



HAL
open science

Élaboration de couches minces de dioxyde d'étain sensibles à l'action des gaz. Performances électriques et mécanismes réactionnels.

Philippe Breuil

► **To cite this version:**

Philippe Breuil. Élaboration de couches minces de dioxyde d'étain sensibles à l'action des gaz. Performances électriques et mécanismes réactionnels.. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1989. Français. NNT : 1989INPG4204 . tel-00845136

HAL Id: tel-00845136

<https://theses.hal.science/tel-00845136v1>

Submitted on 16 Jul 2013

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.

THESE

Présentée par

Philippe BREUIL

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité: **GENIE DES PROCÉDES**)

ELABORATION DE COUCHES MINCES DE DIOXYDE D'ETAIN SENSIBLES A L'ACTION DES GAZ PERFORMANCES ELECTRIQUES ET MECANISMES REACTIONNELS

soutenue à SAINT-ETIENNE le 15 novembre 1989

Composition du jury:

Monsieur	P. CLECHET	Président
Messieurs	M. CAILLET J. DESMAISON	Rapporteurs
Messieurs	R. LALAUZE C. PUOLAT M. SOUSTELLE G. VIGNON	Examineurs

THESE

Présentée par

Philippe BREUIL

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité: GENIE DES PROCEDES)

ELABORATION DE COUCHES MINCES DE DIOXYDE D'ETAIN SENSIBLES A L'ACTION DES GAZ PERFORMANCES ELECTRIQUES ET MECANISMES REACTIONNELS

soutenue à SAINT-ETIENNE le 15 novembre 1989

Composition du jury:

Monsieur	P. CLECHET	Président
Messieurs	M. CAILLET J. DESMAISON	Rapporteurs
Messieurs	R. LALAUZE C. PIJOLAT M. SOUSTELLE G. VIGNON	Examineurs



INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE G R E N O B L E

46 avenue F. Viallet - 38031 GRENOBLE Cedex -

Tél : 76.57.45.00

ANNEE UNIVERSITAIRE 1989

Président de l'Institut
Monsieur Georges LESPINARD

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

ENSERG	BARIBAUD	Michel	ENSPG	JOST	Rémy
ENSIEG	BARRAUD	Alain	ENSPG	JOUBERT	Jean-Claude
ENSPG	BAUDELET	Bernard	ENSIEG	JOURDAIN	Geneviève
INPG	BEAUFILS	Jean-Pierre	ENSIEG	LACOUME	Jean-Louis
ENSERG	BLIMAN	Samuel	ENSIEG	LADET	Pierre
ENSHMG	BOIS	Philippe	ENSHMG	LESIEUR	Marcel
ENSEEG	BONNETAIN	Lucien	ENSHMG	LESPINARD	Georges
ENSPG	BONNET	Guy	ENSPG	LONGUEUE	Jean-Pierre
ENSIEG	BRISSONNEAU	Pierre	ENSHMG	LORET	Benjamin
IUFA	BRUNET	Yves	ENSEEG	LOUCHET	François
ENSHMG	CAILLERI E	Denis	ENSEEG	LUCAZEAU	Guy
ENSPG	CAVAIGNAC	Jean-François	ENSIEG	MASSE	Philippe
ENSPG	CHARTIER	Germain	ENSIEG	MASSELOT	Christian
ENSERG	CHENEVIER	Pierre	ENSIMAG	MAZARE	Guy
UFR PGP	CHERADAME	Hervé	ENSIMAG	MOHR	Roger
ENSIEG	CHERUY	Arlette	ENSHMG	MOREAU	René
ENSERG	CHOVET	Alain	ENSIEG	MORET	Roger
ENSERG	COHEN	Joseph	ENSIMAG	MOSSIERE	Jacques
ENSEEG	COLINET	Catherine	ENSHMG	OBLED	Charles
ENSIEG	CORNUT	Bruno	ENSEEG	OZIL	Patrick
ENSIEG	COULOMB	Jean-Louis	ENSEEG	PAULEAU	Yves
ENSERG	COUMES	André	ENSIEG	PERRET	Robert
ENSIMAG	CROWLEY	James	ENSHMG	PIAU	Jean-Michel
ENSHMG	DARVE	Félix	ENSERG	PIC	Etienne
ENSIMAG	DELLA DORA	Jean-François	ENSIMAG	PLATEAU	Brigitte
ENSERG	DEPEY	Maurice	ENSERG	POUPOT	Christian
ENSPG	DEPORTES	Jacques	ENSEEG	RAMEAU	Jean-Jacques
ENSEEG	DEROO	Daniel	ENSPG	REINISCH	Raymond
ENSEEG	DESRE	Pierre	UFR PGP	RENAUD	Maurice
ENSERG	DOLMAZON	Jean-Marc	UFR PGP	ROBERT	André
ENSEEG	DURAND	Francis	ENSIMAG	ROBERT	François
ENSPG	DURAND	Jean-Louis	ENSIEG	SABONNADIERE	Jean-Claude
ENSHMG	FAUTRELLE	Yves	ENSIMAG	SAUCIER	Gabriele
ENSIEG	FOGGIA	Albert	ENSPG	SCHLENKER	Claire
ENSIMAG	FONLUPT	Jean	ENSPG	SCHLENKER	Michel
ENSIEG	FOULARD	Claude	ENSERG	SERMET	Pierre
UFR PGP	GANDINI	Alessandro	UFR PGP	SILVY	Jacques
ENSPG	GAUBERT	Claude	ENSHMG	SIRIEYS	Pierre
ENSERG	GENTIL	Pierre	ENSEEG	SOHM	Jean-Claude
ENSIEG	GENTIL	Sylviane	ENSIMAG	SOLER	Jean-Louis
IUFA	GREVEN	Hélène	ENSEEG	SOUQUET	Jean-louis
ENSIEG	GUEGUEN	Claude	ENSHMG	TROMPETTE	Philippe
ENSERG	GUERIN	Bernard	ENSPG	VINCENT	Henri
ENSEEG	GUYO T	Pierre	ENSERG	ZADWORN Y	François
ENSIEG	IVANES	Marcel			
ENSIEG	JAUSSAUD	Pierre			

.../...

SITUATION PARTICULIERE

PROFESSEURS D'UNIVERSITE

DETACHEMENT

ENSIMAG	LATOMBE	J.Claude	Détachement.....	21/10/1989
ENSHMG	PIERRARD	J.Marie	Détachement.....	30/04/1989
ENSIMAG	VEILLON	Gérard	Détachement.....	30/09/1990
ENSIMAG	VERJUS	J.Pierre	Détachement.....	30/09/1989
ENSPG	BLOCH	Daniel	Récteur à c/.....	21/12/1988

SURNOMBRE

INPG	CHIAVERINA	Jean	30/09/1989
ENSHMG	BOUVARD	Maurice.. ..	30/09/1991
ENSEEG	PARIAUD	J.Charles	30/09/1991

PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME
d'habilitation à diriger des recherches

BECKER	M.	DANES	F.	GHIBAUDO	G.	MULLER	J.
BINDER	Z.	DEROO	D.	HAMAR	S.	NGUYEN TRONG	B.
CHASSERY	J.M.	DIARD	J.P.	HAMAR	R.	NIEZ	J.J.
CHOLLET	J.P.	DION	J.M.	LACHENAL	D.	PASTUREL	A.
COEY	J.	DUGARD	L.	LADET	P.	PLA	F.
COLINET	C.	DURAND	M.	LATOMBE	C.	ROGNON	J.P.
COMMAULT	C.	DURAND	R.	LE HUY	H.	ROUGER	J.
CORNUEJOLS	G.	GALERIE	A.	LE GORREC	B.	TCHUENTE	M.
COULOMB	J.L.	GAUTHIER	J.P.	MADAR	R.	VINCENT	H.
COURNIL	M.	GENIL	S.	MEUNIER	G.	YAVARI	A.R.
DALARD	F.						

CHERCHEURS DU C.N.R.S.

DIRECTEURS DE RECHERCHE CLASSE 0

LANDAU	Ioan
NAYROLLES	Bernard

DIRECTEURS DE RECHERCHE 1ère CLASSE

ANSARA	Ibrahim	KRAKOWIAK	Sacha
CARRE	René	LEPROVOST	Christian
FRUCHARD	Robert	VACHAUD	Georges
HOPFINGER	Emile	VERJUS	Jean-Pierre
JORRAND	Philippe		

DIRECTEURS DE RECHERCHE 2ème CLASSE

ALEMANY	Antoine	JOURD	Jean-Charles
ALLIBERT	Colette	KAMARINOS	Georges
ALLIBERT	Michel	KLEITZ	Michel
ARMAND	Michel	KOFMAN	Walter
AUDIER	Marc	LEJEUNE	Gérard
BERNARD	Claude	MADAR	Roland
BINDER	Gilbert	MERMET	Jean
BONNET	Roland	MICHEL	Jean-Marie
BORNARD	Guy	MEUNIER	Jacques
CAILLER	Marcel	PEUZIN	Jean-Claude
CALMET	Jacques	PIAU	Monique
CHATILLON	Christian	RENOUARD	Dominique
CLERMONT	Jean-Robert	SENATEUR	Jean-Pierre
COURTOIS	Bernard	SIFAKIS	Joseph
DAVID	René	SIMON	Jean-Paul
DION	Jean-Michel	SUERY	Michel
DRIOLE	Jean	TEODOSIU	Christian
DURAND	Robert	VAUCLIN	Michel
ESCUДИER	Pierre	VENNEREAU	Pierre
EUSTATHOPOULOS	Nicolas	WACK	Bernard
GARNIER	Marcel	YONNET	Jean-Paul
GUELIN	Pierre		

.../...

PERSONNALITES AGREEES A TITRE PERMANENT A DIRIGER DES TRAVAUX DE RECHERCHE
(DECISION DU CONSEIL SCIENTIFIQUE)

<u>ENSEEG</u>	HAMMOU MARTIN-GARIN SARRAZIN SIMON	Abdelkader Régina Pierre Jean-Paul
<u>ENSERG</u>	BOREL	Joseph
<u>ENSIEG</u>	DESCHIZEAUX GLANGEAUD PERARD REINISCH	Pierre François Jacques Raymond
<u>ENSHMG</u>	ROWE	Alain
<u>ENSIMAG</u>	COURTIN	Jacques
<u>C.E.N.G</u>	CADET COEURE DELHAYE DUPUY JOUVE NICOLAU NIFENECKER PERROUD PEUZIN TAIEB VINCENDON	Jean Philippe Jean-Marc Michel Hubert Yvan Hervé Paul Jean-Claude Maurice Marc

Laboratoire extérieurs :

<u>C.N.E.T.</u>	DEVINE GERBER MERCKEL PAULEAU	Rodericq Roland Gérard Yves
-----------------	--	--------------------------------------

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur	:	M. Philippe	SAINTE RAYMOND
Directeur des Etudes	:	M. Jean	CHEVALIER
Directeur des Recherches	:	M. François	MUDRY
Secrétaire Général	:	M. J. Claude	PLATEK

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	COINDE	Alexandre	Economie
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	GOUX	Claude	Métallurgie
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MATHON	Albert	Gestion
	PERRIN	Michel	Géologie
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Mécanique-Résistance des Matériaux
	SOUSTELLE	Michel	Chimie
	VERCHERY	Georges	Mécanique et Matériaux

PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

MM.	LADET	Pierre	Automatique
	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

DIRECTEUR DE RECHERCHE

M.	LESBATS	Pierre	Métallurgie
----	---------	--------	-------------

MAITRES DE RECHERCHE

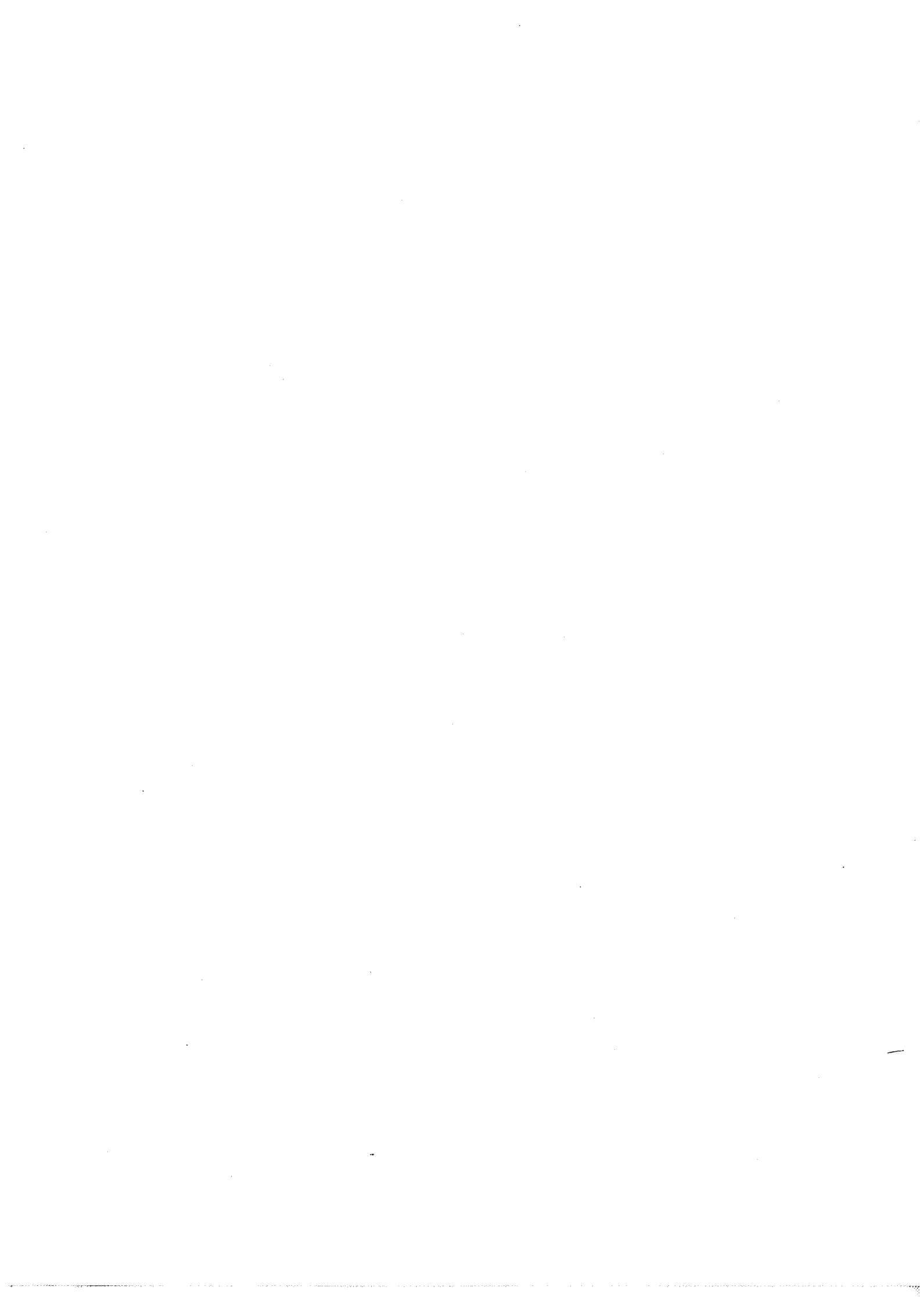
MM.	BISCONDI	Michel	Métallurgie
	COURNIL	Michel	Chimie
	DAVOINE	Philippe	Hydrogéologie
	DRIVER	Julian	Matériaux
Mle	FOURDEUX	Angeline	Matériaux
MM.	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
	GUILHOT	Bernard	Chimie
	KOBYLANSKI	André	Métallurgie
	LALAUZE	René	Chimie
	LANCELOT	Francis	Génie Electrochimique-Biotechnologie
	MONTHEILLET	Franck	Matériaux
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux
	THOMAS	Gérard	Chimie
	TRAN MINH	Cahn	Génie Electrochimique-Biotechnologie

PERSONNALITE HABILITEE A DIRIGER LES TRAVAUX DE RECHERCHE.

M.	MAGNIN	Thierry	Matériaux
----	--------	---------	-----------

PROFESSEUR A L'U.E.R. DE SCIENCES DE SAINT-ETIENNE

M.	VERGNAUD	Jean-Marie	Chimie des Matériaux
----	----------	------------	----------------------



Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé dans ce travail, ainsi que les membres du jury, qui ont bien voulu accepter de l'examiner et de le juger.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
Chapitre 1 : GENERALITES CONCERNANT LE PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES CAPTEURS DE GAZ A SEMICONDUCTEUR	3
I. Le matériau semiconducteur	3
I.1 Conductivité électrique	3
I.2 Rappels sur la théorie des bandes	3
I.3 Influence de la température sur la conductivité du semi-conducteur	5
I.4 Le dioxyde d'étain	6
II. Les semiconducteurs : effets de surface	6
III. Interactions surface-gaz	8
IV. Adsorption-désorption : aspects cinétiques et thermodynamiques	9
IV.1 Rappels sur la cinétique d'une réaction élémentaire	9
IV.2 L'adsorption	10
V. Les capteurs de gaz à semiconducteur	11
V.1 Principe et réalisation	11
V.2 Performances recherchées	12
Chapitre 2 : METHODES D'INVESTIGATION	15
I. Analyse morphologique	15
I.1 Diffraction de rayons X	15
I.2 Spectroscopie Auger	17
II. Mesure des performances des capteurs	19
II.1 Mesure d'une conductivité électrique de surface	19
II.2 Réalisation de l'enceinte de mesure	23
II.3 Le banc d'essai	23
II.4 Procédure d'acquisition des courbes $C = f(T)$	24

Chapitre 3 : DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVD) 25

I.	Introduction - Bibliographie	25
I.1	Le dépôt chimique en phase vapeur	25
I.2	Couches minces de dioxyde d'étain par CVD	25
I.3	Application des couches minces C.V.D. aux capteurs à gaz	26
II.	Montage expérimental et procédure d'élaboration	27
II.1	Choix du produit et des substrats	27
II.2	Dispositif expérimental	27
II.3	Procédure	30
III.	Influence des paramètres sur la vitesse de dépôt	30
III.1	Mesure de l'épaisseur	30
III.2	Vitesse de dépôt	31
IV.	Caractérisation	34
IV.1	Diffraction de rayons X	34
IV.2	Microscopie électronique à balayage	36
IV.3	Spectroscopie Auger	36
V.	Mesures électriques - Performances du capteur	36
V.1	Reproductibilité	36
V.2	Conductivité électrique du matériau déposé	40
V.3	Influence de l'environnement gazeux sur la conductivité	42
	CVD - Conclusion	66

**Chapitre 4 : EVAPORATION REACTIVE - 1^{ERE} PARTIE :
ELABORATION ET CARACTERISATION 47**

I.	Evaporation sous vide : la théorie	47
I.1	L'évaporation	47
I.2	Le transfert source-substrat	49
I.3	Condensation et croissance des couches	49

II.	Evaporation réactive	51
II.1	Définition	51
II.2	Justification du choix	51
II.3	Etude bibliographique	52
III.	Elaboration des couches	55
III.1	Dispositif expérimental	55
III.2	Mesure de la température de la source	57
III.3	Mesure de l'épaisseur	58
III.4	Procédure expérimentale	58
IV.	Mécanisme de la réaction d'oxydation	59
IV.1	Vitesse de réaction	59
IV.2	Evolution de la vitesse surfacique de disparition	61
IV.3	Interprétation	64
IV.4	Conclusion	65
V.	Structure et propriétés générales des couches	65
V.1	Influence de la pression	65
V.2	Influence de la distance source-substrat	74
V.3	Influence de la masse surfacique à distance constante	74
V.4	Influence du recuit	76
VI.	Essai d'interprétation des phénomènes mis en jeu	76
VI.1	Hypothèses	76
VI.2	Phénomènes de condensation	78
VI.3	Influence des paramètres de dépôt sur la densité des couches	83
	Conclusion	83

**Chapitre 5 : EVAPORATION REACTIVE - 2^{EME} PARTIE :
PROPRIETES ELECTRIQUES DES COUCHES
EN PRESENCE DE GAZ** **85**

I.	Mode de mesure - Rappels	85
II.	Influence de la pression pendant le dépôt	87

III. Influence de la masse évaporée et de la distance source-substrat	89
IV. Estimation du temps de réponse	91
V. Influence de la concentration du gaz à détecter	91
VI. Stabilité	94
VII. Performances des capteurs en présence d'autres gaz ou vapeurs organiques	94
VIII. Courbes de conductivité en montée en température	97

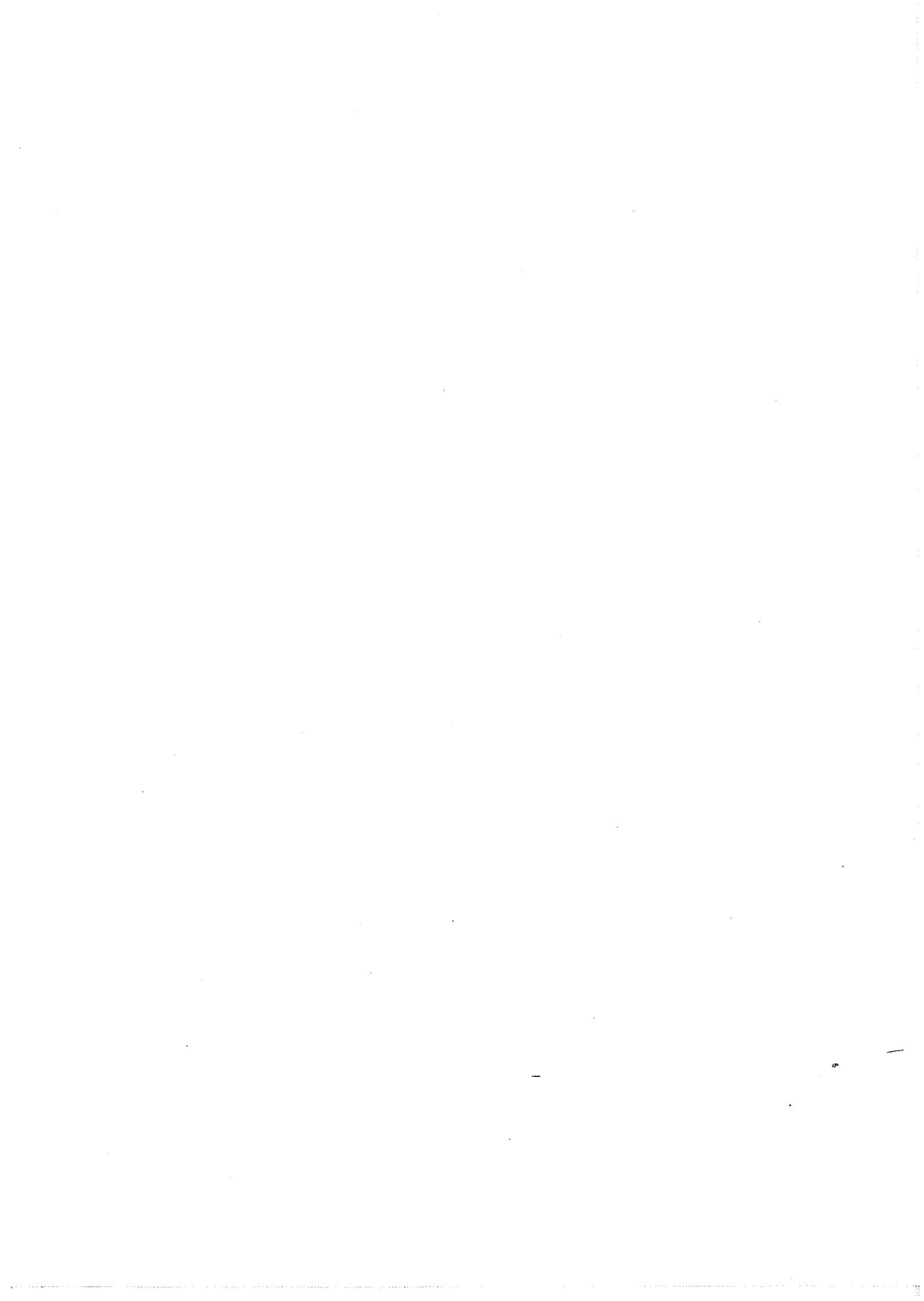
**Chapitre 6 : EVAPORATION REACTIVE - 3^{EME} PARTIE :
ETUDE DES REACTIONS DE SURFACE PAR
THERMODESORPTION** **100**

I. La thermodésorption - Généralités	101
I.1 Théorie	101
I.2 Appareillage	103
II. Rappels bibliographiques	105
III. Procédure expérimentale	108
IV. Résultats expérimentaux	110
IV.1 Echantillons exposés à l'air	110
IV.2 Echantillons exposés à l'éthanol	110

**Chapitre 7 : EVAPORATION REACTIVE - 4^{EME} PARTIE :
MODELISATION DES PHENOMENES
ELECTRIQUE** **121**

I. Préliminaire	121
II. Echantillons sous air sec ou humide	123
III. Echantillons sous éthanol	124

III.1 Comparaison des expériences de T.D.S. et de conductivité en montée en température	124
III.2 Expression de la conductivité à l'état stationnaire	125
Résumé - Conclusion	135
CONCLUSION GENERALE	137
ANNEXE A: Appareil de mesure 4 pointes	139
ANNEXE B: Spectres de T.D.S. d'échantillons exposés à différentes vapeurs	141
ANNEXE C: Courbes de simulation de conductivité à l'état stationnaire	153
ANNEXE D: Expression de la conductivité à l'état stationnaire d'un échantillon sous air humide	159
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	161



INTRODUCTION

L'analyse et la détection des gaz est un problème important qui se pose au niveau des procédés industriels et plus récemment au niveau du contrôle de la pollution atmosphérique. Pour répondre à une telle demande, on constate actuellement un important développement de méthodes d'analyses automatiques et continues utilisant un capteur situé dans la phase gazeuse à analyser.

Depuis quelques années, et dans le but de répondre à une telle demande notre laboratoire s'intéresse au développement de capteurs solides dont le principe est basé sur des phénomènes de chimisorption : en présence de gaz chimisorbés à la surface d'un échantillon semiconducteur, les propriétés électroniques du capteur sont généralement modifiées et il est possible d'obtenir un signal électrique dont l'intensité est directement reliée à la quantité de gaz fixée et par suite à sa pression partielle.

Les problèmes posés par l'utilisation de ces capteurs sont essentiellement des problèmes de stabilité dans le temps et de sélectivité.

Le dioxyde d'étain est actuellement le matériau le plus employé pour la réalisation de ces détecteurs. Un capteur performant utilisant comme élément sensible un barreau de dioxyde d'étain fritté traité au dioxyde de soufre a été développé au sein du laboratoire (1, 2, 3). Son étude a confirmé la complexité des phénomènes mis en jeu et l'intérêt d'une recherche fondamentale plus approfondie.

Afin d'améliorer la compréhension de ces phénomènes, mais aussi afin d'obtenir un produit dont le mode d'élaboration ou la mise en forme soit plus compatible avec une industrialisation, nous avons envisagé de réaliser des éléments sensibles en utilisant des technologies couches minces.

Le but de ce travail est donc double. Il s'agit d'une part de retrouver, voir d'améliorer, avec le produit "couche mince", les performances obtenues avec le produit fritté et d'autre part, d'obtenir un produit plus apte à une étude fondamentale.

Afin de multiplier les chances de succès, deux procédés de dépôt ont été étudiés parallèlement. Ces deux procédés sont le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), permettant d'obtenir des couches compactes, et l'évaporation réactive donnant des couches très poreuses.

Ce travail comporte ainsi quatre parties :

- Dans la première partie, nous ferons quelques rappels concernant les semi-conducteurs, les phénomènes d'adsorption et les principes régissant les capteurs de gaz.
- La deuxième partie sera réservée à la description des méthodes de caractérisation. Nous y insisterons surtout sur la mesure de la conductivité électrique.
- La troisième partie sera consacrée à la méthode C.V.D. Nous y exposerons le procédé de dépôt puis nous étudierons l'influence des paramètres qui contrôlent cette opération sur les propriétés des couches obtenues.

- La quatrième partie, relative à l'évaporation réactive, sera structurée comme la précédente. Elle sera toutefois notablement plus importante dans la mesure où les résultats obtenus nous permettent de proposer un modèle expliquant certaines propriétés électriques des couches. Elle sera donc partagée en 4 chapitres.

CHAPITRE 1 :

GENERALITES CONCERNANT LE PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES CAPTEURS DE GAZ A SEMICONDUCTEUR

Nous allons présenter dans ce travail des résultats concernant le comportement électrique de couches minces de dioxyde d'étain en relation avec l'atmosphère gazeuse environnante. Il est donc nécessaire de faire ici un bref exposé sur les différentes notions que nous aurons l'occasion de rencontrer ou d'utiliser.

Nous rappellerons d'abord quelques notions fondamentales sur les semi-conducteurs en général et les oxydes métalliques en particulier en insistant sur les propriétés spécifiques à la surface.

Ceci nous amènera à évoquer les réactions de surface, notamment l'adsorption et nous pourrons alors présenter les différents types de capteurs de gaz réalisés jusqu'ici à partir de SnO_2 .

I. LE MATERIAU SEMICONDUCTEUR (4)

I-1. CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Lorsqu'on soumet un solide à un champ électrique E , il en résulte un mouvement d'ensemble des porteurs libres et par suite un courant électrique. La densité de ce courant J est alors :

$$J = \sigma E$$

σ est appelé conductivité électrique du matériau et peut s'écrire :

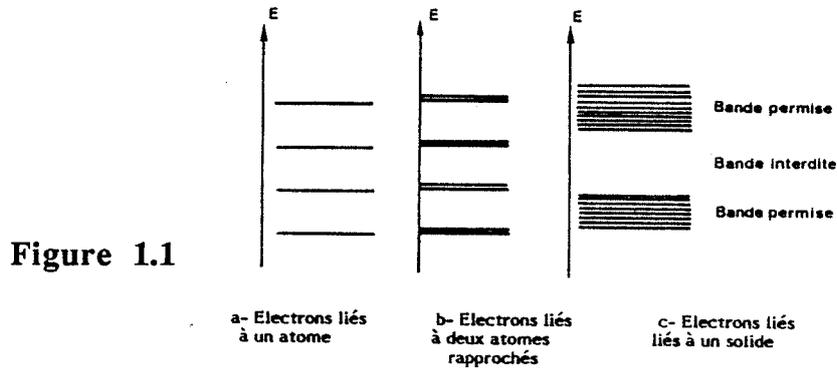
$$\sigma = q (n \mu_n + p \mu_p)$$

n et p représentent les concentrations en électrons et en trous d'électrons, μ_n et μ_p représentent la mobilité des électrons et des trous. De façon générale, cette mobilité diminue lorsque la température s'élève et cela à cause des collisions plus fréquentes avec le réseau en vibration.

I-2. RAPPELS SUR LA THEORIE DES BANDES

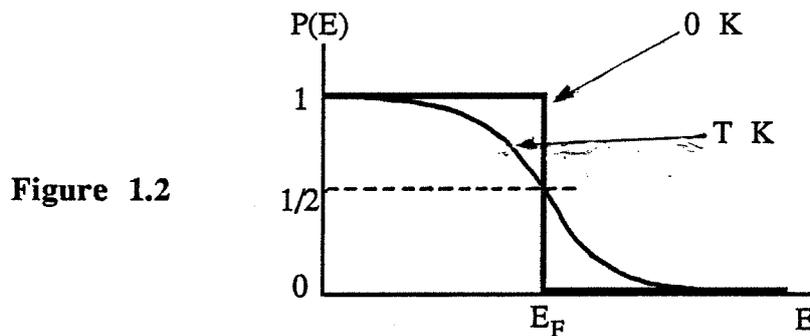
Dans un atome isolé, c'est-à-dire très éloigné des autres atomes comme c'est le cas avec les gaz, les électrons occupent des niveaux d'énergie bien déterminés, l'ensemble formant une suite discrète.

Si l'on rapproche N atomes pour former un cristal, les principes de mécanique quantique imposent que ces niveaux discrets forment, si N grand, des bandes d'énergie permise séparées par des bandes interdites.



La thermodynamique statistique permet d'exprimer la probabilité $P(E)$ d'occupation d'un niveau d'énergie E . C'est la fonction de distribution de Fermi-Dirac :

$$P(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{RT}\right)}$$



Il est intéressant de remarquer que $P(E_F) = 1/2$ quelle que soit la valeur de la température. E_F est appelé le niveau de Fermi.

Il représente, au zéro absolu, l'énergie maximum du dernier niveau occupé. On montre qu'il s'identifie au potentiel électrochimique de l'électron : par conséquent, 2 milieux différents seront à l'équilibre thermodynamique lorsque leurs niveaux de Fermi seront égaux.

Si une bande permise est incomplète, ses électrons peuvent participer à la conduction : le matériau est un conducteur métallique et E_F est situé dans cette bande permise.

Dans le cas où toutes les bandes sont entièrement pleines ou entièrement vides, le matériau est isolant à 0 K. Une élévation de la température peut favoriser le saut d'un électron d'une bande pleine vers la bande vide supérieure. Ce transfert, contrôlé par la largeur de la bande interdite est à l'origine de la création d'un porteur dans la bande vide, ou bande de conduction et d'un trou dans la bande pleine, ou bande de valence. Le matériau devient alors semiconducteur par électrons et par trous d'électrons (semiconducteur intrinsèque).

I-3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA CONDUCTIVITE DU SEMICONDUCTEUR

a) Semiconducteur intrinsèque

Dans le cas du semiconducteur intrinsèque où $n = p = n_i$, la conductivité s'écrit :

$$\sigma = n_i (\mu_n + \mu_p) q$$

La concentration en porteurs n_i augmente exponentiellement avec la température, par conséquent, la conductivité du semiconducteur intrinsèque augmente très fortement avec T.

b) Semi-conducteur extrinsèque

Définition : Un semiconducteur extrinsèque est un semiconducteur possédant des impuretés ou des défauts pouvant être à l'origine d'états énergétiques permis E_d dans la bande interdite.

On obtient un semiconducteur de type N en introduisant, soit des impuretés de substitution qui possèdent plus d'électrons périphériques, soit des impuretés d'insertion susceptibles de s'ioniser positivement. Ces impuretés sont dites de type donneur si une très faible énergie d'activation E_g (quelques centièmes d'eV) suffit à rendre les électrons excédentaires libres. Elles introduisent des niveaux énergétiques très voisins de la bande de conduction et peuvent lui fournir des électrons sous l'effet d'une faible perturbation. Les impuretés deviennent alors des ions positifs. On a une conductivité de type N et dans ce cas,

$$n \gg p.$$

Donc :

$$\sigma = n \mu_n q$$

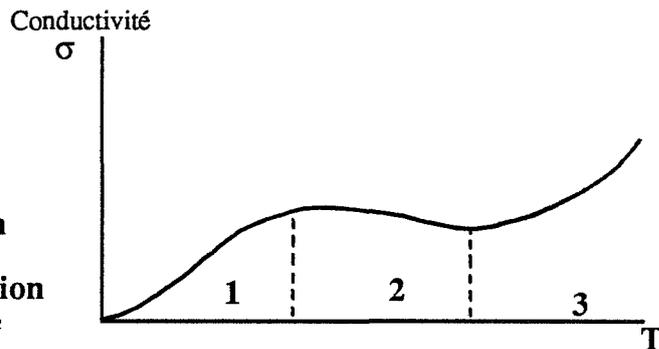
Un raisonnement identique peut être fait pour les semiconducteur de type P.

Conductivité :

3 cas sont possibles :

1. Si T est petit, les défauts ne sont pas tous ionisés, donc quand T augmente, la concentration en porteurs extrinsèque et donc la conductivité augmente.
2. Quand tous les défauts sont ionisés mais que la conductivité intrinsèque est encore négligeable ($E_d \ll kT \ll E_g$), la concentration en porteurs est à peu près constante, la conductivité a sensiblement la même variation que la mobilité et par conséquent diminue avec T. Le semiconducteur est dit "saturé".
3. A haute température, la conductivité intrinsèque devient prépondérante et donc la conductivité augmente à nouveau exponentiellement avec T.

Figure 1.3:
Conductivité d'un
semiconducteur
extrinsèque en fonction
de la température



I-4. LE DIOXYDE D'ETAIN

Le dioxyde d'étain est un oxyde sous stoechiométrique en oxygène (SnO_{2-x}). Il possède donc des lacunes d'oxygène qui peuvent s'ioniser et donner des électrons libres. C'est donc un semiconducteur extrinsèque de type N.

Il possède une large bande interdite de l'ordre de 4 eV. D'après Fondstat & Rediker (5), la conductivité de SnO_2 monocristallin, qui est de l'ordre de $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à température ambiante, décroît avec la température. Ceci provient du fait que le semiconducteur est saturé (2^{ème} cas du paragraphe précédent).

Ces propriétés volumiques dépendent aussi de l'environnement gazeux. En effet, l'oxygène du réseau et du gaz environnant sont en équilibre suivant la réaction :



Donc la concentration en lacunes et par conséquent la conductivité diminuent lorsque la pression partielle d'oxygène augmente.

Ces variations impliquent la diffusion de défauts entre la surface et le volume du cristal qui ne peut avoir lieu qu'à haute température. Il faudra tenir compte de ces phénomènes de volume lors d'une utilisation de SnO_2 en atmosphère fortement oxydante ou fortement réductrice.

II. LES SEMICONDUCTEURS : EFFETS DE SURFACE

Nous avons vu qu'un semiconducteur présente dans son volume des états énergétiques qui contribuent à déterminer son type de conduction. Ces états sont généralement dus à des écarts à la stoechiométrie ou à des impuretés introduites par dopage. A la surface d'un tel solide, il apparaît des états énergétiques supplémentaires ou états de surface E_s .

Ceux-ci peuvent être soit donneurs, soit accepteurs d'électrons et sont classés en 2 catégories :

- Les états intrinsèques dus à la brusque discontinuité du réseau cristallin.
- Les états extrinsèques dus à la présence d'espèces étrangères à la surface du solide qui peuvent être par exemple des atomes ou des molécules adsorbés en provenance de la phase gazeuse.

Nous allons étudier ici le cas du semiconducteur de type N (figure 1.4) :

- * Dans le cas d'états accepteurs ($E_S < E_F$), les électrons du solide sont piégés : la surface se charge négativement et la concentration en porteurs au voisinage de celle-ci diminue. Dans le solide, il y a donc apparition d'une zone de déplétion pauvre en porteurs majoritaires et comprenant uniquement des défauts ionisés positivement. La conductivité au voisinage de la surface est par conséquent faible.
- * Inversement, dans le cas d'états donneurs ($E_S > E_F$), la surface se charge positivement et il y a accumulation de porteurs libres à son voisinage, dans le solide. La conductivité augmente donc près de la surface.

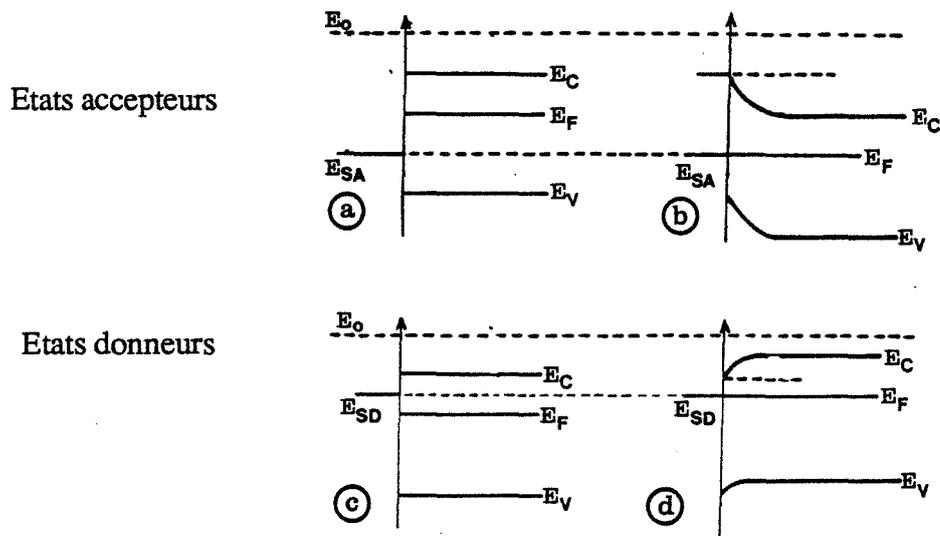


Figure 1.4: Défauts extrinsèques à la surface du solide: cas d'un semiconducteur de type N

a et c: état initial b et d: état d'équilibre

Dans les deux cas, il y a transfert de charges jusque ce que l'équilibre soit atteint. Ceci implique :

- l'apparition d'une courbure de bande près de la surface jusqu'à ce que $E_s = E_F$
- qu'il y ait neutralité électrique:

$$\Sigma \text{ charges de surface} = -\Sigma \text{ charges de la zone de charge d'espace}$$

III. INTERACTIONS SURFACE-GAZ

Nous venons de voir que les états de surface présents à la surface du dioxyde d'étain peuvent être ionisés. Ils seront par conséquent très réactifs vis-à-vis des gaz à détecter.

Il pourra alors y avoir autant de types d'interaction gaz-solide que de types de sites d'adsorption différents et présents à la surface : liaison covalente, liaison de type acido-basique, interaction électrostatique... Dans le cas des oxydes métalliques, les liaisons acide-base prédominent.

En s'adsorbant, les espèces gazeuses vont modifier les états de surface et par suite la zone de charge d'espace et la conductivité au voisinage de la surface, jusqu'à l'obtention d'un nouvel équilibre thermodynamique.

III-1. ROLE DE L'OXYGENE

Nous avons vu qu'il existait un équilibre entre les molécules d'oxygène gazeux et les atomes d'oxygène du réseau par l'intermédiaire des lacunes d'oxygène.

La plupart des auteurs s'accordent à dire que l'oxygène présent dans l'air environnant modifie aussi les propriétés de surface. En effet lorsqu'il se chimisorbe, il capture un ou deux électrons du solide et il existe donc à la surface sous différentes formes anioniques (O_2^- , O^{2-} ...) (46). Selon le principe vu dans le paragraphe précédent, il y a alors formation d'une zone de déplétion pauvre en porteurs et de faible conductivité au voisinage de la surface. Ces ions O_2^- et O^{2-} ont de plus une grande importance dans les mécanismes d'oxydation des espèces organiques à la surface.

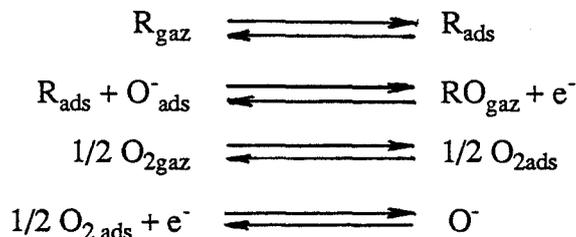
III-2. ROLE DE LA VAPEUR D'EAU

Le dioxyde d'étain ayant tendance comme beaucoup d'oxydes métalliques à s'hydrater facilement, la présence de vapeur d'eau va avoir une influence importante sur son comportement. De plus, les molécules d'eau adsorbées tendent à modifier indirectement la conductivité du solide à travers leur influence sur les équilibres d'adsorption des autres gaz.

Beaucoup d'auteurs (1, 6) ont montré que l'eau s'adsorbe sous différentes formes et crée à la surface du dioxyde d'étain différents groupements hydroxyles ayant chacun un domaine de stabilité bien déterminé en température. Ces différents groupements hydroxyles ne contribuent pas tous de la même façon aux variations de conductivité.

III-3. AUTRES GAZ

Les modèles proposés dans la littérature concernent essentiellement des gaz réducteurs, souvent d'origine organique. Parmi ces différents types de réaction, les réactions d'oxydation faisant intervenir des oxygènes adsorbés, qui sont alors des sites basiques, sont prépondérantes, comme par exemple dans ce modèle proposé Windischman & Mark (27):



Ici, l'électron responsable de l'augmentation de conductivité, n'apparaît que de façon transitoire pendant la réaction d'oxydation, lors de la désorption de l'espèce oxydée RO.

