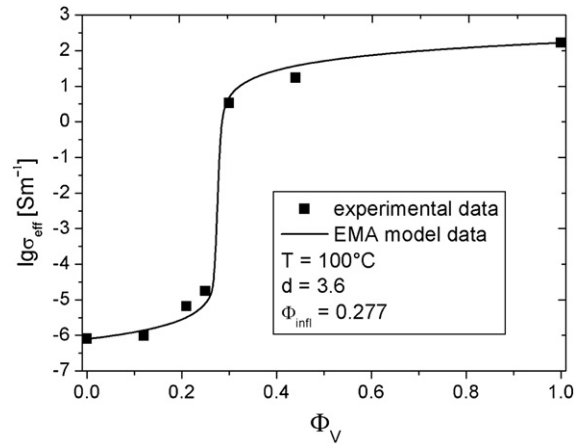
$$\Phi_{\text{inf}} = \frac{1}{d}. \quad (3')$$

This parameter  $d$  characterizes the connectivity of conducting paths in this composite system (in polycrystalline heterogeneous composite media,  $d$  generally varies between 1 and 6 as connectivity increases). The  $d$  parameter designates the level of connectivity of each conducting element. It directly reflects the structure of the resistive net. The determination of  $d$  can be done from the inflexion point, in the case of a composite medium constituted of two phases having strongly different conductivities, e.g. with a ratio  $\sigma_{\text{max}}/\sigma_{\text{min}} > 10^4$ . This was previously

**Table 2**

EMA model applied to the powdered system.

T (°C)	100	150	200	250	300	350	400	450	500
$d$	3.60	3.70	3.80	3.90	3.95	3.97	4.00	4.10	4.10
$\Phi_{\text{inf}}$	0.277	0.270	0.258	0.258	0.253	0.258	0.259	0.252	0.250



**Fig. 2.** Electrical conductivity of powdered mix system RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>.

explained by JP Clerc et al. [29]. In the above relation,  $d$  is connected to  $\Phi_{\text{inf}}$ , and to the conductivities of each phase CeO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub>. These conductivities are functions of temperature: so, if we determine the  $d$  value from the sole  $\Phi_{\text{inf}}$  value, this last value also depends on temperature, and the resulting  $d$  value will also depend on temperature. This is the reason why the value of  $d$  apparently varies with temperature (however with a small variation).

### 3.2. Microstructure and electrical properties of radiofrequency sputtered thin layers

#### 3.2.1. Structural analyses

Structural and microstructural analyses were carried out on samples deposited on

Pt/SiO<sub>2</sub>/Si substrates (samples designated Pt-RuO<sub>2-x</sub>, where  $x$  is the nominal composition in atom percent in the RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> composite target). Grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) analysis was also performed to characterize the phases in the composite films. GIXRD patterns were recorded on Siemens-Brucker D5000 equipment working in a grazing incidence  $\alpha$ -2 $\theta$  mode ( $\alpha = 0.5^\circ$  is the grazing incidence angle), with copper X-ray source, Soller slides and secondary monochromator. The Rietveld method was used to determine the cell parameters and the crystallite sizes of the observed phases. The RuO<sub>2</sub> tetragonal phase was clearly observed in the pure RuO<sub>2</sub> film. However, the RuO<sub>2</sub> phase was not observed in the other films; only the CeO<sub>2</sub> phase was evidenced. This phenomenon suggests a possible substitution of Ce by Ru in the CeO<sub>2</sub> lattice. The analysis of cell parameters of the CeO<sub>2</sub> phase showed that no Ce substitution by Ru atoms could be proven, because the cell parameter and the Bragg peak intensities remained invariant. Fig. 3a, b, c, d, and e shows the GIXRD patterns and Table 3 gives the refinement results using Fullprof software [31–34]. To interpret the evolution of Bragg peak widths of the ceria phase, we used the Williamson-Hall approach [35] to separate size effects and cell distortions: the mean crystallite sizes of the ceria phase increased as the RuO<sub>2</sub> volume fraction increased (see Table 4).

At this stage of our analysis, we might assume that the RuO<sub>2</sub> phase is probably distributed as a nanostructured phase at the surface of the CeO<sub>2</sub> grains and at grain boundaries. This would be in agreement with the general observation of a biphasic CeO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> system, even at high temperatures, and with the absence of any significant solid solutions.

#### 3.2.2. Microstructural and local analyses

Fig. 4 shows the TEM analysis of a thin layer (Pt-RuO<sub>2</sub>-30, with 30 mol. % RuO<sub>2</sub>), deposited on platinum. The TEM observations were carried out using the Tecnai G<sup>2</sup> microscope, operating at 200 kV. The

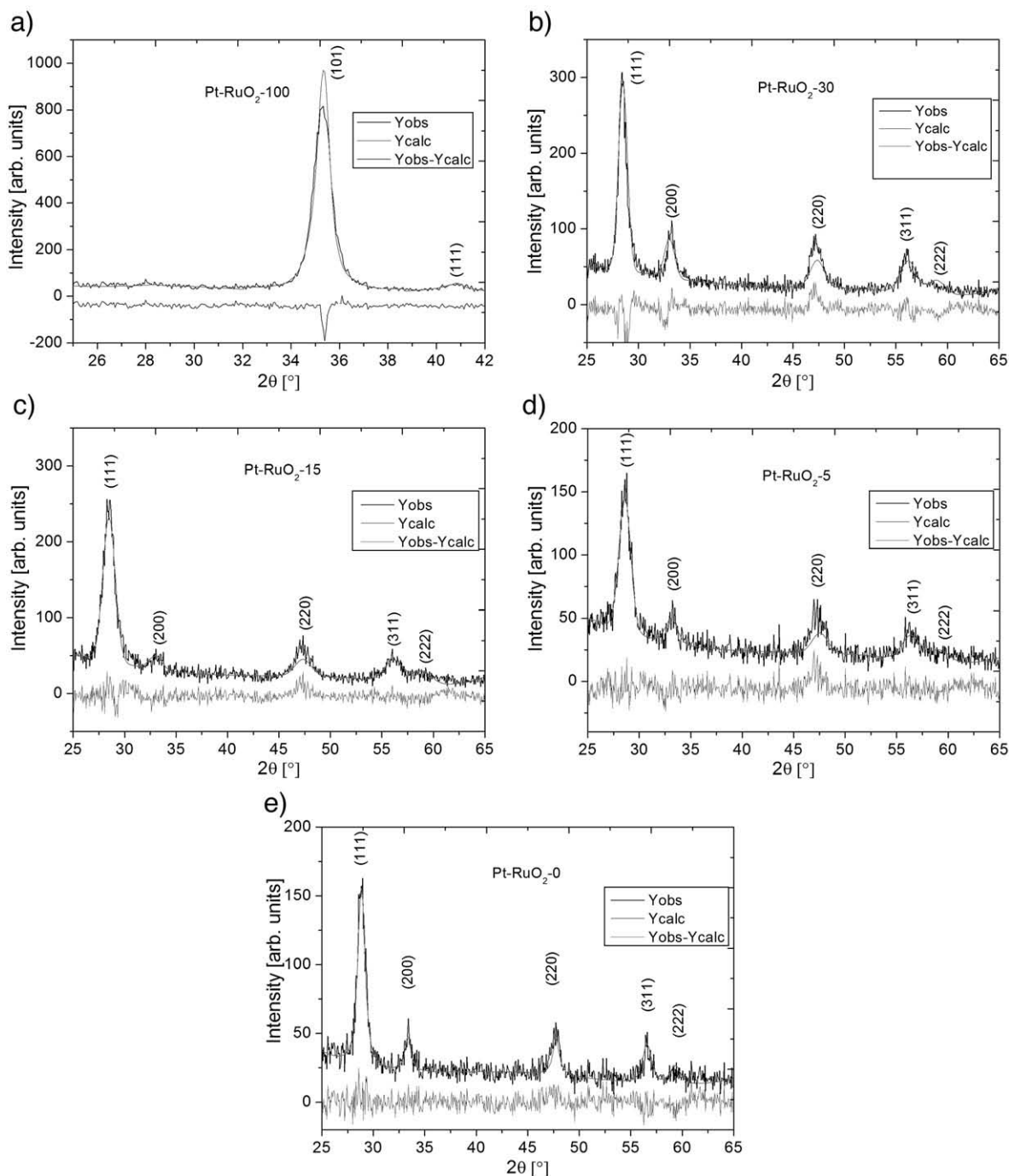


Fig. 3. (a, b, c, d, e): GIXRD patterns for composite Pt–RuO<sub>2</sub> layers with variable RuO<sub>2</sub> compositions.

TEM cross-section samples were prepared by a mechanical thinning process followed by precision ion polishing technique.