Certains composés contenant un centre électronégatif peuvent au contraire être décomposés sur des sites acides (déshydratation de l'éthanol (47)).

A la lumière de ce qui précède, on constate qu'il est nécessaire de prévoir un modèle réactionnel pour chaque gaz et qu'une généralisation de ces phénomènes apparaît difficile.

IV. ADSORPTION-DESORPTION : ASPECTS CINETIQUES ET THERMODYNAMIQUES

IV-1. RAPPELS SUR LA CINETIQUE D'UNE REACTION ELEMENTAIRE $X \rightarrow Y$

Lors de la réaction $X \rightarrow Y$, assimilée à un acte élémentaire (désorption par exemple), les particules X suivent un chemin qui passe par un état activé. Cet état X^* , appelé "complexe activé", correspond au sommet de la barrière énergétique qui sépare les réactifs des produits de la réaction :

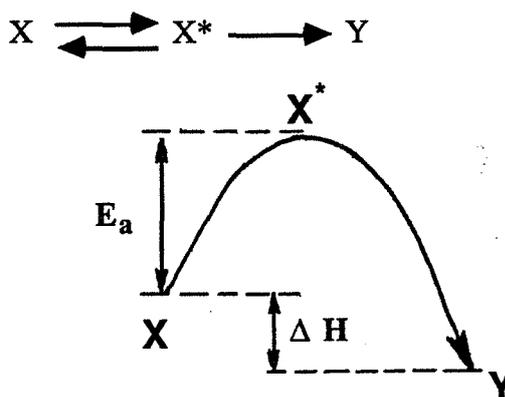


Figure 1.5

La hauteur de la barrière énergétique E_a est appelée énergie d'activation.

On exprime à l'aide des lois de thermodynamique statistique, l'expression de la vitesse de la réaction V :

$$V = -\frac{d[X]}{dt} = k_0 \exp(-E_a/RT) [X]$$

k_0 est appelé facteur préexponentiel ou facteur de fréquence et peut s'écrire :

$$k_0 = RT \exp (\Delta S^*/R) \text{ en } s^{-1}$$

où ΔS^* est l'entropie d'activation.

Plus concrètement, k_0 correspond au nombre d'évènements, par mole et par unité de temps, susceptibles d'aboutir à la réaction si l'énergie thermique des particules est suffisante.

IV-2. L'ADSORPTION

On distingue deux sortes d'adsorption :

- La physisorption met en jeu des forces de type Van der Waals (énergies de 8 à 20 kJ/moles) . Elle n'a pas d'influence importante sur les états électroniques de l'adsorbant et peut former plusieurs couches adsorbées.

- La chimisorption met en jeu des forces de valence (énergie de 40 à 800 kJ/mole). Elle perturbe les états électroniques du solide et ne forme pas plus d'une monocouche adsorbée.

Une molécule, avant d'être chimisorbée, passe généralement par l'étape de physisorption.

La théorie de Langmuir nous permet de connaître, dans le cas de la chimisorption, le degré de recouvrement θ des sites adsorbants en fonction des constantes cinétiques d'adsorption et de désorption:

Si E_a et E_d sont les énergies d'activation d'adsorption et de désorption, on doit avoir :

$$E_d = E_a + \Delta H$$

où ΔH est la chaleur d'adsorption.

La théorie cinétique des gaz nous indique que, sous la pression P , le nombre n de chocs de molécules de gaz sur la surface par unité de temps et de surface est :

$$n = P \sqrt{2\pi m k T}$$

Ecrivons que la vitesse d'adsorption v_a est proportionnelle à n (c'est-à-dire à P) et à la fraction de surface non recouverte ($1 - \theta$).

$$v_a = k_a P (1 - \theta)$$

$$\text{où } k_a = k_{a0} \exp (-E_a/RT).$$

La vitesse de désorption v_d est proportionnelle à la fraction de surface couverte θ :

$$v_d = k_d \theta$$

$$\text{où } k_d = k_{d0} \exp(-E_d/RT).$$

A l'équilibre, les 2 vitesses sont égales :

$$k_a P (1 - \theta) = k_d \theta$$

d'où :

$$\theta = \frac{k_a P}{k_a P + k_d}$$

En remplaçant a et b par leurs valeurs et $E_a - E_d$ par $-\Delta H$, il vient :

$$\theta = \frac{K_0 P \exp(-\Delta H/RT)}{1 + K_0 P \exp(-\Delta H/RT)}$$

avec $K_0 = k_{a0}/k_{d0}$.

Le degré de recouvrement est proportionnel à la pression partielle pour les faibles valeurs de P et tend vers 1 pour les fortes valeurs.

En fait, le modèle de Langmuir représente une approximation plus ou moins bonne car d'une part, les sites d'adsorption ne sont pas tous identiques et, d'autre part, la chaleur d'adsorption ΔH dépend du degré de recouvrement.

V. LES CAPTEURS DE GAZ A SEMICONDUCTEUR

V-1. PRINCIPE ET REALISATION

Le fonctionnement de ces capteurs est basé sur la modulation des propriétés électriques d'un oxyde semiconducteur par les espèces chimisorbées à sa surface.

L'oxyde utilisé est le plus souvent le dioxyde d'étain dont on mesure généralement les variations de conductivité à des températures comprises entre 200 et 600°C.

Toutefois, des travaux sur des GASFET ont été réalisés : dans ces structures, l'élément sensible, en l'occurrence du dioxyde d'étain, constitue la grille d'une structure MOS (7,24).

L'oxyde métallique est toujours utilisé sous forme polycristalline (produits frittés et couches épaisses) ou sous forme de couches minces et non sous forme monocristalline.

En effet, nous avons vu que les gaz adsorbés à la surface n'influent électriquement que dans la zone de charge d'espace, épaisse typiquement de quelques micromètres. Par conséquent, afin de moduler de façon efficace la conductance globale du capteur, il est nécessaire d'utiliser un matériau dont le rapport surface/volume est grand.

Le nombre de travaux menés dans le domaine des capteurs à gaz à semiconducteur, et par suite, la littérature s'y rapportant, sont très importants (8, 9).

De façon général, la réponse de ce type de capteurs est particulièrement rapide et parfaitement réversible si la température de travail est supérieure à 200-250°C.

Parfaitement adapté pour une utilisation en réseau de mesure, ces dispositifs présentent cependant un certain nombre d'inconvénients liés au manque de sélectivité et de stabilité dans le temps.

V-2. PERFORMANCES RECHERCHEES

a. Sensibilité

Si A est la grandeur mesurée (conductivité σ en général), on définit la sensibilité pour une concentration donnée par l'expression $G = (A - A_0)/A_0$ où A_0 est la mesure en l'absence de gaz à détecter.

Si C est la concentration du gaz en ppm massique, on peut souvent écrire, pour des valeurs de C pas trop importantes :

$$\Delta A = A - A_0 = aC^n \quad (A)$$

$n = 1/2$ est la valeur la plus généralement observée.

b. Stabilité dans le temps

La stabilité, représentative des éventuelles fluctuations ou dérives dans le temps apparait tout aussi importante que la sensibilité car ce sont ces 2 paramètres qui déterminent le seuil de détection.

En effet, si $S = \Delta A_0/A_0$ est la variation relative maximale de la mesure en l'absence du gaz à détecter et pendant la durée d'utilisation du capteur (ou entre 2 étalonnages), alors, dans l'hypothèse où on peut exploiter la relation (A), la concentration minimale détectable de façon sûre, ou seuil de détection, sera :

$$C_0 = \left(\frac{S}{G}\right)^{1/n}$$

Ce seuil se situe généralement de quelques ppm à quelques dizaines de ppm pour de nombreux gaz.

c. Sélectivité

Le problème de la sélectivité, aptitude du capteur à discerner un gaz parmi d'autres, a fait l'objet de très nombreuses recherches. Certaines solutions (10) consistent à activer la surface de l'oxyde vis-à-vis du gaz à détecter : la présence de métaux précieux ayant des propriétés catalytiques permet d'augmenter la sensibilité de SnO_2 vis-à-vis de certains gaz.

On cherche plus généralement à exploiter la forme de la courbe de conductivité $\sigma = f(T)$ qui peut présenter un maximum caractéristique de certains gaz.

Des recherches développées au sein de notre laboratoire ont largement contribué à résoudre le problème de la sélectivité en développant un capteur original E.S.A. (Elément Sensible Armines) ((1) à (3)).

Pour action de dioxyde de soufre à 500°C, il est en effet possible de réaliser un traitement. La caractéristique électrique $\sigma = f(T)$ présente alors des courbes à maximum dont la position en température et l'intensité sont respectivement liées à la nature et à la concentration du gaz étudié (figure 1.6).

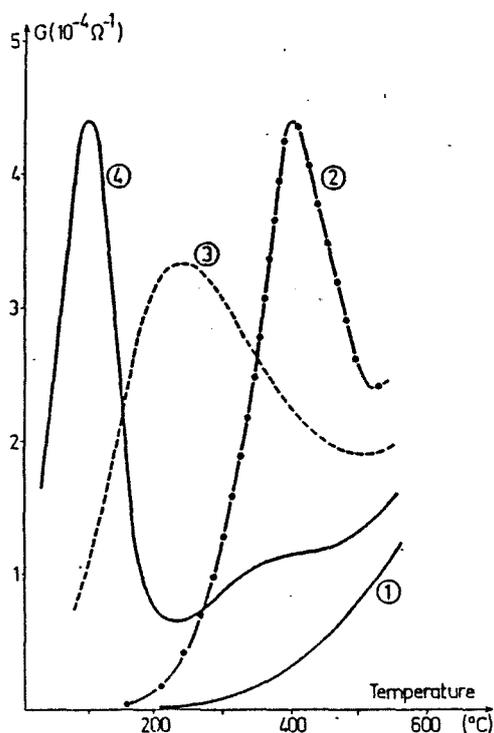


Figure 1.6: capteurs ESA (1)

Caractéristiques $\sigma=f(T)$ pour différents gaz

- 1: air
- 2: H₂ (500 ppm) ou CO (3%)
- 3: SO₂ (1000 ppm)
- 4: H₂S (40 ppm)

Le traitement au dioxyde de soufre s'avère par ailleurs très efficace en ce qui concerne l'amélioration de la stabilité du signal en fonction du temps.

d. Facilités d'utilisation

La détection doit pouvoir être réalisée à partir de moyens standards relativement simples. Cela implique par exemple que les valeurs de résistance à mesurer restent comprises entre 10 et 10⁶ Ω.

De plus, ces valeurs doivent être dans la mesure du possible, reproductibles d'un échantillon à l'autre.

Ces capteurs, souvent destinés à être utilisés dans des systèmes autonomes, fonctionnent à relativement haute température (200° à 500°C) : leur consommation en énergie électrique sera donc un paramètre important. L'amélioration de la consommation passe soit par une diminution de la température de travail, soit par une miniaturisation de l'élément sensible. Il est ainsi possible d'obtenir des capteurs qui peuvent fonctionner jusqu'à 500°C avec une faible puissance (100 mW).

e. Facilités de fabrication

Les capteurs fabriqués à partir de matériau fritté sont performants, mais leur fabrication à grande échelle est délicate et parfois onéreuse.

Les couches minces par contre, grâce à l'utilisation des technologies de microélectronique, peuvent permettre de miniaturiser les capteurs et d'intégrer sur un même substrat les fonctions de détection de mesure et de chauffage (11).

Il y a actuellement peu de réalisations industrielles. Le quasi monopole est détenu par les capteurs japonais de type TGS fabriqués par Figaro (10 millions par an) (12). En Europe, la Société CORECI démarre la commercialisation de capteurs de type E.S.A.

CHAPITRE 2 :

METHODES D'INVESTIGATION

Nous avons choisi de présenter dans un même chapitre les méthodes que nous avons utilisées pour caractériser les 2 types de couches étudiées.

Ces méthodes sont la diffraction de rayons X, la spectroscopie Auger et surtout les mesures de conductivité électrique.

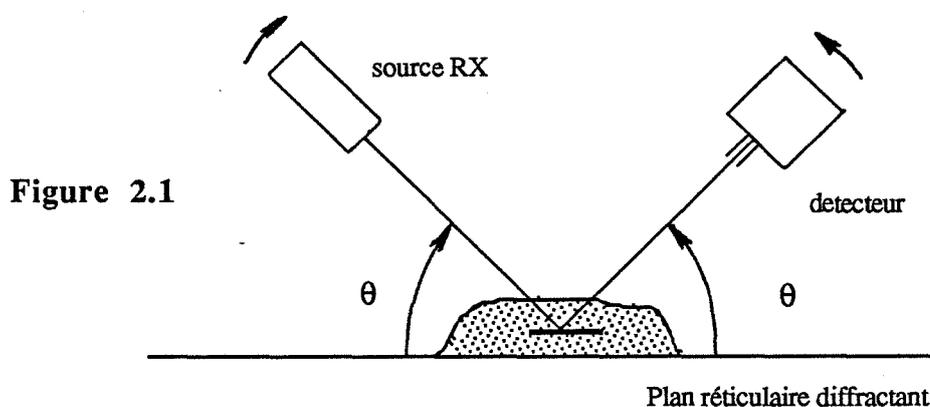
Il ne nous a pas paru nécessaire de présenter la microscopie électronique à balayage, utilisée pour obtenir des clichés.

La thermodésorption, qui n'a pu être utilisée avec succès qu'avec les couches élaborées par évaporation réactive sera présentée dans le chapitre 6.

I. ANALYSE MORPHOLOGIQUE

I-1. DIFFRACTION DE RAYONS X (METHODE DES POUDRES)

Rappelons que cette méthode consiste à balayer un échantillon polycristallin avec un faisceau monochromatique de rayons X et à détecter les rayonnements réfléchis grâce à un dispositif décrit figure 2.1:



Les rayons X sont alors détectés lorsqu'ils sont diffractés par les cristaux dont des plans réticulaires, distants de d , font avec le faisceau incident et avec le détecteur un angle θ satisfaisant à la relation de Bragg:

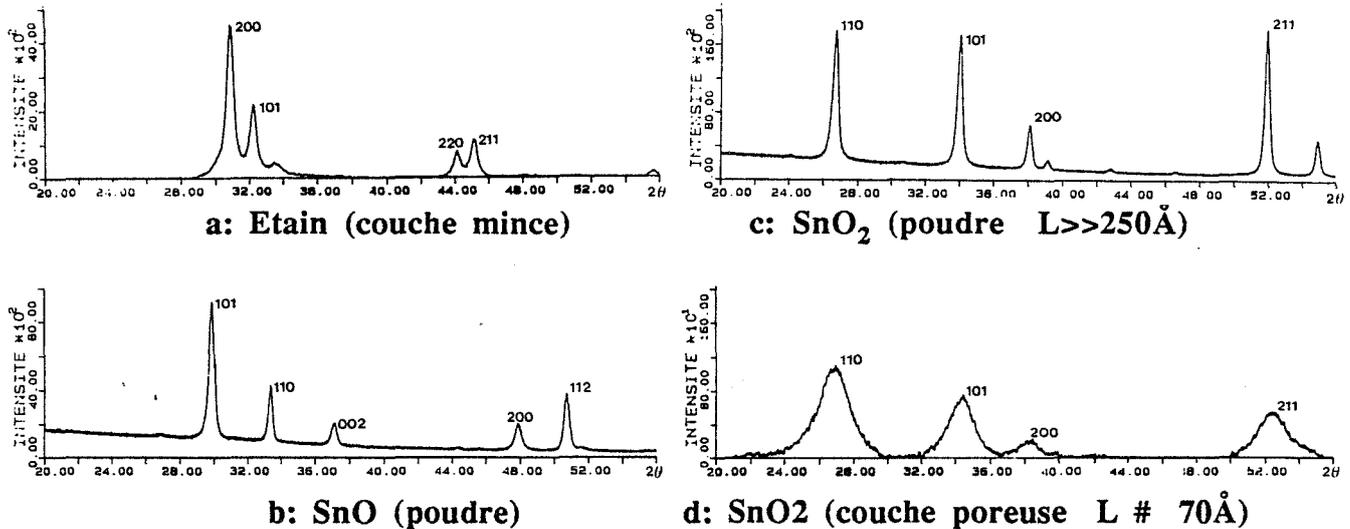
$$2 d \sin \theta = n\lambda$$

λ = longueur d'onde du faisceau

d = distance interréticulaire.

On obtient alors un spectre de raies de diffraction caractéristique de la structure cristalline du solide étudié et qui peut en permettre l'identification.

Sur la figure 2.2 sont reportés les spectres de l'étain et de différents oxydes de l'étain :



Figures 2.2

Notons que l'éventuelle diminution relative, voire la disparition, de certaines raies peut permettre de déceler une orientation préférentielle des cristallites formant l'échantillon.

Outre la détermination de la composition de nos couches minces, la diffraction de rayons X nous a permis de connaître approximativement la taille des grains ou plus exactement des domaines cohérents.

En effet, les raies possèdent une largeur à mi-hauteur Δ qui peut être due :

- à l'appareillage, et notamment au fait que le faisceau incident n'est pas rigoureusement monochromatique
- à la taille des domaines cohérents
- à d'autres causes telles que les contraintes mécaniques, qui seront ici négligées.

On montre (13) que la taille L des domaines cohérents peut être évaluée à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur Δ par la formule :

$$L = \frac{0,9 \lambda}{\Delta \cos \theta}$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau et θ l'angle d'incidence.

L'élargissement dû à l'appareillage peut être corrigé en prenant pour valeur de la largeur à mi-hauteur :

$$\Delta' = \sqrt{\Delta^2 - \Delta_0^2}$$

Où Δ_0 est la valeur mesurée avec un échantillon pour laquelle la largeur de raie est théoriquement nulle, c'est-à-dire un échantillon composé de grains relativement gros (typiquement de l'ordre du μm).

Ainsi, nous avons pu, par ce procédé, obtenir des mesures approchées de tailles des grains comprises entre 25 et 250 Å.

I-2. SPECTROSCOPIE AUGER

Lorsqu'un solide est soumis à un bombardement électronique, les électrons des couches internes des atomes peuvent être éjectés du solide. Ce phénomène est alors suivi d'un réarrangement électronique au cours duquel un électron plus externe, c'est-à-dire de moindre énergie, vient occuper la place vacante sur la couche interne :

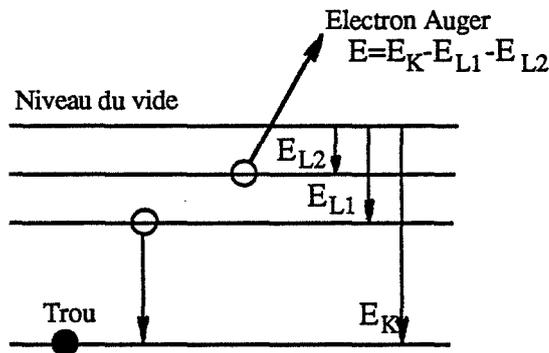


Figure 2.3

L'énergie libérée, $E_K - E_{L1}$ est soit émise sous forme de rayon X, soit utilisée pour éjecter un autre électron d'énergie E_{L2} , et on a alors émission d'électrons Auger $E_{K,L1,L2}$ d'énergie $E = E_K - E_{L1} - E_{L2}$ caractéristique de l'élément dans son environnement chimique.

Les spectromètres Auger sont constitués d'un canon fournissant les électrons primaires monoénergétiques (quelques keV) et d'un analyseur permettant d'obtenir le spectre en énergie $N(E)$ des électrons Auger émis. En raison de l'importance du fond continu et de la largeur naturelle des raies, on exploite généralement les spectres dérivés $dN(E)/dE$ sur lesquels on mesure la hauteur pic à pic (figure 2.4).

La spectroscopie Auger permet de détecter, à la surface des échantillons, la plupart des éléments mais avec des sensibilités très variables (figure 2.5). Le seuil de détection est en moyenne de l'ordre de 1 % de monocouche.

La profondeur analysée dépend du libre parcours moyen des électrons et elle est de l'ordre de 5 à 50 Å, les couches superficielles ayant bien sûr plus d'influence que les couches plus profondes.

Ainsi, sur le spectre d'un échantillon "brut", on pourra observer des pics dus à des éléments chimisorbés tels que C, O, S...

Afin d'accéder au matériau lui-même, il sera nécessaire de procéder à une abrasion ionique. Ce procédé, comme son nom l'indique, consiste à bombarder la surface au moyen d'ions (en général d'argon) de quelques keV ce qui permet d'éliminer les couches superficielles sur quelques nm.

SPECTROSCOPIE AUGER

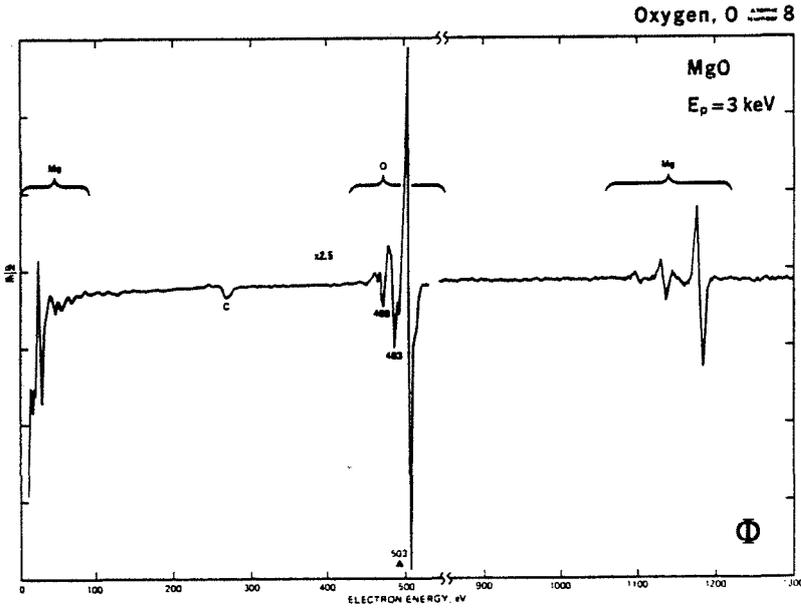


Figure 2.4 - a:
oxygène (MgO)

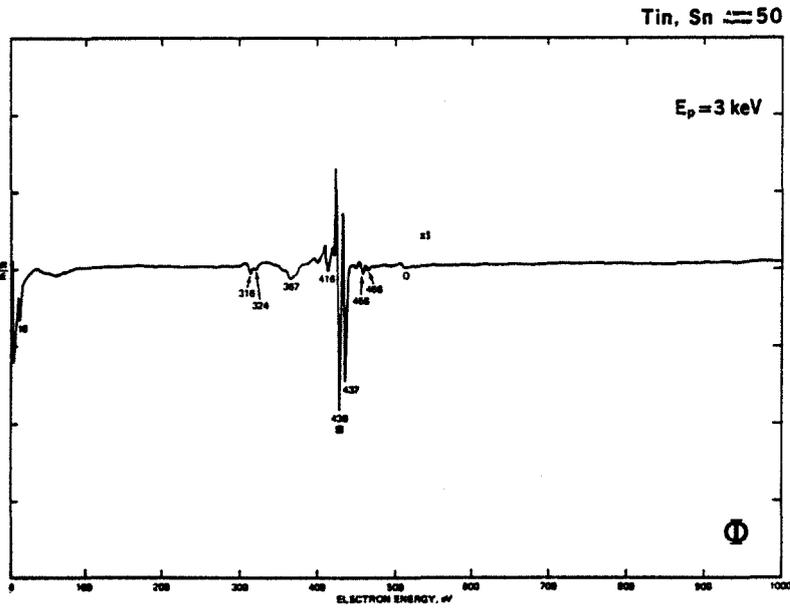


Figure 2.4 - b:
étain

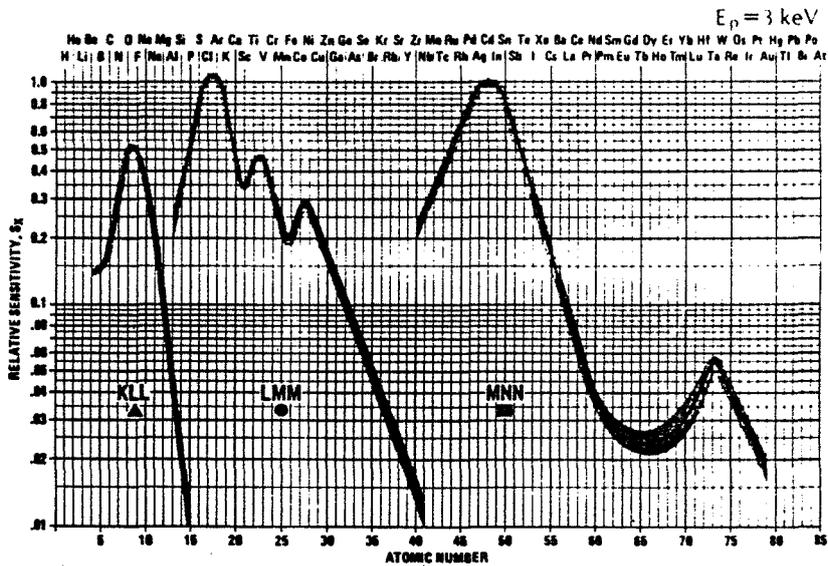


figure 2.5:
Sensibilités Auger
relatives des éléments

II. MESURE DES PERFORMANCES DES CAPTEURS

II-1. MESURE D'UNE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DE SURFACE

a. Définitions

Le semiconducteur est caractérisé par sa conductivité électrique volumique σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) qui est une variable intensive caractérisant le matériau.

La conductance C , variable extensive caractérisant l'échantillon, s'écrit, pour un matériau parallélépipédique, et dans l'hypothèse où deux faces opposées constituent les électrodes :

$$C = \frac{\sigma S}{L}$$

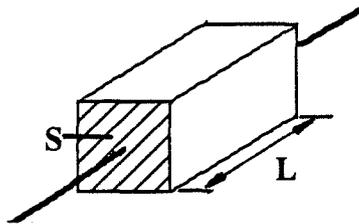


Figure 2.6

C'est l'inverse de la résistance, son unité est le Siemens ($1\text{S} = 1\ \Omega^{-1}$).

On caractérise généralement une couche mince par sa conductance surfacique par carré C_{\square} (en Ω^{-1}/\square ou S/\square). C'est concrètement la conductance d'une surface carrée : elle ne dépend pas des dimensions de ce carré et elle caractérise donc bien la surface :

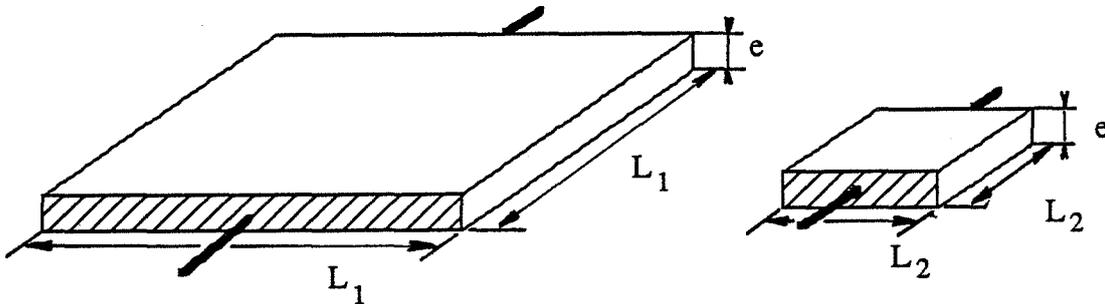


Figure 2.7

$$C_{\square 1} = \frac{\sigma S_1}{L_1} = \frac{\sigma L_1 e}{L_1} = \sigma e = C_{\square 2}$$

Donc, pour un matériau homogène :

$$\sigma = C_{\square}/e$$

La conductance surfacique d'une couche homogène est proportionnelle à son épaisseur.

Pour un matériau non homogène en profondeur, la conductance surfacique s'écrit :

$$C_{\square} = \int_0^e \sigma(x) dx$$

On peut néanmoins définir la conductivité moyenne de la couche :

$$\sigma = \frac{1}{e} \int_0^e \sigma(x) dx = \frac{C_{\square}}{e}$$

b. Mesure de la conductance surfacique

La méthode la plus simple consiste à mesurer, au moyen de 2 électrodes appliquées sur la couche, le courant traversant celle-ci pour une tension donnée:

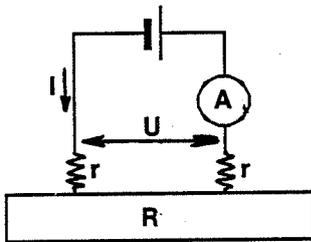


Figure 2.8

La conductance s'écrit alors:

$$C = 1/R = I/U$$

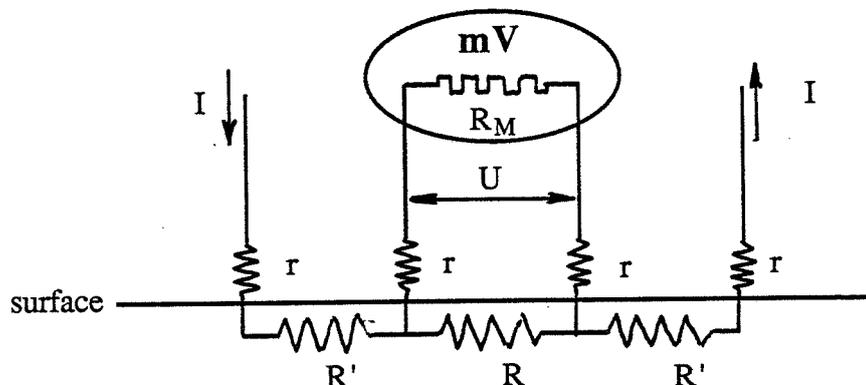
On montre alors (14) que $C_{\square} = kC$ où k est un facteur géométrique adimensionnel où interviennent les dimensions de la couche et la distance entre les points de contact. Si les valeurs de toutes ces dimensions sont grandes devant l'épaisseur, alors k ne dépendra pas de cette dernière.

Mais cette mesure suppose nécessairement que les résistances de contact r soient négligeables devant R , résistance de l'échantillon car on mesure en fait $R + 2r$.

Or les contacts métal-semi-conducteur présentent souvent des chutes de potentiel importantes dues soit à des résistances de contact ohmiques, soit à des barrières de potentiel de type Schottky (4). Dans ce dernier cas, les chutes de potentiel peuvent devenir prépondérantes à basse température.

La mesure peut alors être améliorée en utilisant la méthode des 4 pointes : par ce procédé, le courant de mesure est amené à la couche par des électrodes distinctes des électrodes de mesure de tension. Le courant traversant ces dernières peut être extrêmement faible et on peut alors minimiser les chutes de potentiel de contact :

Figure 2.9



$R = 1/C =$ grandeur à mesurer

$r =$ résistance de contact. Nous supposons pour faciliter le calcul que le contact est ohmique : soit $U/I =$ constante $= r$

$R_M =$ résistance interne de l'appareil de mesure de tension.

La tension U mesurée aux bornes de cet appareil s'écrit alors :

$$U = RI \left(1 - \frac{2r}{R_M + 2r} \right) \approx RI \quad \text{si } R_M \gg r$$

La résistance que l'on mesurera (U/I) sera donc égale à R si l'impédance d'entrée de l'appareil de mesure R_M est très grande.

En général, afin d'obtenir directement la conductance $C = 1/R$, on mesure le courant I traversant la couche lorsque la tension entre les 2 électrodes est maintenue à une valeur constante et connue.

Un appareillage conçu et réalisé dans le laboratoire permet de faire ces mesures. Il est présenté en annexe A.

Nous avons vu que dans l'expression reliant la conductivité σ et la conductance surfacique C_{\square} , intervenait un facteur géométrique adimensionnel k . Ce facteur peut être calculé, mais il est plus simple de consulter la littérature ((4) et (14)) où de nombreux cas sont traités.

Par exemple, dans le cas simple de la figure 2.10 où les contacts sont ponctuels, la résistivité ρ s'écrit :

$$\rho = 1/\sigma = 2\pi s \frac{\Delta V}{I} \quad \text{si } \begin{array}{l} s \ll a \\ s \ll b \\ s \gg e \end{array}$$

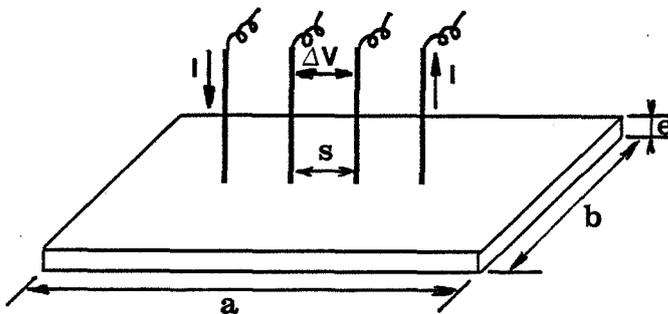


Figure 2.10 - a

Pour des raisons pratiques, nous déposons sous vide des électrodes d'or rectangulaires sur nos couches. Les pointes sont appliquées sur ces électrodes ; des sabots en or de 0,5 mm d'épaisseur, interposés entre la pointe et la couche, permettent de protéger cette dernière:

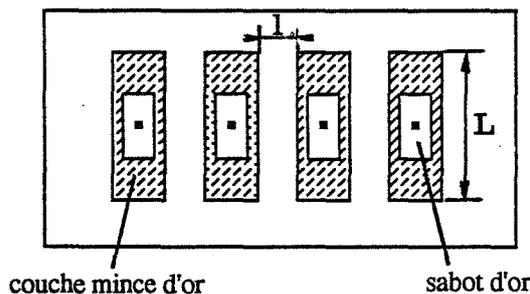


Figure 2.10 - b

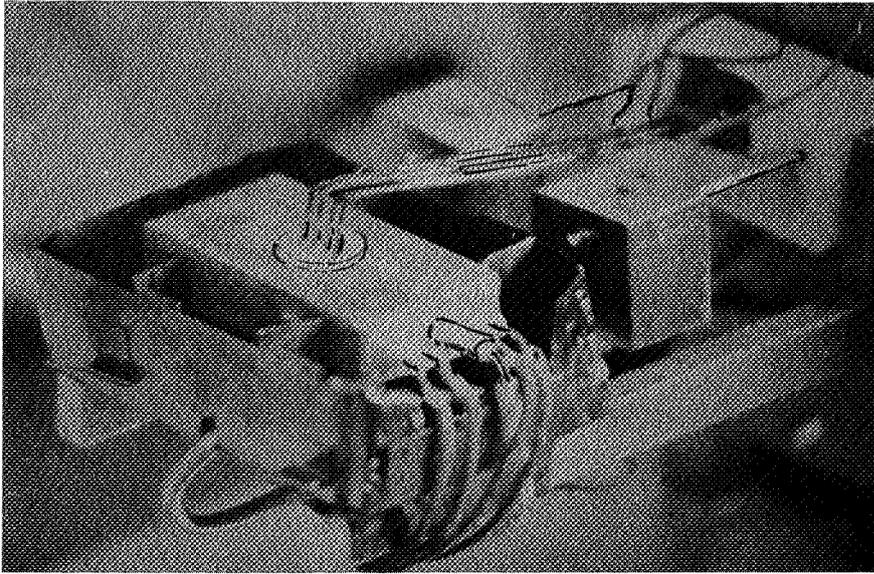


Figure 2.11

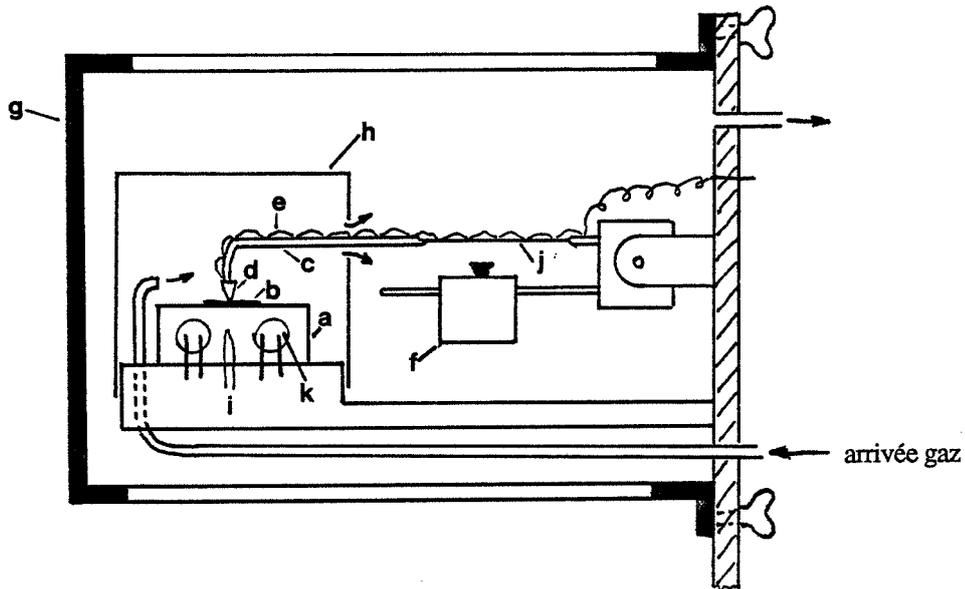


Figure 2.12: Schéma de l'enceinte de mesure 4 points

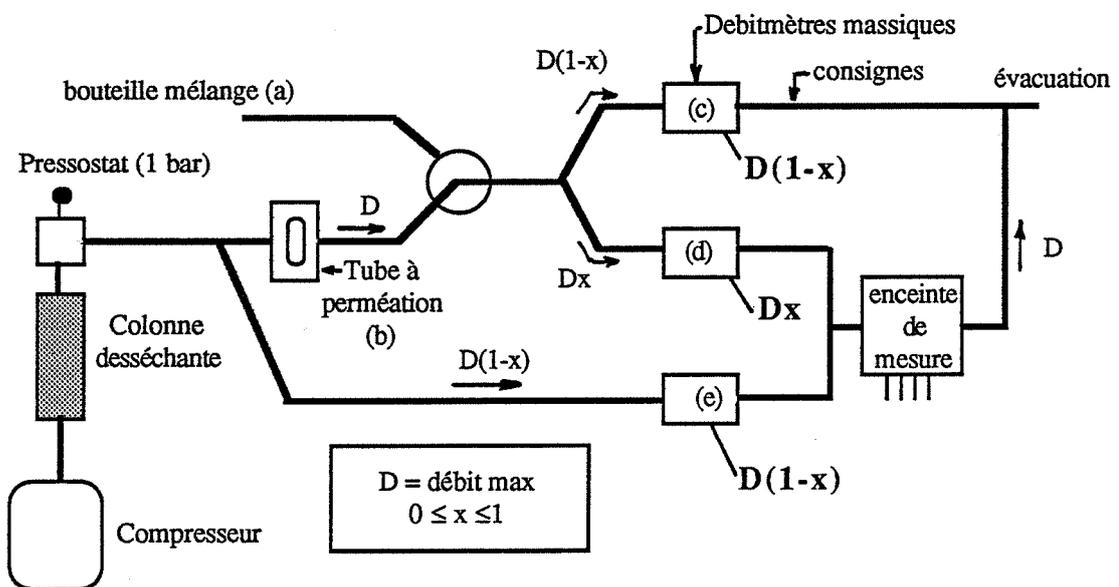


Figure 2.13: Schéma du banc d'essai

On peut alors écrire, si $L \gg 1$ (pratiquement, $L/l \geq 5$ est jugé suffisant) :

$$C_{\square} \# \frac{I}{\Delta V} \frac{1}{L}$$

II-2. REALISATION DE L'ENCEINTE DE MESURE

La fonction de cette enceinte (figures 2.11 & 2.12) est de permettre une mesure 4 pointes sur un échantillon dont la surface est inférieure à 1 cm^2 , pour des températures variant de 20 à 600°C et dans une atmosphère gazeuse contrôlée qui pourra dans certains cas être corrosive.

Le coeur de l'enceinte est un bloc de laiton (a) chauffé par des carottes chauffantes et sur lequel est déposé l'échantillon (b).

Les pointes sont des tiges en inox (c) mais leur extrémité est constituée d'un morceau de platine microsondée (d). Des fils de platine (e) assurent la continuité électrique entre les pointes et la zone de basse température .

Afin que les pressions exercées sur les 4 contacts soient identiques et convenables, on utilise des contre-poids réglables (f) et les tiges d'inox possèdent une certaine élasticité limitée toutefois aux zones à basse température (j).

L'ensemble est placé dans une enceinte démontable en quartz et en inox (g) dont le volume est d'environ 1/2 litre.

Un couvercle en inox (h) recouvert intérieurement d'une feuille d'aluminium (h) peut être posé sur la partie chaude afin d'une part d'améliorer l'isolation thermique et d'autre part de diminuer le temps de réponse du système aux variations d'atmosphère gazeuse en diminuant le volume gazeux autour du capteur.

Les éléments chauffant (k) et le thermocouple (i) sont reliés à un régulateur.

II-3. LE BANC D'ESSAI

La figure 2.13 représente le circuit gazeux de l'installation.

L'air utilisé est de l'air ambiant comprimé puis desséché dans une colonne de silicagel. Son humidité à la pression atmosphérique est alors inférieure à 0,5 % à 20°C. Son débit dans l'enceinte reste compris entre 3 et 30 l/h.

Les gaz adjoints à cet air sont soit des gaz provenant de bouteilles (a)(mélanges air + CO ou CH₄, SO₂...) soit des vapeurs générées par un tube à perméation (b). Leur concentration peut alors être connue en effectuant des pesées du tube espacées de quelques heures.

Le montage de 3 débitmètres massiques (c,d et e) tel qu'il est décrit figure 2.13 permet de faire varier de façon continue la concentration des espèces étudiées sans faire varier ni le débit total dans l'enceinte ni le débit d'air au niveau du tube à perméation.

Ce banc peut fonctionner de deux façons différentes :

- Un micro-ordinateur de type PC, équipé d'interfaces peut piloter l'installation au niveau débits et température et effectuer l'acquisition des données (température, conductance).
- Le pilotage peut être confié à un émetteur de programme de type PNZ (Coreci) ; l'acquisition se fait alors grâce à un enregistreur potentiométrique.

4. PROCEDURE D'ACQUISITION DES COURBES $C = f(T)$

Ces courbes sont obtenues, sauf mention contraire, en descente lente de température (10 à 20°C/mn). On peut vérifier en effet que si la descente est suffisamment lente la courbe obtenue est sensiblement identique à celle qui aurait été tracée à partir de points mesurés en isotherme et à l'état stationnaire. Ce point sera développé aux chapitres 5 et 6.

Le "gaz" utilisé le plus couramment et qui constituera notre gaz "étalon" est la vapeur d'éthanol. Nous l'avons choisi pour 2 raisons :

- Cette vapeur non toxique est facile à générer.
- Une abondante bibliographie peut témoigner du fait que c'est le gaz le plus utilisé pour ce genre d'expérience, ce qui peut permettre d'intéressantes comparaisons de résultats.

CHAPITRE 3 :

DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVD)

I. INTRODUCTION - BIBLIOGRAPHIE

I.1 LE DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (15)

Le dépôt chimique en phase vapeur, ou CVD (Chemical Vapor Deposition) consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact, soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface en question de façon à provoquer une réaction chimique donnant au moins un produit solide.

La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Ce procédé permet d'obtenir des couches d'épaisseur variable de pratiquement tous les métaux, alliages ou composés métalliques sur des matériaux conducteurs ou isolants. Généralement, on s'accorde à considérer que le dépôt CVD est la résultante de plusieurs processus concomittants réagissant les uns sur les autres, à savoir :

- a. Diffusion en phase gazeuse des réactifs vers la surface
- b. Adsorption d'une ou plusieurs espèces gazeuses à la surface du substrat
- c. Réaction chimique, nucléation, germination
- d. Diffusion dans le substrat des atomes déposés à la surface (si la température est suffisamment élevée et si la diffusion à l'état solide est possible)
- e. Désorption des produits volatils formés lors de la réaction
- f. Diffusion de ces produits volatils, à travers la couche limite, vers la phase gazeuse.

Les techniques CVD complètent et peuvent remplacer avantageusement d'autres modes de dépôt. Elles sont devenues prépondérantes dans des domaines industriels tels que l'aéronautique, l'électronique, la chimie, etc... . L'obtention d'un revêtement permet la protection contre l'usure mécanique (TiC, TiN, Al₂O₃...), la protection contre la corrosion et l'oxydation à haute température (Cr, Al, Si...) et la réalisation de composants pour la micro-électronique (GaAs, Si, AlN...).

I.2 COUCHES MINCES DE DIOXYDE D'ETAIN"PAR CVD

Le dioxyde d'étain, quand il est sous forme de couche mince compacte, a la caractéristique d'être à la fois conducteur électrique et transparent à la lumière visible. Il en résulte que les couches minces de dioxyde d'étain sont utilisées comme électrodes transparentes (affichage, capteurs solaires, chauffage de hublots) : de nombreuses publications ((16), (17), (18)) exposant simultanément les propriétés électriques et optiques de telles couches en témoignent.

Les réactions chimiques utilisées pour la préparation de ces couches sont en général des oxydations : le composé d'étain réactif (comme par exemple SnCl_4 , $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ ou $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{SnCl}_2$) est entraîné par un gaz vecteur inerte (azote) sur le substrat chauffé. Il est alors oxydé par de l'oxygène ou de la vapeur d'eau. Un produit dopant à l'état gazeux est généralement adjoint afin d'améliorer les "performances" de la couche, notamment la conductivité électrique (17), (19).

Il est généralement observé que la vitesse de dépôt passe par un maximum pour une température de substrat T_M , cette propriété étant interprétée comme ceci (20) :

a) Si $T < T_M$:

La température du gaz est alors trop faible pour qu'il y ait une réaction homogène en milieu gazeux. Seule la surface du substrat est apte à déclencher une telle réaction dont la vitesse augmente évidemment avec la température.

b) Si $T > T_M$:

Une partie du produit réactant est craquée avant d'atteindre la surface du substrat et la quantité déposée est alors d'autant plus faible que la température augmente. Il y a néanmoins possibilité d'un dépôt pulvérulent issu de la réaction homogène.

I.3 APPLICATION DES COUCHES MINCES CVD AUX CAPTEURS DE GAZ

Les applications précédemment décrites exigent le plus souvent des produits bon conducteurs et cela explique l'introduction presque systématique de dopants. En matière de détection de gaz, il importe au contraire d'obtenir des matériaux de relativement faible conductivité électrique sous air, le gaz prenant ici le rôle de "dopant". Cela explique alors l'utilisation de méthodes quelque peu différentes.

Il n'existe pas à notre connaissance, de réalisation de capteur couche mince utilisant la méthode CVD mais on peut néanmoins mentionner les travaux de Pink et al. (21) qui ont réalisé des capteurs de gaz en utilisant une méthode voisine, dite de "spraying" : un composé d'étain $((\text{CH}_3\text{OO})_2\text{SnCl}_2)$ dilué dans un solvant volatil est projeté en aérosol sur le substrat chauffé. Ils ont alors obtenu des couches minces (200 à 1000 Å) ayant des performances intéressantes du moins en ce qui concerne la sensibilité ($\Delta G/G_0 \# 100$ à 500°C avec 1000 ppm d'alcool) et cela pour des couches déposées à 300°C. L'augmentation de la taille des cristallites au delà de 25 nm par recuit ($T > 400^\circ\text{C}$) semble diminuer fortement la conductivité et la sensibilité des couches.

En conclusion, si l'on exclue certains concepts très généraux, les résultats bibliographiques, sont difficilement transposables à notre problème. En effet, le type de produit employé, le type de réacteur, la procédure ainsi que l'éventuel dopage déterminent des structures et des propriétés physico-chimiques très spécifiques.

II. MONTAGE EXPERIMENTAL ET PROCEDURE D'ELABORATION

II.1 CHOIX DU PRODUIT ET DES SUBSTRATS

De nombreux composés d'étain sont susceptibles d'être utilisés. Certains doivent être éliminés car il semble qu'ils puissent apporter des éléments étrangers à la couche formée (par exemple du chlore avec SnCl_4 : (22)). En ce qui nous concerne, nous avons choisi le dibutyl étain diacétate (DBTDA : $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{Sn} (\text{C}_2\text{H}_2\text{OOH})_2$). C'est un produit organique huileux, peu onéreux, relativement moins toxique que d'autres et souvent utilisé pour ce type d'application ((17), (18), (19)...). Sa pression de vapeur saturante d'environ 100 Pa à 100°C le rend facile à générer sous forme de vapeur. Il semblerait de plus que les couches obtenues avec ce composé aient une taille plus fine qu'avec les autres produits (23).

Le substrat doit être électriquement isolant, chimiquement amorphe et avoir un excellent état de surface (poli optique), le tout jusqu'à des températures de l'ordre de 600°C. Notre choix s'est porté sur le silicium oxydé: les "waffers" de silicium fabriqués par la Société SILTRONIX pour l'industrie micro-électronique sont découpés puis sont oxydés thermiquement sous air ambiant pendant 10 heures vers 900°C.

Ce matériau, relativement peu onéreux pour un produit de haute pureté, permet de plus d'envisager d'autres applications que l'étude expérimentale de la conductivité : il se prête à des mesures de capacité MOS et donc à d'éventuelles applications pour la détection de gaz à partir des capteurs dits "GASFET" (24).

Le verre (lamelles de microscopie) a été utilisé comme support pour les expériences de diffraction de rayons X. Son caractère amorphe rend l'observation des raies relatives à la couche mince plus facile et plus précise. Mais il n'est pas utilisable au-delà de 500°C à cause de son point de fusion peu élevé. De plus, il n'est pas exclu que des impuretés, le potassium notamment (5), migrent du verre dans la couche déposée, modifiant ainsi les propriétés électriques de celle-ci.

II.2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le réacteur réalisé dans le laboratoire est décrit figure 3.1.

Le dibutyl étain diacétate (a) est thermostaté dans un ballon à la température de travail, soit 100°C afin d'obtenir une pression partielle de vapeur de l'ordre de 100 Pa. Cette vapeur est entraînée par un bullage d'azote préalablement réchauffé dans le système d'étuvage (b). Le bullage est permanent, même en dehors des périodes de dépôt afin d'éviter les phases transitoires: une électrovanne (c) permet de diriger le mélange soit vers le réacteur, soit vers une évacuation.

L'oxygène, lui aussi préalablement réchauffé, est introduit dans le mélange azote + organo-étain (d), puis ce mélange dans le réacteur. L'ensemble de l'appareillage est étuvé à environ 120°C et thermiquement isolé afin d'éviter toute condensation.

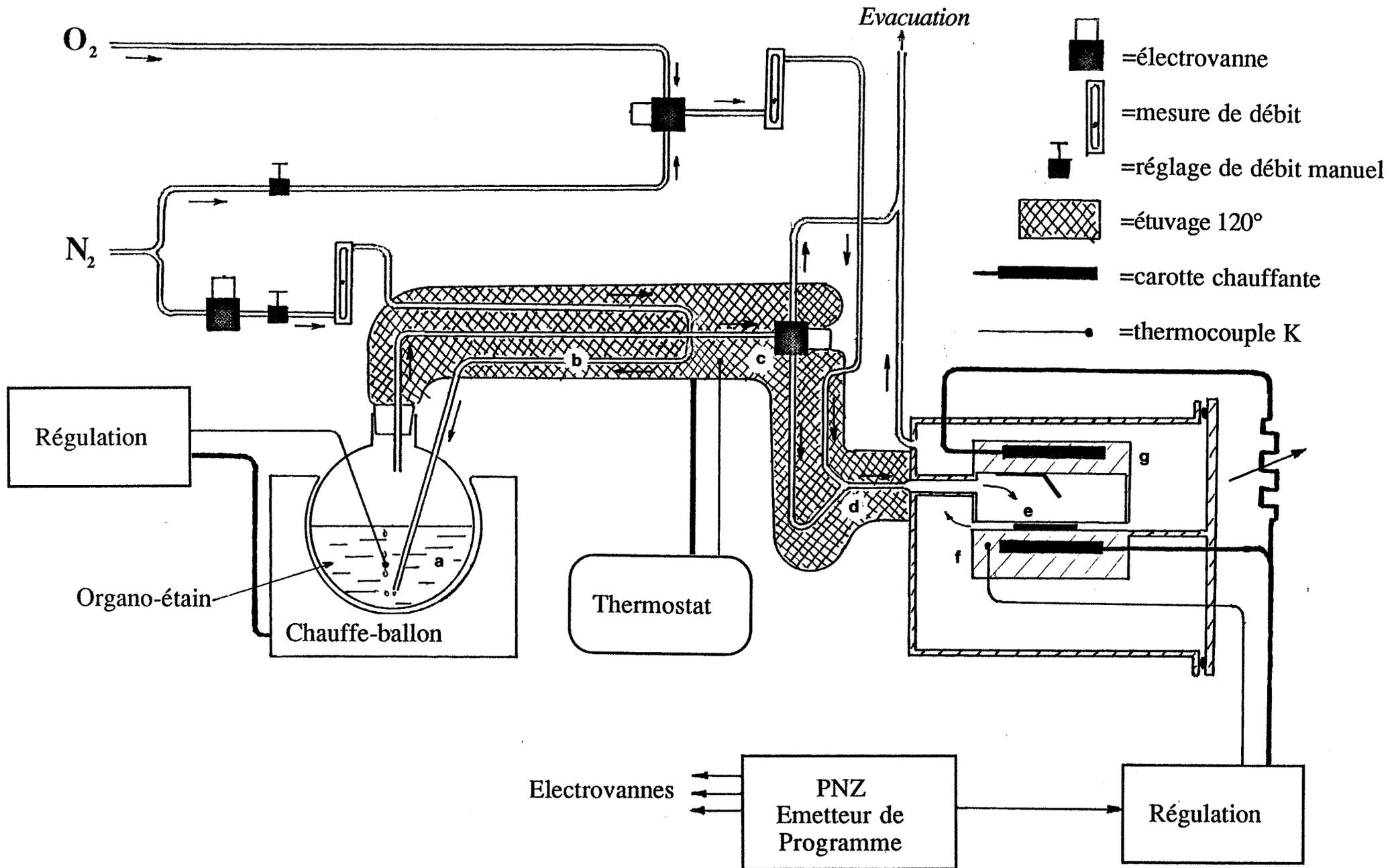


Figure 3.1:Shéma du dispositif de CVD

Le substrat (e), posé sur un bloc de laiton (f) chauffé à la température de dépôt T_d , est coiffé d'une "cloche" de laiton (g) chauffée à environ 200°C et cela encore afin d'éviter la condensation.

Un émetteur de programme (de type PNZ Coreci) contrôle séquentiellement la commande des électrovannes et la régulation de la température du substrat.

Au cours de la réalisation et des essais, de nombreux problèmes ont été rencontrés. Le dibutyle étain diacétate, dès qu'il est en présence d'un point froid ($T < 100^\circ\text{C}$), a tendance à se condenser, ce qui a pour effet de diminuer sa concentration au niveau du réacteur et par suite la vitesse du dépôt. Il est donc nécessaire de faire un étuvage important ($T > 120^\circ\text{C}$), et par conséquent d'utiliser du matériel (tuyaux, électrovannes...) supportant une telle température ; l'isolation de l'ensemble doit être très soignée et les gaz doivent de plus être eux même préchauffés.

Les propriétés de la couche mince dépendent étroitement de la température du substrat au moment du dépôt : il est par conséquent nécessaire d'avoir une température bien régulée et surtout bien homogène sur toute la surface du substrat. Pour cela, nous avons utilisé un bloc de laiton de dimensions trois à quatre fois supérieures à la taille de l'échantillon afin d'éviter les "effets de bord". Il est néanmoins probable que des forts débits gazeux puissent baisser localement la température du substrat.

Enfin et surtout, la géométrie du dispositif d'arrivée des gaz apparait être un élément essentiel : il semble qu'il existe des turbulences gazeuses irrégulières dont peuvent dépendre les qualités de la couche. Plusieurs géométries ont été testées (figure 3.2). Dans tous les cas on obtient une couche de dimension plus ou moins limitée par rapport à celle du support mais les résultats sont très différents, souvent surprenants mais peu satisfaisants au niveau reproductibilité (que ce soit au niveau de la forme de la "tâche" ou de la vitesse de dépôt).

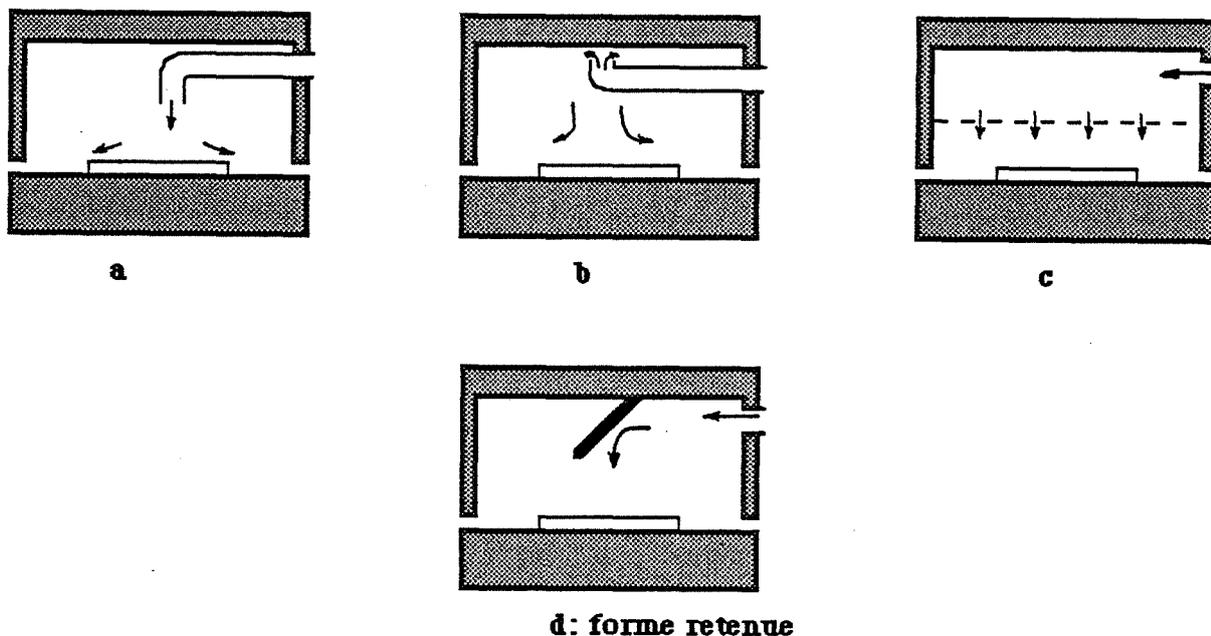


Figure 3.2: Formes de réacteurs étudiées

Le dispositif de la figure 3.2 (d) qui s'avère être le plus simple a alors été choisi. Un déflecteur guide néanmoins les gaz vers le substrat pour les forts débits.

Il ressort de tout ceci que les résultats dépendront bien sur des paramètres de dépôt (débits, température) mais aussi de la forme du réacteur ainsi que de la procédure utilisée.

II.3 PROCEDURE

Sauf mention contraire, la procédure utilisée pour obtenir les résultats présentés dans ce travail est la suivante :

Les températures du dibutyl étain diacétate et de l'étuvage étant supposées stabilisées, on porte le substrat à la température voulue et on introduit de l'oxygène dans le réacteur avec un débit de 5 l/h. Il est alors nécessaire d'attendre au moins 30 minutes pour que l'oxygène ait chassé l'air ambiant initialement présent.

On introduit alors le mélange azote + dibutyl étain diacétate + oxygène au débit voulu et pendant le temps voulu. A la fin du dépôt un fort débit d'azote (10 l/h) est injecté sur la couche pendant 5 minutes afin de chasser les gaz et d'arrêter brutalement la réaction. La couche est alors partiellement refroidie et on peut ouvrir le réacteur. Afin d'améliorer la reproductivité des dépôts, toutes ces opérations sont contrôlées par l'émetteur de programme.

Ensuite des électrodes en or de quelques milliers d'angström sont déposées par évaporation sous vide sur les couches destinées à des mesures électriques.

Toutes les couches sont recuites à 500°C sous air ambiant pendant une nuit.

III. INFLUENCE DES PARAMETRES SUR LA VITESSE DE DEPOT

III.1 MESURE DE L'ÉPAISSEUR

Les couches obtenues étant transparentes, leur épaisseur a pu être mesurée grâce à un procédé simple d'interférence en lumière blanche. Rappelons qu'un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ se réfléchit sur une surface polie recouverte d'une couche transparente d'épaisseur e en créant des franges d'interférence:

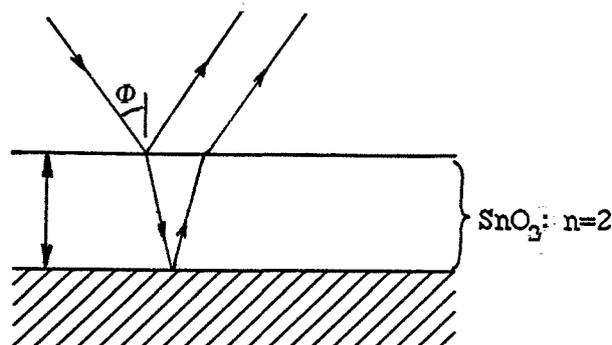


Figure 3.3

On observe une frange obscure quand:

$$2 n e \cos \Phi = (p + 1/2)\lambda$$

où n est l'indice du milieu transparent et Φ l'angle d'incidence.

En lumière blanche on observe pour les faibles épaisseurs des couleurs caractéristiques de l'indice du matériau et de l'épaisseur (tableau 3.4). Pour les grandes épaisseurs, les franges sont alternativement rouges et vertes et sont observables jusqu'à l'ordre 15 environ. Le nombre de ces franges N est alors fonction de la variation d'épaisseur Δe (25):

$$\Delta e = \frac{N\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_2 - \lambda_1)(n^2 - \sin^2\theta)^{1/2}}$$

où :

λ_1 = longueur d'onde minimale visible = 3900 Å

λ_2 = longueur d'onde maximale visible = 7200 Å

n = indice de SnO₂ = 2

θ = angle d'incidence

Cela donne, pour une incidence normale: Δe (Å) = 2100 N.

gris	0 nm	bleu clair-vert	82 nm
blanc	25 nm	bleu clair	121 nm
blanc-brun	51 nm	bleu pâle-vert	126 nm
brun clair	55 nm	vert-jaune	135 nm
brun foncé	60 nm	orange	150 nm
rouge-brun	64 nm	pourpre	180 nm
mauve foncé	66 nm	violet-rouge	200 nm
bleu foncé	72 nm	bleu	220 nm

Tableau 3.4: "Couleurs" des couches de SnO₂ éclairées en lumière blanche sous incidence rasante, d'après E. A. Corl & al. (25)

On peut donc connaître l'épaisseur de la couche en lumière blanche et en incidence normale :

- de 300 à 2000 Å en "appréciant directement la couleur" : la précision est de l'ordre de 100 Å
- de 2000 à 20000 Å en comptant les franges rouges (la première, pour $e = 500$ Å qui est plutôt brune n'étant pas comprise):
 $e = 1800 + 2100(N - 1)$ Å : l'erreur maximale est alors de l'ordre de 500 Å.

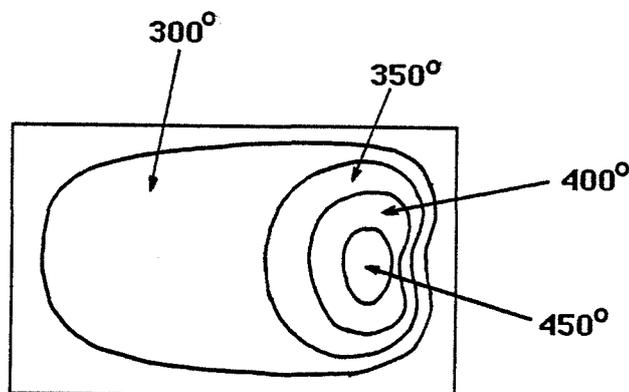
Dans ce deuxième cas, il est néanmoins nécessaire d'avoir une couche variant de 0 à l'épaisseur mesurée ce qui est généralement le cas, le dépôt de SnO₂ ne recouvrant pas entièrement le support.

Cette méthode a été validée pour les fortes épaisseurs ($e > 5000$ Å) par des mesures d'accroissement de masse.

III.2 VITESSE DE DEPOT

Le dépôt n'a lieu en fait que sur une surface limitée du support correspondant au point d'impact du jet gazeux et ce quelque soit la géométrie de l'arrivée des gaz. Cette "tâche" dépend en surface comme en épaisseur, pour une durée de dépôt donnée, de la forme du réacteur, de la température du support et des débits de gaz (figure 3.5). Etant donné le caractère inhomogène de ces couches, il est difficile de se donner une définition de la vitesse de dépôt.

Figure 3.5: Forme du dépôt à différentes températures pour une même épaisseur maximale



Cette grandeur caractéristique de la réaction sera néanmoins définie par le quotient de l'épaisseur maximale de la couche par la durée. Pour des débits différents, la surface de la "tâche" étant modifiée, il n'est alors pas significatif de comparer les vitesses de dépôt. Ainsi, une augmentation du débit d'azote tend, toutes choses égales par ailleurs, à augmenter l'épaisseur maximale et à diminuer la surface du dépôt : on est alors tenté de conclure à une augmentation de la vitesse de dépôt alors que la quantité déposée a peu changé pour une même durée.

III.2.1 INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE DE DIBUTYL ETAIN DIACETATE P_{DED}

La vitesse de dépôt augmente à peu près linéairement avec P_{DED} (figure 3.6), comme cela a généralement été observé (16), (26):

Par contre, la pression partielle d'oxygène, lorsqu'elle est supérieure à 0,05 bar ne semble pas avoir d'influence à débit total constant .

III.2.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE DEPOT

Cette influence a été étudiée à débit d'oxygène constant (4 l/h) pour 3 débits "azote + vapeur" ($N_2 + Sn$) compris entre 1 et 20 litres par heure: on observe alors un maximum de vitesse de dépôt pour une température T_M d'autant plus élevée que le débit est grand (figure 3.7). L'origine du maximum a été expliquée dans la partie bibliographique de ce chapitre. Son décalage vers une température plus haute pour les forts débits peut s'expliquer ainsi : l'origine de ce maximum est l'échauffement des gaz au voisinage de la couche, donc pour un fort débit de gaz, un même échauffement ne pourra être réalisé que pour une température de substrat supérieure.

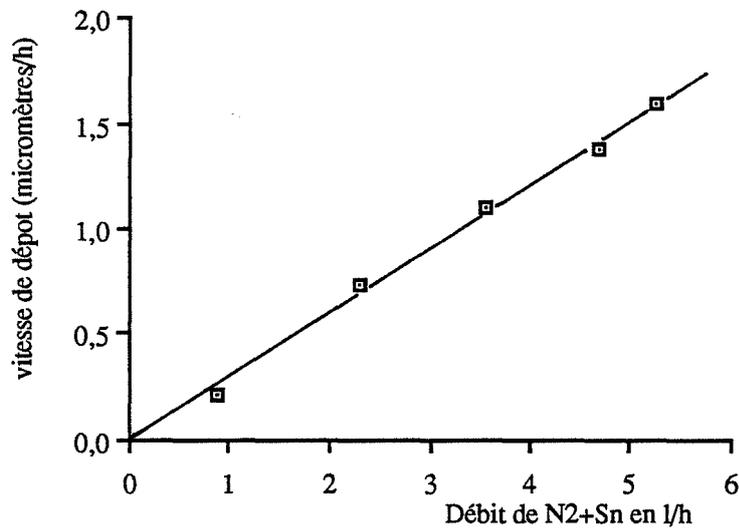


Figure 3.6: Influence du débit de N₂+Sn sur la vitesse de dépôt (débit O₂ = 7 l/h)

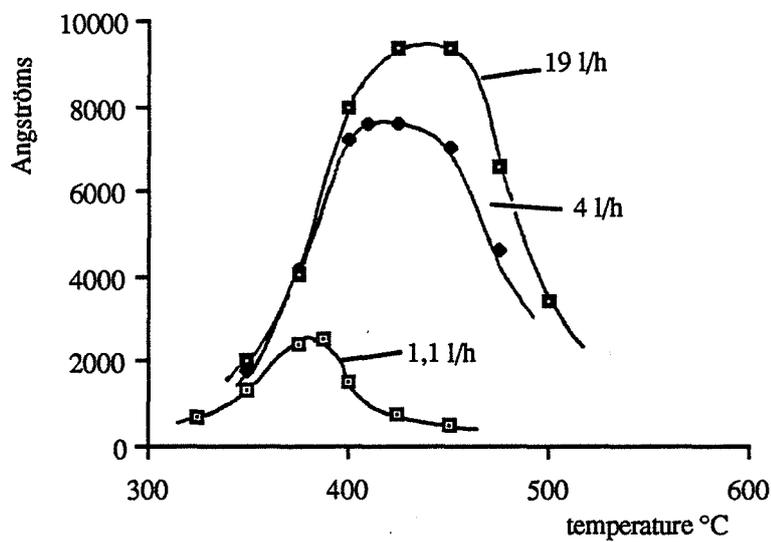


Figure 3.7: Epaisseur mesurée après 5 minutes de dépôt en fonction de la température

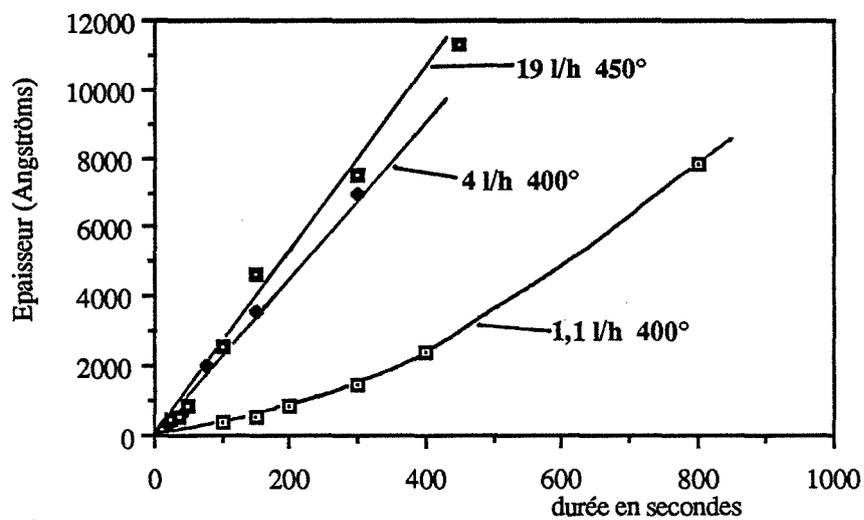


Figure 3.8: Influence de la durée du dépôt sur l'épaisseur

La surface de la tâche diminue avec la température: on peut expliquer ceci en remarquant que le jet gazeux, en s'étalant sur la plaque se réchauffe plus vite si celle-ci est plus chaude. La réaction homogène gaz-gaz se localise alors près du point d'impact.

III.2.3 INFLUENCE DE LA DUREE DU DEPOT

L'épaisseur de la couche semble augmenter proportionnellement à la durée du dépôt, du moins pour un débit gazeux suffisamment élevé (figure 3.8).

Dans tous les cas, il existe une "durée de démarrage" t_0 très variable d'un essai à l'autre mais de l'ordre de 10 s. Le dépôt ne démarre pas immédiatement : il y a une phase d'accrochage de la couche qui peut-être due à un phénomène de germination. Cette durée d'accrochage est très variable et il en résulte une très grande dispersion des vitesses de dépôt pour les couches les plus minces : par exemple pour obtenir une couche de 500 Å à 350°C avec un débit d'azote de 4 l/h, entre 20 et 150 secondes seront nécessaires.

La température de dépôt est donc un paramètre important et, avec l'épaisseur, ils seront les seuls étudiés. Nous ferons en effet une distinction entre les couches déposées à $T > T_M$ et celles déposées à $T < T_M$. Les couches dont il sera question par la suite ont donc été déposées avec des débits d'oxygène et d'azote fixés tous les deux à 4 l/h.

IV. CARACTERISATION

Les couches obtenues sont toutes transparentes, et on observe par conséquent suivant l'épaisseur, différentes couleurs dues aux interférences de lumière blanche. Elles sont d'une grande dureté (difficilement rayables avec un "diamant de vitrier") et d'une grande adhérence au support. Seules les couches épaisses ($e > 1 \mu\text{m}$) sur silicium oxydé se craquèlent et sont inutilisables pour des mesures électriques.

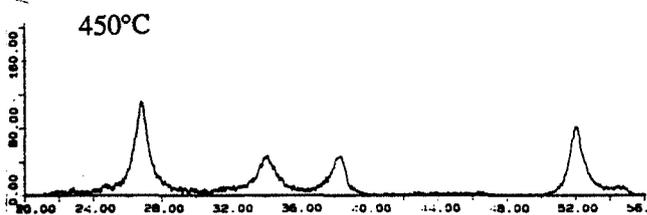
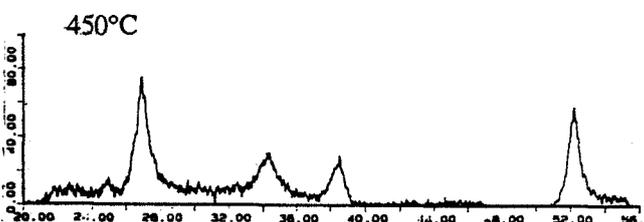
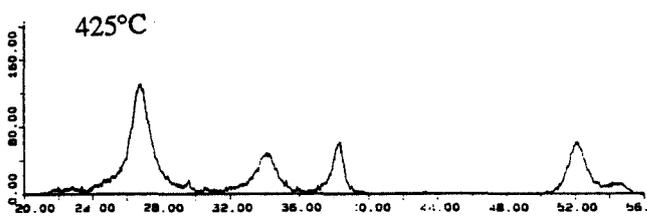
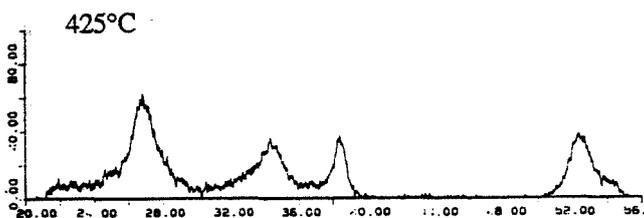
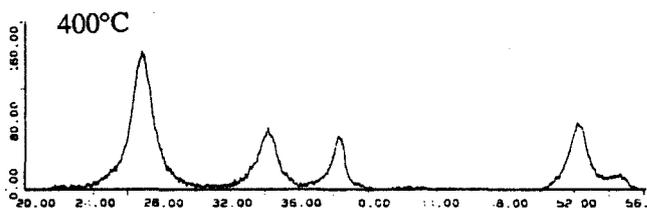
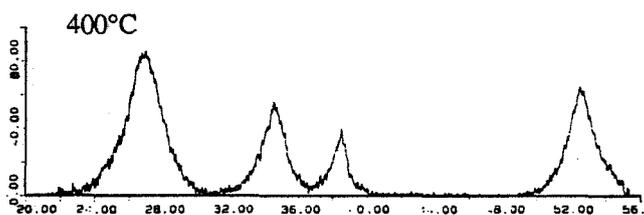
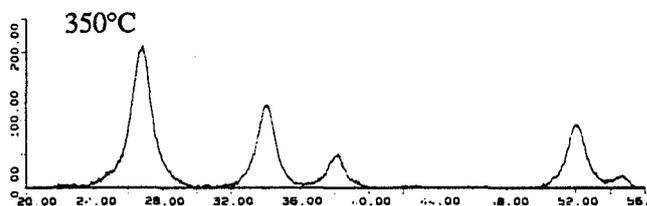
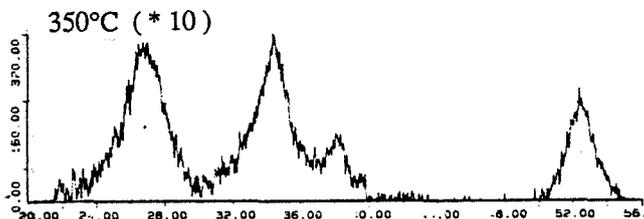
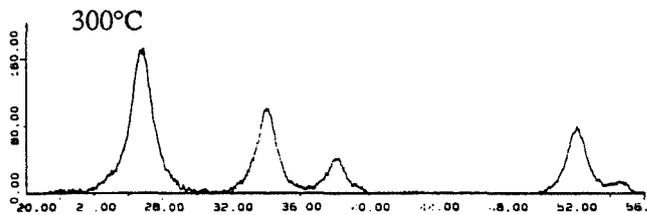
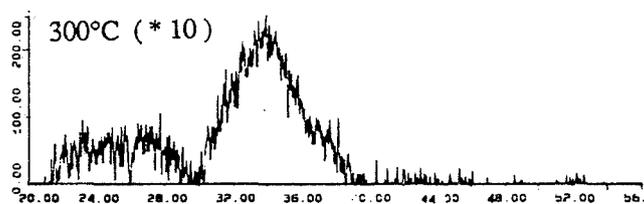
D.1 DIFFRACTION DE RAYONS X

Dans la plupart des cas, il n'est pas nécessaire de recourir à une installation en incidence rasante, la méthode classique dite "des poudres" s'avère satisfaisante (figure 3.9). Les couches observées sont généralement déposées sur du verre amorphe mais les résultats obtenus avec du silicium oxydé comme support sont comparables, bien que plus difficilement exploitables à cause de la présence des raies du support.

La diffraction de rayons X permet d'une part d'identifier le dioxyde d'étain (figure 9) et d'avoir d'autre part un ordre de grandeur de la taille des domaines de cohérence (figure 3.10): les couches déposées à basse température semblent avoir des grains de dimensions plus faibles mais cet effet est atténué par le recuit (figure 3.8-b) après lequel la taille de grains est alors comprise entre 60 et 90 Å.

Les rapports d'intensité des raies du spectre de SnO_2 , conformes à ceux des tables, indiquent une absence d'orientation préférentielle.

Notons toutefois que ces résultats ne permettent pas d'exclure la présence d'une phase amorphe.

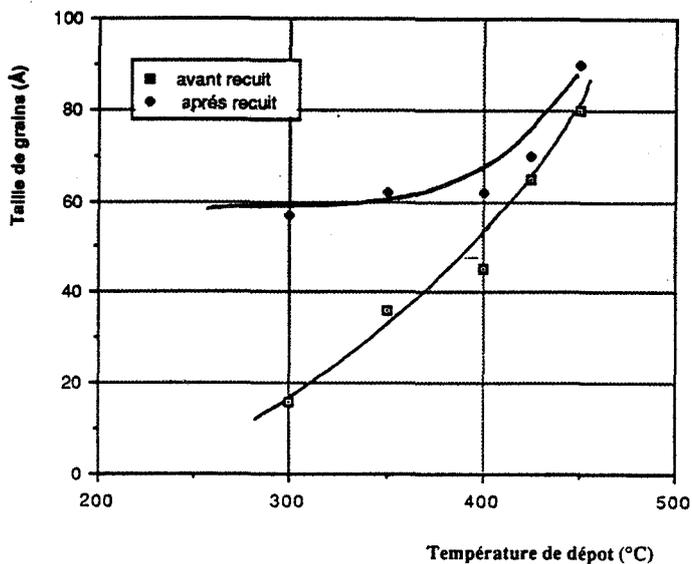


a- AVANT CUISSON

b- APRES CUISSON

Figure 3.9: Spectres de diffraction de rayons X pour plusieurs température de dépôt - e=1 micromètre

Figure 3.10: Evolution de la taille des grains avec la température de dépôt



IV.2 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (figure 3.11)

Les clichés de microscopie à balayage montrent, aux plus forts grossissements atteints, une surface compacte lisse où aucune aspérité ou aucun grain de dimension supérieure à 100 nm n'est visible. Cette technique n'apporte pas de précisions complémentaires sur la structure de notre couche.

IV.3 SPECTROSCOPIE AUGER

La spectroscopie Auger permet d'avoir des informations sur les éléments présents à la surface de la couche ou, plus précisément, sur une épaisseur de l'ordre de 10 Å. Les clichés sont reportés sur la figure 3.13 et les résultats sont résumés dans le tableau 3-12.

Outre la présence d'étain et d'oxygène, on note l'existence d'éléments étrangers tels que le soufre, le potassium et le carbone. Les intensités relatives au soufre et au carbone sont plus importantes sur les couches déposées à haute température ($T > 400^{\circ}\text{C}$). Ces impuretés disparaissent presque totalement après abrasion ionique, ce qui tend à prouver quelles sont localisées principalement à la surface de la couche.

L'évolution de la teneur en oxygène en fonction de la température du dépôt et en fonction de l'abrasion ionique semble associée à celle du carbone. Cela pourrait s'interpréter par la présence de monoxyde ou de dioxyde de carbone adsorbés.

Aucune information concernant la stoechiométrie de la couche n'est exploitable par ce procédé.

V. MESURES ELECTRIQUES - PERFORMANCES DU CAPTEUR

V.1 REPRODUCTIBILITE

Les mesures de conductivité électrique sont faites par la méthode des 4 pointes, en descente lente de température et cela sous différentes atmosphères gazeuses.

Ces mesures sont caractérisées par un manque de reproductibilité entre des échantillons préparés de façon apparemment identique. Cet aspect concerne les valeurs de conductivité sous air sec à 500°C ainsi que la sensibilité aux gaz testés et la stabilité des performances dans le temps. Des comparaisons quantitatives entre différents échantillons risquent donc d'être hasardeuses.

Néanmoins, et bien que chaque échantillon soit préparé de façon individuelle, des dépôts réalisés de façon consécutive pourront former une série relativement homogène.

On pourra alors dégager du grand nombre d'essais que nous avons réalisés des tendances générales.

On s'attachera surtout à étudier les influences de l'épaisseur et de la température de dépôt sur les propriétés électriques. Rappelons que la vitesse de dépôt est maximale pour une valeur de la température notée T_M qui est de l'ordre de 400°C pour les conditions de dépôt choisies.