A systematic determination of the film thicknesses has been performed and the thickness values are reported in Table 5. A columnar aspect with crystallized columns perpendicular to the substrate (Pt covering SiO<sub>2</sub>) is observed. Detailed analysis of Fig. 5 (sample with 30 mol.% RuO<sub>2</sub>) shows that the major crystallized phase is the CeO<sub>2</sub>, with small zones where RuO<sub>2</sub> is observed. In the films prepared with low RuO<sub>2</sub> fractions, ruthenium was observed from quantitative energy dispersion spectroscopy analysis; however the RuO<sub>2</sub> phase was not observed as a crystallized phase, except in certain zones of the crystals, probably at interfaces or ceria grain boundaries. These observations seem to argue in favor of the presence of RuO<sub>2</sub> in

the nanostructured or amorphous state or localized at the CeO<sub>2</sub> crystal surfaces, probably as inclusions. This is in agreement with the XRD data: no large crystals are observed. In addition, the TEM data argue in favor of a continuous distribution of RuO<sub>2</sub>, not in the grain core but at surfaces and interfaces in the nanocrystalline state. The Ce<sub>7</sub>O<sub>12</sub> phase [36] is also present as a minor phase (it originates from the reduction of CeO<sub>2</sub> during deposition).

### 3.2.3. Electrical properties of composite thin films deposited on comb electrodes

The global resistances  $R$  of the CE–RuO<sub>2</sub> composites were first determined by applying electrical direct current conditions using Pt terminals of the comb electrodes with Keithley 2611 equipment. The

**Table 3**  
Rietveld structural refinement of RuO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> thin layers.

Sample	Pt–RuO <sub>2</sub> -100 (100%)	Pt–RuO <sub>2</sub> -30 (30%)	Pt–RuO <sub>2</sub> -15 (15%)	Pt–RuO <sub>2</sub> -5 (5%)	Pt–RuO <sub>2</sub> -0 (0%)
$a_{\text{RuO}_2}$ (10 <sup>-10</sup> m)	4.50 (0.01)				
$c_{\text{RuO}_2}$ (10 <sup>-10</sup> m)	3.10 (0.01)				
$a_{\text{CeO}_2}$ (10 <sup>-10</sup> m)		5.43 (0.01)	5.43 (0.01)	5.41 (0.01)	5.42 (0.01)
$B_{\text{iso}}$ (10 <sup>-20</sup> m <sup>2</sup> )	1.74 (0.22)	1.39 (0.20)	1.73 (0.25)	1.45 (0.21)	1.83 (0.25)
UVW (Profile)	0.250 –0.255 0.047	11.803 –0.303 0.376	14.627 –2.242 1.618	18.572 –5.604 2.018	15.105 –11.257 2.017
$R_p$	4.66	5.95	6.84	7.98	6.95
$\chi^2\%$	2.26	1.69	1.41	1.30	1.29
Zero shift	0.05	0.01	0.05	0.01	0.01
Displacement	–0.05	0.01	0.06	0.01	0.03

Note:

- $a_{\text{RuO}_2}$ ,  $c_{\text{RuO}_2}$  are the cell parameters of RuO<sub>2</sub> rutile structure ;  $a_{\text{CeO}_2}$  is the cell parameter of CeO<sub>2</sub> cubic structure;
- $\chi^2$  is the chi-square function that is minimized during the calculations:  
 $\chi^2 = \sum_i w_i (y_{\text{obs}} - y_{\text{ical}})^2$  where the weighting factor is:  $w_i = (\sigma^2 (y_{i,\text{obs}}))^{-1}$  and  $\sigma$  is the standard deviations;  $y_{i,\text{obs}}$  is the observed intensity of diffraction at angle  $\theta$ ,  $y_{i,\text{ical}}$  is the calculated diffraction intensity at angle  $\theta$ .
- $R_p$  is the profile reliability factor used to test the global quality of the refinement:

$$R_p = 100 \frac{\sum_i (y_{\text{obs}} - y_{\text{ical}})}{\sum_i y_{\text{obs}}}$$

- $B_{\text{iso}}$  is the Debye–Waller factor :  $B_{\text{iso}} = (8 \pi^2/3) \Delta u^2$  with  $\Delta u$  representing the mean atom displacement due to thermal vibrations or static distortions. The Zero shift parameter is the correction of the zero of goniometer (in degree  $2\theta$ ), the Displacement parameter is the correction of sample position.
- The parameters  $U, V, W$  are related to the evolution of profiles : they allow to define the full width at half maximum (FWHM) of Bragg reflections following the expression:

$$FWHM(2\theta) = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{1/2}$$

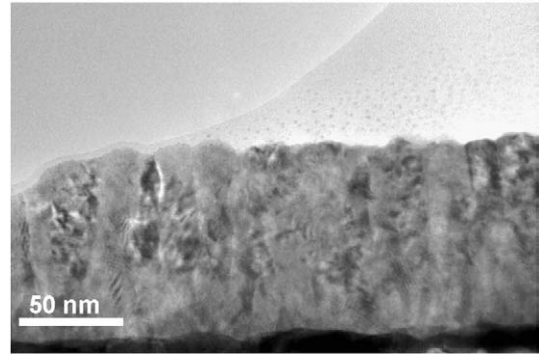
conductivity  $\sigma$  was then calculated taking into account the effective dimensions  $S$  and  $L$  of the CE system. The electrode surfaces in contact with the layer (with the  $S$  value) were calculated taking into account the specific configuration of the comb electrodes. The distance  $L$  between the electrodes was 50  $\mu\text{m}$ . The electrical conductivities of the 5 samples were determined at 8 temperatures ranging between 25 °C and 400 °C.

The logarithmic representation of the conductivity versus the volume fraction is given in Fig. 6 as a function of the temperature. No EMA approach can be applied to this system with a significant meaning, which was not the case for the compacted powder samples in Section 3.1.

To interpret these results, we used a power law associated with the percolation theory approach. We previously developed such approaches for composite polymer–metal systems [30]. In agreement with S. Vionnet-Menot et al. [37], who studied the electrical

**Table 4**  
Mean crystallite sizes  $D_{\text{hkl}}$  and crystal distortion  $\varepsilon_{\text{hkl}}$  of the ceria phase (CeO<sub>2</sub>) observed for Pt–RuO<sub>2</sub> samples, determined with the Williamson–Hall model approach [35].

Pt–RuO <sub>2</sub> samples	Mean size ( $D$ ) of CeO <sub>2</sub> (W–H) [nm]	Cell distortion $\varepsilon$ of CeO <sub>2</sub> (W–H) $\varepsilon = \Delta a/a$
Pt–RuO <sub>2</sub> -30	22.70 $\pm$ 3	0.0045 $\pm$ 0.0007
Pt–RuO <sub>2</sub> -15	17.24 $\pm$ 3	0.0010 $\pm$ 0.0002
Pt–RuO <sub>2</sub> -5	14.70 $\pm$ 2	0.007 $\pm$ 0.001
Pt–RuO <sub>2</sub> -0	11.0 $\pm$ 2	0.006 $\pm$ 0.001



**Fig. 4.** TEM image of a Pt–RuO<sub>2</sub>-30 layer: columnar aspect.

properties of piezoresistive pastes in which RuO<sub>2</sub> was the metallic phase, we used the following modified Eq. (4):

$$\Sigma = \sigma_0 \left( \frac{\Phi_{\text{VRuO}_2} - \Phi_{\text{perc}}}{1 - \Phi_{\text{perc}}} \right)^m + \sigma_{\text{perc}} \quad (4)$$

where  $\Sigma$  is the mean conductivity of the mixed CE–RuO<sub>2</sub> system depending on the volume fraction  $\Phi_{\text{VRuO}_2}$  of the RuO<sub>2</sub> phase in the thin layer (calculated from the initial compositions of the targets);  $\Phi_{\text{perc}}$  is the percolation volume fraction (theoretically the first conducting line crossing the whole sample),  $\sigma_{\text{perc}}$  is the conductivity at  $\Phi = \Phi_{\text{perc}}$ , and  $\sigma_0$  is related to the conductivity of pure RuO<sub>2</sub> films, with  $\sigma_0 + \sigma_{\text{perc}} = \sigma_{\text{RuO}_2}$ . In their model, authors [37] did not introduce the  $\sigma_{\text{perc}}$  value: in fact, it can be neglected if the ratio  $\sigma_{\text{RuO}_2}/\sigma_{\text{CeO}_2}$  is sufficiently high.

The percolation volume fraction  $\Phi_{\text{perc}}$  designates the critical volume fraction above which a first continuous metallic path appears in a composite as its fraction in metallic constituent increases. The  $\Phi_{\text{perc}}$  can be associated with the first maximum value of the function  $Y = \frac{d^2(\lg \Sigma)}{d\Phi_{\text{perc}}^2}$ . The  $\Phi_{\text{inf}}$  value is related to the zero value of this function  $Y$ . Even if the two values  $\Phi_{\text{perc}}$  and  $\Phi_{\text{inf}}$  are similar, they have not the same meaning and  $\Phi_{\text{perc}} < \Phi_{\text{inf}}$ .

In the present experiments, the critical fraction  $\Phi_{\text{perc}}$  is calculated in order to fit the model to the data. The calculated  $m$  values are connected with this fraction. Fig. 7 shows the calculated and experimental data for two temperatures at 25 °C and 400 °C.