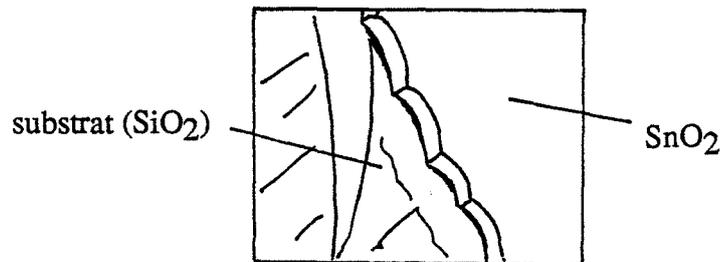
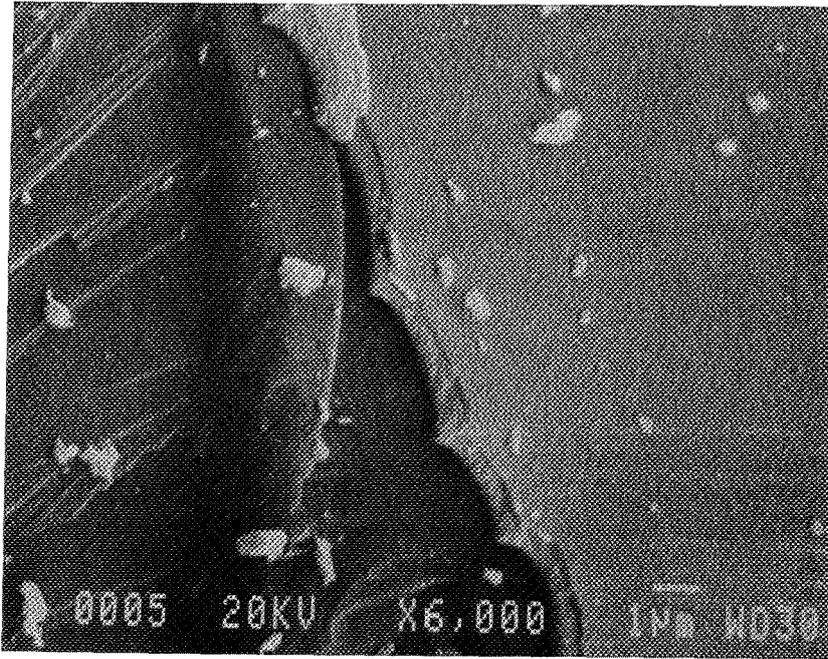


Figure 3.11: Microscopie électronique à balayage:
CVD 350°C épaisseur: 800 nm

	325°C	400°C	425°C	460°C
S	5/0	7,5/0	8/0	10/2
K	?/0	4/0	?/0	14/5
C	5/0	11/0	10/0	15/3,5
Sn	100/100	100/100	100/100	100/100
O	62/58	64/59,5	65/57	75/60

Tableau 3.12: Hauteurs relatives des raies de spectroscopie Auger pour différentes températures de dépôt (avant abrasion ionique / après)

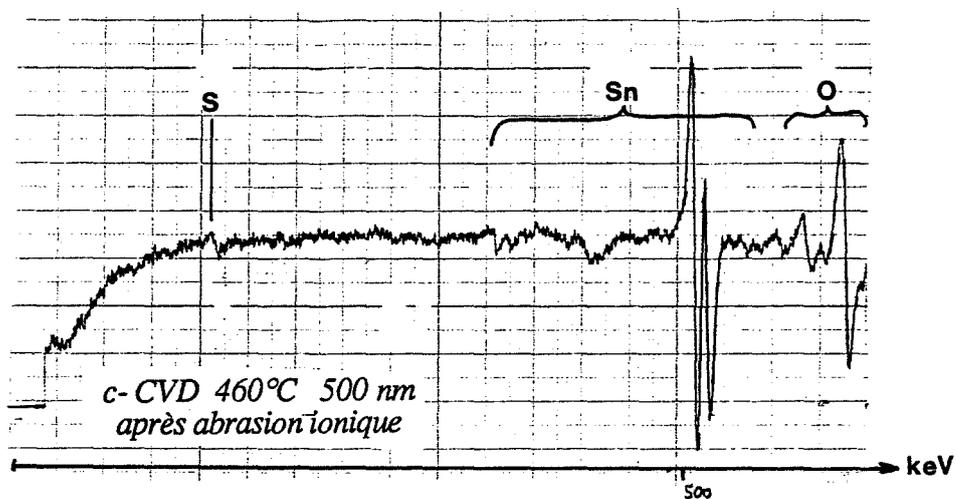
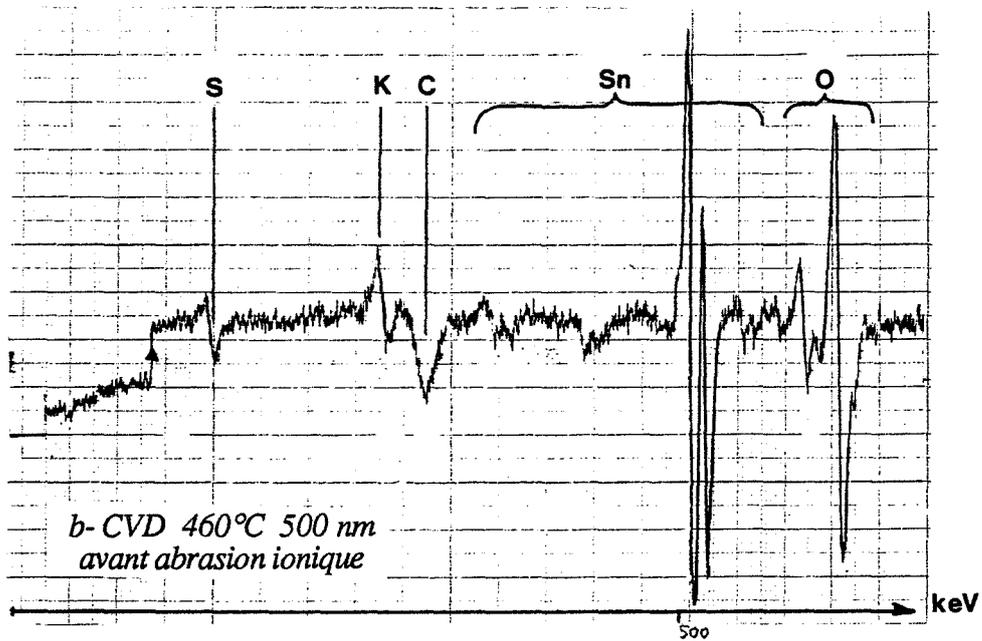
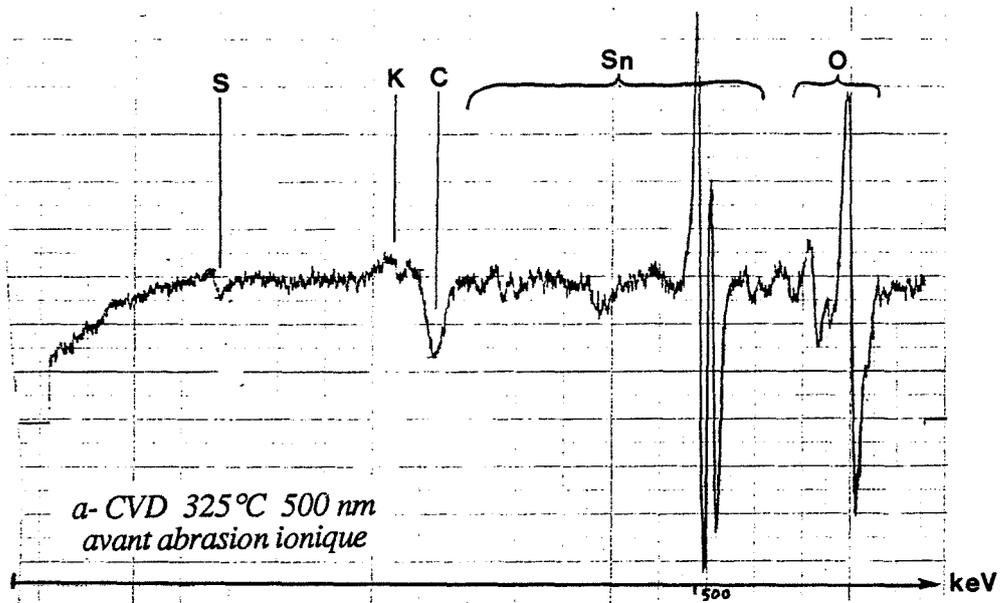


Figure 3.13: Spectres Auger - $E_p=3\text{keV}$

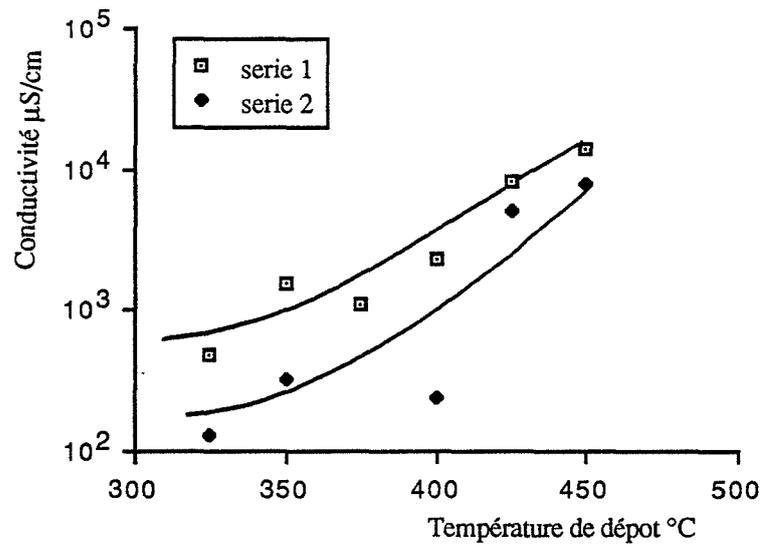


Figure 3.14: Conductivité à 500° sous air sec en fonction de la température de dépôt ($e=300$ nm)

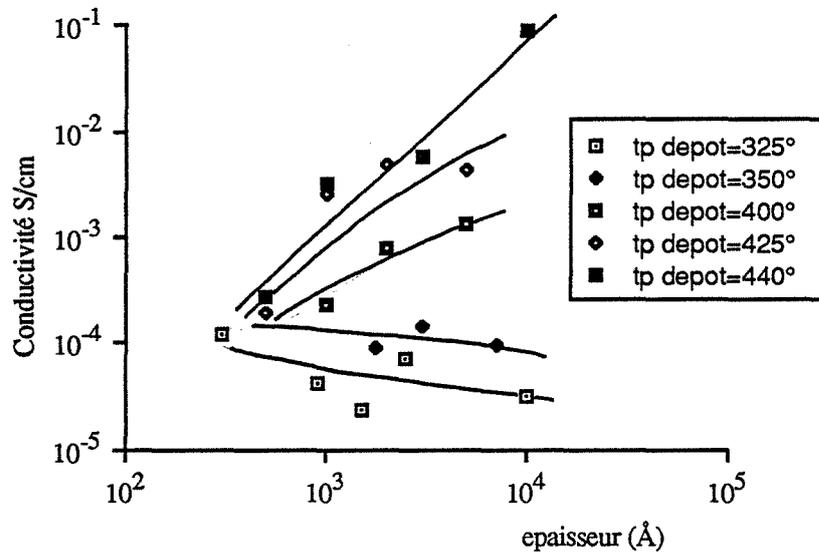


Figure 3.15: Conductivité à 500° sous air sec en fonction de l'épaisseur

V.2 CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DU MATERIAU DEPOSE

Les valeurs de conductivité reportées dans ce paragraphe sont celles mesurées à 500° sous air desséché (humidité < 1 %).

Rappelons aussi que la valeur de conductivité (en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), calculée en faisant le quotient de la conductance surfacique ($\Omega^{-1}/\text{carré}$) par l'épaisseur (cm) de la couche est en fait une conductivité moyenne σ_m . Elle ne s'identifie à la conductivité réelle σ , paramètre intensif, que si la couche est électriquement homogène sur toute sa profondeur et elle ne doit pas alors dépendre de l'épaisseur.

La valeur de la conductivité σ_m (conductivité "moyenne" donc) sous air sec à 500°C reste comprise entre 10^{-4} et $10^{-1} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ quelque soient les conditions de dépôt.

Pour une épaisseur supérieure à 1000 Å, elle augmente avec la température de dépôt Td (figure 3.14): une couche déposée à 450°C a une conductivité de 30 à 50 fois plus grande qu'une autre déposée à 325°C.

Pour une température de dépôt inférieure à T_M , la conductivité de la couche dépend peu de l'épaisseur (figure 3.15).

Les couches déposées à haute température voient par contre leur conductivité augmenter avec l'épaisseur: pour une température de dépôt de 450°C, elle est multipliée par un facteur 100 environ pour une épaisseur allant de 500 à 10000 Å (figure 3.15).

Ces quelques résultats nous ont suggérés alors un modèle de "modulation de la conductivité par déplétion". Ce modèle a été proposé par Heiland pour ZnO (29) et par Windischmann & Mark (27) et par Susuki & al. (30) pour SnO₂.

Il existe à la surface de l'oxyde semi-conducteur de type n, une densité surfacique de charges négatives Q qui se sont créées à partir des porteurs libres extrinsèques. Ces charges sont des espèces adsorbées ionisées telles que O²⁻, OH⁻, CO⁻, etc... Il se crée alors dans le volume et au voisinage de la surface une zone de charge d'espace (ZCE) vide de porteurs libres, où ne subsistent que les défauts ionisés positivement. Dans l'hypothèse d'une densité de défauts homogène, on peut connaître l'expression de l'ordre de grandeur de l'épaisseur x de cette ZCE en écrivant l'équation de neutralité électrique :

$$Q = x N_d \Rightarrow x = \frac{Q}{N_d}$$

où N_d est la concentration en défauts donneurs ionisés, responsables du type N du semi-conducteur, soit des lacunes d'oxygène pour le dioxyde d'étain.

Cette ZCE qui est théoriquement de conductivité nulle à cause de l'absence de porteurs libres, possède en fait une conductivité σ_o faible due aux défauts dits "de niveaux profond". Ces défauts qui possèdent des états d'énergie situés vers le milieu du "gap", sont capables de générer des paires électrons-trou, surtout à haute température.

Sur la base de telles considérations, on peut alors tenter d'interpréter nos résultats:

a) Dans le cas des couches déposées à basse température, la conductivité est faible et ne dépend pas de l'épaisseur. On peut donc penser que la ZCE s'étend sur toute l'épaisseur e de la couche :

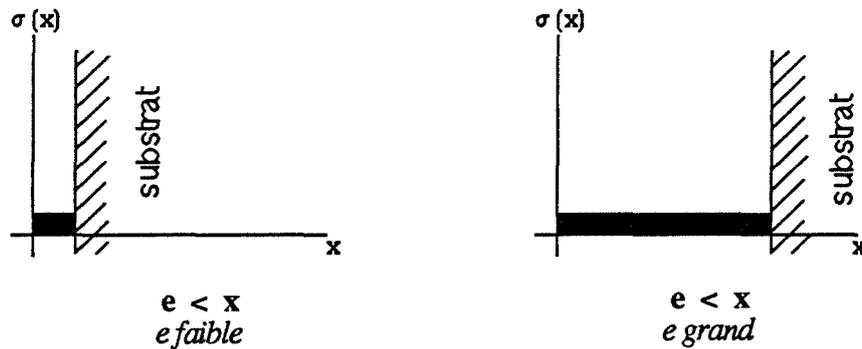


Figure 3.16: $T < T_M$

La densité d'espèces adsorbées ionisées Q_i est alors limitée par l'épaisseur e de la couche:

$$Q_i = e N_d < x N_d$$

Tous les états de surfaces susceptibles d'être ionisés ne le sont pas nécessairement.

La conductivité est alors égale à σ_o , conductivité due aux défauts de niveau profond. Elle est donc constante sur toute l'épaisseur de la couche. La conductivité moyenne σ_m de la couche est donc faible (σ_o) et ne dépend pas de l'épaisseur.

b) Dans le cas des couches déposées à haute température, la conductivité croît avec l'épaisseur. Ceci peut s'expliquer si l'on suppose que la largeur de la ZCE a une valeur $x = Q_i/N_d$ inférieure à celle obtenue dans le cas précédent.

Ceci peut être dû soit :

- à un nombre de site d'adsorption d'espèces ionisables Q_i inférieur
- à une concentration de défauts donneur N_d supérieure.

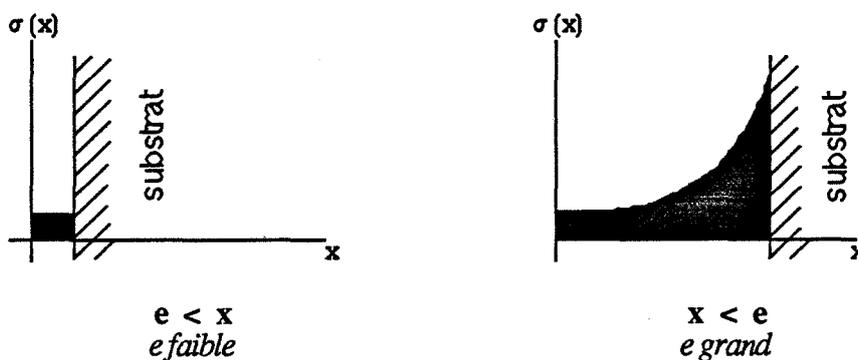


Figure 3.17: $T > T_M$

Seules les couches de faible épaisseur peuvent être complètement "dépletées". On peut d'ailleurs remarquer sur la figure 3.15 que toutes les courbes convergent vers la même valeur de conductivité ($10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) aux faibles épaisseurs : cette valeur pourrait être la valeur de σ_o qui ne dépendrait alors pas de la température de dépôt.

Les couches plus épaisses ont donc une conductivité qui augmente lorsqu'on s'éloigne de la surface et par suite de la ZCE (dont la limite n'est en fait pas abrupte mais progressive). Dans ce cas, la conductivité moyenne des couches augmente avec l'épaisseur.

V.3 INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT GAZEUX SUR LA CONDUCTIVITE

V.3.1 "PIC DE CONDUCTIVITE"

Toutes les couches voient leur conductivité σ , à l'équilibre ou en descente lente de température, augmenter en présence de vapeur d'éthanol qui est, rappelons le, notre gaz "test". De plus, toutes les courbes $\sigma = f(T)$ présentent un maximum de conductivité plus ou moins prononcé à une température T_c . Ce maximum de conductivité, par la suite dénommé "pic", est mesuré dans des conditions pour lesquelles se vérifie l'état stationnaire. Son allure et sa position peuvent varier suivant l'échantillon:

* *Influence de la température de dépôt sur la température du pic:* figure 3.18 - a

A épaisseur égale, la température de dépôt fait varier la température du pic qui est alors à son plus haut niveau pour des couches déposées vers 400°C, soit une valeur proche de T_M .

* *Influence de l'épaisseur :* figure 3.18 - b

Pour une température de dépôt inférieure ou égale à T_M , la température du pic atteint une valeur maximale (370°C) pour des couches d'épaisseur comprise entre 1000 et 1500 Å. Par contre, pour une température de dépôt supérieure ou égale à T_M , la température de pic croît avec l'épaisseur.

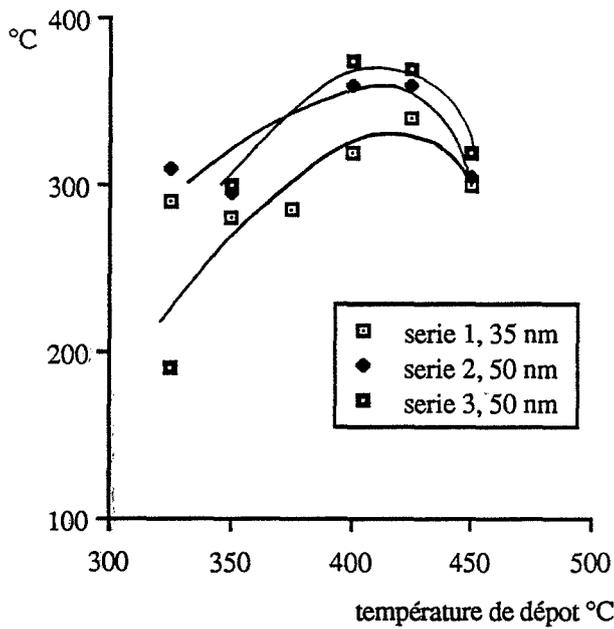
V.3.2 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES VAPEURS D'ETHANOL

Les courbes de conductivité maximale σ tracées en fonction de la concentration d'éthanol C suivent des lois de la forme $\sigma = kC^n$ où n peut varier entre 0,2 et 0,5 suivant le type d'échantillon (figure 3.19 - a). La position du pic peut alors aussi varier avec cette concentration: sa température croît avec la concentration pour les couches déposées à $T < T_M$ et est légèrement décroissante pour les couches déposées à $T \geq T_M$ (figure 3.19 - b).

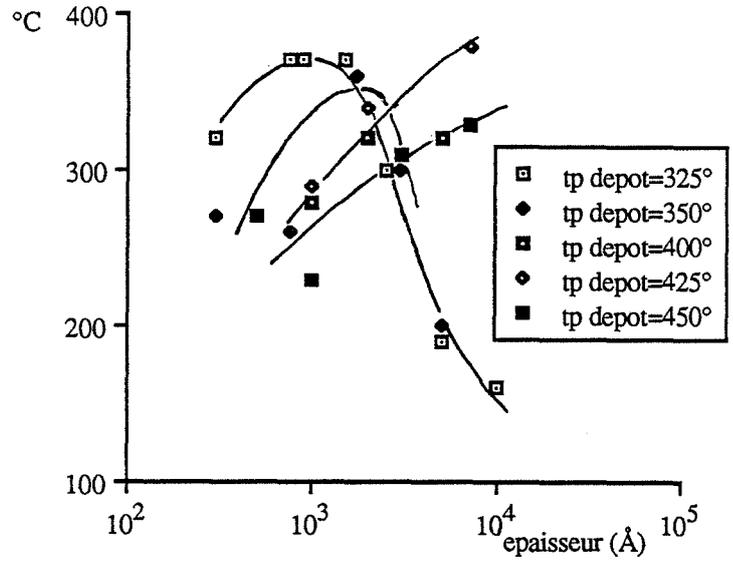
V.3.3 STABILITE DANS LE TEMPS

La stabilité est étudiée en faisant subir à la couche des cycles de température, alternativement sous air sec et sous gaz pendant plusieurs jours (figure 3.20 - a).

La majorité des couches étudiées ont une excellente stabilité sur plusieurs jours (figure 18a : dérive inférieure à 2 % les premières 24 h). On observe cependant sur certaines couches une dérive beaucoup plus importante dont l'origine est inconnue (figure 3.20 - b).

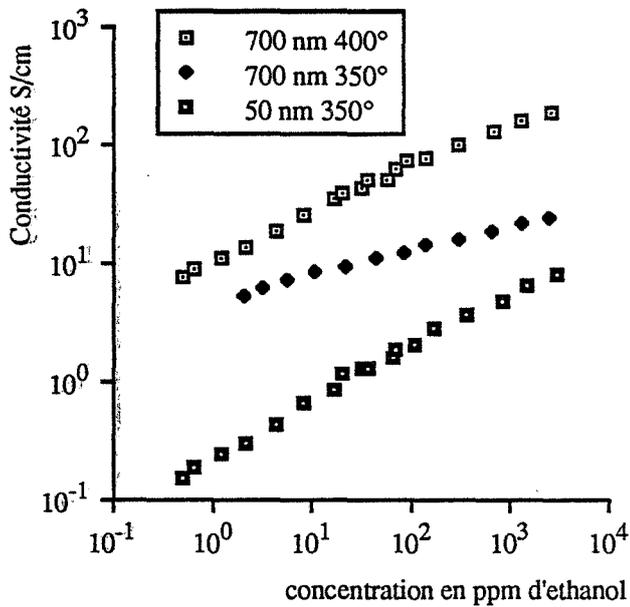


a: influence de la température de dépôt

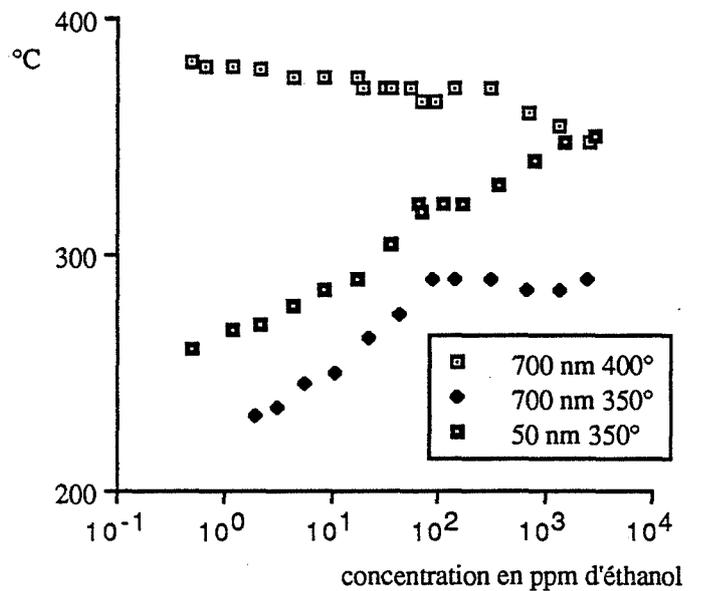


b: influence de l'épaisseur de la couche

Figure 3.18: Position du pic de conductivité



a: influence sur la conductivité



b: influence sur la position du pic

Figure 3.19: Influence de la concentration en éthanol

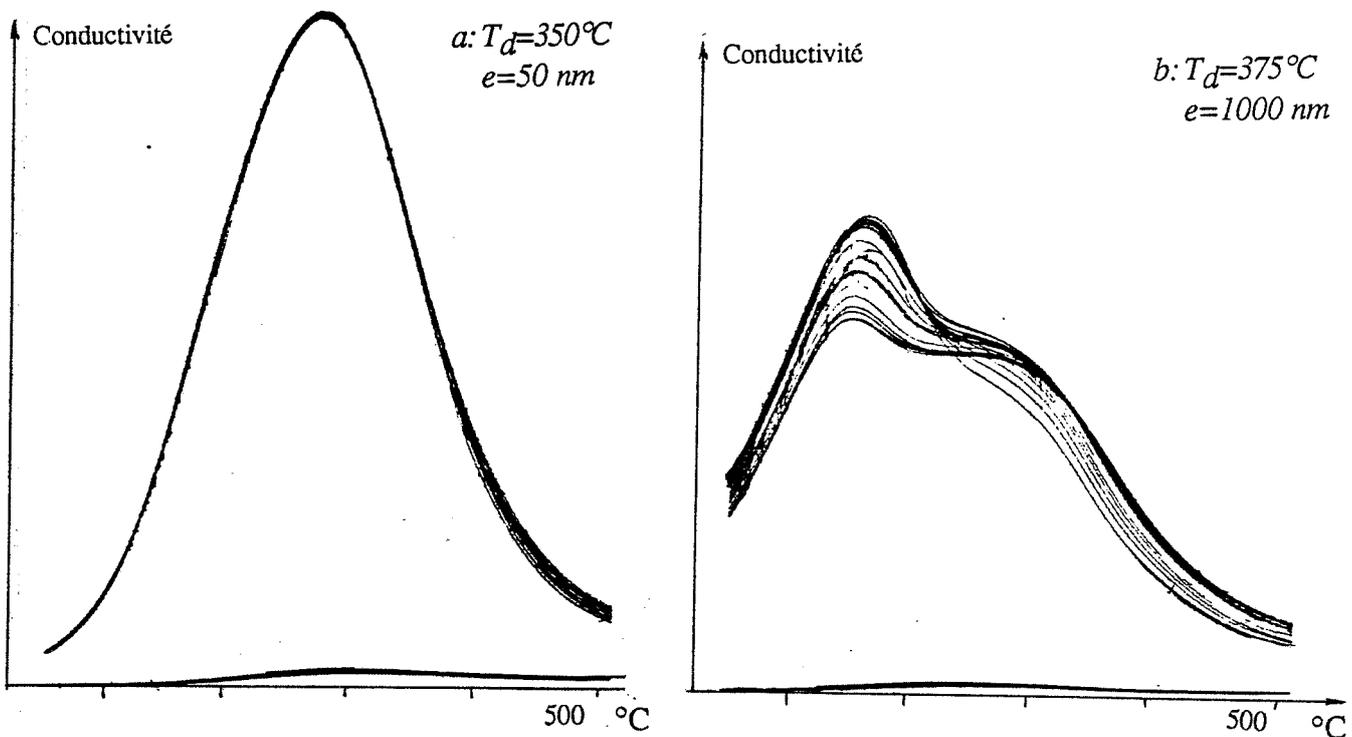
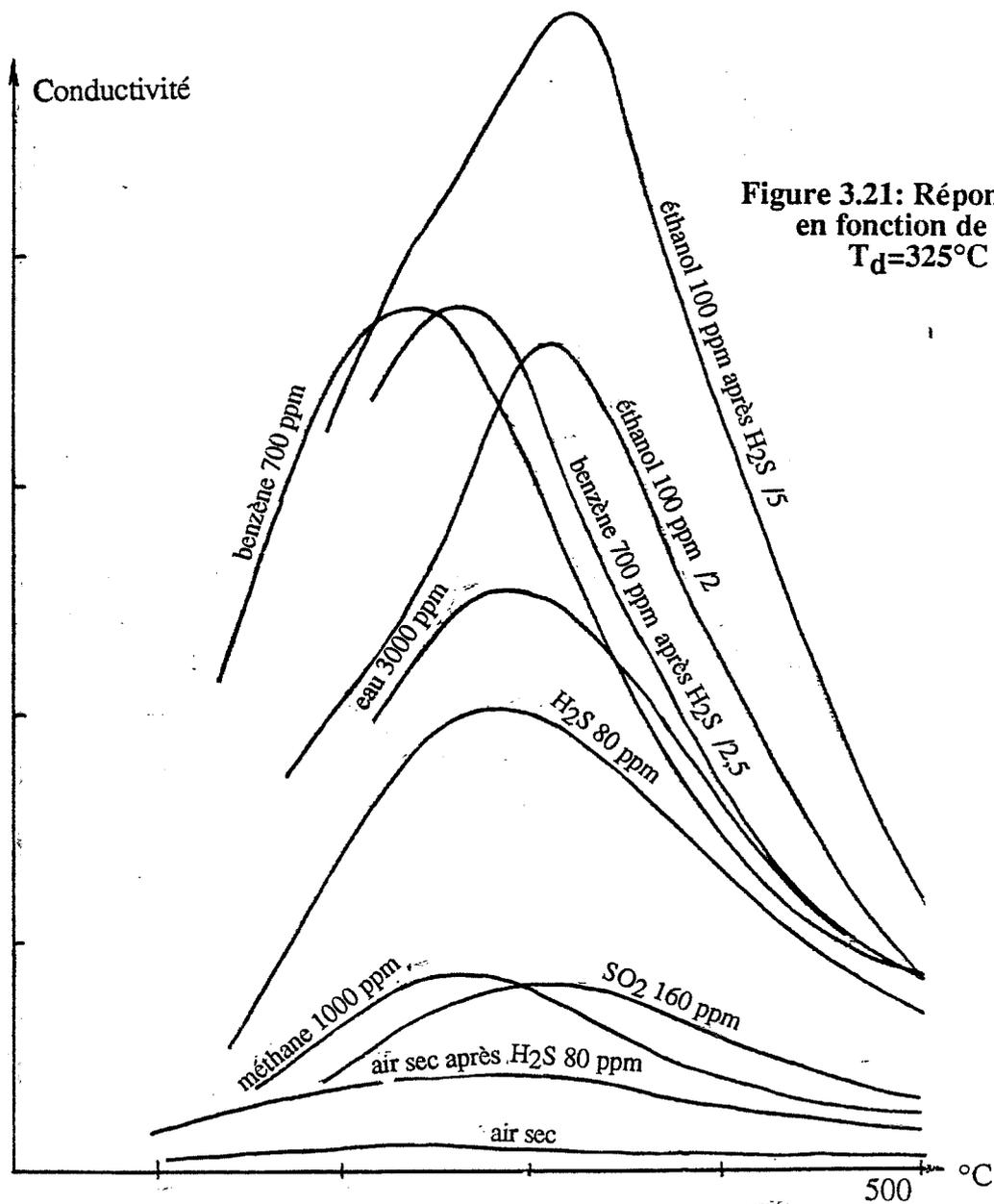


Figure 3.20: Essais de stabilité: cycles pendant 24 heures



V.3.4 INFLUENCE DE LA NATURE DU GAZ

Des tests ont été faits sur ces mêmes couches avec d'autres gaz, on remarque alors (figure 3.21) :

- Que les résultats peuvent différer qualitativement de ceux obtenus avec les produits frittés: par exemple, la température du pic pour le benzène est inférieure à la température du pic pour l'alcool, ce qui est l'inverse du résultat obtenu avec le produit fritté.
- Que les températures des pics pour les différents gaz sont regroupées ($260^{\circ} < T_p < 320^{\circ}$) et rendent problématique une détection sélective.
- Que les couches sont très sensibles à la vapeur d'eau ($\Delta\sigma/\sigma_0 = 20$ avec 20 % d'humidité à 22°C).
- Que certains gaz comme le sulfure d'hydrogène ont un effet irréversible sur la conductivité.

V.3.5 SENSIBILITE

La sensibilité des couches déposées à basse température peut atteindre des valeurs très intéressantes, mais ces performances ne sont pas très reproductibles d'un échantillon à l'autre : en présence de 80 ppm d'éthanol, la valeur moyenne de la sensibilité $\Delta\sigma/\sigma_0$ est de l'ordre de 40 vers 300°C qui est la température du pic. Dans certains cas, des valeurs supérieures à 120 ont pu être atteintes.

Les couches déposées à haute température ont par contre une sensibilité plus faible et dans tous les cas inférieure à 10 sous 80 ppm d'éthanol.

Ce résultat était prévisible si l'on se réfère au modèle développé dans le paragraphe précédent:

En effet, l'adsorption d'espèces réductrices peut provoquer une diminution de la charge de surface, donc diminuer la largeur de la ZCE et augmenter la conductivité globale de la couche : cette augmentation sera moins importante en valeur relative, si la largeur de ZCE est plus petite que l'épaisseur de la couche, et donc ces couches, en l'occurrence les couches déposées à haute température seront moins sensibles aux gaz réducteurs.

CVD : CONCLUSION

Bien que des résultats intéressants aient pu être obtenus par cette méthode d'élaboration, la mauvaise reproductibilité des propriétés physiques ou physico-chimiques des couches reste un des points les plus marquants de cette étude.

Les remèdes qui peuvent être apportés au cours de la fabrication sont nombreux :

- Il est possible d'améliorer les conditions de transfert du dibutyl étain diacétate en diminuant le trajet de ce gaz et en éliminant tous les points froids susceptibles de condenser la vapeur.

- L'atmosphère résiduelle et la vapeur d'eau en particulier peuvent être sources de problèmes. Afin de s'en affranchir, il serait alors nécessaire de purger préalablement l'enceinte en effectuant un vide primaire.

- L'arrivée des gaz dans le réacteur est à étudier de près : il est nécessaire de maîtriser, voir d'éliminer les turbulences qui sont peut-être la principale source de cette mauvaise reproductibilité. Une solution pourrait être d'exploiter la méthode dite de "CVD basse pression": la vapeur de l'organo-métallique et l'oxygène sont alors introduits sans aucun gaz vecteur dans l'enceinte qui est maintenue à basse pression (quelques centaines de Pascals). Par comparaison avec la CVD "classique", pour une même vitesse de réaction, le débit gazeux total est très faible et le régime reste donc laminaire.

- Enfin nous avons pu constater que le début du dépôt, "l'accrochage", peut être source de problèmes. Il est peut-être alors nécessaire d'élaborer une procédure rigoureuse de préparation du substrat.

Notre installation a pu néanmoins et malgré tout ces défauts, montrer qu'il était possible de réaliser par CVD des couches de dioxyde d'étain aux performances intéressantes.

Ces couches qui se prêtent bien aux techniques de la microélectronique, présentent une très grande dureté et une très bonne adhérence au substrat.

Elles sont particulièrement sensibles à certaines vapeurs organiques comme l'éthanol, bien que la présence de vapeur d'eau puisse réduire sensiblement les performances.

Leur intérêt au niveau sélectivité est assez limité mais elles possèdent une bonne stabilité dans le temps.

Certains résultats concernant l'évolution des propriétés électriques des couches en fonction des paramètres de dépôt sont particulièrement encourageants sur le plan de l'interprétation et de la modélisation des phénomènes électriques observés.

Ils ne pourront être efficacement exploités que sur des structures parfaitement reproductibles et en utilisant certaines techniques complémentaires telles que le potentiel de surface ou l'effet Seebeck.

CHAPITRE 4 :

EVAPORATION REACTIVE - PREMIERE PARTIE:

ELABORATION ET CARACTERISATION

I. EVAPORATION SOUS VIDE : LA THEORIE

Nous commencerons ce chapitre par un exposé sur l'évaporation sous vide, technique de dépôt dont est issue l'évaporation réactive. Ce procédé est souvent utilisé en métallisation, notamment pour réaliser des contacts et des électrodes au sein des circuits intégrés.

Nous allons en expliquer brièvement le principe. Les échantillons à traiter sont éventuellement recouverts d'un masque cachant les parties qui ne sont pas à métalliser, puis, sous une pression inférieure à 10^{-2} Pa, on évapore dans un creuset chauffé à haute température le matériau à déposer. Les vapeurs de celui-ci se "condensent" alors sur le substrat.

L'ouvrage de référence en la matière est "Vacuum Deposition of Thin Films" de Holland (31), mais on lira aussi avec profit l'article de Bessot dans les Techniques de l'Ingénieur (32) ou le fascicule sur le vide et les couches minces paru en monographie Dunod (33).

Ce procédé se compose donc de 3 étapes que nous allons présenter successivement.

I-1. L'EVAPORATION

L'aptitude d'un corps à s'évaporer dépend de sa pression de vapeur saturante (PVS) à la température de travail. Le tableau 4.1 donne quelques valeurs concernant l'étain et le dioxyde d'étain qui nous intéressent en premier lieu:

	Densité (41)	T fusion (41)	T ébullition (41)	Température pour pression de vapeur saturante de...(40)			
				10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
DIOXYDE D'ETAIN	6,9	1630	1800-1900*	450*	570*	680*	790*
ETAIN	7,3	232	2260	1100	1220	1390	1550

* : sublimation

Tableau 4.1

Remarquons alors que le dioxyde d'étain ne s'évapore pas mais se sublime pour le domaine de température considéré.

La vitesse surfacique (particules ou moles/m²/s) d'évaporation sous vide peut se calculer facilement :

La théorie cinétique des gaz nous donne l'expression du nombre de moles qui frappent par seconde une surface limité (loi dite de Hertz Knudsen).

$$n = \frac{P}{RT} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}$$

avec :

- P = pression
- R = constante des gaz parfaits
- T = température (K)
- M = masse molaire du gaz

Celà donne :

$$n = 4,36 P (TM)^{-1/2} \quad (\text{en moles/s/m}^2 \text{ si M est en g, T en K et P en Pa}).$$

Quand l'élément A à évaporer est en équilibre avec sa vapeur, donc quand sa pression partielle P_A est égale à sa pression de vapeur saturante P_{o_A} , il y a, à la surface de l'élément, autant de molécules qui s'évaporent que de molécules qui se condensent.

Sous vide, si $P_A \ll P_{o_A}$, la quantité de molécules évaporées reste la même alors que la quantité de molécules condensées est nulle.

On obtient ainsi la loi de Langmuir Knudsen qui donne la vitesse surfacique d'évaporation :

$$v = 4,36 a (P_{o_A} - P_A) (TM)^{-1/2} \quad \text{moles/s/m}^2$$

(a est un facteur correctif que l'on prend égal à 1 pour les métaux fondus.)

En général, la pression partielle de A est suffisamment basse pour que l'on puisse écrire :

$$v = 4,36 a P_{o_A} (TM)^{-1/2} \quad \text{moles/s/m}^2 \quad (A)$$

La vitesse d'évaporation pour un élément donné, ne dépend que de $P_{o_A} T^{-1/2}$. Or le terme P_{o_A} croît très fortement avec la température, ce qui entraîne que la vitesse croît aussi très fortement avec T.

Si la pression de l'environnement gazeux augmente suffisamment, il peut apparaître des problèmes de diffusion gazeuse de l'élément évaporé au voisinage de la surface : la pression partielle P_A peut donc augmenter localement et devenir non négligeable devant la pression de vapeur saturante : la vitesse du processus d'évaporation va donc diminuer si la pression totale est trop importante.

Afin que cette vitesse soit suffisamment élevée, l'élément à déposer doit être porté à des températures relativement importantes : entre 500 et 2 500°C suivant la nature du matériau.

Ces hautes températures sont difficiles à atteindre à cause des lois de rayonnement et il est donc nécessaire d'utiliser un creuset d'évaporation de faible surface émissive, donc de petite dimension.

Le chauffage se fait généralement par effet Joule dans un filament ou une nacelle en métal réfractaire, mais il peut se faire aussi par induction haute fréquence ou par bombardement électronique.

I-2. LE TRANSFERT SOURCE-SUBSTRAT

Les molécules évaporées quittent la "source" (le creuset) avec des directions qui dépendent de la géométrie de celle-ci.

Une source idéalement ponctuelle ou sphérique émet de façon isotrope (fig 4.2 - a).

Une source plane émet par contre préférentiellement dans une direction normale à sa surface: la répartition des distributions suit alors une loi cosinus (fig. 4.2 - b).

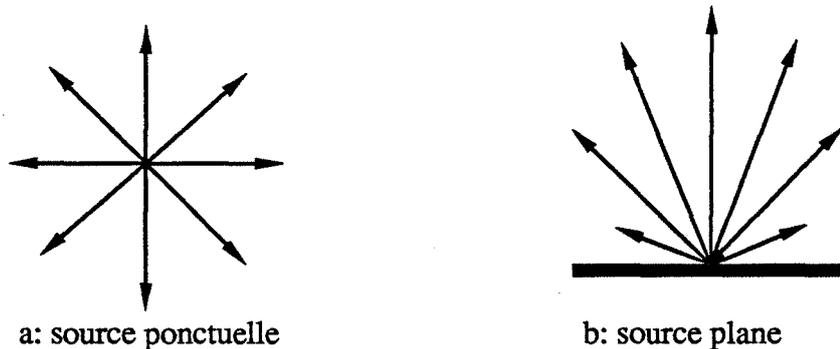


Figure 4.2

Les gaz présents dans l'enceinte peuvent avoir une action pendant le "temps de vol". Le libre parcours moyen, ou distance moyenne entre deux chocs, est inversement proportionnel à la pression. Il est de l'ordre de quelques dizaines de centimètres pour une pression de 10^{-2} Pa.

Or, la distance entre le creuset et le substrat est généralement de quelques centimètres : on voit alors que si la pression est inférieure à 10^{-2} Pa, la plupart des molécules arrivant sur le substrat n'auront subi aucun choc.

I-3. CONDENSATION ET CROISSANCE DES COUCHES

Ainsi, si la pression est suffisamment basse, la plupart des molécules arriveront sur le substrat avec leur énergie initiale dont la valeur moyenne est :

$$\bar{E} = 3/2 kT_s$$

Le substrat est à température ambiante donc ces molécules s'y condenseront. La condensation peut faire intervenir des phénomènes de germination assez complexes (32).

VITESSE DE DEPOT:

La vitesse de dépôt est proportionnelle à la vitesse d'évaporation et dépend aussi de la géométrie de l'installation : nous ne considérerons ici que le cas d'une source ponctuelle dont V_e sera la vitesse d'évaporation totale (en g/s).

Cette source S_0 émet dans un angle solide $d\omega$, pendant une seconde une masse égale à :

$$dm = \frac{V_e}{4\pi} d\omega$$

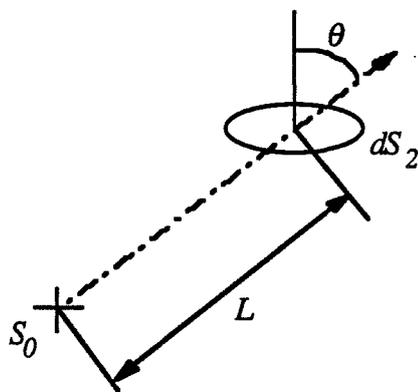


Figure 4.3

Si dS est un élément de substrat à une distance L de la source et dont la normale fait un angle θ avec $S_0 - dS$, alors l'angle solide, "vu" de la source est (fig. 4.3) :

$$d\omega = \frac{dS_2}{L^2} \cos\theta$$

et la masse déposée sur dS_2 par unité de temps s'écrit:

$$dm = \frac{V_e \cos \theta}{4\pi L^2} dS_2$$

La vitesse de dépôt sur dS_2 s'écrit donc :

$$V_d = \frac{V_e \cos \theta}{4\pi L^2} \quad (\text{en g/cm}^2/\text{s})$$

Cette vitesse peut s'écrire dans le cas d'un substrat dans une position quelconque (voir figure 4.4) :

$$V_d = \frac{V_e}{4\pi} \frac{d}{(d^2 + r^2)^{3/2}}$$

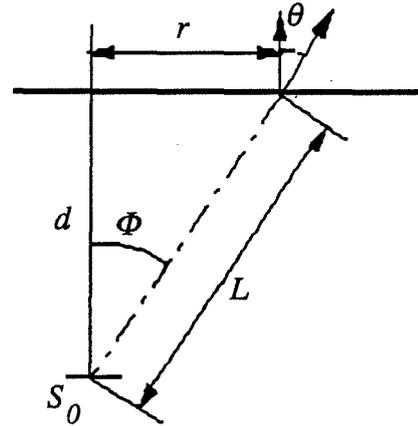


Figure 4.4

La masse déposée par unité de surface peut être mesurée facilement pendant l'évaporation par une microbalance à quartz ("thickness monitor") : ce dispositif consiste à mesurer la fréquence de vibration d'un cristal de quartz : tout dépôt compact réalisé à la surface du cristal en modifie la fréquence de vibration : il est alors possible de calculer la masse déposée en fonction du temps et d'en déduire, si l'on connaît la densité du matériau, l'épaisseur de la couche.

II. EVAPORATION REACTIVE

II-1. DEFINITION

On appelle ainsi le procédé qui consiste à évaporer un métal dans les conditions décrites précédemment mais sous faible pression d'un gaz oxydant tel que O_2 ou H_2O : on obtient ainsi des couches d'oxyde .

De par leur caractère poreux, les couches obtenues ne méritent pas toujours la "dénomination" de couche mince, plutôt réservée aux couches compactes. Aussi est-il nécessaire d'expliquer comment nous sommes arrivés à choisir ce procédé.

II-2. JUSTIFICATION DU CHOIX

Le but, au départ était de réaliser des couches minces compactes de SnO_2 qui ne mettent en jeu que des techniques d'élaboration relativement simples. Nous nous sommes donc orientés vers l'évaporation sous vide, parallèlement à la CVD.

L'évaporation directe du dioxyde d'étain est théoriquement facile car cet oxyde se sublime facilement. En fait, il est très oxydant à haute température et il n'a pu être trouvé de creuset lui résistant de façon satisfaisante.

Afin de pallier à ces inconvénients, nous avons alors déposé sous vide des couches d'étain que nous avons par la suite oxydées à $500^\circ C$ sous air ambiant : cela donna des couches irrégulières (fig. 4.17 - a) adhérant mal au substrat et ayant des propriétés électriques peu intéressantes au niveau de la détection des gaz. L'oxydation après le dépôt d'étain étant problématique, la solution était alors d'oxyder la couche pendant l'élaboration de celle-ci et cela sous faible pression d'oxygène sur un substrat chauffé.

Les couches ainsi déposées sur un substrat chauffé à $T > 250^\circ$, étaient des couches compactes transparentes, très proches, tant pour l'apparence visuelle que par les propriétés électriques, des couches obtenues en CVD à haute température (figure 4.5, courbes b et c).

Les couches déposées à $T < 250^\circ$ étaient au contraire visiblement poreuses et leurs performances électriques à l'action de certains gaz se révélèrent très intéressantes au niveau de leur réponse en fonction de la température (figure 4.5, courbe a).