According to literature results, the  $m$  exponent should play a crucial role in the representation of the macroscopic response of the composite system. In the case of ideal percolation with insulating and metallic objects having the same structure and dimensions, this exponent should be close to  $m = 2$ . However, owing to the modified microstructure, this exponent might differ greatly from this ideal value. Previous studies showed that  $m$  could vary between 2 and 6, depending on the samples.

In our case, the  $m$  values decrease as a function of the temperature: as temperature increases from 25 °C to 400 °C, the  $m$  values are successively:  $m = 4.1, 3.1, 2.6, 2.0, 1.7, 1.4, 1.16$  and 1.0.

The critical volume fraction  $\Phi_{\text{perc}}$  was fixed to  $\Phi_{\text{perc}} = 0.04$  for all sets of results: this value allowed optimizing the fitting of experimental

**Table 5**  
Thickness of Pt–RuO<sub>2</sub> thin layers.

Sample	Thickness [nm]
Pt–RuO <sub>2</sub> -100	140 $\pm$ 7
Pt–RuO <sub>2</sub> -30	100 $\pm$ 5
Pt–RuO <sub>2</sub> -15	130 $\pm$ 6
Pt–RuO <sub>2</sub> -5	120 $\pm$ 5

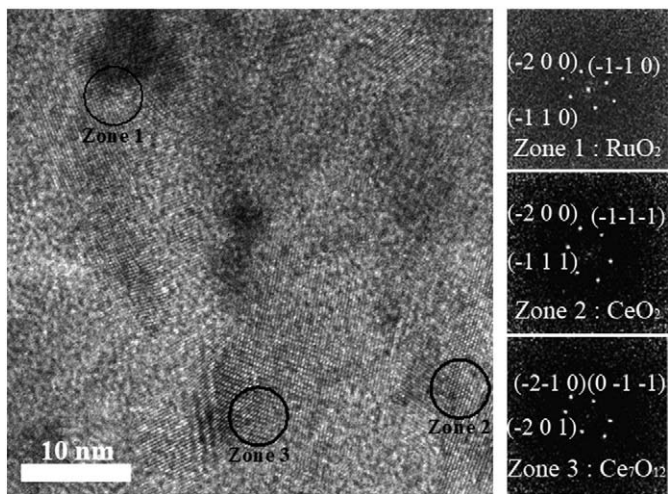


Fig. 5. High resolution TEM image of the Pt-RuO<sub>2</sub>-30 layer. RuO<sub>2</sub> zones (zone 1) and presence of Ce<sub>7</sub>O<sub>12</sub> phase in zone 3 (Ref. [36]).

data. The evolution of  $m$  (varying from 4 to 1) with temperature can be directly linked to the increase of  $\sigma_{\text{CeO}_2}$  as temperature increases (this is due to the semiconducting behavior of ceria): as the ratio  $\sigma_{\text{RuO}_2}/\sigma_{\text{CeO}_2}$  decreases, the system cannot be anymore assimilated to an insulator-conductor medium, but it can be assimilated to a conductor-conductor system with a quasi linear dependence in volume fraction. It should be remarked that the conductivity of metallic RuO<sub>2</sub> shows a small increase as  $T$  increases, whereas the conductivity of semiconducting (insulating) CeO<sub>2</sub> strongly decreases as  $T$  increases.

The large value of  $m$  at 25 °C ( $m=4$ ) can be interpreted in terms of the high anisotropy in the RuO<sub>2</sub> phase distribution, with some variation in distribution as the RuO<sub>2</sub> content increases. At low  $\phi$  values, the RuO<sub>2</sub> phase is distributed in a random way at the CeO<sub>2</sub> grain surfaces. As  $\phi$  increases, the RuO<sub>2</sub> phase progressively envelops the CeO<sub>2</sub> grains: this phenomenon involves complex percolation behavior with a very low critical volume fraction (4%), but no sharp conductivity evolution as a function of the RuO<sub>2</sub> volume fraction.

The analysis of thermal evolution was interpreted in terms of an apparent activation energy model. Fig. 8 reports the Arrhenius plots of the logarithm of conductivity as a function of  $1/T$ . The activation energies  $E_A(\phi)$  were 0.4 eV for the 3 vol.% layer and 0.3 eV for the 12 vol.% layer. In the case of the 25 vol.% layer, this activation energy decreased as  $T$  increased: 0.18 eV or 0.1 eV, respectively for  $T < 250$  °C or  $T > 250$  °C. This evolution is directly related to the fact that the global conductivity is a compromise between the two opposing behaviors of a semiconductor and a metallic phase.