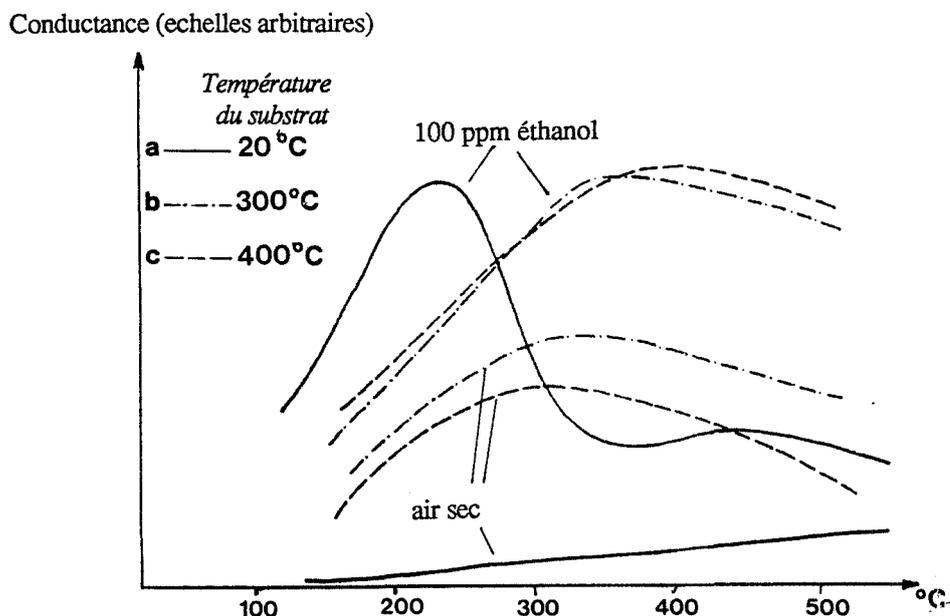


Figure 4.5: Performances électriques d'une couche de SnO_2 obtenue par évaporation d'étain sous 60 Pa d' O_2 sur un substrat chauffé

Sur la base de ces constatations, il fut alors décidé de poursuivre nos recherches sur ce procédé.

II-3. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette technique particulière découle en fait d'un autre procédé qui utilise généralement des gaz neutres afin de fabriquer des microcristaux métalliques.

Ainsi, Yatsuya et al (34) évaporent de l'aluminium sous une pression d'hélium de 100 à $3 \cdot 10^4$ Pa et recueillent à 8 cm de la source des particules dont la taille peut aller de 70 à 2300 Å suivant les conditions de l'expérience.

Ils évaporent aussi de l'aluminium et du magnésium dans de l'hélium de l'argon ou du xénon (35) et observent alors une influence de la masse atomique du gaz neutre sur les caractéristiques des particules déposées. Ils remarquent aussi que, en présence de 1 % d'oxygène, les particules déposées sont oxydées superficiellement.

C'est sous forte pression partielle d'oxygène (minimum $2 \cdot 10^3$ Pa) que Kaito et al (36) élaborent des "particules de fumée d'oxyde métallique" par "combustion" (burning) de ces métaux. Ils obtiennent, entre autres, des microcristaux de SnO et SnO_2 d'environ 0,2 μm .

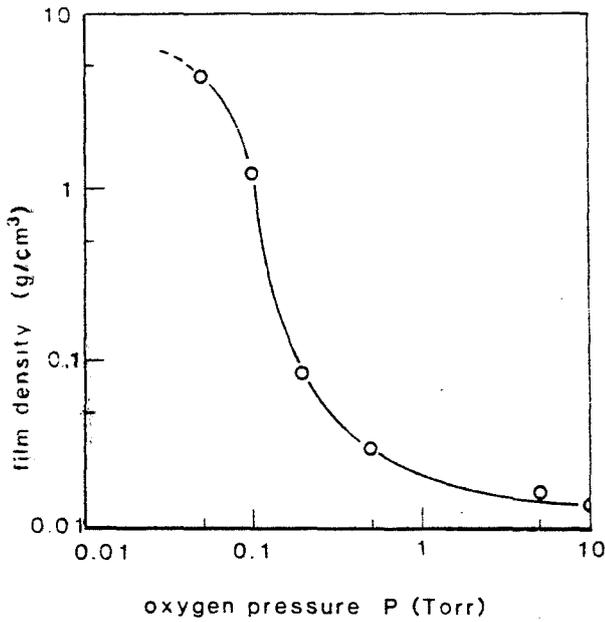


Figure 4.6: Densité des films en fonction de la pression d'oxygène pendant le dépôt

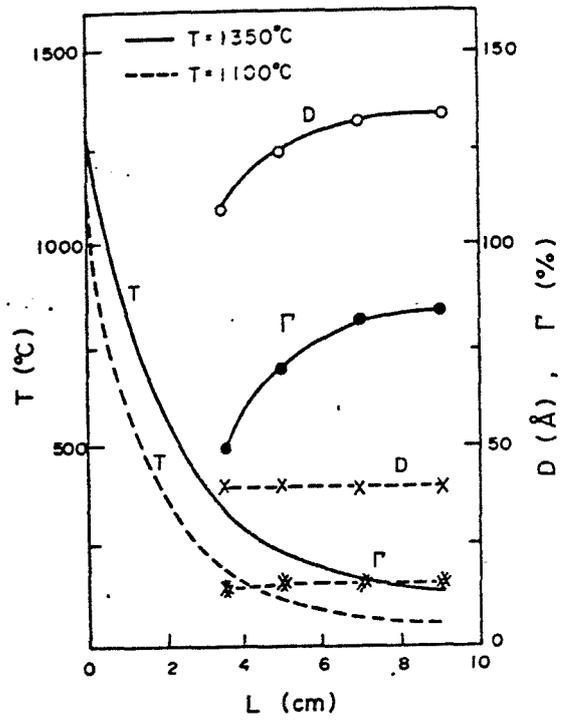


Figure 4.7: taille de grains D et rapport $\text{SnO}_2 / \text{SnO}$ Γ en fonction de la distance source-substrat

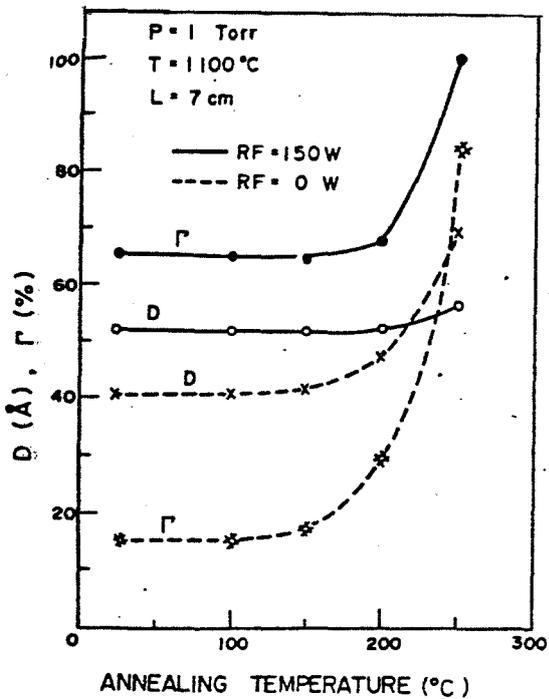


Figure 4.8: Influence d'un recuit sur la taille des grains D et sur le rapport $\text{SnO}_2 / \text{SnO}$ Γ

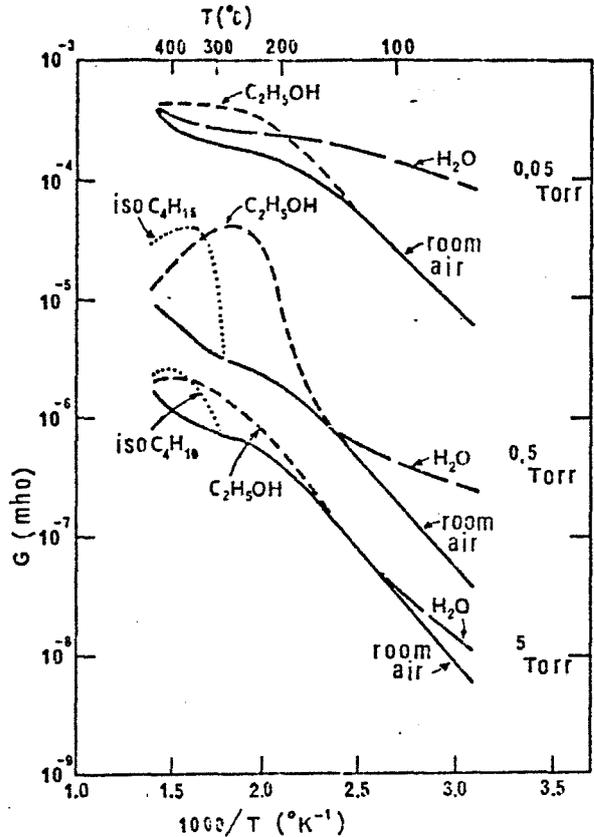


Figure 4.9: Conductance de couches déposées sous 3 pressions différentes en fonction de $1/T$

Les travaux les plus intéressants pour nous, sont ceux d'Ogawa et al. (37, 38 et 39) qui déposent par ce procédé des films de particules "ultrafines" de SnO₂ dans le but de faire de la détection de gaz.

Ils évaporent de l'étain à 1350°C sous une pression d'oxygène comprise entre 10 et 1000 Pa. Des décharges haute fréquence sont utilisées pour "activer" le gaz entre la source et le substrat.

Ils remarquent une influence de la pression d'oxygène P sur :

- la texture des couches qui passe de compacte à colonnaire puis spongieuse quand P augmente de 10 à 1000 Pa.
- la densité du film qui sous forte pression, peut être divisée par 100 par rapport à celle de SnO₂ (figure 4.6).
- la taille des grains : l'observation de l'élargissement des raies de diffraction de rayons X montre qu'une augmentation de pression fait augmenter la taille des grains, dont les dimensions vont de 40 à 250 Å (figure 4.7).
- la valeur du rapport $\Gamma = \text{SnO}_2/\text{SnO}$ caractérisant la composition de la couche : ce rapport a des valeurs comprises entre 0,2 et 0,6 (figure 4.7).

Ils observent aussi que la taille des grains ainsi que le rapport SnO₂/SnO augmentent pendant un recuit.

L'influence de la distance source-substrat est aussi étudiée. Ainsi, si la température de la source est supérieure à 1100°C, la taille des grains ainsi que le rapport SnO₂/SnO augmentent avec la distance (figure 4.8).

Au niveau des performances du capteur, ils remarquent, sans développer ce sujet, que les courbes de conductivité en fonction de la température peuvent présenter un maximum en présence de certains gaz tels que l'éthanol ou l'isobutane (figure 4.9).

Les couches les plus performantes sont celles déposées sous une pression de 65 Pa, à une distance de 7 cm de la source. Les couches déposées à plus haute pression sont moins sensibles à la vapeur d'eau.

Comme nous le verrons dans les pages qui suivent, les résultats que nous avons obtenu concordent sur un grand nombre de points comme l'influence de la pression sur la structure ou sur la densité, ou comme le choix de la pression optimale de dépôt. Mais ils divergent sur la mesure du rapport SnO₂/SnO et sur l'influence de la pression ou de la distance sur la taille de grains.

III. ELABORATION DES COUCHES

III-1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL (figures 4.10 et 4.11)

L'appareil utilisé est un évaporateur JEOL qui servait initialement à faire de la métallisation par évaporation sous vide.

Des modifications mineures ont permis de l'utiliser pour faire de l'évaporation réactive.

Il est composé d'une cloche en verre dans laquelle peut être fait un bon vide primaire au moyen d'une pompe à palette et si nécessaire d'une pompe à diffusion.

Cette enceinte contient un creuset composé d'un filament de métal réfractaire (tungstène de \varnothing 0,5 mm dans la plupart des cas) formant un cône à spires non jointives.

Une telle source émet dans toutes les directions mais de façon pas tout à fait isotrope : des variations au maximum de 35 % en fonction de l'angle d'émission ont été mesurées sous vide avec une microbalance à quartz.

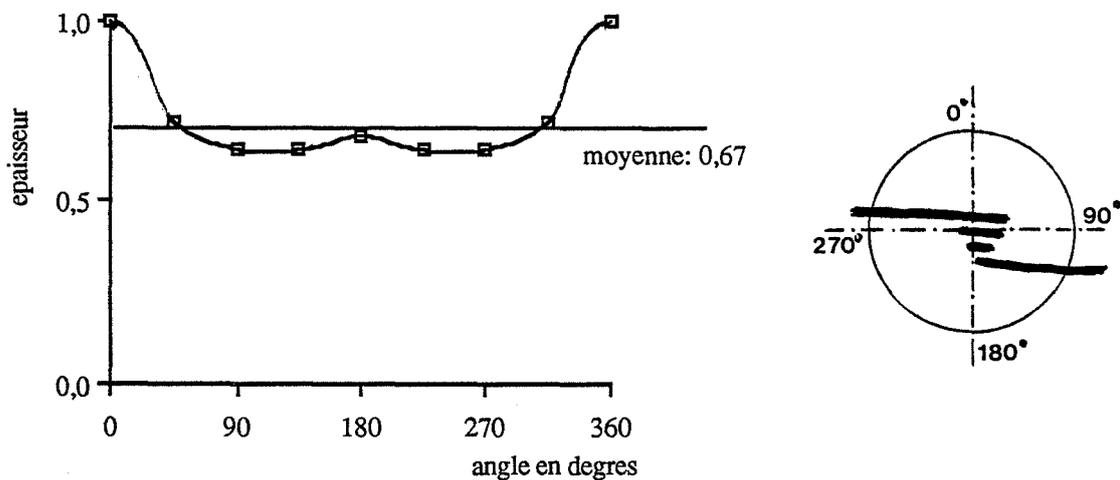


Figure 4.12: Anisotropie de la source

En fait, les couches seront toujours déposées au même endroit et sous la source. En intégrant la courbe de la figure 4.12, on peut calculer qu'une couche placée sous le filament ($\theta=180^\circ$) recevra une masse égale à 96 % de la masse qui serait reçue si l'évaporation était isotrope.

La puissance électrique nécessaire pour chauffer ce filament par effet Joule est fournie par un autotransformateur variable suivi d'un transformateur abaissant la tension. A $T = 1200^\circ$, la puissance nécessaire est de 25 W, le filament est alors traversé par un courant d'environ 25 A.

Une microfuite permet de régler le débit de gaz pénétrant dans l'enceinte et, par suite, de régler la pression totale dans la mesure où l'on assure une circulation permanente du gaz par un pompage continu.

De l'étain en feuille de haute pureté Merck (référence 7826) est roulé en boule et placé dans le creuset.

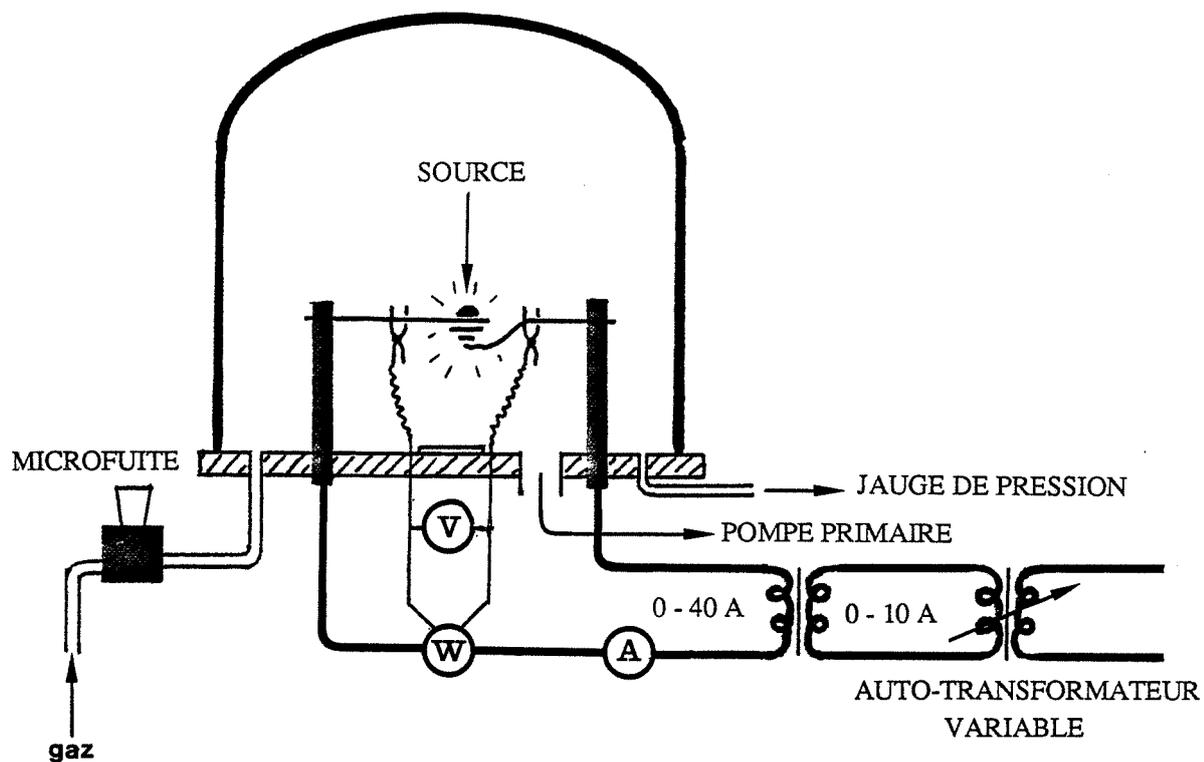


Figure 4.10: Shéma du dispositif d'évaporation réactive

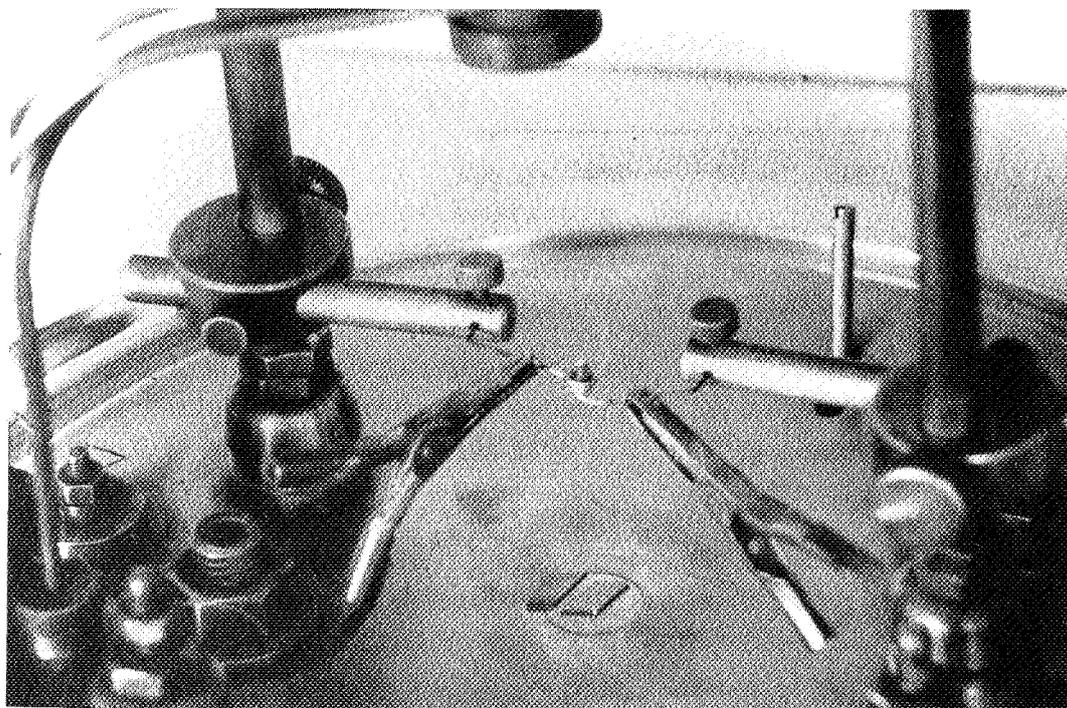


Figure 4.11: Source d'évaporation

Les substrats choisis sont, soit du silicium oxydé, soit du verre, pour les mêmes raisons que celles données dans le chapitre consacré à la CVD.

Il semble en fait que la nature du substrat ait peu d'influence sur les qualités du capteur. Ainsi, des essais ont été réalisés avec succès avec des plaquettes d'alumine non polies.

III-2. MESURE DE LA TEMPERATURE DE LA SOURCE

La mesure et la régulation de la température de la source ont posé de grands problèmes que nous n'avons pas encore réussis à résoudre complètement.

Il a d'abord été essayé plusieurs types de thermocouples : les types J (chromel-alumel) résistant normalement jusqu'à 1300° et même S (platine-platine rhodié) utilisables jusqu'à 1800°C fondent instantanément à 1200° en présence d'étain fondu. Ils risqueraient de toute façon de refroidir le filament au point de soudure et donc de fausser la mesure.

Un thermomètre optique à disparition de filament a permis quelques mesures de vérification. Ce dispositif optique s'est avéré peu précis et d'utilisation difficile car la source qui est de petite dimension, doit être observée depuis l'extérieur à travers l'enceinte en verre qui se recouvre rapidement du produit déposé. De plus, toute mesure en continu et donc toute régulation de température sont impossibles.

La méthode la plus précise s'est avérée être la mesure de la résistance électrique du creuset vide. En effet, la résistance d'un fil en tungstène augmente avec la température en suivant la loi :

$$R = \frac{U}{I} = R_0 (1 + \alpha (T - T_0)) \quad (\alpha = 7,80 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$$

$$\text{donc } T = T_0 + \frac{1}{\alpha} \left(\frac{U}{I} - R_0 \right) / R_0$$

où R_0 est la résistance à T_0 , U est la tension aux bornes du filament et I le courant le traversant.

Visuellement, la température semble être homogène sur tout le filament entre les deux points de mesure de tension, donc la température calculée grâce à la mesure de R correspond bien à la température réelle.

La mesure du courant et de l'intensité permet de connaître aussi la puissance P fournie au filament vide et donc la caractéristique $P = f(T)$ d'un creuset vide.

La prise de contact pour la mesure de tension doit se faire très près de la partie "utile" du filament au moyen de deux pinces.

Une mesure de tension à l'extérieur de l'enceinte serait erronée car l'intensité du courant est grande (25 A) et les chutes de tension par effet Joule au niveau des contacts sont importantes.

Lorsque le creuset contient de l'étain fondu, sa résistance est certainement modifiée et le calcul de la température par ce procédé devient impossible. Mais on peut supposer en première approximation que la caractéristique $P = f(T)$ change peu. En effet, aux pressions

utilisées, la chaleur est dissipée essentiellement par rayonnement et la surface émissive reste à peu près la même avec ou sans étain.

Donc, pendant la réaction, en maintenant une puissance constante, on peut espérer maintenir la température constante à $\pm 25^\circ$ près.

III-3. MESURE DE L'ÉPAISSEUR

La mesure de l'épaisseur, aisée pour une couche compacte avec une microbalance à quartz, s'avère impossible par ce procédé si la couche est poreuse. Le quartz, en effet, "ne voit rien", sans doute à cause de l'absence de propriétés d'élasticité de ce type de couches.

Néanmoins, à partir de la mesure de la masse totale d'étain évaporée m_{Sn} , on peut connaître la masse totale de dioxyde d'étain m_{SnO_2} déposée :

$$m_{SnO_2} = m_{Sn} \frac{M_{SnO_2}}{M_{Sn}} = 1,27 m_{Sn}$$

ce qui suppose que l'oxydation est totale.

On peut donc en déduire la masse surfacique m_d d'une couche déposée à d cm de la source, le dépôt se faisant normalement au plan du substrat :

$$m_d \text{ (g/cm}^2\text{)} = a m_{SnO_2} / 4\pi d^2$$

où le facteur a représente une correction qu'il peut être nécessaire d'apporter pour tenir compte de l'anisotropie d'émission du filament. On a vu que $a = 0,96$ sous la source. Pour des pressions suffisamment élevées, c'est-à-dire dans la plupart des cas, a sera pris égal à 1 car on peut supposer que la diffusion gazeuse élimine l'anisotropie.

L'épaisseur réelle e de la couche peut être mesurée après avoir réalisé sur celle-ci une rainure mettant le substrat à nu à l'aide d'un outil pointu.

En microscopie électronique à balayage, cette épaisseur est calculée à partir de photographies d'échantillons inclinés à 45° . Pour les épaisseurs assez grandes (plusieurs μm), le microscope optique s'avère plus performant : il est fait dans ce cas deux mises au point, une sur le substrat et une sur la surface de la couche : l'appareil utilisé (Zeiss "Axioskop") permet alors de lire l'épaisseur avec une précision de $0,5 \mu\text{m}$.

Par la suite, on définira par densité relative d_R de la couche le quotient :

$$d_R = \frac{\text{densité réelle de la couche}}{\text{densité théorique de SnO}_2} = \frac{m_d/e}{d_{SnO_2}} \quad (d_{SnO_2} = 6,9)$$

III-4. PROCEDURE EXPERIMENTALE

Après installation des substrats et de l'étain, un premier pompage est fait jusqu'à une pression d'environ 2 Pa.

L'étain est alors fondu et porté à environ 800°C pendant quelques secondes afin d'assurer un dégazage éventuel. Le gaz est ensuite introduit une première fois sous une pression de quelque milliers de Pa. Un second pompage jusqu'à 2 Pa est à nouveau réalisé afin de purger complètement l'air initialement présent. Cette opération effectuée, le gaz est alors introduit à la pression désirée qui est réglée au moyen de la microfuite. Après stabilisation de cette pression, le filament est porté à la température voulue : ceci est fait en réglant à une valeur fixe la puissance mesurée à l'aide d'un wattmètre (en général 25 W pour T = 1200°C).

Pendant toute la durée du dépôt (quelques minutes en général), la pression et la puissance doivent être "régulées", jusqu'à disparition complète de l'étain entre les spires.

Le chauffage, la circulation gazeuse, puis le pompage sont alors arrêtés et l'enceinte est mise à la pression atmosphérique.

Des électrodes en or peuvent ensuite être réalisées par évaporation sous vide sur les échantillons destinés à des mesures électriques.

Les échantillons sont ensuite recuits dans un four sous air ambiant (typiquement, avec des substrats en silicium oxydé : 15 heures à 600°C).

IV. MECANISME DE LA REACTION D'OXYDATION

Les publications citées plus haut ne mentionnent jamais explicitement le mécanisme d'oxydation de l'étain : Kaito et al. (36) parlent de "combustion de l'étain" quand la réaction a lieu sous haute pression d'oxygène (P > 100 Pa). Ogawa lui, évoque "l'évaporation de l'étain" (37) ce qui laisse supposer que l'oxydation a lieu après l'évaporation.

Quelques faits précis nous permettent de penser que ce n'est pas le cas, du moins avec nos conditions expérimentales.

IV-1. VITESSE DE REACTION

Nous appellerons vitesse moyenne de réaction V l'inverse de la durée t_d nécessaire pour faire disparaître une quantité donnée et fixe d'étain (64 mg dans notre cas). Etudions le cas simple d'une source émettrice sphérique de rayon R_0 : à l'instant t, cette source a un rayon R et pendant l'instant dt, elle perd une masse dm.

$$dm = 4\pi\rho R^2 dR = 4\pi\rho R^2 V_s dt$$

où V_s est la vitesse surfacique de disparition ($\text{g/cm}^2/\text{s}$).

$$\text{donc} \quad \int_{R_0}^0 \rho dR = - \int_0^{t_d} V_s dt \quad \text{d'où} \quad t_d = \rho R_0 / V_s$$

La durée du dépôt est donc dans ce cas proportionnelle au rayon R_0 et la vitesse moyenne de réaction s'écrit :

$$V = 1/t_d = V_s / R_0 = V_s \left(\frac{3}{4} \frac{m_0}{\pi \rho_{Sn}} \right)^{1/3} \quad \text{si } m_0 \text{ est la masse initiale d'étain.}$$

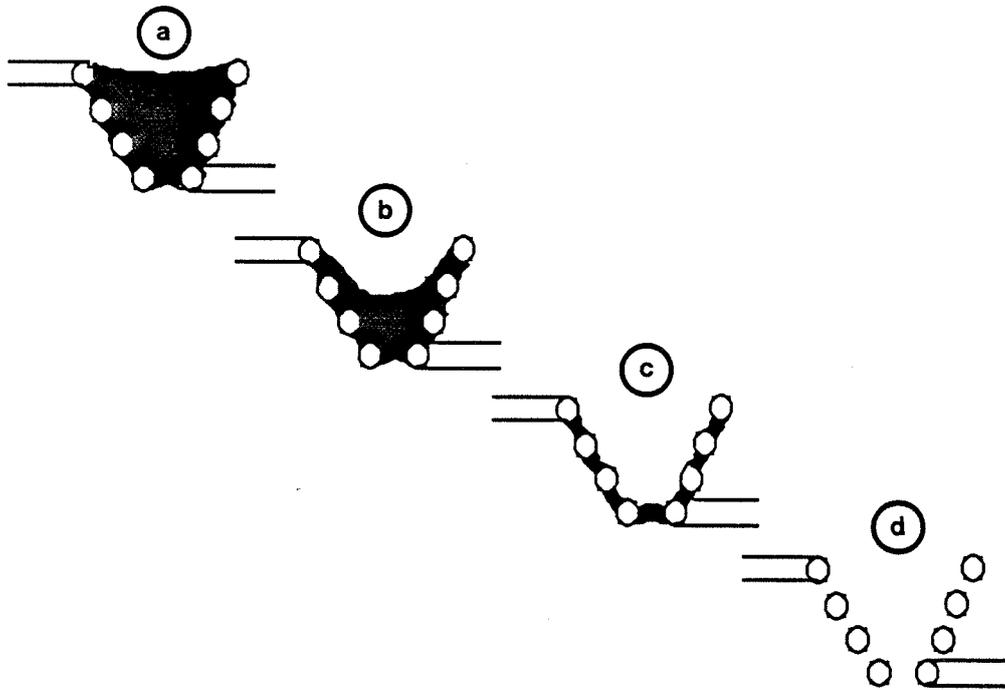


Figure 4.13: Evolution de l'allure de la source

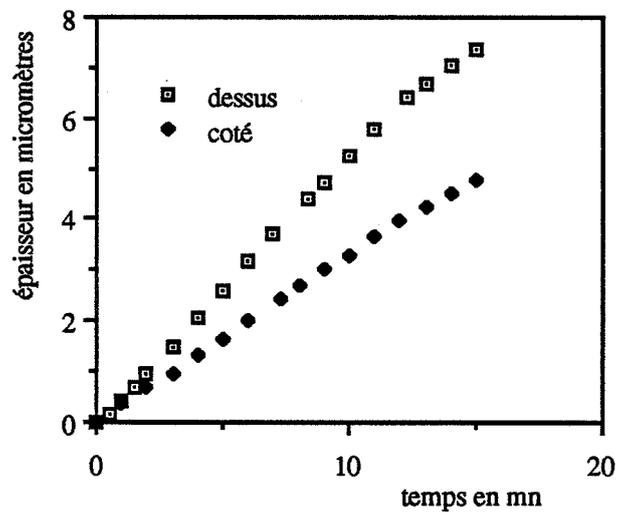


Figure 4.14: Epaisseur déposée en fonction du temps
($m_0=128$ mg)

On peut alors généraliser avec une forme quelconque de la source : $t_d = \rho x / V_s$ où x est une dimension caractéristique de celle-ci (rayon pour un cylindre, 1/2 épaisseur pour une plaquette...).

On retiendra donc :

- que la durée de réaction n'est généralement pas proportionnelle à la masse initiale de produit
- que la vitesse surfacique V_s de disparition qui nous intéresse, est proportionnelle à la vitesse moyenne de réaction V que nous pouvons mesurer.

Dans notre cas on peut, en première approximation, considérer que la surface émissive de la source reste constante au cours de la réaction. Celle-ci est en effet imposée par la forme du filament de tungstène: l'étain, jusqu'aux derniers instants, se répartit entre les spires d'où il s'évapore (figure 4.13).

La vitesse instantanée V_s de la réaction est donc à peu près constante pendant toute la durée du processus comme le confirme la figure 4.14 où l'on voit que l'épaisseur du dépôt varie de façon sensiblement linéaire en fonction du temps.

Cela simplifie le problème car la vitesse moyenne de la réaction V s'identifie alors à la vitesse instantanée de disparition V_s qui est indépendante de la masse initiale d'étain.

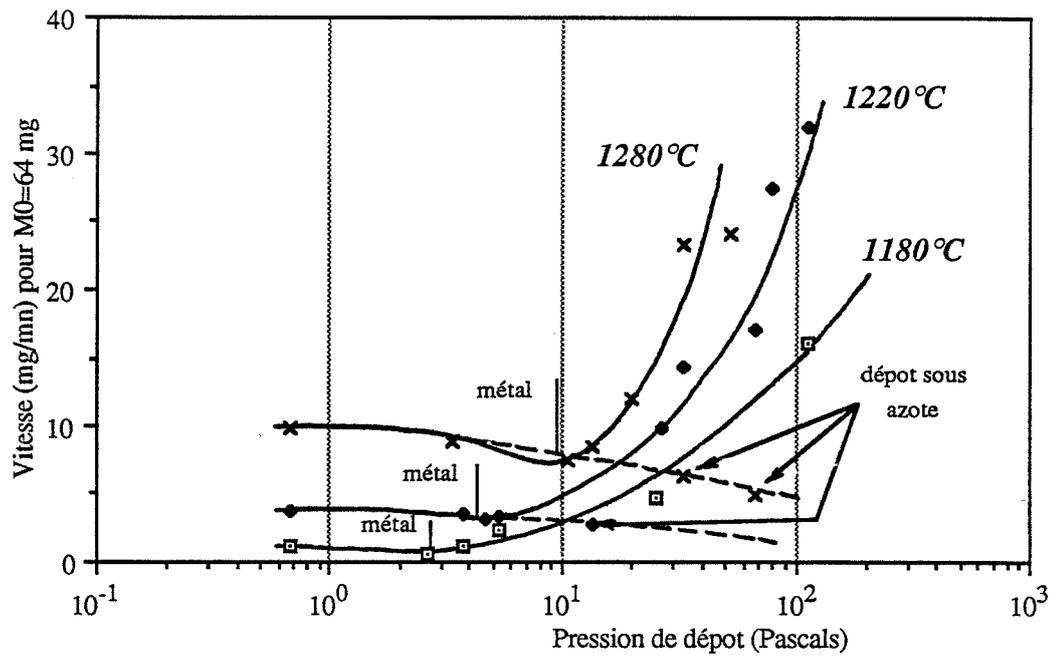
IV-2. EVOLUTION DE LA VITESSE DE DISPARITION

La vitesse de disparition V est bien sûr croissante avec la température de la source mais dépend aussi étroitement de la pression (figure 4.15).

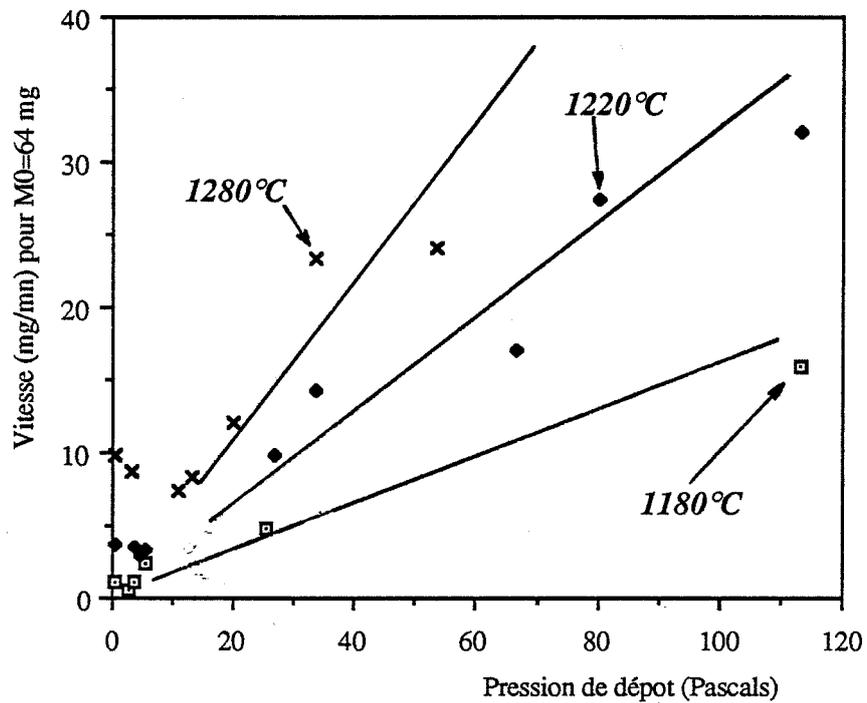
- Si la réaction a lieu sous gaz neutre (azote), le dépôt est bien sûr métallique et V est constante aux faibles pressions puis décroît légèrement quand la pression augmente au-delà de la pression de vapeur saturante de l'étain (courbes en pointillés, figure 4.15-a).
- Sous oxygène pur, il existe une pression P_0 pour laquelle V est minimale :
 - si $P < P_0$: les résultats sont identiques à ceux obtenus sous gaz neutre
 - si $P > P_0$: la vitesse croît avec P de façon sensiblement proportionnelle (figure 4.15-b) et on obtient alors un dépôt non métallique.

Les spectres de diffraction de rayons X sont dans ce cas difficilement exploitables à cause de la très petite taille des domaines cohérents (figure 4.16). Leur taille est estimée par mesure de la largeur des raies de diffraction de rayons X de 20 à 30 Å. Les spectres permettent néanmoins d'identifier le principal constituant du dépôt, le dioxyde d'étain.

Mais celui-ci est généralement blanc ou transparent alors que le dépôt obtenu a une couleur variant du jaune (pressions faibles) à l'orange foncé (fortes pressions). Cela pourrait indiquer que le dépôt contient aussi en quantité non négligeable du monoxyde d'étain, ordinairement jaune-orange.



a: Echelle de pression logarithmique, oxygène ou azote



b: Echelle de pression linéaire, oxygène seulement

Figure 4.15: Vitesse de disparition de l'étain V en fonction de la pression ($m_0=64 \text{ mg}$)

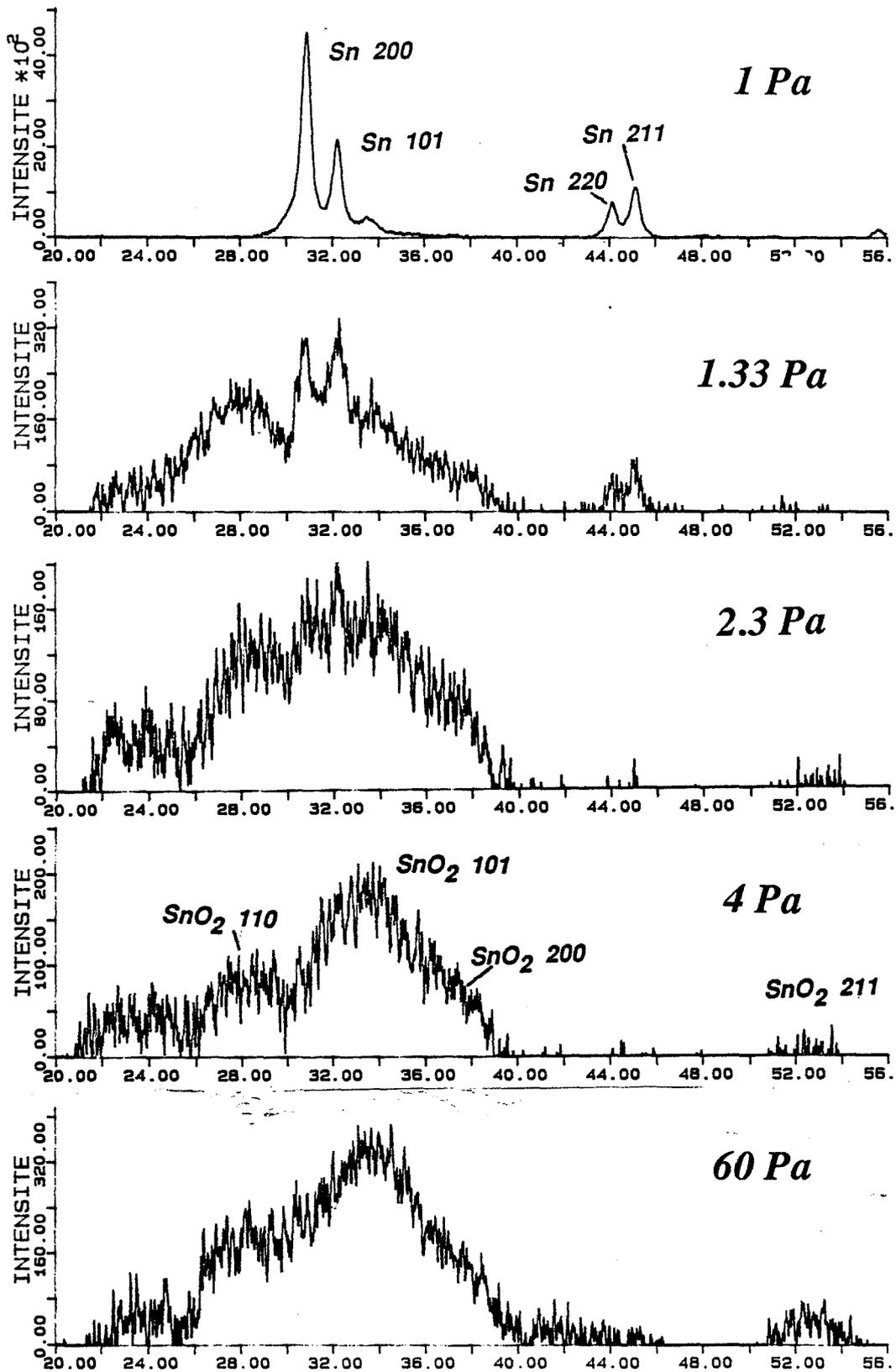


Figure 4.16: Spectres de diffraction de rayons X de couches avant cuisson
 $T_{\text{source}}=1180^\circ\text{C}$

Ces couleurs disparaissent soit après un recuit oxydant, soit après un séjour d'environ une semaine sous air ambiant et à température ambiante.

IV-3. INTERPRETATION

Ces résultats peuvent être interprétés de la façon suivante. Il existe deux réactions possibles à la surface de l'étain en fusion :

- a) Dans le premier cas ($P < P_0$), l'étain s'évapore et sa vitesse de disparition est donnée par la loi de Langmuir Knudsen:

$$V = K P_{vs} / \sqrt{T}.$$

P_{vs} est la pression de vapeur saturante de l'étain qui vaut 1,2 Pa à 1220°C et 15 Pa à 1380°C. V augmente très rapidement avec la température et ne dépend pas de la pression environnante, sauf si celle-ci devient notablement plus grande que la pression de vapeur saturante, auquel cas V diminue.

Expérimentalement, la vitesse moyenne de disparition de l'étain est $5,5 \cdot 10^{-7}$ moles par seconde pour une température de source de 1220°C.

La pression de vapeur saturante de l'étain à cette température est de 1,2 Pa.

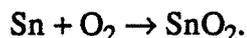
Appliquons à ces données la loi de Langmuir Knudsen et calculons n qui représente le nombre de moles de métal qui se subliment par seconde :

$$n = 4,36 P_s (TM_{Sn})^{-1/2} \times S \quad \text{si } M \text{ en grammes et } P_s \text{ en Pascals.}$$

Cela nous permet de connaître la surface réactante moyenne S de notre source, soit: $S = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$.

La vitesse d'évaporation est multipliée par un facteur 10 entre 1180°C et 1280°C : cela correspond à l'évolution de la pression de vapeur saturante de l'étain entre ces deux températures.

- b) Dans le 2ème cas, où l'on observe que la vitesse croît proportionnellement à la pression d'oxygène, on peut supposer que cette vitesse est contrôlée par une étape d'oxydation de l'étain liquide dans son creuset suivant une réaction du type:



Si l'on considère que la pression de vapeur saturante de l'oxyde est vers 1500 K plus de 1000 fois plus grande que celle du métal, on s'aperçoit que la vitesse de sublimation de l'oxyde sera alors grande devant la vitesse de dépôt mesurée. Cela confirme bien l'hypothèse d'un processus limitant réglé par la vitesse d'oxydation de l'étain.