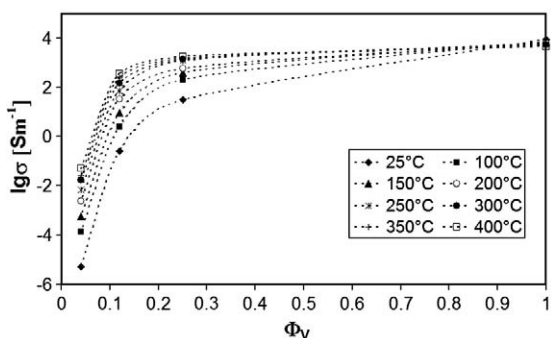


Fig. 6. Logarithmic representation of conductivity  $\lg\sigma$  versus volume fraction as a function of temperature.

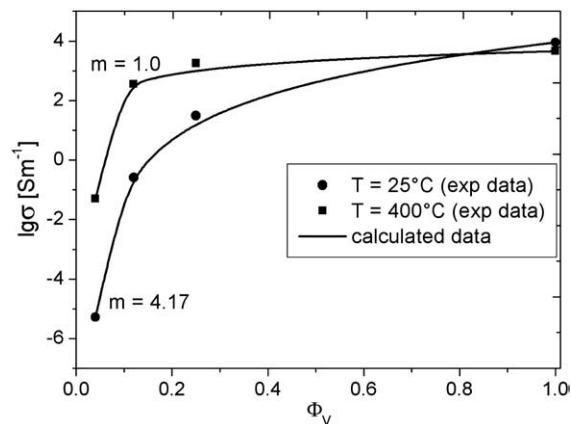


Fig. 7. Experimental and calculated conductivities at 25 °C and 400 °C.

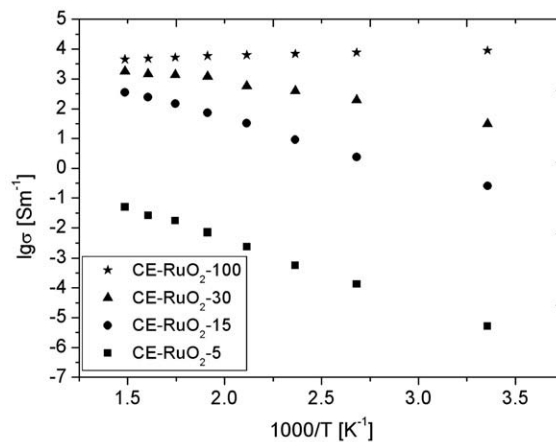


Fig. 8. Arrhenius plot of the conductivity of the CE-RuO<sub>2</sub> layers. Semiconducting conduction for low RuO<sub>2</sub> volume fractions, and metallic conduction for high RuO<sub>2</sub> volume fractions.

#### 4. Conclusion

The composite RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> thin films deposited on Pt-SiO<sub>2</sub>/Si substrates are characterized by dense layers with a columnar aspect. The TEM analyses show nanostructured RuO<sub>2</sub> domains.

These samples exhibit a complex electrical behavior with a nonlinear evolution of conductivity versus composition. Power laws (in  $(\phi - \phi_{\text{perc}})^m$ ) based on the percolation theory approach provide a good interpretation of the volume fraction dependence of the conductivity. The exponent  $m$  is close to 4 at 25 °C and decreases from 4 to 1 as the temperature increases from 25 to 400 °C. The temperature dependence of the conductivity for a fixed composition is characteristic of a resistor/capacitor composite system. The main interest in these composite systems is associated with piezoresistive sensor applications and variable catalytic responses in the presence of CO-containing gases.

#### Acknowledgments

We gratefully acknowledge the Provence-Alpes-Côte d'Azur Regional Council, the General Council of Var, and the agglomeration community of Toulon Provence Mediterranean for their helpful financial support in 2006, 2007, and 2008. This work was performed in collaboration with CESIGMA Society, in La Garde - France (Gilles NOLIBE). We also acknowledge the Polish Research Committee for the Projects No. N N507 3809 333. This manuscript was revised by Genial Translations GbR (in Berlin).



## References

- [1] K. Frohlich, D. Machajdik, V. Cambel, I. Kostic, S. Pignard, J. Cryst. Growth 235 (2002) 377.
- [2] K. Frohlich, V. Cambel, M. Machajdik, Mater. Sci. Semicond. Process. 5 (2003) 173.
- [3] V.E. Jalenkovic, K.Y. Tong, W.Y. Cheung, S.P. Wong, Microelectron. Eng. 71 (2004) 237.
- [4] J.H. Huang, J.S. Chen, Thin Solid Films 382 (2001) 139.
- [5] Mogens Mogensen, Nigel M. Sammes, Geoff A. Tompsett, Solid State Ionics 129 (2000) 63.
- [6] H. Over, M. Muhler, Prog. Surf. Sci. 72 (2003) 3.
- [7] K. Reuter, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 1.
- [8] J.-M. Zen, A.S. Kumar, J.-Ch. Chen, J. Mol. Catal., A Chem. 165 (2001) 177.
- [9] SangHo Oh, ChanGyung Park, Chanro Park, Thin Solid Films 359 (2000) 118.
- [10] K.L. Jiao, Q.X. Jia, W.A. Anderson, Thin Solid Films 227 (1993) 59.
- [11] L. Armelao, D. Barreca, B. Moraru, J. Non-Cryst. Solids 316 (2003) 364.
- [12] P.C. Liao, S.Y. Mar, W.S. Ho, Y.S. Huang, K.K. Tiong, Thin Solid Films 287 (1996) 74.
- [13] K. Frohlich, J.C. Hooker, M. Francuilli, A. Dimoulas, F. Roozeboom, Mater. Sci. Eng. B 109 (2004) 117.
- [14] J.J. Kim, D.H. Jung, M.S. Kim, Thin Solid Films 409 (2002) 28.
- [15] S. Wendt, A.P. Seitsonen, H. Over, Catal. Today 85 (2003) 167.
- [16] J. Wang, C.Y. Fan, K. Jacobi, G. Ertl, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 5476.
- [17] S. Wodiunig, V. Patsis, C. Comminellis, Solid State Ionics 136/137 (2000) 813.
- [18] U.A. Paulus, Y. Wang, H.P. Bonzel, K. Jacobi, G. Ertl, Surf. Sci. 566/568 (2004) 989.
- [19] S. Villain, Ch. Leroux, J. Musso, J.R. Gavarri, A. Kopia, M. Klimczak, J. Kusinski, J. Meta-stable Nanocryst. Mater. 12 (2002) 59.
- [20] S. Saitzek, S. Villain, J.R. Gavarri, Mater. Sci. Forum, Trans. Tech. Publ. 513 (2006) 1.
- [21] M. Chmielowska, A. Kopia, C. Leroux, S. Saitzek, J. Kusinski, J.-R. Gavarri, Solid State Phenom. 99/100 (2004) 235.
- [22] P. Nowakowski, S. Villain, A. Kopia, I. Suliga, J.R. Gavarri, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 5675.
- [23] P. Nowakowski, J.P. Dallas, S. Villain, A. Kopia, J.R. Gavarri, J. Solid State Chem. 181 (2008) 1005.
- [24] C. Grimaldi, T. Maeder, P. Ryser, S. Strassler, J. Phys., D, Appl. Phys. 36 (2003) 1341.
- [25] N. Nicoloso, A. LeCorre-Frisch, J. Maier, R.J. Brook, Solid State Ionics 75 (1995) 211.
- [26] N. Nicoloso, A. LeCorre-Frisch, M. Maglione, J. Maier, J.C. Niepce, R.J. Brook, Electroceramics III, Maubeuge, France, Proceeding of Electroceramics III (1994) 135.
- [27] C. Simonnet, A. Grandjean, J. Phalippou, J. Nucl. Mater. 336 (2005) 243.
- [28] C. Simonnet, A. Grandjean, M. Malki, J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 1611.
- [29] J.P. Clerc, G. Giraud, J.M. Laugier, J.M. Luck, Adv. Phys. 39 (1990) 191.
- [30] E. Thommerel, J.C. Valmalette, J. Musso, S. Villain, J.R. Gavarri, D. Spada, Mater. Sci. Eng. A 328 (1/2) (2002) 68.
- [31] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, R. Delhez, E.J. Mittenmeijer (Eds.), Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7) 2000, 2000, p. 118.
- [32] J. Rodriguez-Carvajal, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV, Congress of the International Union of Crystallography, Toulouse, France, 1990, p. 127.
- [33] J. Rodriguez-Carvajal, Commission of Powder Diffraction (IUCr), Newsletter 26 (2001) 12.
- [34] J. Rodriguez-Carvajal, IV European Powder Diffraction Conference, Chester (England), July 10–14, INV02, 1995.
- [35] G.K. Williamson, W.H. Hall, Acta Metall. 1 (1953) 22.
- [36] B.Y. Johnson, J. Edington, A. Williams, M.J. O'Keefe, Mater. Charact. 54 (2005) 41.
- [37] S. Vionnet-Menot, C. Grimaldi, T. Maeder, P. Ryser, S. Strässler, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 2129.