Une remarque sur les valeurs numériques des vitesses s'impose ici:

A 1220°C, et sous 50 Pa d'oxygène, la vitesse moyenne de la réaction est $1,6 \cdot 10^{-6}$ moles/s. Or, on a calculé la surface réactante moyenne de notre source ($S = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$), on peut donc connaître la quantité n_{O_2} de molécules d'oxygène arrivant sur la source par unité de temps:

$$n_{O_2} = \frac{1}{\sqrt{6\pi}} \frac{P_{O_2}}{RT} \sqrt{\frac{3RT}{M_{O_2}}} S = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ moles/s}$$

Une molécule d'oxygène heurtant la partie active de la source à 1220°C a donc environ une chance sur 30 d'oxyder un atome étain.

Cette proportion augmente avec la température : elle passe de 1/45 à 1180° à 1/20 à 1280°. La réaction est donc activée mais sa vitesse ne pourra pas augmenter beaucoup plus que ces valeurs constatées.

Le minimum de la vitesse de disparition V à la pression P_0 en présence d'oxygène provient donc de la compétition entre deux réactions, une, l'évaporation légèrement décroissante avec la pression totale et l'autre, l'oxydation, croissante avec la pression partielle d'oxygène.

Le déplacement du minimum, observé quand la température augmente, provient du fait que la vitesse de la réaction d'évaporation d'étain augmente beaucoup plus vite avec la température que celle de la réaction d'oxydation.

On peut remarquer sur les spectres de diffraction de rayons X de la couche (figure 4-16) le passage brutal du métal à l'oxyde entre 1 et 2,5 Pa (pour $T = 1180^\circ\text{C}$).

IV-4. CONCLUSION

Cette réaction, que nous continuerons de nommer "évaporation réactive d'étain" est en fait une oxydation suivie d'une sublimation d'oxyde.

Remarquons que ce mécanisme ne peut pas avoir lieu avec tous les métaux : il est en effet nécessaire que l'oxyde du métal soit à haute température beaucoup plus volatile que le métal. Outre l'étain, le molybdène, le tungstène, le vanadium et dans une moindre mesure le cuivre possèdent cette caractéristique.

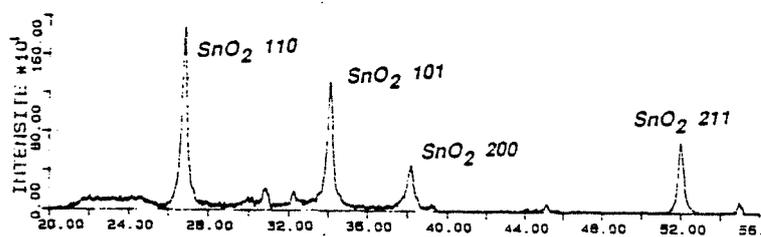
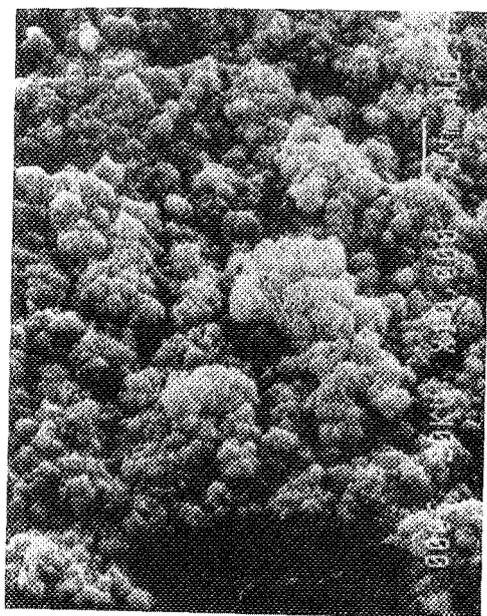
V. STRUCTURE ET PROPRIETES GENERALES DES COUCHES

Dans ce paragraphe, nous allons voir que la structure et les propriétés physiques des couches déposées par cette méthode sont dépendantes d'un certain nombre de paramètres de dépôt, notamment de la pression dans le réacteur.

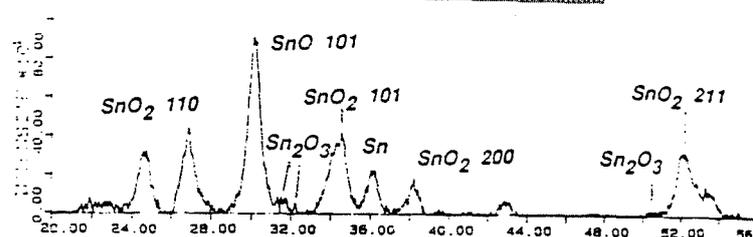
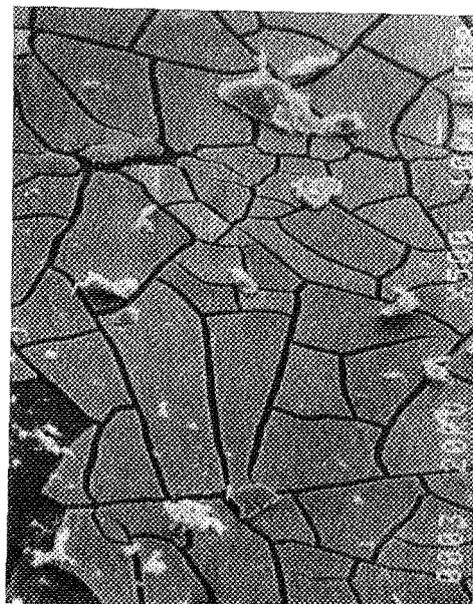
V-1. INFLUENCE DE LA PRESSION

Les couches sont recuites après dépôt sous air ambiant vers 600°C. Dans ces conditions, les couches initialement métalliques sont oxydées pendant cette cuisson et présentent alors un aspect compact et irrégulier (figure 4.17 - a).

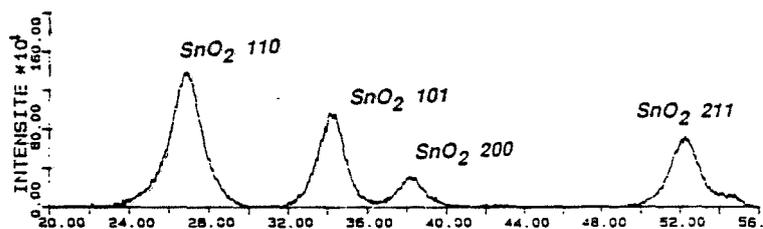
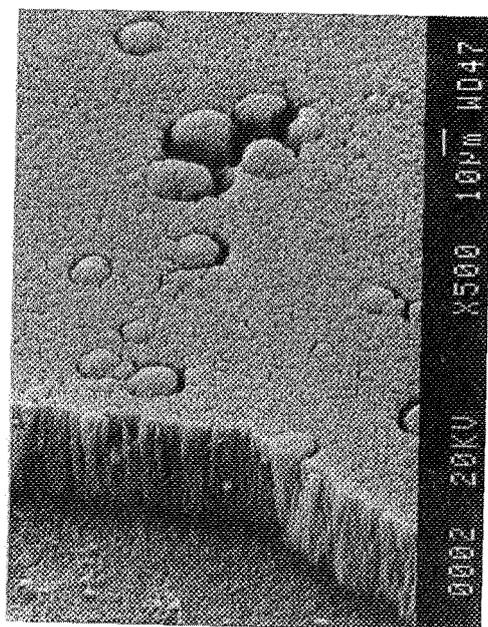
La finesse des raies de diffraction de rayons X nous montre que la taille des grains est alors supérieure à 250 Å.



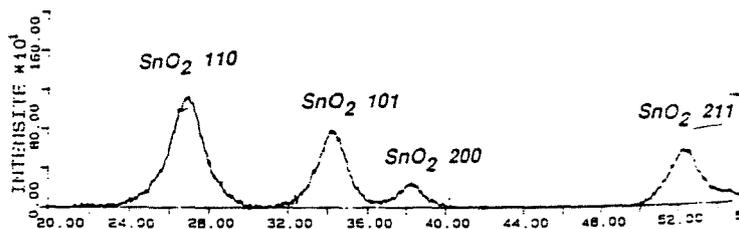
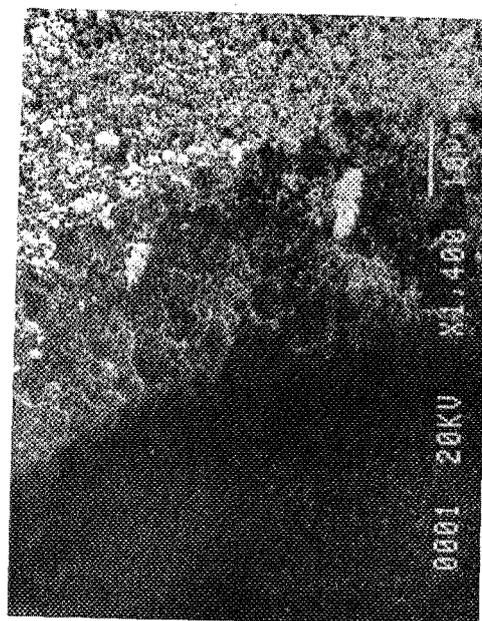
a: $PO_2 = 0.66 \text{ Pa}$



b: $PO_2 = 1.33 \text{ Pa}$



c: $PO_2 = 50 \text{ Pa}$



d: $PO_2 = 140 \text{ Pa}$

Figure 4.17: Clichés de microscopie électronique à balayage (Distance: 3 cm) et spectres de diffraction des couches après recuit

Ces couches, qui se sont avérées peu intéressantes au niveau détection des gaz ne seront pas étudiées davantage.

Dès lors, les couches étudiées dans la suite de ce travail sont toutes déposées sous une pression d'oxygène suffisante pour qu'elles ne soient pas métalliques (soit $P > P_0 \approx 2 \text{ Pa}$ pour $T \approx 1200^\circ\text{C}$).

V-1-a. TEXTURE

Les clichés de microscopie électronique de couches déposées sous oxygène (figure 4.17) confirment l'influence de la pression P sur la texture :

- si $P_0 < P < \text{quelques Pa}$, la texture est compacte (figure 4.17 - b)
- si $\text{quelques Pa} < P < \sim 100 \text{ Pa}$, la texture est colonnaire (figure 4.17 - c)
- enfin, si $P > \sim 100 \text{ Pa}$, la texture est spongieuse (figure 4.17 - d).

Les couches d'oxyde déposées à basse pression ($P_0 < P < 10 \text{ Pa}$) ont tendance à se craqueler pendant la cuisson qui suit le dépôt (figure 4.17 - b), notamment les couches de forte épaisseur. Ces couches qui sont relativement denses, supportent moins bien les contraintes thermiques du recuit que les couches plus poreuses.

V-1-b. DENSITE

La densité relative des couches diminue de façon spectaculaire quand la pression de dépôt augmente, comme on peut le voir sur la figure 4.18 : elle est égale à 1 pour une couche compacte et atteint des valeurs inférieures à 10^{-2} pour les couches spongieuses.

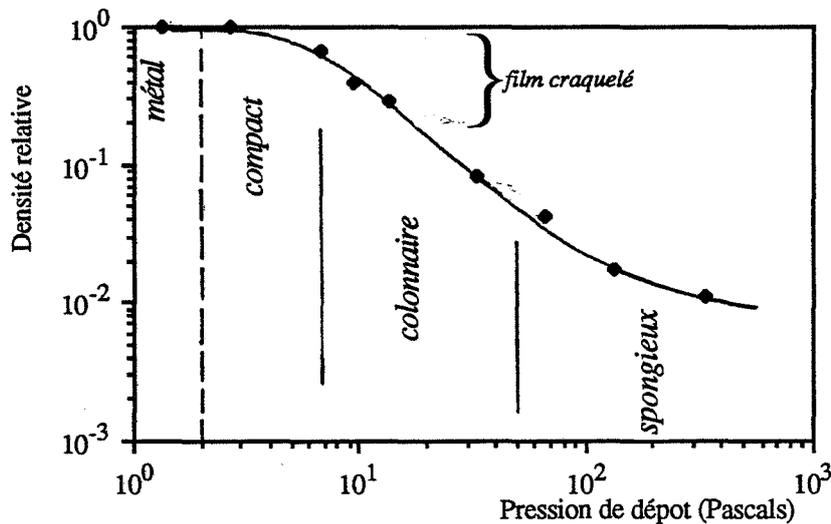


Figure 4.18: Densité relative en fonction de la pression de dépôt

V-1-c. INFLUENCE DE LA PROPORTION D'OXYGENE

La présence d'oxygène est nécessaire au moment du dépôt afin d'oxyder le métal, et la vitesse du dépôt est proportionnelle à sa pression partielle.

Mais on peut se demander si les différences de structure et de densité observées précédemment sont dues à des propriétés spécifiques de l'oxygène. Pour éclaircir ce point, nous avons utilisé différents mélanges gazeux composés d'oxygène et d'un gaz inerte.

On observe effectivement que des couches déposées sous une même pression d'oxygène ou d'air artificiel (O_2 20 % + N_2 80 %) sont à peu près morphologiquement identiques. Il sera par ailleurs confirmé que les propriétés électriques demeurent inchangées. Ceci suppose néanmoins que la pression partielle d'oxygène ne soit pas trop faible afin que la vitesse d'oxydation soit suffisante ($P_{O_2} > 2$ Pa).

Il est important de noter aussi qu'une trop grande pression partielle d'oxygène ($P_{O_2} > 60$ Pa) peut conduire à l'oxydation du filament de tungstène qui est alors rapidement détérioré.

Les couches qui contiennent alors de l'oxyde de tungstène voient leurs propriétés électriques modifiées et sont inutilisables pour la détection des gaz.

Or, comme on le verra par la suite, il peut être intéressant de réaliser des couches sous une forte pression .

La solution à ce problème, une fois le mécanisme de la réaction connu est simple. Il suffit d'utiliser un mélange oxygène + azote à la pression voulue et tel que la pression d'oxygène reste inférieure à 50 Pa (44, 45).

Pratiquement, on utilise de l'oxygène pur jusqu'à 35 Pa et de l'air artificiel (20 % O_2 + 80 % N_2) jusqu'à 160 Pa. On constate alors que la vitesse moyenne de réaction est la même sous 35 Pa d'oxygène pur et sous 175 Pa d'air artificiel (correspondant à une pression partielle de 35 Pa d'oxygène), ce qui confirme le modèle de réaction proposé.

Il est possible de mélanger l'oxygène à un gaz inerte autre que l'azote. On constate alors que la masse molaire de ce gaz a une grande influence sur la texture et la densité : ainsi, à pression totale égale, une augmentation de la masse molaire conduit à une diminution de la densité de la couche, comme on peut le voir dans le tableau suivant :

	66 Pa O_2 M = 32 g	66 Pa O_2 + 200 Pa H_2 (M = 4 g)	66 Pa O_2 + 200 Pa A_2 (M = 40 g)	266 Pa O_2 ou air
densité relative d/d_{SnO_2} à 2,5 cm	0,0266	0,022	0,0125	0,0167

Il est alors normal de constater que les couches déposées sous une même pression d'oxygène pur ou d'air artificiel soient identiques car l'oxygène et l'azote ont des masses molaires voisines (32 et 28).

A pression totale constante, la pression d'oxygène agit sur la vitesse de dépôt, mais il n'a pas été remarqué d'influence de celle-ci sur la texture et les propriétés des couches, dans les limites de pression partielle citées plus haut.

V-1-d. COMPOSITION ET TAILLE DE GRAINS

Les clichés de diffraction de rayons X ne nous permettent d'observer pour les échantillons recuits que les raies caractéristiques de SnO_2 (figure 4.17). Toutefois, les couches déposées sous une pression proche de P_0 , et donc composées avant cuisson d'un mélange de métal et d'oxyde, contiennent après cuisson différents oxydes de l'étain (SnO_2 , SnO , Sn_2O_3) ainsi que du métal en faible quantité.

La mesure de la largeur des raies nous indique que la taille des grains est de l'ordre de 50 à 60 Å après recuit et dépend peu de la pression de dépôt.

V-1-e. ANALYSE DE LA SURFACE (figures 4.19 et 4.20)

Les spectres de spectroscopie Auger nous indiquent que la concentration en oxygène à la surface des couches augmente avec la pression. Rappelons que cette méthode n'analyse qu'une faible profondeur (inférieure à 10 Å).

Cet effet ne disparaît pas ou peu après abrasion ionique : ceci nous montre que la variation de concentration d'oxygène concerne soit le volume, soit la surface des grains sur toute l'épaisseur de la couche.

Ces couches ont, hélas, toutes été déposées sous oxygène pur. Il n'est par conséquent pas possible de savoir si cet effet est fonction de la pression totale de gaz ou de la pression partielle d'oxygène.

On peut aussi détecter des impuretés (soufre et carbone) surtout sur les couches les plus compactes.

Des traces de tungstène sont observables sur les couches évaporées sous une pression partielle d'oxygène supérieure ou égale à 60 Pa. Elles proviennent comme on l'a vu de l'oxydation du filament et confirment la nécessité de limiter la pression partielle d'oxygène pendant le dépôt.

L'abrasion ionique fait disparaître une grande partie des impuretés sur les couches compactes. Il semble donc que ces impuretés soient concentrées à la surface de telles couches.

V-1-f. MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Les mesures de conductivité évoquées dans ce paragraphe sont faites par la méthode des quatre pointes, sous air sec à 500°C.

Cette conductivité σ qui est définie par le quotient de la conductance surfacique par l'épaisseur mesurée est en fait la conductivité moyenne globale de la couche. Si l'on désire connaître la conductivité propre des grains, ou celle du matériau compact composant la couche, il serait alors nécessaire de diviser cette valeur par la densité relative.

Comme le montre la figure 4.21, σ décroît très fortement quand la pression de dépôt augmente.

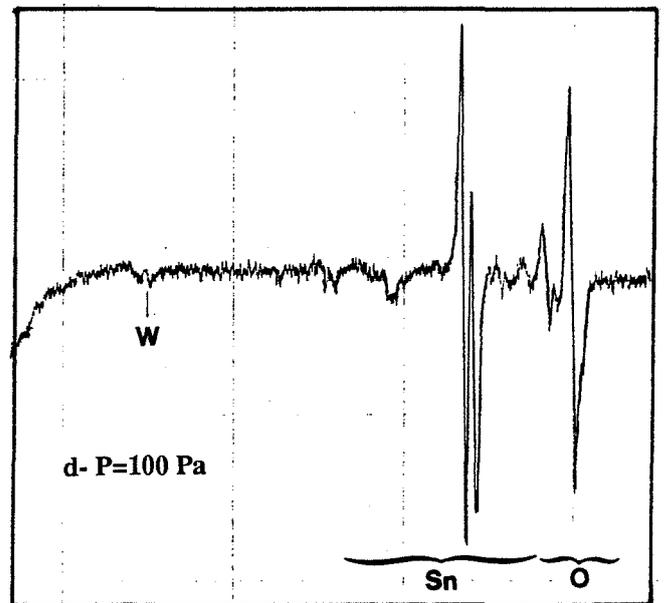
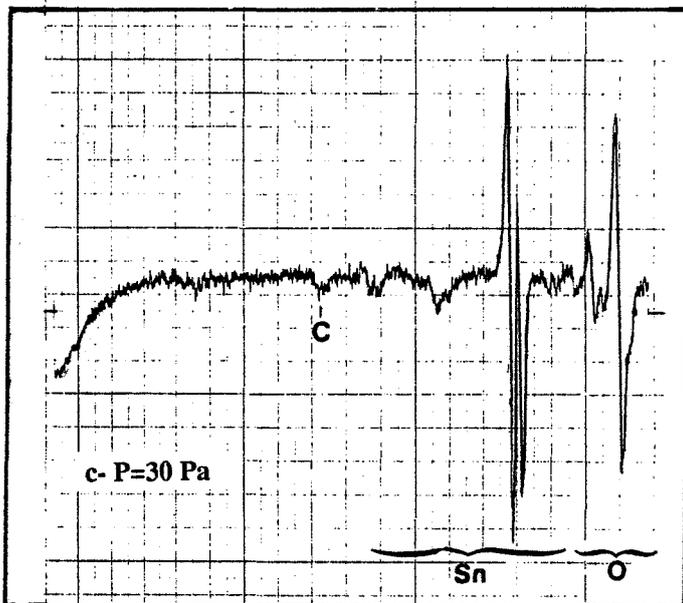
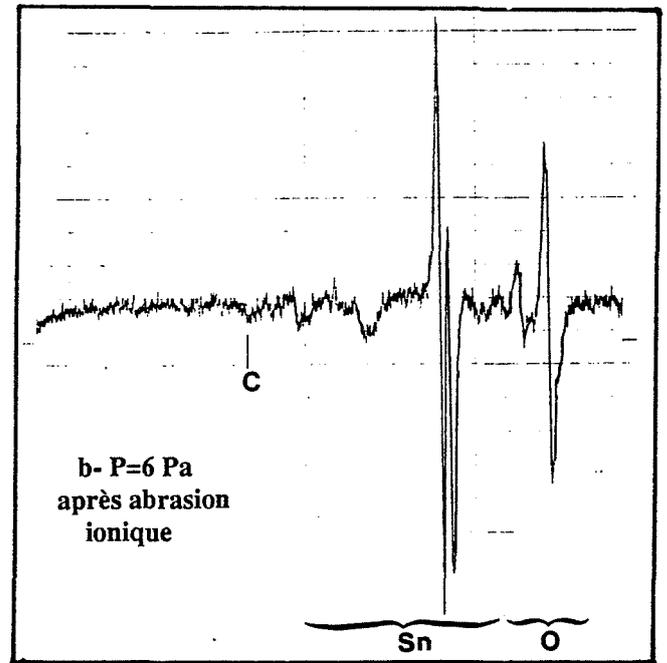
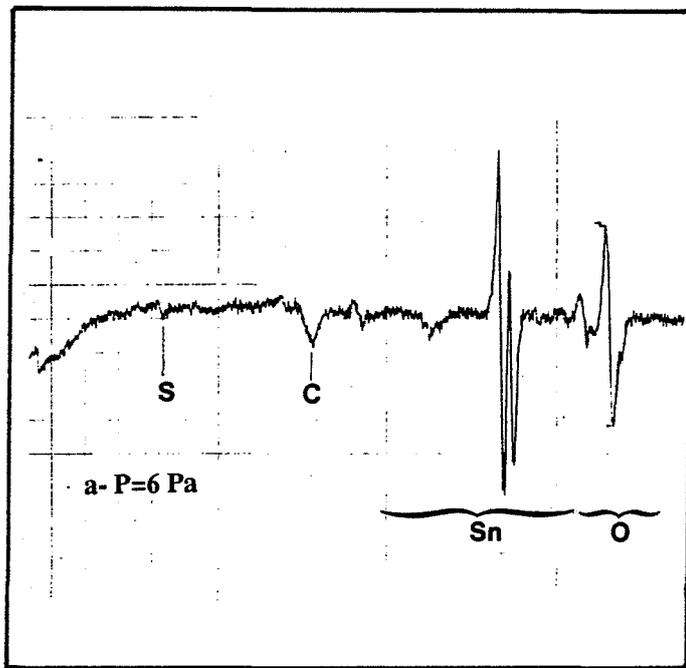


Figure 4.19: Spectres Auger, E=3 keV

Elément	Pression d'oxygène			
	6 Pa	30 Pa	60 Pa	100 Pa
S	5 / 2	?	0	0
W	? / 0	?	3 / ?	10 / 10
C	10 / 4	4	0	0
Sn	100 / 100	100 / 100	100 / 100	100 / 100
O	74 / 74	76	80 / 76	90 / 100

avant abrasion / après abrasion

Figure 4.20: Hauteurs relatives des pics de spectroscopie Auger par rapport au pic de l'étain

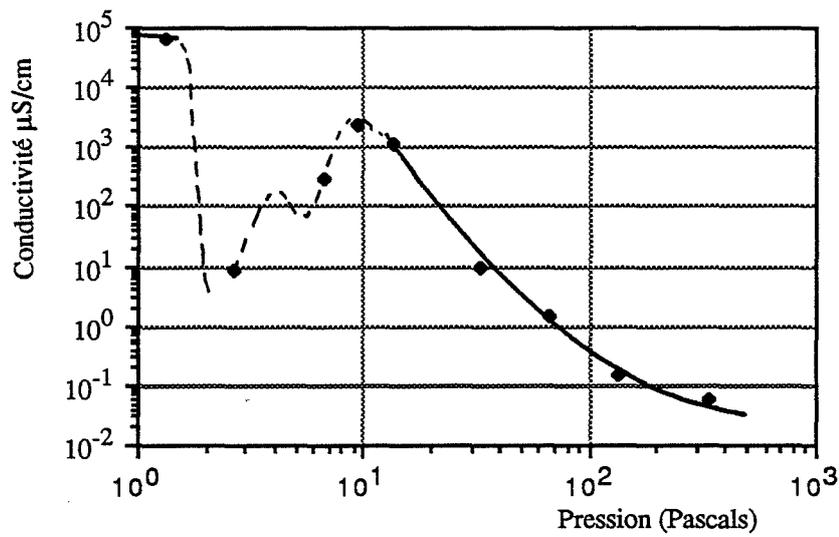


Figure 4.21: Conductivité à 500°C sous air sec en fonction de la pression de dépôt

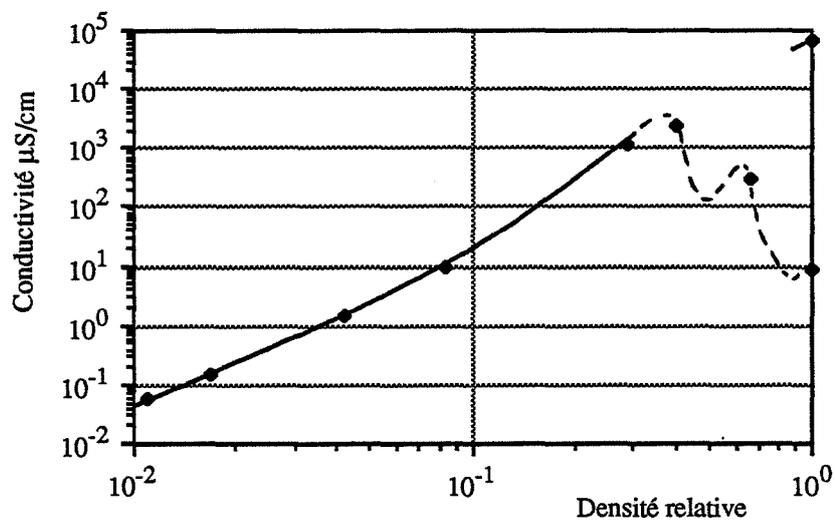


Figure 4.22: Conductivité à 500°C sous air sec en fonction de la densité relative

Les valeurs singulières observées entre 2 et 10 Pa correspondent aux couches craquelées déjà évoquées. La conductivité de ces couches chute de façon importante, devenant parfois impossible à mesurer.

Il a été dit, dans le paragraphe précédent, que la densité des couches diminue quand la pression augmente : ceci peut expliquer une partie au moins de la décroissance de σ .

Si on trace, comme sur la figure 4.22, σ en fonction de la densité d , on obtient une courbe que l'on peut mettre approximativement sous la forme:

$$\sigma = kd^a \quad \text{avec } 3 < a < 3,3.$$

Or, on peut connaître, grâce à la théorie de la percolation, les lois qui régissent la conductivité électrique d'un mélange de poudres conductrice et isolante : si n est la proportion de poudre conductrice, la conductivité σ du mélange s'écrit :

$$\sigma = (n - n_s)^a \quad \text{avec } a \text{ toujours supérieur à } 1$$

n_s , appelé seuil de dépercolation représente la valeur de n en dessous de laquelle le mélange ne conduit plus.

Cette théorie peut s'appliquer aux conducteurs poreux si l'on imagine que les grains et les pores du matériau sont les 2 constituants du mélange. Dans ce cas particulier, le seuil de percolation tend nécessairement vers zéro car il y aura toujours continuité de la matière conductrice.

Ce cas a été étudié par Deptuck et al. (42) avec de la poudre d'argent submicronique frittée. Cette poudre est préparée par évaporation d'argent sous gaz inerte.

Ils trouvent alors pour valeur de l'exposant : $a = 2,15 \pm 0,25$.

Cette valeur est inférieure à celle que nous avons trouvée, ce qui semble indiquer que la porosité de la couche n'est pas le seul facteur responsable de la décroissance de σ avec la pression.

Un autre facteur pourrait être l'accroissement de la concentration en oxygène constatée sur la surface des grains lors des analyses Auger. La conductivité intrinsèque de chaque grain est en effet contrôlée par l'écart à la stoechiométrie en oxygène. Dans notre cas, ce phénomène est peut être limité à la surface de ces grains, mais étant donné leur faible dimension (50 à 60 Å), on peut s'attendre à des effets déterminants sur la conductivité de la couche.

Reproductibilité des mesures électriques

La reproductibilité des mesures électriques n'est pas toujours très bonne : entre deux couches déposées de façon apparemment identique, il peut exister un facteur 5 entre les valeurs mesurées. Ceci concerne surtout les couches déposées sous faible pression ou les couches de faible épaisseur.

Ce défaut est néanmoins relativement peu gênant pour l'exploitation que nous venons d'effectuer sur ces résultats car σ varie énormément suivant les différents paramètres étudiés et nous avons vu qu'il existait un rapport 10^7 entre les valeurs extrêmes mesurées.

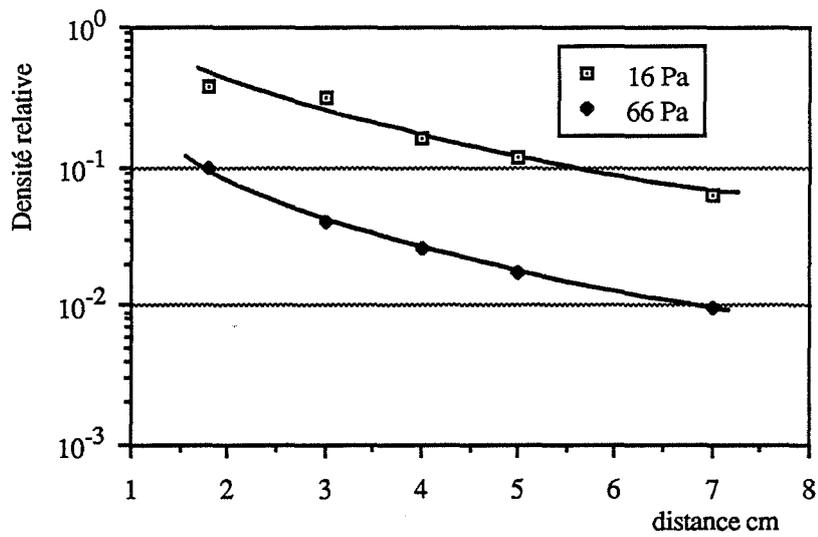


Figure 4.23: Influence de la distance source-substrat sur la densité relative

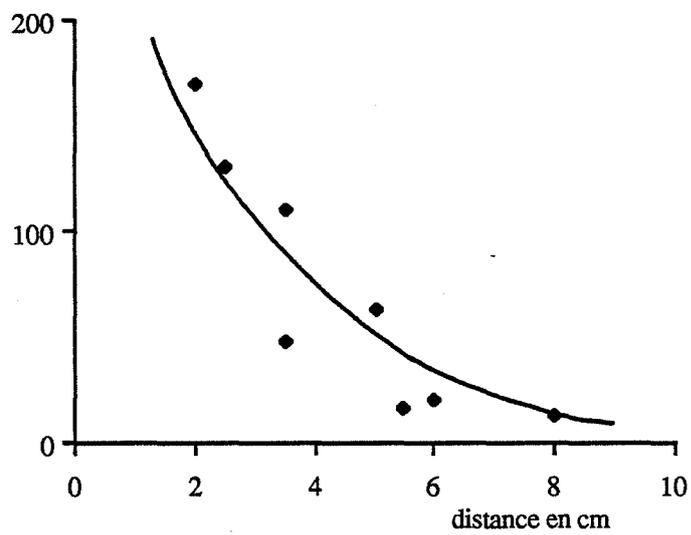


Figure 4.24: Influence de la distance source-substrat sur la conductivité (P = 66 Pa)

Ce manque de reproductibilité semble dû essentiellement à une incertitude sur la valeur de la pression qu'il est difficile de réguler pendant le dépôt. En effet, une faible variation de pression peut avoir un effet important sur σ : σ est multiplié par 10^4 quand P augmente de 10 à 100 Pa. La variation de σ avec la pression est moins importante pour des fortes valeurs de pression ($P > 100$ Pa). Il sera donc plus intéressant de déposer sous forte pression totale si on recherche une bonne reproductibilité, mais cela implique alors l'obtention de couches de plus faible conductivité.

V-2. INFLUENCE DE LA DISTANCE SOURCE-SUBSTRAT

Pour une masse initiale m_0 d'étain dans le creuset, on obtient une couche dont la masse surfacique dépend de la distance d'évaporation.

Si on veut étudier l'influence de la distance source-substrat, à masse surfacique constante, on est alors obligé de faire varier m_0 en fonction de la distance choisie.

Dans ces conditions, la distance source-substrat semble avoir une influence identique à celle de la pression totale, que ce soit au niveau de la texture (compacte, colonnaire ou spongieuse), de la densité (figure 4.23), et donc de la conductivité électrique (figure 4.24).

Il apparaît alors intéressant de tracer les courbes d'isodensité (figure 4.25), qui permettent de déterminer les conditions de dépôt conduisant à une valeur de densité et par suite de conductivité donnée.

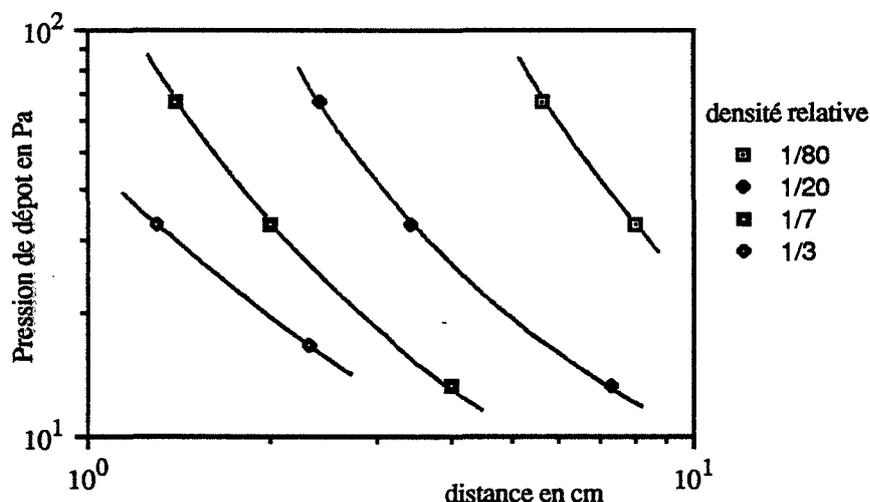


Figure 4.25:
Courbes d'isodensité

V-3. INFLUENCE DE LA MASSE SURFACIQUE A DISTANCE CONSTANTE

Cette influence est étudiée en faisant varier la masse d'étain m_0 initialement présente dans la source.

La masse surfacique, et par suite l'épaisseur, ne semble pas avoir d'influence observable au niveau de la texture, de la densité ou de la conductivité. Les couches les plus épaisses posséderont l'avantage d'avoir une conductance (qui est proportionnelle à l'épaisseur) plus importante mais elles seront néanmoins mécaniquement plus fragiles.

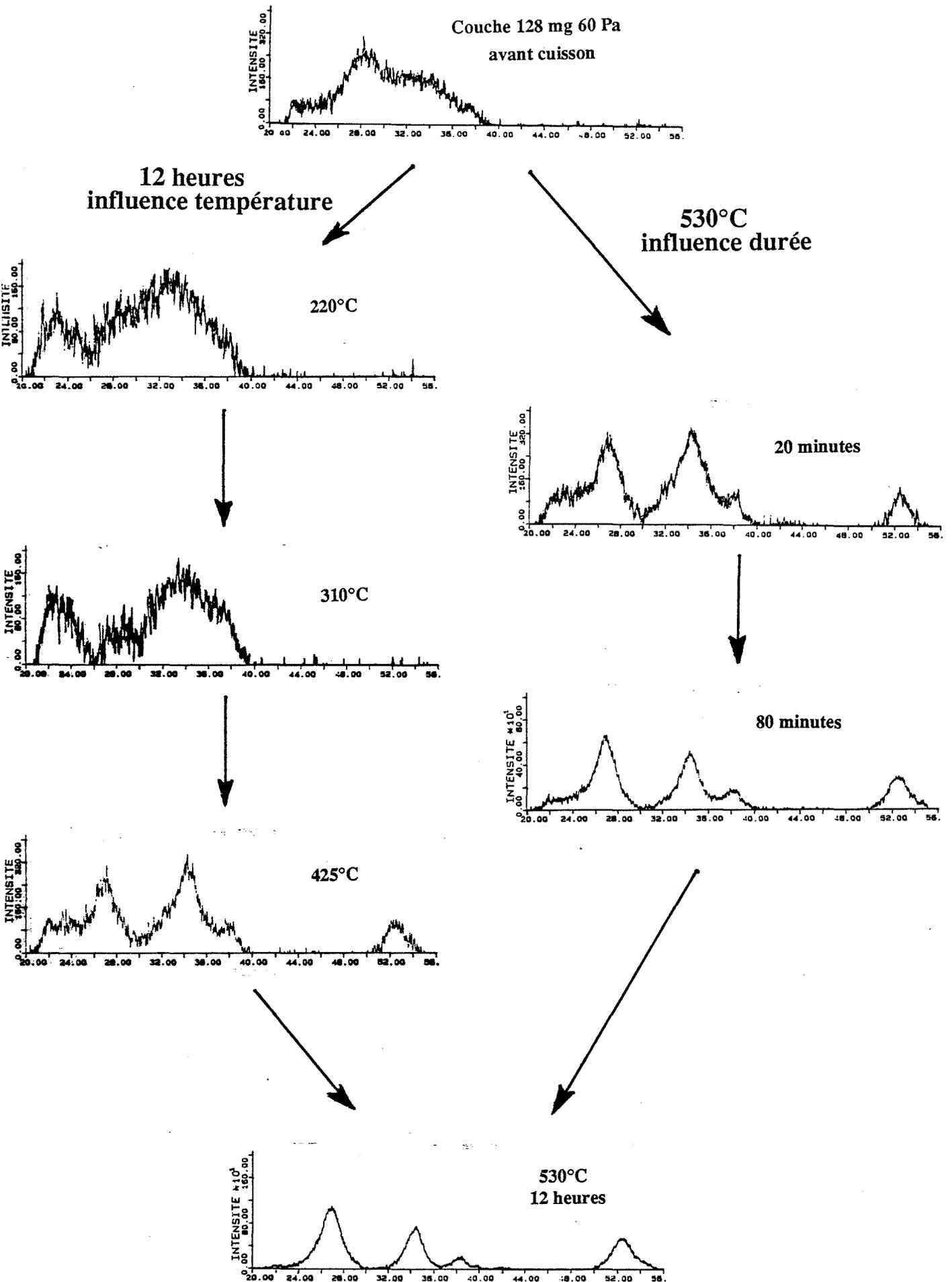


Figure 4.26: Influence du recuit sur le spectre de diffraction de rayons X

V-4. INFLUENCE DU RECUIT

Le recuit est effectué à une température comprise entre 500 et 650°C, sous air ambiant pendant 15 heures.

On observe en comparant les différents spectres de diffraction de rayons X (figures 4.16 et 4.17) qu'il a pour effet d'augmenter la taille des grains de 25-35 Å à 50-60 Å.

L'influence de la durée et de la température de recuit a été succinctement étudiée sur les spectres de rayons X (figure 4.26) :

-à 500°C, quatre heures au moins sont nécessaires pour obtenir un produit de structure apparemment stable.

-pour un recuit de 15 heures, une température de plus de 450°C est alors nécessaire.

Il est néanmoins plus sûr d'augmenter ces valeurs afin d'être certain que le produit final soit stabilisé (pratiquement : 600°C pendant 10 heures).

VI. ESSAI D'INTERPRETATION DES PHENOMENES MIS EN JEU APRES OXYDATION DE L'ETAIN

VI-1. HYPOTHESES

- La source est supposée sphérique de rayon constant $r_s = 2.10^{-3}$ m et a une température $T_s = 1500$ K.
- Pour n molécules d'oxygène arrivant à la source, il y a ξn chocs efficaces pour l'oxydation et donc ξn molécules de SnO_2 émises :

$$\xi = 1/30 \text{ à } 1500 \text{ K}$$

donc la quantité de SnO_2 émise par seconde s'écrit :

$$n_o \text{ (moles/s)} = \xi n = \xi \frac{C_{O_2}}{\sqrt{6\pi}} \sqrt{\frac{3RT_s}{M_{O_2}}} S$$

Soit, si l'on remplace C_{O_2} , concentration d'oxygène par la pression partielle P_{O_2} :

$$n_o = \frac{\xi P_{O_2}}{\sqrt{2\pi M_{O_2} RT_s}} 4\pi r_s^2 \quad (B)$$

- On admettra dans tout ce qui suit que la pression partielle d'oxygène à la surface de la source est la même qu'en tout point de l'enceinte.

Cela suppose que la diffusion gazeuse est non limitante, donc que la quantité de molécules de SnO_2 venant frapper la source est négligeable. Si cette condition n'était pas réalisée, il existerait alors des phénomènes de saturation aux fortes pressions. Ce n'est probablement pas le cas car la vitesse de réaction, et donc la pression partielle d'oxygène à la surface de la source, semble à peu près proportionnelle à la pression d'oxygène dans l'enceinte, du moins pour les domaines de valeurs étudiées ($P < 120 \text{ Pa}$) (fig4.15 - b).

- Les gaz, autour de la source, sont réchauffés par celle-ci. On suppose qu'ils le sont essentiellement par conduction et que le coefficient de conduction k est constant (il augmente en fait avec la racine carrée de la température).

Soit Q la quantité de chaleur transportée par le gaz par unité de temps : le flux Φ à une distance r s'écrit alors :

$$\Phi = \frac{Q}{4\pi r^2} = -k \frac{dT}{dr}$$

en intégrant de r_s à r , cela donne :

$$T_s - T(r) = \frac{Q}{4\pi k} \left(\frac{1}{r_s} - \frac{1}{r} \right)$$

Or, si $r \gg r_s$, $T = T_a$ (température ambiante), et cela donne :

$$T_s - T_a = \frac{Q}{4\pi k r_s}$$

donc :

$$T = T_s - \left(1 - \frac{r_s}{r}\right) (T_s - T_a)$$

Le profil de température correspondant est donné par la figure suivante:

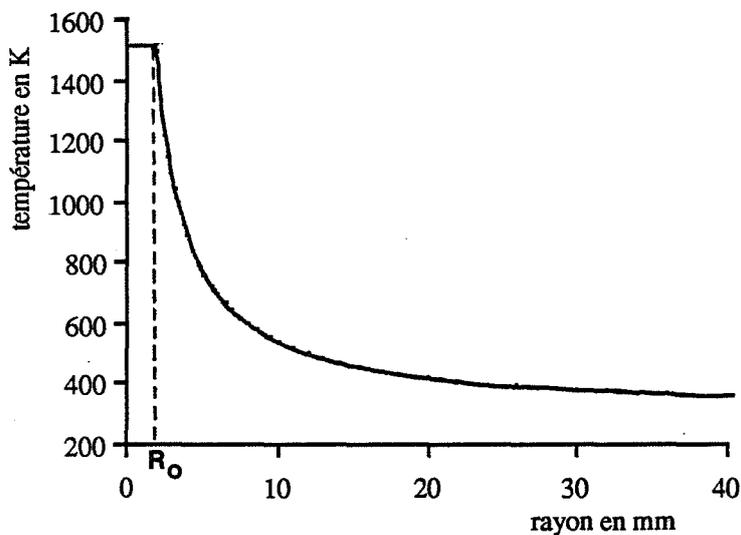


Figure 4.27: Profil théorique de température du gaz

On voit que, pour une distance de la source supérieure à 3 cm, le gaz aura une température inférieure à 100°C.