## Résumé - Abstract

**Résumé :** Le présent travail porte sur l'étude de nanomatériaux et couches minces élaborés à base d'oxydes de ruthénium, à finalités catalytiques et électriques. Ces matériaux sont multifonctionnels et pourraient être destinés à des applications variées aussi bien dans le domaine de la microélectronique et des microcapteurs, que dans l'industrie chimique (catalyse, conversion du méthane). L'étude développe les relations entre élaborations, microstructures et propriétés catalytiques et électriques. Les nanopoudres de RuO<sub>2</sub> élaborées par voie sol gel présentent des propriétés catalytiques intéressantes vis-à-vis de CH<sub>4</sub> et CO. Des affinements structuraux (méthode Rietveld) ont montré une légère modification des mailles cristallines lorsque les tailles de cristallites étaient nanométriques (10 à 20 nm). La microscopie électronique en transmission a permis de préciser les résultats obtenus par diffraction de rayons X sur les tailles de cristallites. L'efficacité catalytique a été mesurée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en fonction de la température et du temps d'exposition au flux gazeux (air-méthane ou air-monoxyle de carbone). Les conversions de CH<sub>4</sub> et de CO en CO<sub>2</sub> ont été observées au-dessus de 200°C pour CH<sub>4</sub>, et à partir de la température ambiante (25°C) pour CO. Un modèle semi-empirique permettant de simuler le taux de conversion a été proposé et a permis de reproduire des comportements très différents pour la conversion de CH<sub>4</sub> ou CO en fonction du temps. Des études de couches minces à base de RuO<sub>2</sub> et de composites RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> ont été entreprises, soit par spin-coating, soit par pulvérisation cathodique. Les couches obtenues par spin-coating manifestent une certaine activité catalytique liée à leur porosité. Les couches obtenues par pulvérisation cathodique sont des couches mixtes RuO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>. Elles n'ont aucune activité catalytique notable. Elles ont un comportement électrique non linéaire fortement lié à la microstructure et à la composition. Un modèle en loi de puissance a été appliqué avec succès pour décrire l'évolution de la conductivité en fonction de la composition en RuO<sub>2</sub>. Ces couches pourraient être utilisées dans des dispositifs piézorésistifs. En parallèle à ces études, un dispositif préfigurant un multicapteur de gaz a été mis au point.

**Mots clés :** Oxydes fonctionnels, Oxyde de ruthénium, Sol gel, Nanopoudres, Couches minces, Couches composites, Diffraction de rayons X, Méthode Rietveld, Microscopies électroniques, Spectroscopie Infrarouge, Propriétés électriques, Propriétés catalytiques, Capteur de gaz, Modélisation.

**Abstract :** In this work, we present studies on nanomaterials and thin layers based on ruthenium oxides and having interesting catalytic and electrical properties. These materials are multifunctional and might be devoted to various applications as well for microelectronic or microsensor applications as for chemistry (catalysis, methane conversion). The study develops relations between elaborations microstructures and catalytic and electric properties. The RuO<sub>2</sub> nanopowders elaborated by sol gel have interesting catalytic properties for methane or CO conversions. Structural refinements (Rietveld method applied to XRD analyses) have shown some correlation between lattice parameter variation and crystallite size effects. Transmission Electron Microscopy allowed confirming the XRD results on crystallite sizes. The catalytic efficiency was determined from infrared spectroscopy as a function of temperature and exposition time during solid gas interaction. The conversions of CH<sub>4</sub> and CO into CO<sub>2</sub> were observed above 200°C for CH<sub>4</sub> and room temperature for CO. A semi empirical model for conversion rate was proposed and allowed to simulate a large variety of behaviors as a function of time. Studies of thin layers based on RuO<sub>2</sub> phase and on RuO<sub>2</sub> - CeO<sub>2</sub> composites were carried out first by spin coating then by rf sputtering. The spin coating RuO<sub>2</sub> layers present a catalytic activity linked to their porosity. They present a non linear electrical behavior strongly depending on microstructure and composition. A power law model was successfully applied to describe the composition dependence. These layers might be used in piezoresistive devices.

A specific device allowing integration of these materials is also described as a first step for fabrication of a multisensor prototype.

**Keywords :** Functional oxides, Ruthenium dioxide, Sol gel process, Nanopowders, Thin film, Composite films, X-ray diffraction, Rietveld structure analysis, Electron microscopy, Infrared spectroscopy, Electrical properties, Catalytic properties, Gas sensors, Modelling.