La théorie cinétique des gaz nous donne l'expression de la vitesse quadratique moyenne des molécules:

$$v = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Cela donne, à $T = 1500$ K,

pour O_2	:	$v_g = 1080$ m/s
pour SnO_2	:	$v_p = 500$ m/s

- Le libre parcours moyen, distance moyenne parcourue entre deux chocs, peut alors être calculé approximativement :

Le volume de protection balayé en une seconde par la molécule de SnO_2 est:

$$\pi (\sigma_g + \sigma_p)^2 v'_p$$

où: σ_g = rayon de la molécule de O_2

σ_p = rayon de la molécule de SnO_2

v'_p = vitesse relative moyenne de SnO_2 par rapport aux molécules de O_2 .

Si la pression est P , la quantité de molécules contenues dans ce volume est :

$$\frac{NP}{RT} \pi (\sigma_g + \sigma_p)^2 v'_p$$

et la distance parcourue entre 2 chocs est :

$$l = \frac{RT}{\pi (\sigma_g + \sigma_p)^2 NP} \frac{v_p}{v'_p} \# \frac{RT}{2\pi (\sigma_g + \sigma_p)^2 NP}$$

Si $\sigma_g + \sigma_p = 5.10^{-10}$ m, cela donne :

$$l = \alpha/P.$$

si P en Pa, et pour $T = 1500$ K, alors

$$\alpha \# 2.10^{-3} \text{ m/Pa}$$

- Donc si $P = 10$ Pa, $l = 2.10^{-4}$ m au départ de la source. Si le substrat est à 3 cm de la source, la molécule subira donc au minimum 150 chocs avec d'autres molécules.

- Bien que la molécule de SnO_2 soit plus lourde que celle d'oxygène, on peut supposer que, après quelques dizaines de chocs, la direction de la molécule, radiale au départ, deviendra "plus aléatoire" (régime de diffusion) et la "température" de celle-ci tendra vers la température du gaz environnant. Les chocs entre molécules de SnO_2 seront alors possibles.

VI-2. PHENOMENES DE CONDENSATION

La pression de vapeur saturante du dioxyde d'étain décroît très fortement quand la température décroît. Sa valeur, qui est de l'ordre de 10^4 Pa à 1500 K n'est plus que de l'ordre de 10^{-4} Pa vers 550 K (figure 4.28).

Les gaz proches du substrat étant à la température de celui-ci, c'est-à-dire proches de la température ambiante (300 K), on voit qu'il risque d'y avoir condensation dans la phase gazeuse des molécules de SnO₂ pendant la trajectoire source-substrat.

Si cette condensation à l'état solide se produit à une distance $x = r_c - r_s$ de la source, à une température T_c que l'on supposera être celle du gaz environnant ce point, on peut alors connaître approximativement la pression de condensation P_c .

En effet, si toutes les molécules traversant une sphère fictive Σ de rayon r_c sont condensées, on peut alors dire que, en régime continu, la quantité de molécules atteignant cette surface ($\Sigma = 4\pi r_c^2$) par unité de temps est égale à la quantité n_0 émise par la source.

On peut alors exprimer la pression partielle de SnO₂ en $r = r_c$:

$$P_c = C_c RT_c \quad C_c = \text{concentration en molécules de SnO}_2.$$

Or le flux Φ à travers Σ peut s'écrire:

$$\Phi = \frac{n_0}{4\pi r_c^2} = \frac{C_c}{\sqrt{6\pi}} \sqrt{\frac{3RT_c}{M_{\text{SnO}_2}}} \quad \text{donc} \quad P_c = RT_c \sqrt{\frac{2\pi M_{\text{SnO}_2}}{RT_c}} \frac{n_0}{4\pi r_c^2}$$

On peut donc écrire, grâce à la relation (B) qui nous donne l'expression de n_0 :

$$P_c = \sqrt{\frac{T_c M_{\text{SnO}_2}}{T_s M_{\text{O}_2}}} \left(\frac{r_c}{r_s}\right)^2 \zeta P_{\text{O}_2} \quad (C)$$

soit $P_c = f(T_c(r), r_c)$.

On a vu qu'il était possible de connaître, dans l'hypothèse d'un régime de conduction thermique pur, la fonction $T = f(r)$. Une extrapolation des données thermodynamiques connues de SnO₂ nous permet de tracer la pression de vapeur saturante de SnO₂ en fonction de la température, $P_{\text{sat}} = f(T)$, on peut donc connaître

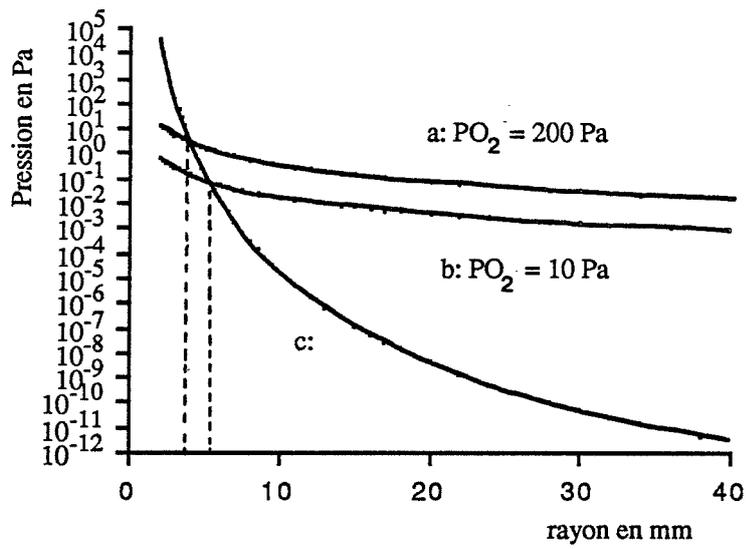
$$P_{\text{sat}} = f(r) \quad (D).$$

Si l'on considère que la condition pour qu'il y ait condensation est :

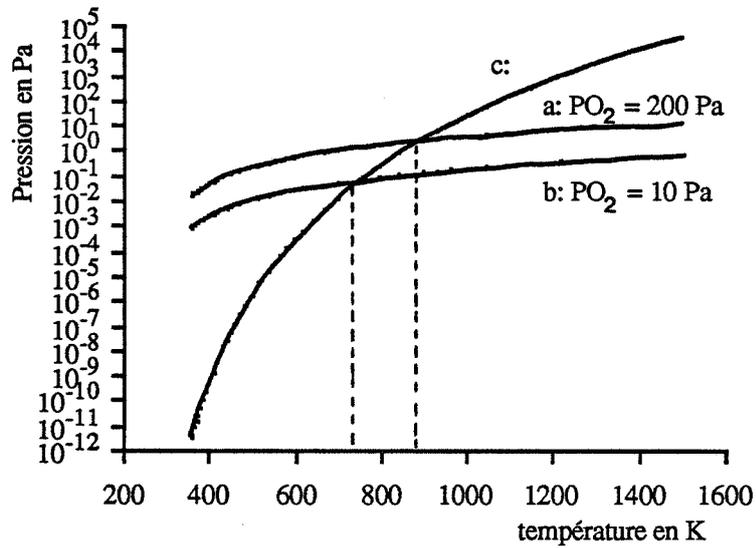
$$P_c \gg P_{\text{sat}}$$

Il suffit, pour connaître le lieu (r_c) ou la température (T_c) de cette condensation de calculer l'intersection des deux courbes (C) et (D). Ceci est fait graphiquement sur les figures 4.28 et 4.29.

On y voit alors que, pour une pression partielle d'oxygène supérieure à 10 Pa, cette condensation se produit dans tous les cas à moins de 1 cm de la source et à des températures comprises entre 600 et 900 K.



**Figure 4.28: Pression de condensation (a & b)
Pression de vapeur saturante (c)
en fonction de la distance**



**Figure 4.29: Pression de condensation (a & b)
Pression de vapeur saturante (c)
en fonction de la température**

En fait, la condition $P_{\text{SnO}_2} \geq P_{\text{sat}}$ est nécessaire mais non suffisante, pour les raisons suivantes :

1) On suppose que les molécules de SnO_2 sont à la même température que le gaz environnant : cette hypothèse suppose un équilibre thermodynamique entre les molécules de SnO_2 et le gaz. Cet équilibre ne doit être approché que pour les fortes pressions.

2) La condition $P_{\text{SnO}_2} \geq P_{\text{sat}}$ est valable au sein du gaz à l'équilibre, dans lequel les molécules (de SnO_2) possèdent une distribution des directions de leur vitesse totalement aléatoire et isotrope. Ce n'est évidemment pas le cas ici et la probabilité de choc entre molécules de SnO_2 , qui conditionne l'aptitude de celles-ci à se condenser, est alors plus faible.

3) La durée du trajet source-substrat, même si celui-ci ne se fait pas en ligne droite, est relativement courte et on doit alors tenir compte de la cinétique de condensation à l'état solide. En effet, même si les conditions de condensation sont remplies, il n'est pas évident que celle-ci "ait le temps" de se faire.

4) En réalité, la condensation n'a pas obligatoirement lieu dès que $P > P_{\text{sat}}$. Cette loi, en effet n'est valable que pour des surfaces de condensation planes. Dans le cas de la condensation en petites particules, l'énergie de surface de ces particules peut devenir non négligeable devant la chaleur latente de changement d'état et il peut y avoir sursaturation : la condensation en phase gazeuse se produit alors quand :

$$P > \omega P_{\text{sat}} \text{ avec } \omega > 1$$

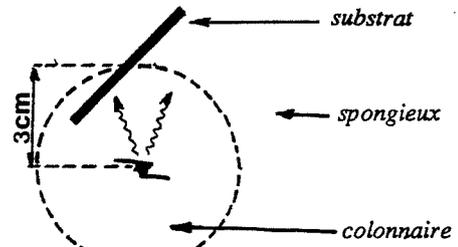
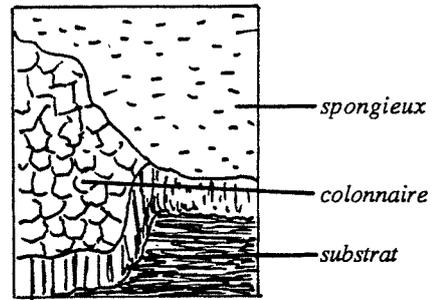
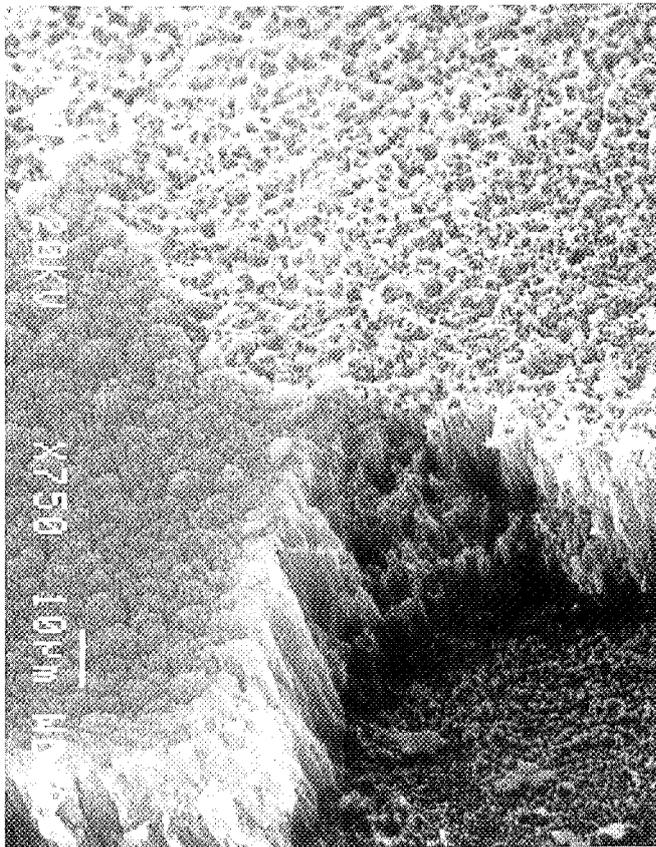
Ces considérations qualitatives nous laissent penser que le phénomène de condensation à l'état solide dans la phase gazeuse n'apparaît que pour des valeurs de pression et de distance sensiblement plus élevées que celles calculées plus haut.

Une étude théorique plus poussée fournissant des résultats quantitatifs n'a pu être faite, notamment faute de données sur la condensation à l'état solide en phase gazeuse. Néanmoins, un fait expérimental troublant pourrait nous guider:

Nous avons vu que la texture de la couche dépendait de la pression et de la distance. Lorsque l'on fait croître un de ces deux paramètres, le passage de la texture compacte à la texture colonnaire est progressif, cette appréciation étant plutôt subjective.

Le passage de la texture colonnaire à spongieuse est par contre très brutal, comme on peut s'en rendre compte sur le cliché de la figure 4.30, cliché d'une couche déposée en incidence inclinée, et donc à distance non constante.

Ce changement brutal de texture pourrait alors correspondre au changement de mode de condensation. On aurait alors :



$P=70 \text{ Pa}$, air K

Figure 4.30: "Transition" colonnaire-spongieux

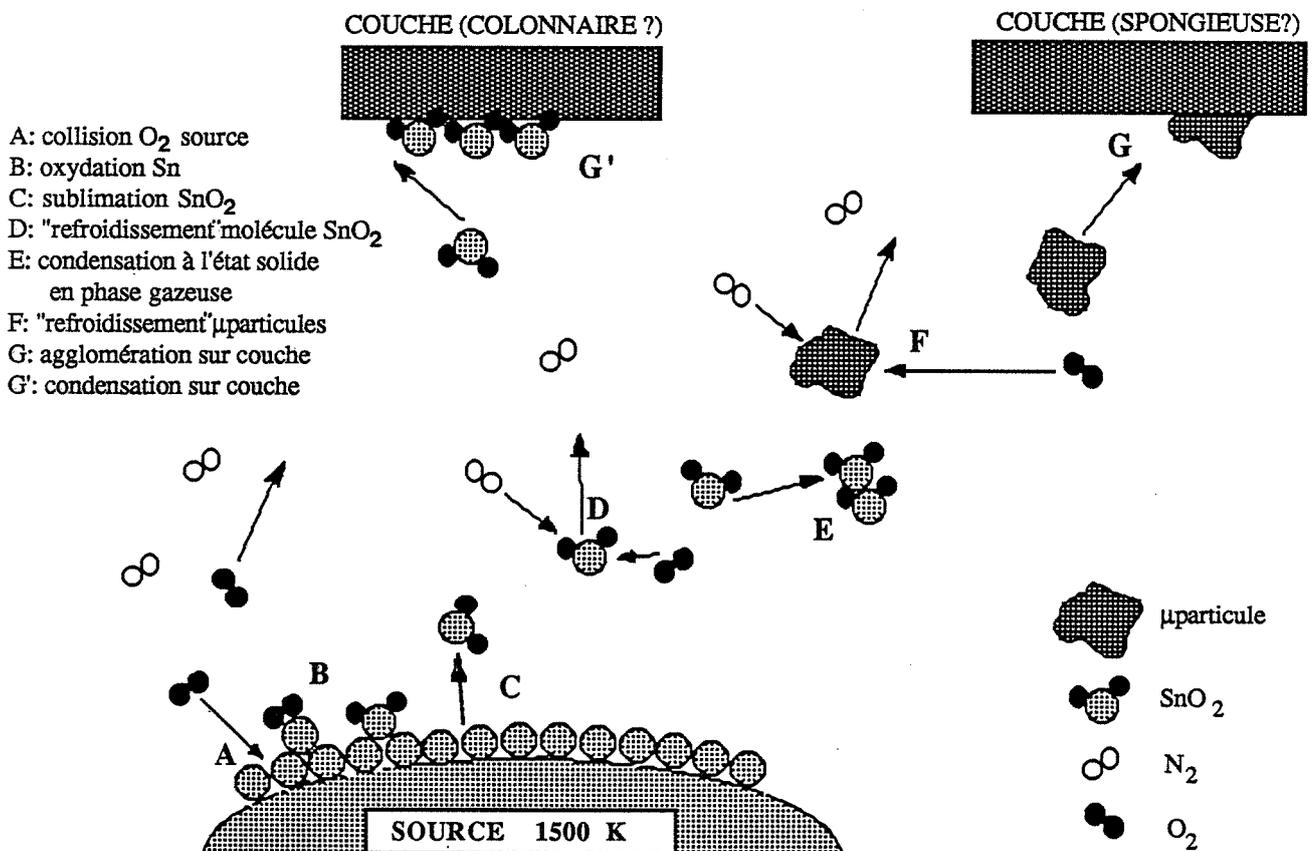


Figure 4.31: Shéma du processus de dépôt

- condensation à l'état solide sur le substrat pour les couches compactes ou colonnaires.
- condensation à l'état solide en phase gazeuse suivie de la diffusion des micro-particules obtenues jusqu'au substrat pour les couches spongieuses.

Il n'est néanmoins pas possible d'observer des différences sur la taille de grain entre les deux types des textures (25 à 35 Å avant cuisson) mais la mesure de ce paramètre est peu précise. Notons qu'il n'est pas possible non plus d'observer de discontinuité dans l'évolution d'autres grandeurs caractérisant la couche (densité, propriétés électriques...) pour des pressions de dépôt allant de 5 à 300 Pa et des distances comprises entre 2 et 7 cm.

VI-3. INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPOT SUR LA DENSITE DES COUCHES

Les molécules de SnO₂ sont émises par la source à la "température" de celle-ci, soit 1500 K. Elles sont alors "refroidies", ou perdent de l'énergie, pendant le transfert source-substrat lors des chocs avec les molécules gazeuses. La perte d'énergie totale sera d'autant plus importante que :

- la quantité de chocs sera grande, c'est-à-dire que la pression ou la distance seront importantes.
- que les molécules de gaz seront lourdes.

L'énergie moyenne des molécules au moment du dépôt conditionnera la densité de la couche qui sera alors dense si les molécules ont peu été "refroidies" ou poreuse dans le cas contraire.

La densité décroîtra donc lorsque la pression totale ou la masse molaire du gaz ou la distance augmenteront.

Ces observations concernent ici des molécules mais peuvent peut-être être appliquées à des micro-particules si l'on se trouve dans le cas de la condensation à l'état solide en phase gazeuse.

CONCLUSION:

Le processus global de la réaction qui est résumé schématiquement figure 4.31 est assez complexe. L'étape "d'émission" qui est donc en fait une oxydo-sublimation et pas une évaporation a été éclaircie.

Les étapes suivantes ont été "débroussaillées" et mériteraient une étude théorique plus poussée afin notamment de préciser les conditions pour lesquelles il y a condensation en phase gazeuse.

Les éléments indiqués dans ce chapitre permettront néanmoins d'améliorer le choix des paramètres de dépôt et donc les propriétés des couches vis à vis des gaz.

CHAPITRE 5 :

EVAPORATION REACTIVE - DEUXIEME PARTIE

PROPRIETES ELECTRIQUES DES COUCHES EN PRESENCE DE GAZ OU DE VAPEURS ORGANIQUES

I. MODE DE MESURE, RAPPELS

Rappelons que les mesures de conductivité $\sigma = f(T)$ sont, sauf mention contraire, effectuées en descente suffisamment lente de température afin de se rapprocher des courbes $\sigma = f(T)$ qui seraient obtenues par des mesures isothermes.

Dans le but de vérifier ceci, nous avons tracé des courbes pour différentes vitesses de descente (figure 5.1). Ces courbes tendent, pour de très faibles vitesses, vers une même courbe que l'on peut considérer comme représentative de la conductivité à l'état stationnaire. On peut voir que les courbes tracées à des vitesses inférieures ou égales à $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ suivent la courbe d'état stationnaire à mieux de 15 % près pour des températures comprises entre 150 et 600°C .

Nous considèrerons donc, en première approximation, que les courbes tracées en descente de température et à des vitesses de l'ordre de $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ sont représentatives de l'état stationnaire.

La plupart des mesures sont faites sous air desséché (humidité inférieure à 0,5 % à 20°C).

Les contacts sont assurés par des pointes de platine appliquées sur des électrodes en or de quelques milliers d'angströms déposées sous vide sur la couche.

Un sabot en or d'un demi millimètre d'épaisseur est interposé entre la pointe et la couche de dioxyde d'étain afin d'améliorer la qualité des contacts.

Il peut exister, avec certaines couches, des différences dans les valeurs de conductivité selon que l'on utilise la méthode des quatre pointes ou la méthode normale à 2 pointes (figure 5.2). Ces différences n'affectent que les mesures effectuées à basse température. Il peut donc exister des barrières de potentiel de contact entre l'or et le dioxyde d'étain entraînant des chutes de potentiel. Cet effet semble quelque peu amplifié si on utilise des électrodes de platine.

Seule la méthode des 4 pointes s'est avérée parfaitement reproductible et sera donc exploitée systématiquement.

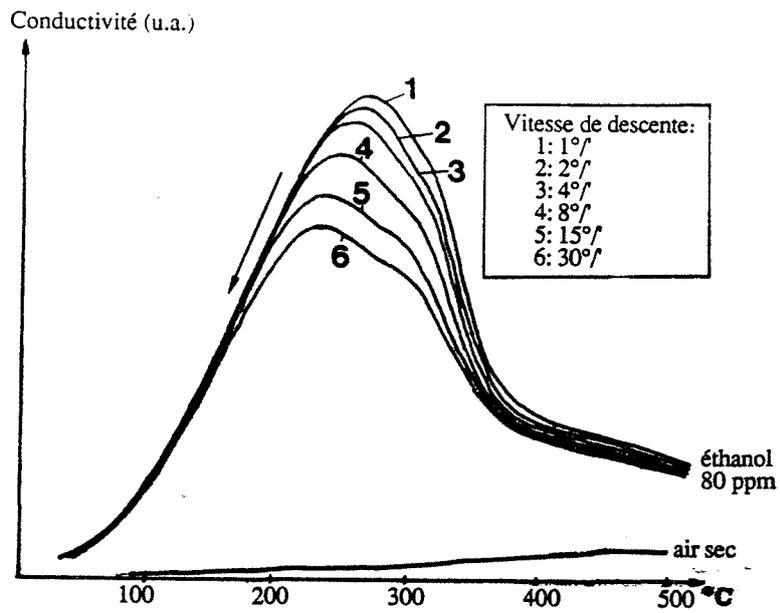


Figure 5.1: Influence de la vitesse de descente en température (64 mg, 3 cm, 120 Pa air K)

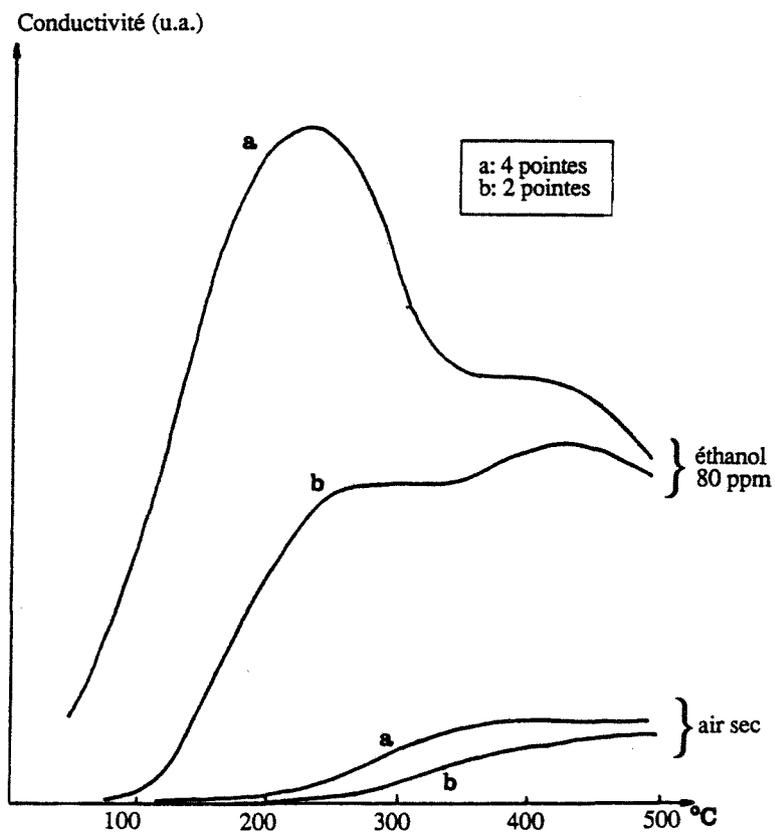


Figure 5.2: Exemple de différence entre mesure 4 pointes et mesure 2 pointes (128 mg, 2,5 cm, 60 Pa O₂)

II. INFLUENCE DE LA PRESSION PENDANT LE DEPOT SUR LES PERFORMANCES DES CAPTEURS

En présence d'éthanol à une concentration de l'ordre de 100 ppm et quelque soit la pression de dépôt, la quasi-totalité des échantillons présentent de façon plus ou moins prononcée un maximum de conductivité en fonction de la température que nous nommerons "pic".

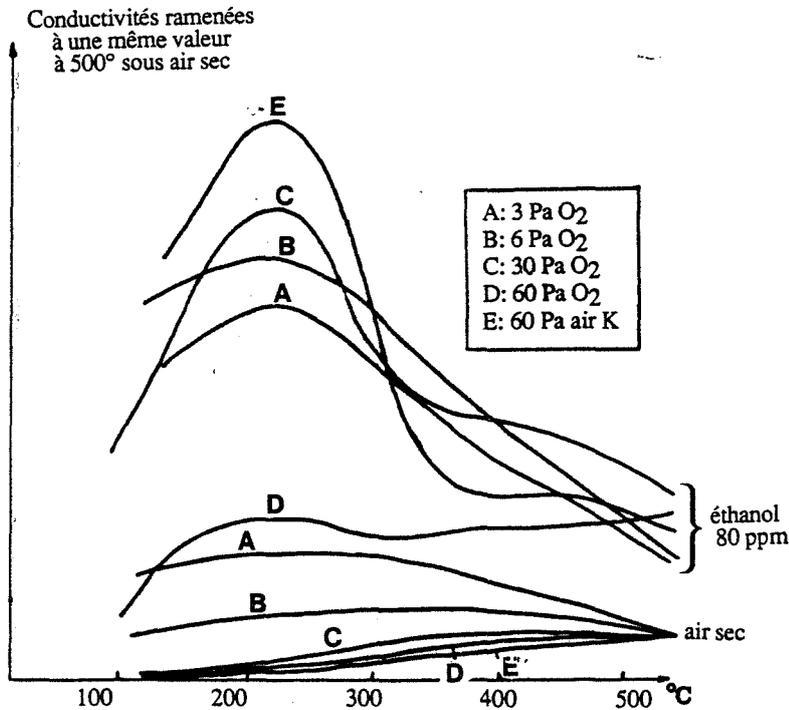


Figure 5.3: Influence de la pression de dépôt sur l'allure des courbes

Masse d'étain: 128 mg
Distance: 3 cm

La sensibilité $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$ maximale, mesurée généralement à la température du pic T_c , augmente avec la pression gazeuse du dépôt jusqu'à ce que celle-ci atteigne environ 100 Pa puis reste à peu près constante au delà de cette valeur (figure 5.3). On note toutefois, une très forte diminution de sensibilité pour les couches déposées sous une pression partielle d'oxygène supérieure à 60 Pa. Cette dégradation des performances est due à la pollution par l'oxyde de tungstène déjà évoquée dans le chapitre précédent.

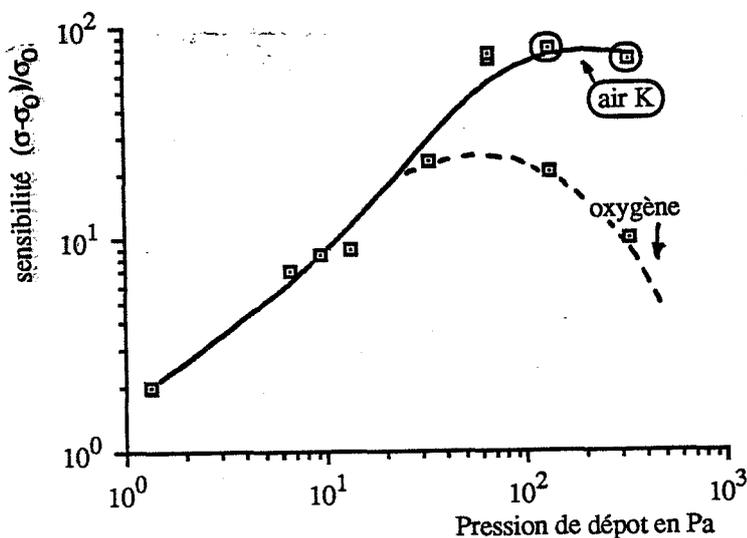


Figure 5.4: Sensibilité vers 220°C avec 120 ppm d'éthanol en fonction de la pression de dépôt

Masse d'étain: 128 mg
Distance: 3 cm

La conductivité sous air augmente en présence de vapeur d'eau et donc la sensibilité à l'éthanol diminue : elle est de l'ordre de 20 en présence de 80 ppm d'éthanol sous air humide à 20 % à 20°C (figure 5.4).

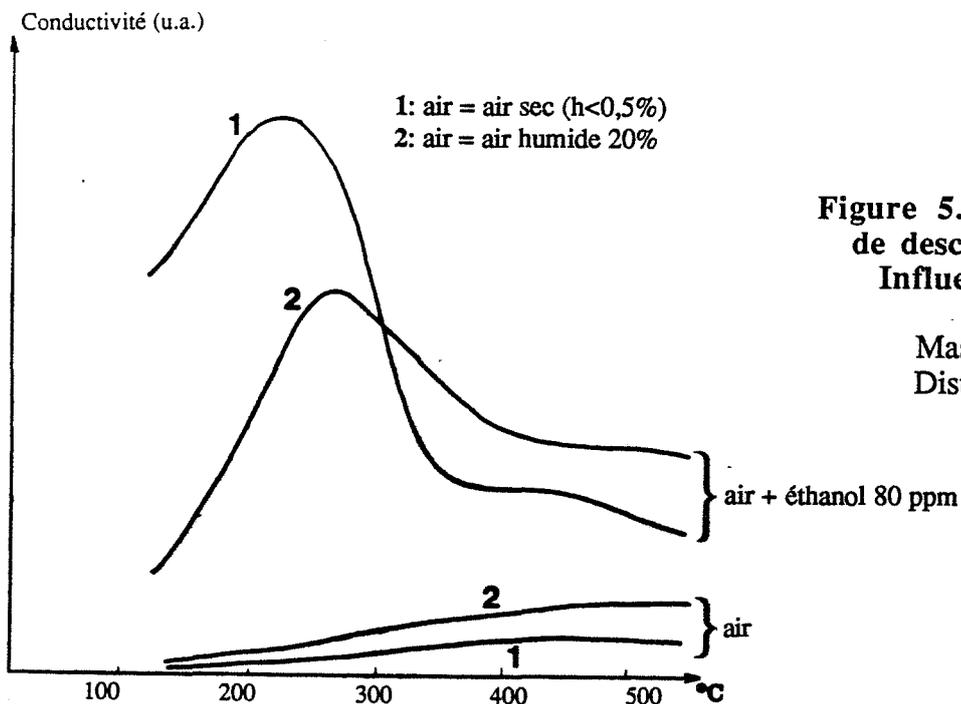


Figure 5.5: Allure des courbes de descente en température
Influence de l'humidité

Masse d'étain: 128 mg
Distance: 3 cm

L'augmentation de la pression de dépôt conduit, aussi à une modification de la forme du pic (figure 5.5) : la largeur à mi-hauteur de celui-ci diminue et on peut alors avoir des possibilités de détection sélectivité très intéressantes: il est ainsi possible, dans certains cas d'obtenir deux pics de conductivité parfaitement bien séparés caractérisant deux gaz différents, et donc de détecter sélectivement ces 2 vapeurs même si elles sont présentes simultanément. La figure 5.6 illustre cette propriété avec l'éthanol et le benzène:

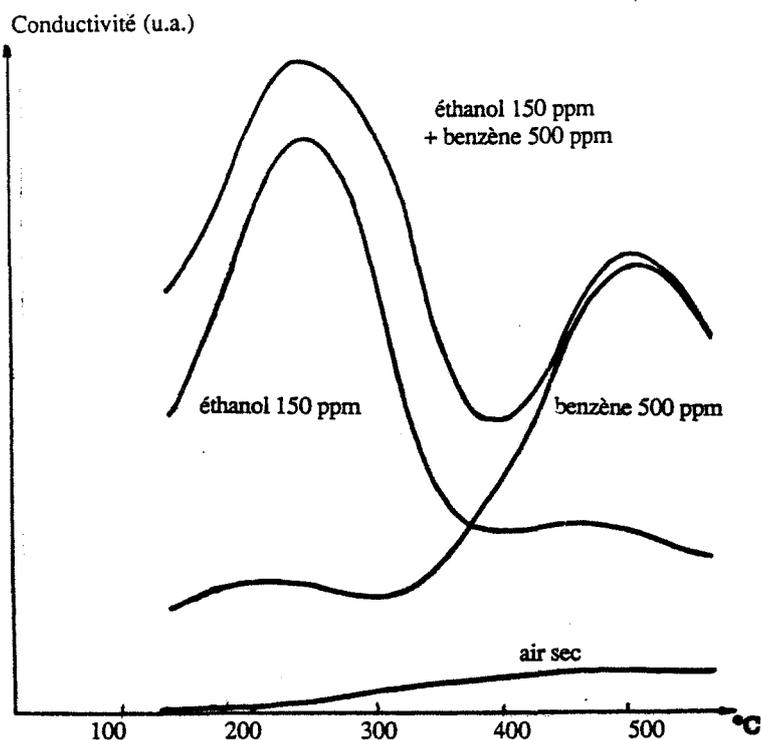


Figure 5.6:
éthanol et/ou benzène

III. INFLUENCE DE LA MASSE EVAPOREE ET DE LA DISTANCE SOURCE-SUBSTRAT

Les couches obtenues par évaporation réactive possèdent une propriété intéressante et, semble-t-il, particulière à ce genre de produit :

Il est possible de déplacer et de contrôler la position des pics de conductivité. Cela peut se faire, soit en modifiant la masse d'étain évaporée soit, en modifiant la distance source-substrat.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que, dans le premier cas, la structure et la densité de la couche demeurent constantes. Au contraire, dans le deuxième cas, il peut y avoir évolution de ces deux grandeurs, de la même façon que lorsqu'on fait varier la pression gazeuse de dépôt.

La position du pic, pour une concentration de gaz à détecter donnée, semble être en fait fonction uniquement de la masse surfacique de la couche, et cela quelque soit sa structure ou sa densité. Il est remarquable de constater que cette loi s'applique à des échantillons pouvant avoir des structures et donc des valeurs de conductivité sous air très différentes. Cela est particulièrement bien illustré sur la figure 5.7 où nous avons reporté la température de pic en fonction de la masse surfacique pour différentes conditions de dépôt:

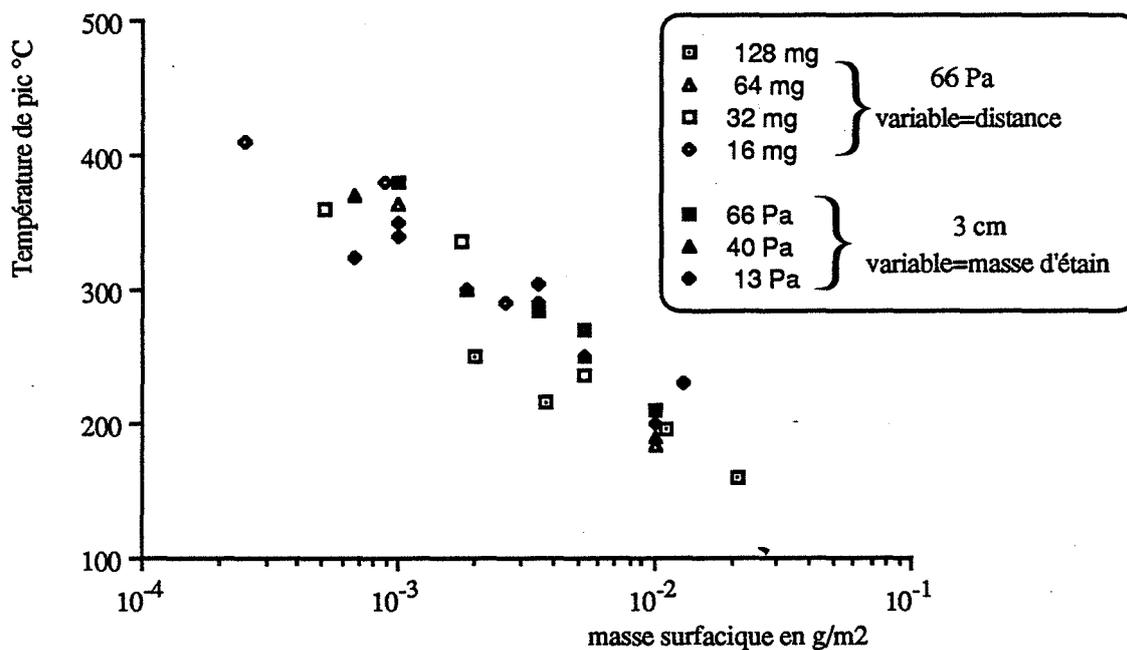


Figure 5.7

On peut donc modifier la position du pic de 2 façons différentes :

- 1) En diminuant, à distance constante, la quantité d'étain évaporé (figure 5.8), on augmente alors la température du pic et ceci en modifiant peu les valeurs de conductivité. On constatera que cette évolution se fait au détriment de la sensibilité $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$ mesurée au pic car σ_0 augmente avec T. On remarque aussi que les courbes sous air ($\sigma_0=f(T)$) sont peu influencées par la masse surfacique.

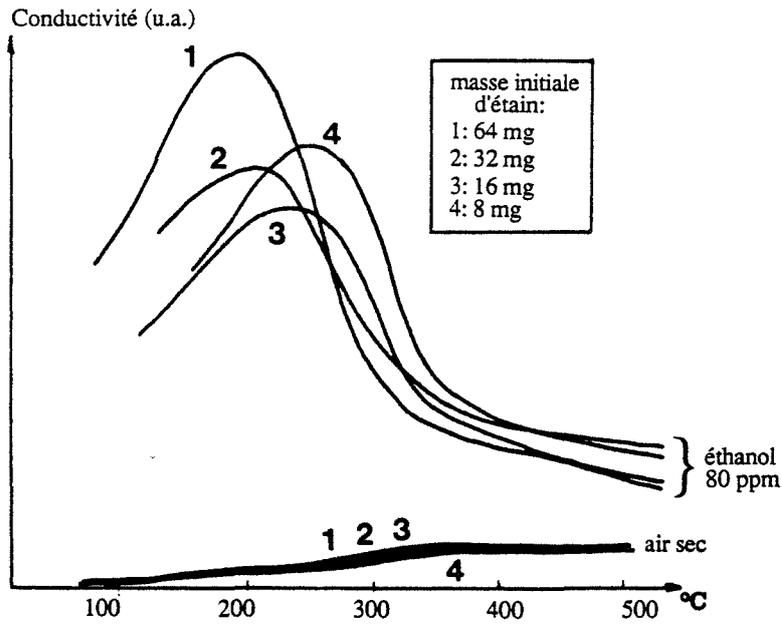


Figure 5.8: Influence de la masse initiale d'étain (et donc de l'épaisseur pour une densité constante) (2,2 cm, 60 Pa O₂)

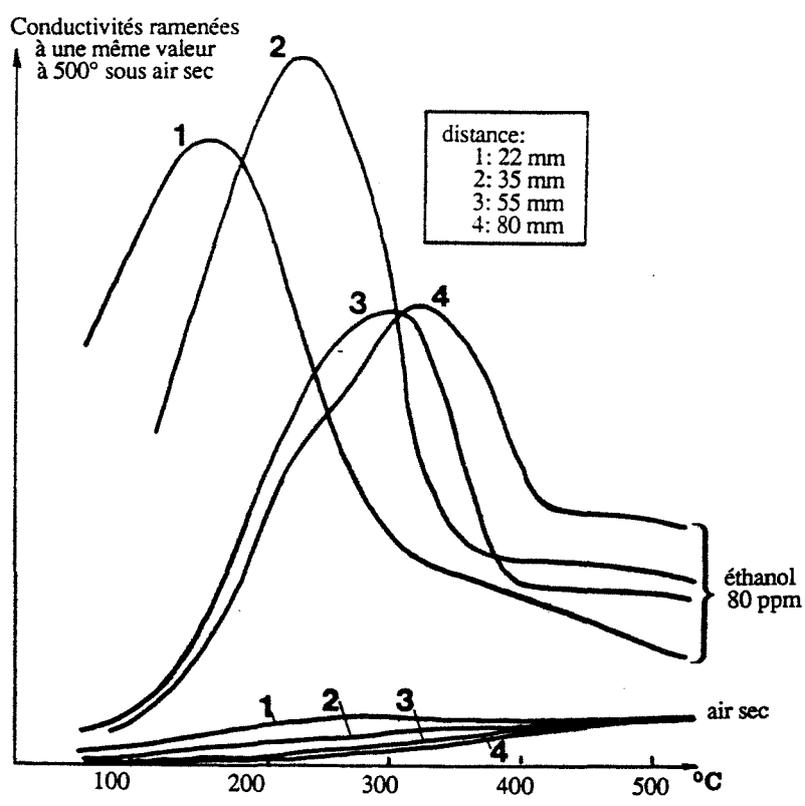


Figure 5.9: Influence de la distance source-substrat (64 mg, 60 Pa O₂)

- 2) En augmentant la distance source-substrat, pour une même quantité évaporée, on peut obtenir un déplacement identique. Ce résultat est illustré par la figure 5.9 où les courbes de conductivité sont reportées à des échelles différentes en raison des fortes variations de conductivités dues à des différences de densité des couches.

Pour une application donnée, il peut être intéressant de déplacer la position du "pic" qui correspond à la température optimale de fonctionnement du capteur : celle-ci ne doit pas être trop basse ($< 200^{\circ}\text{C}$) afin que le temps de réponse demeure correct. Elle ne doit pas être trop haute non plus car la sensibilité risque de baisser en raison de l'augmentation de la conductivité sous air avec la température.

Dans le cadre des tests de laboratoire, nous avons adopté comme conditions optimales de dépôt :

- Pression de dépôt : entre 60 et 250 Pa d'air artificiel ("air K")
- Distance source-substrat : 2 à 4 cm
- Masse d'étain évaporé : 60 à 150 mg
- $T_s = 1220^{\circ}\text{C}$.

Cela conduit à des couches de structure colonnaire à spongieuse et de densité relative comprise entre 1/40 et 1/100.

Leur sensibilité $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$ moyenne est alors de l'ordre de 40 vers 200°C avec 80 ppm d'éthanol.

IV. ESTIMATION DU TEMPS DE REPONSE

Le paramètre temps de réponse n'a pu être étudié systématiquement car notre banc d'essai ne le permet pas. Toutefois, la figure 5.10 montrant une descente effectuée en 25 heures alternativement sous air et sous 50 ppm d'éthanol permet de voir que le temps de réponse est plutôt grand à basse température, notamment dans le sens gaz \rightarrow air

Nous avons pu observer que les couches répondent aux évolutions de l'environnement gazeux en quelques secondes à haute température ($T > 450^{\circ}$). Pour obtenir un temps de réponse à 90 % inférieur à 5 minutes, il est nécessaire que la température soit supérieure à 200°C dans le sens air \rightarrow gaz et à 350°C dans le sens gaz \rightarrow air.

V. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU GAZ A DETECTER

Les courbes des figures 5.11 et 5.12 représentent la conductivité électrique du capteur en fonction de la température pour différentes concentrations d'éthanol ou de benzène comprises entre 1 et 3 000 ppm. Ces couches ont été déposées à 3,5 cm de la source sous une pression de 60 Pa d'oxygène. L'exploitation des figures 5.11 à 5.15 permet un certain nombre de remarques :

- La conductivité maximale augmente de façon non linéaire avec la concentration. Si l'on essaie d'exprimer cette grandeur sous la forme $\sigma = \alpha C^n$ (figure 5.13), on

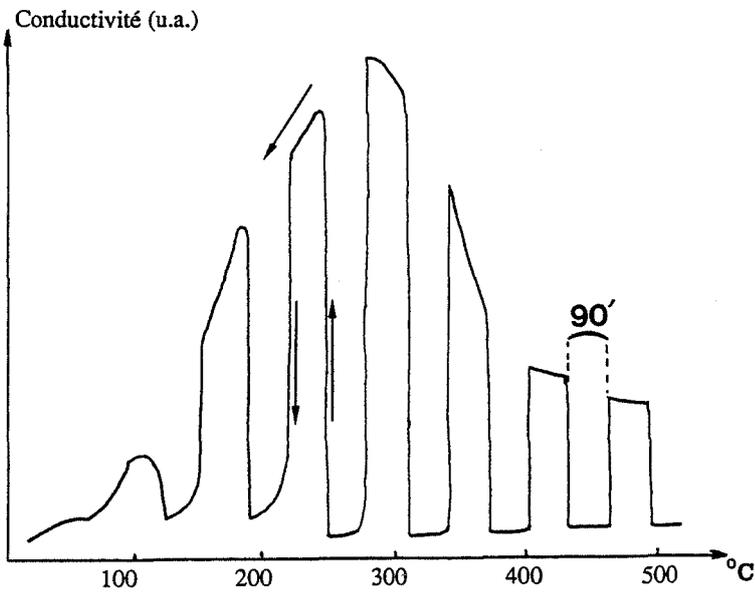


Figure 5.10: Descente effectuée en 25 heures alternativement sous air sec et sous 50 ppm d'éthanol

(64 mg, 3 cm, 120 Pa air K)

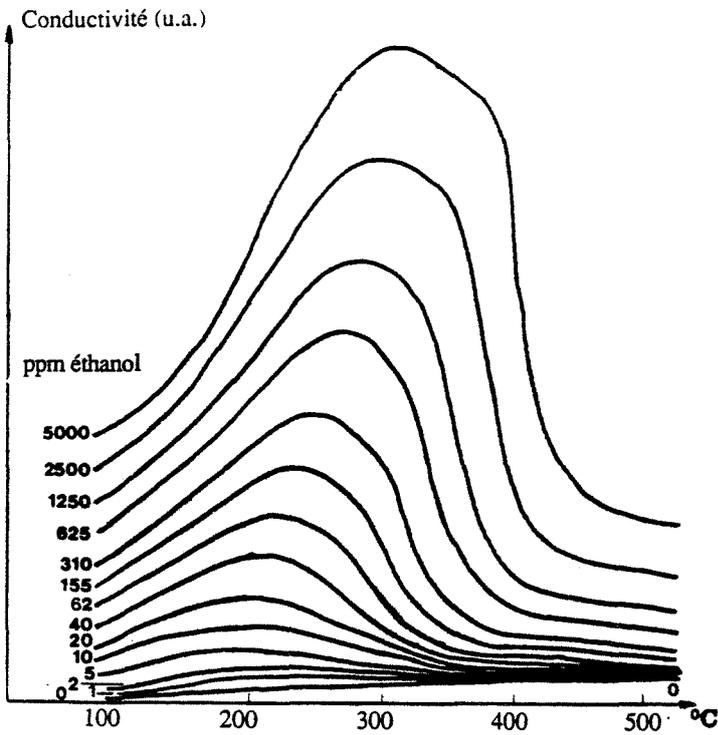


Figure 5.11: Influence de la concentration d'éthanol

(128 mg, 3,5 cm, 60 Pa O₂)

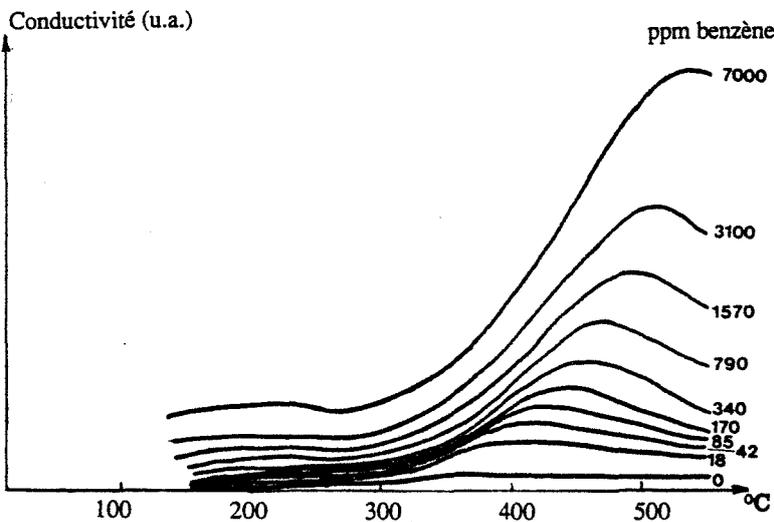


Figure 5.12: Influence de la concentration de benzène

(128 mg, 3,5 cm, 60 Pa O₂)

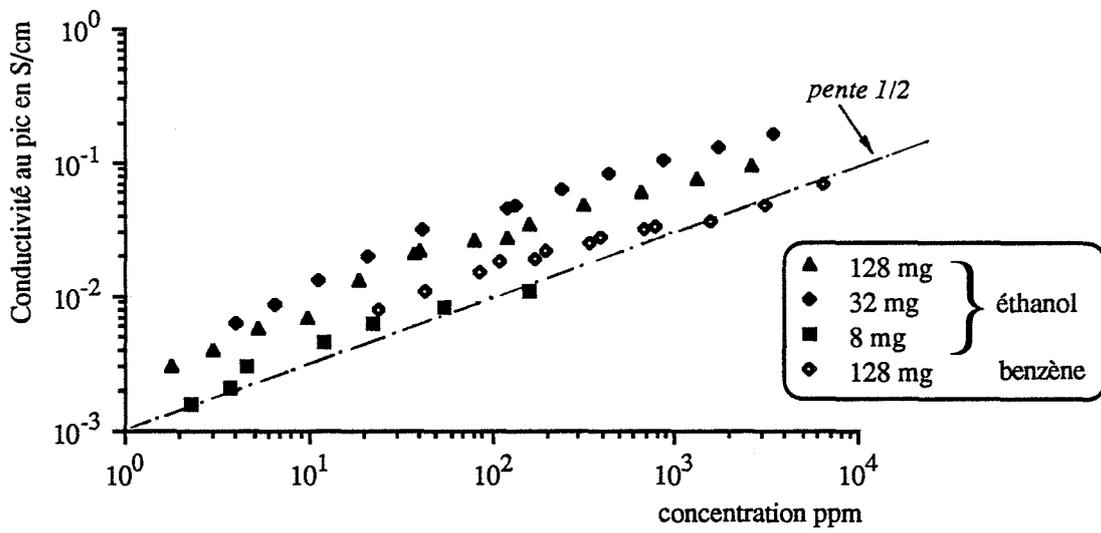


Figure 5.13: Conductivité au pic en fonction de la concentration (2,5 cm, 60 Pa O₂)

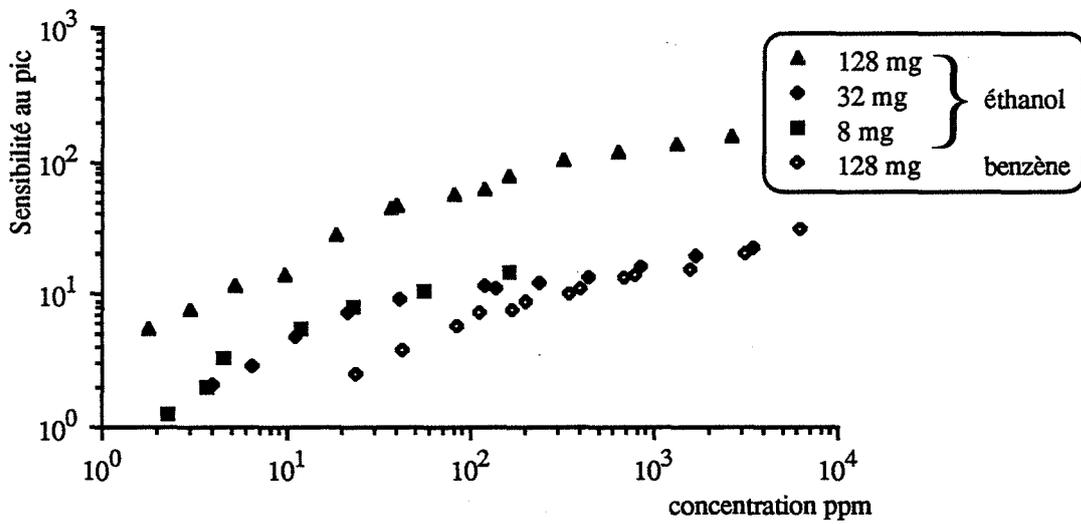


Figure 5.14: Sensibilité au pic en fonction de la concentration (2,5 cm, 60 Pa O₂)

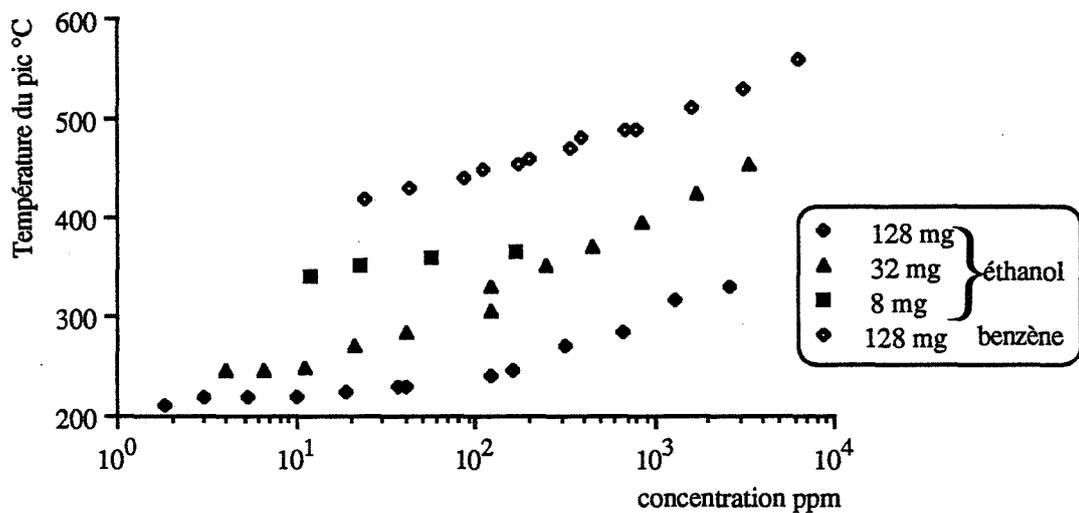


Figure 5.15: Température du pic en fonction de la concentration (2,5 cm, 60 Pa O₂)

s'aperçoit que la valeur de n est sensiblement égale à $1/2$ jusqu'à environ 100 ppm puis décroît au-delà.

- On observe un décalage du pic de conductivité vers les hautes températures quand la concentration augmente et notamment au-delà de 80 ppm. Ainsi, avec de l'éthanol, le pic peut se déplacer entre 200 et 330°C (figure 5.15).

VI. STABILITE

Les couches déposées dans les conditions optimales déjà décrites et recuites 10 heures à 600°C sont remarquablement stables dans le temps : après une semaine de cycles allant de l'ambiante à 550°C et alternativement réalisés sous air et sous éthanol, les fluctuations de conductivité observées sous air comme sous éthanol ne sont pas supérieures aux variations dues à l'installation, soit quelques %. Des mesures plus précises de la stabilité de nos couches ne seront possibles que si l'on améliore le système de génération de vapeur, notamment en le thermostatant.

Remarque :

Les couches recuites pendant 10 heures à 500°C seulement voient leur conductivité augmenter légèrement au cours du temps pour tendre, au bout de quelques jours à 500°C, vers une valeur limite. Nous avons par ailleurs observé que cette stabilité peut être atteinte beaucoup plus rapidement en traitant ces couches avec du dioxyde de soufre à 1000 ppm dans de l'air à 500°C pendant quelques minutes.

VII. PERFORMANCES DES CAPTEURS EN PRESENCE D'AUTRES GAZ OU VAPEURS ORGANIQUES

Les gaz et vapeurs dont il est question sont utilisés dans de l'air sous une concentration comprise entre 100 et 200 ppm.

a) Alcools : voir figure 5.17

A concentration identique, la sensibilité est à peu près la même pour tous les N-alcools testés. Les pics sont étroits et leur température T_c décroît quand la masse molaire de l'alcool augmente (figure 5.16).

Notons que les couches réagissent de façon sensiblement identique à l'isopropanol et au N propanol qui sont isomères.

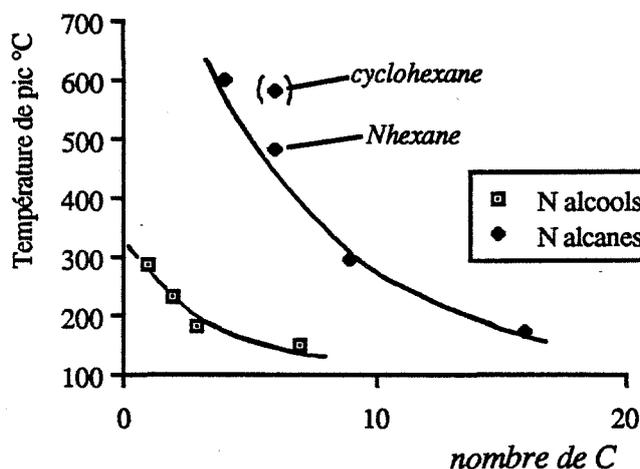


Figure 5.16: Température de pic en fonction de la longueur de la chaîne carbonée

(C=100 à 200 ppm, 128 mg, 2,5 cm, 120 Pa air K)

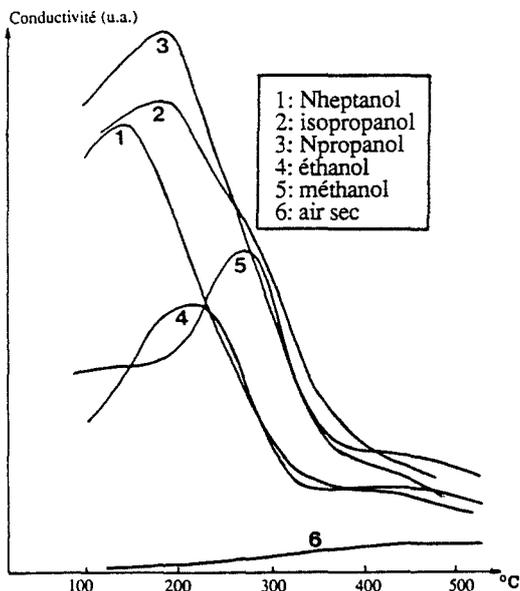


Figure 5.17:
ALCOOLS (100 à 200 ppm)
(128 mg, 3,5 cm,
120 Pa air K)

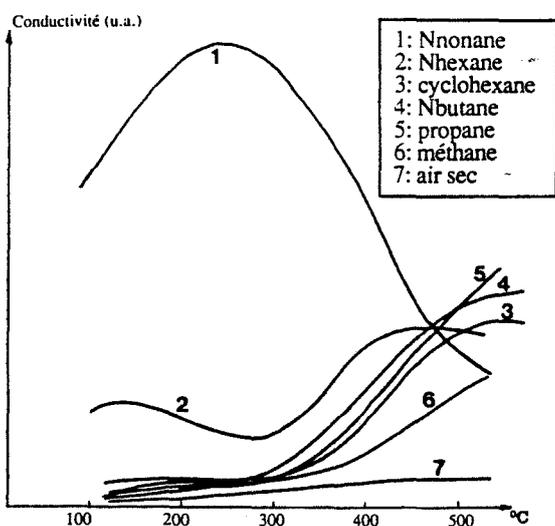


Figure 5.18:
ALCANES (100 à 200 ppm)
(128 mg, 3,5 cm,
120 Pa air K)

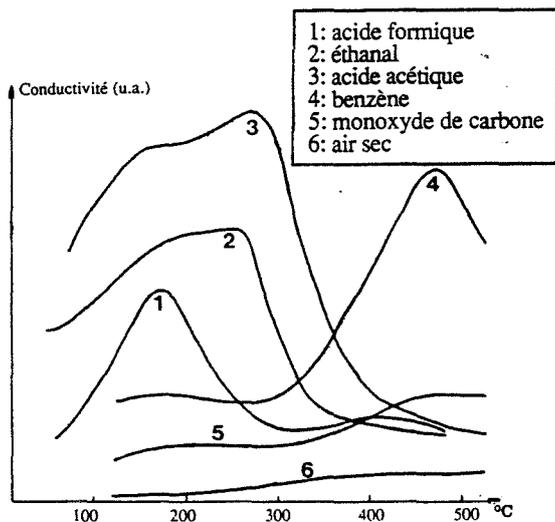


Figure 5.19: gaz et vapeurs
divers (100 à 200 ppm)
(128 mg, 3,5 cm,
120 Pa O₂)

b) **Alcanes** $C_N H_{2N+2}$: voir figure 5.18

Il n'y a pas de pic de conductivité à moins de 600°C pour les alcanes de faible masse moléculaire ($N < 4$).

Pour $N \geq 4$, il existe un pic plutôt large dont la température T_c décroît aussi quand N augmente (figure 5.19).

On peut alors supposer que les alcanes de faible masse peuvent avoir un pic à plus haute température, et cela à condition bien sûr qu'ils ne soient pas déjà craqués en phase gazeuse.

c) **Divers** : figure 5.19

- . éthanal : double pic entre 180 et 280°
- . acides acétique ou formique : pic étroit et double vers 250° + forte conductivité à basse température (?)
- . acétone : pic étroit vers 250°
- . (éthanol : pic étroit vers 230°)
- . benzène : pic étroit vers 500°
- . monoxyde de carbone : maximum très large vers 500°, dynamique de l'ordre de 5 pour 200 ppm
- . dioxyde de soufre : maximum très larges vers 380°, dynamique de l'ordre de 4 pour 200 ppm
- . H_2S : comme SO_2 mais sensibilité meilleure.

On observe généralement une très bonne sensibilité et un ou deux pics souvent étroits situés entre 200 et 300° pour tous les corps organiques possédant un ou plusieurs atomes d'oxygène.

Le benzène est le seul hydrocarbure étudié pour lequel on observe de telles propriétés mais avec une température de pic de l'ordre de 500°C et une sensibilité toutefois moins grande.

En conclusion, les couches obtenues dans certaines conditions précises de dépôt s'avèrent très performantes.

Leur sensibilité est importante vis à vis de certaines espèces organiques (alcools, aldéhydes, cétones...). La détection de gaz tels que CO , SO_2 ou des alcanes est possible bien que la sensibilité soit moins grande.

Au niveau de la sélectivité, il semble possible de discerner 2 types d'espèces sur une grande plage de concentration (10 à 5000 ppm). Ces 2 types sont :

- alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques qui donnent un pic entre 150 et 350°
- hydrocarbures qui donnent un pic au-delà de 450°C ou n'en donnent pas.

Bien qu'il existe des différences de température de pic entre espèces de ces deux familles, il semble illusoire d'espérer pouvoir discerner ces espèces au sein d'une même famille car la température du pic dépend aussi de leur concentration.

La principale qualité de ces couches, au niveau de leur utilisation est leur bonne stabilité dans le temps, facteur primordial et au moins aussi important pour un capteur que la sensibilité.

VIII. COURBES DE CONDUCTIVITE EN MONTEE EN TEMPERATURE

Les courbes $\sigma = f(T)$ que nous avons présentées jusqu'ici concernent des descentes lentes en températures et peuvent donc être considérées comme représentatives de l'état stationnaire.

Les courbes en montée de température dépendent bien sûr du milieu gazeux environnant mais aussi de la vitesse de montée et surtout de l'histoire de l'échantillon.

Elles présentent donc, si l'on ne tient pas compte de cette "histoire", une mauvaise reproductibilité et ne sont pas exploitées au niveau de la détection des gaz. Mais leur étude détaillée peut toutefois apporter des renseignements très intéressants sur les espèces adsorbées et par suite sur les mécanismes réactionnels.

Afin de se rapprocher des expériences de thermodésorption que nous exploiterons dans le chapitre suivant, nous avons adopté la procédure suivante:

Après dégazage sous air desséché à 550°C puis exposition au gaz étudié pendant 30 minutes, l'échantillon est ramené à température ambiante, toujours sous gaz. Puis il est exposé à de l'air desséché pendant 30 minutes. Le tracé de la conductivité en montée de température (3 à 100°/minutes, mais généralement 20) peut alors commencer, toujours sous air desséché.

a) Exposition à de l'air humide (figure 5.20)

On observe avec de l'air humide ($h = 5\%$) un pic de conductivité assez étroit vers 200°C dont l'amplitude croît avec la vitesse de montée. La position de ce pic décroît quand la vitesse de montée décroît : on note un déplacement de 20°C quand la vitesse de montée est divisée par 2. De même, la hauteur, et la surface du pic augmentent si on augmente la durée d'exposition à l'air humide. En présence d'air relativement sec ($h \leq 0,5\%$), ce phénomène est encore observable (figure 5.20 - c) mais avec une amplitude sensiblement moins importante.

Ce dernier point montre que le phénomène est lié à l'adsorption-désorption de l'eau et que la surface du pic croît avec la quantité d'eau adsorbée.

Remarquons que l'on peut observer, au delà de 300°C, un autre pic beaucoup moins important mais semblant avoir les mêmes propriétés.

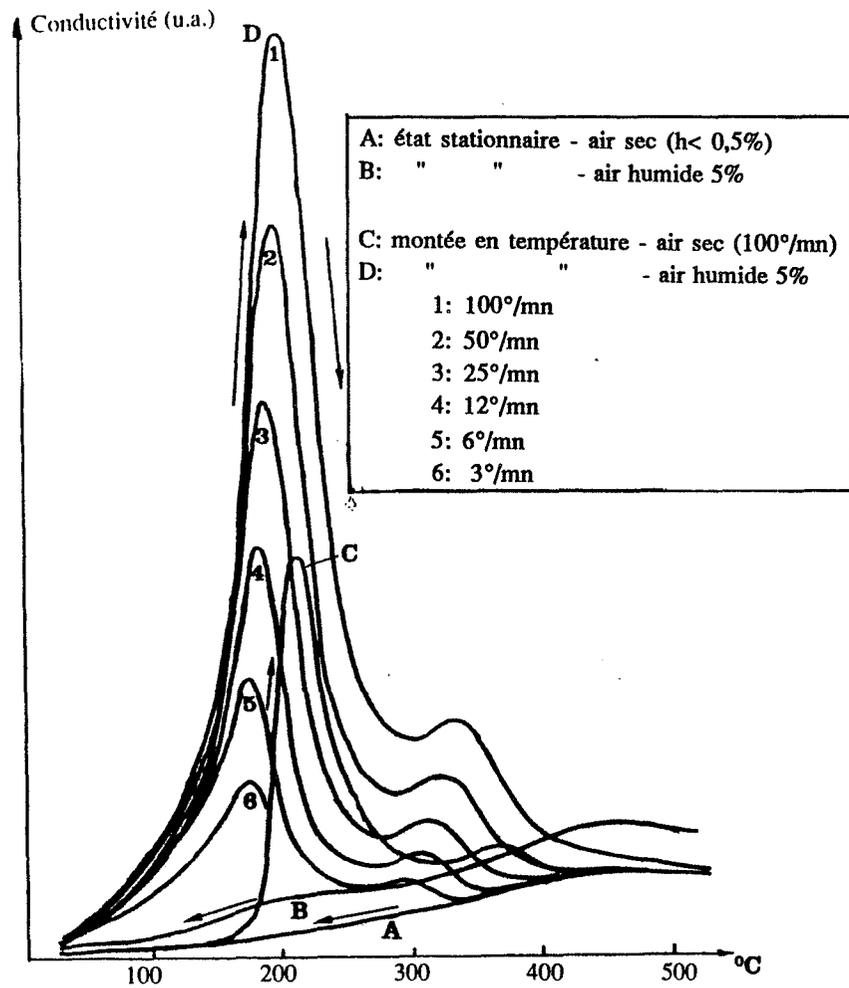


Figure 5.20: Courbes de conductivité en montée en température sous air sec après 30' d'exposition à de l'air sec ou humide

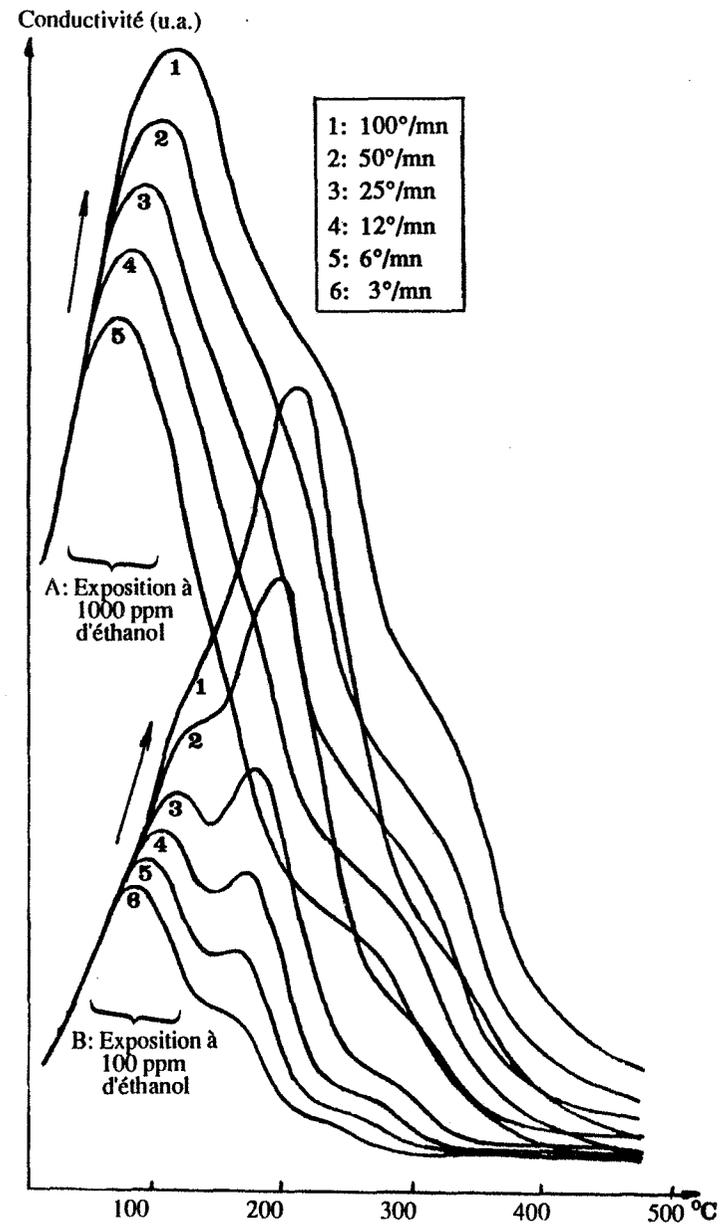


Figure 5.21: Courbes de conductivité en montée en température sous air sec après 30' d'exposition à de l'éthanol

b) Exposition à l'éthanol

On peut voir sur la partie de la figure 5.21 relative à un échantillon exposé à 100 ppm d'éthanol, qu'il existe 2 maxima plus ou moins bien marqués selon les conditions expérimentales.

Le pic situé vers 200°C peut s'identifier à celui déjà observé sous air humide car son intensité ainsi que sa position semblent évoluer de la même façon.

Le deuxième pic, situé vers 120°C évolue beaucoup plus lentement avec la vitesse de montée en température et peut même pratiquement disparaître pour les plus fortes valeurs de celle-ci.

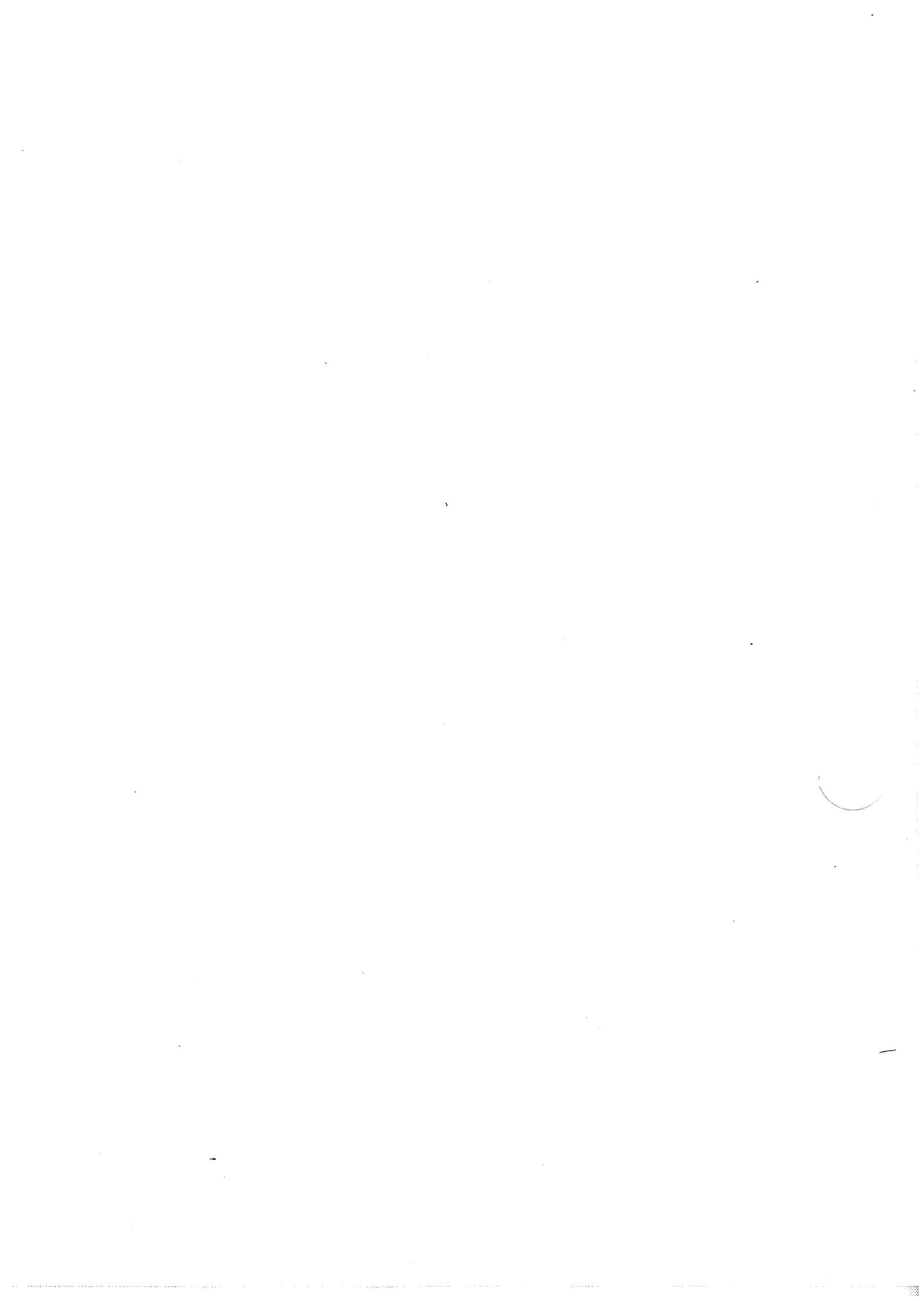
Si la concentration en éthanol pendant l'exposition est plus importante (1000 ppm), ce deuxième pic devient prépondérant devant le premier qui semble peu évoluer. Ceci pourrait indiquer que le deuxième pic est une conséquence de l'exposition à l'éthanol alors que le premier n'est dépendant que de la vapeur d'eau. On remarquera aussi que la position de ces pics est indépendante de la concentration.

On peut constater sur ces courbes la présence d'épaulements entre 300 et 400°C.

Des résultats similaires ont par ailleurs été observés avec de l'éthanol ou de l'acide acétique.

Certaines de ces propriétés rappellent des propriétés générales des courbes obtenues par thermodésorption, notamment l'évolution des courbes avec la vitesse de montée en température. Les phénomènes électriques observés pourraient donc être intimement liés à des processus de désorption, d'où l'intérêt d'étudier les réactions à la surface de SnO₂ et les espèces désorbées à la suite de ces réactions par des expériences de thermodésorption.

Remarquons enfin que cette procédure, jusqu'ici non exploitée sur le plan de la détection des gaz, pourrait présenter certains intérêts : après un temps "d'intégration" suffisamment long à basse température, il pourrait en effet être possible d'avoir des informations sur la présence de certaines espèces présentes sous de très faibles concentrations.



CHAPITRE 6 :

EVAPORATION REACTIVE - TROISIEME PARTIE

ETUDE DES REACTIONS DE SURFACE PAR THERMODESORPTION

I. LA THERMODESORPTION - GENERALITES

I.1. THEORIE

La thermodésorption (T.D.S.) est particulièrement bien adaptée à l'étude des espèces chimisorbées sur un solide. Ces espèces sont caractérisées par leur nature chimique et par leur énergie de liaison avec l'adsorbant. Lorsqu'on chauffe celui-ci, l'énergie E_d nécessaire à la rupture des liaisons est fournie sous forme thermique et les espèces désorbent. Elles sont alors analysées de façon continue au moyen d'un spectromètre de masse.

Comme cela a déjà été vu dans la première partie, la vitesse de désorption d'une espèce peut s'écrire sous la forme : (46)

$$-\frac{d|X|}{dt} = V_d = k_{d_0} \exp(-E_d/RT) [X]^n \quad (A)$$

où :

- E_d est l'énergie d'activation de désorption
- k_{d_0} est le facteur de fréquence
- $[X]$ est la concentration en particules adsorbées et n l'ordre de la réaction.

Au cours d'une montée linéaire en température, les deux termes $\exp(-E_d/RT)$ et $[X]^n$ varient en sens inverse ; la vitesse de désorption passe donc par un maximum pour une température T_M caractéristique de l'espèce analysée. L'enregistrement de la courbe $V_d = f(T)$ constitue ainsi le spectre de thermodésorption d'une ou de plusieurs espèces données (figure 6.1).

Il est possible, en traçant ce spectre pour plusieurs vitesses de montée, et en faisant quelques hypothèses simples, de connaître l'ordre de grandeur de E_d et k_{d_0} .

Toutes nos expériences de thermodésorption ont été réalisées en programmation linéaire de température :

$$T = T_0 + at \quad (B)$$

où T_0 est la température initiale de l'échantillon et a la vitesse de chauffage.

Dans la suite des calculs, nous appellerons T_M la température de l'échantillon à l'instant t_M lorsque la vitesse de désorption est maximale. Ce maximum se traduit par la relation :

Figure 6.2: Schéma de l'installation de thermo-désorption

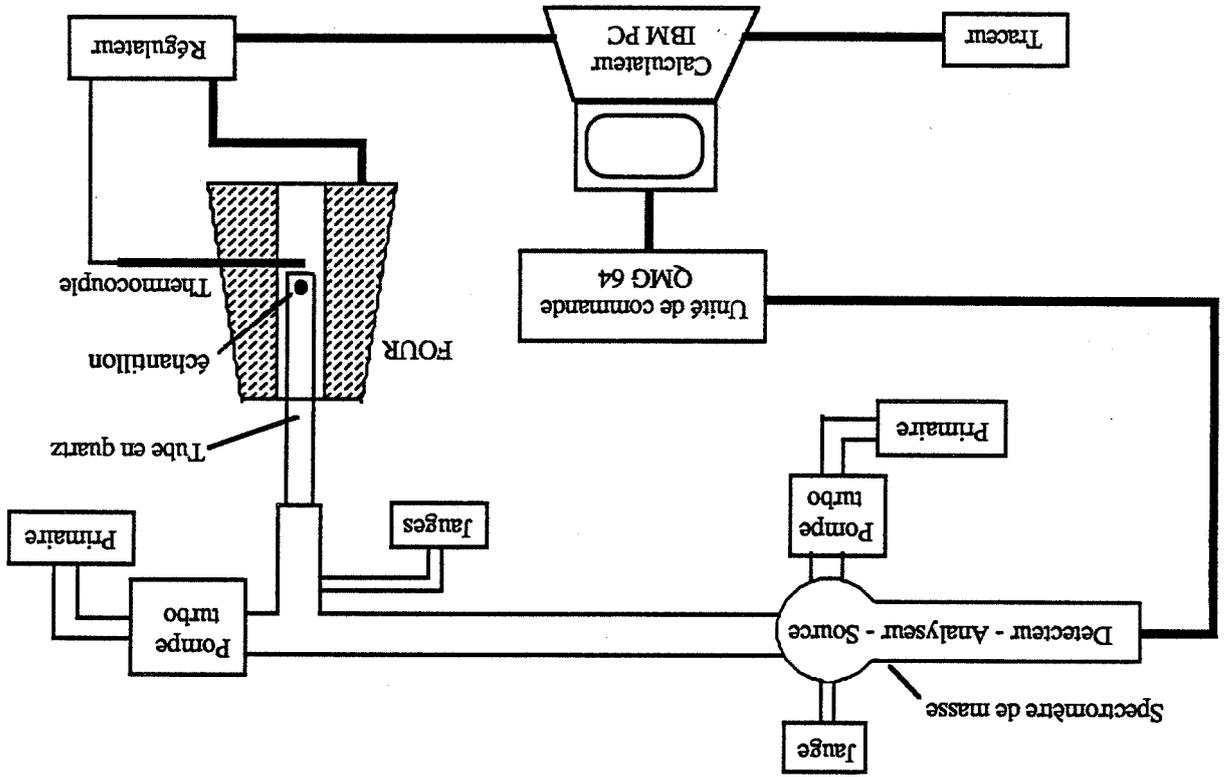
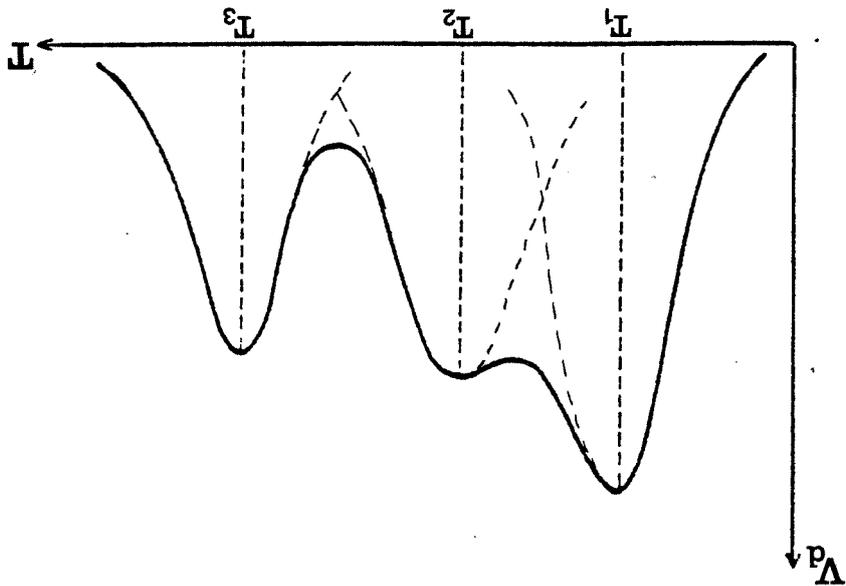


Figure 6.1: Exemple de spectre de thermo-désorption



$$\left(\frac{dV_d}{dT}\right)_{T=T_M} = \frac{1}{a} \left(\frac{dV_d}{dt}\right)_{t=t_M} = 0 \quad (C)$$

Les résultats qui suivent reposent sur une hypothèse simplificatrice fondamentale:

L'énergie d'activation de désorption E_d et le facteur de fréquence k_d ne dépendent ni de la température ni du degré de recouvrement de la surface.

Soit : $E_d = \text{constante}$ et $k_d = \text{constante}$.

On obtient alors les relations :

$$\frac{E_d}{RT_M^2} = \frac{k_d}{a} \exp(-E_d/RT_M) \quad \text{si } n=1 \quad (D)$$

$$\frac{E_d}{RT_M^2} = 2[X]_M \frac{k_d}{a} \exp(-E_d/RT_M) \quad \text{si } n=2 \quad (E)$$

Nous remarquons que T_M est fonction non seulement de k_d et E_d mais aussi de la vitesse de chauffage a et, si $n \neq 1$, de la concentration.

Dans le cas d'une désorption du 1er ordre (cas le plus général), on peut connaître facilement l'ordre de grandeur de k_d et E_d à partir du décalage du maximum ΔT observé quand la vitesse de montée est multipliée par 2 :

si $\Delta T \ll T_M$, on obtient à partir de (D) :

$$E_d \# \frac{RT_M^2}{\Delta T} \text{Log } 2 \quad (F)$$

$$k_d \# \frac{a E_d}{RT_M^2} \exp\left(\frac{E_d}{RT_M}\right) \quad (G)$$

Notons enfin que si toutes les molécules sont désorbées à la fin de la thermodésorption, la quantité de produit désorbée peut se déduire de l'intégration de la courbe $V_d = f(T)$ obtenue. En effet :

$$V_d = -\frac{d[X]}{dt} \quad \text{donc} \quad [X]_0 = -\int_0^t V_d dt = \frac{-1}{a} \int_0^{T_{fin}} V_d dT \quad (H)$$

I.2. APPAREILLAGE (figure 6.2)

Le spectromètre de masse utilisé est un spectromètre quadrupolaire BALZERS QMG 64. Les molécules du gaz à analyser sont ionisées par choc électronique dans la source ionique.

Elles sont alors accélérées puis séparées dans l'analyseur quadrupolaire selon leur rapport masse/charge (m/e). On obtient alors, après détection et amplification, un signal électrique E proportionnel à la quantité d'ions ayant un rapport m/e déterminé détectés par unité de temps. Si P_i est la pression partielle de l'espèce étudiée, on a donc :

$$P_i = \alpha E_i$$

Les molécules désorbées pendant la montée en température sont donc détectées puis évacuées au moyen d'une pompe turbomoléculaire.

La variation de pression en fonction du temps dans l'analyseur est exprimée par la différence de deux vitesses : la vitesse de désorption du gaz $V_d = -d[X]/dt$ et la vitesse de pompage v_p :

$$\frac{dP}{dt} = \frac{RT}{V} \frac{d[X]}{dt} - \frac{RT}{V} \frac{dn}{dt}$$

où dn/dt est le flux de particules évacuées hors de l'enceinte de volume V, donc:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n}{V} v_p$$

Et :

$$V_d = -\frac{d[X]}{dt} = \frac{V}{RT} \frac{dP}{dt} + v_p \frac{P}{RT} = \frac{V}{RT} \left(\frac{dP}{dt} + \frac{P}{\tau} \right)$$

où $\tau = V/v_p$, temps caractéristique de pompage du système pompe + enceinte. Dans notre cas, τ est de l'ordre de 0,04 s.

Donc pour des vitesses de montée pas trop grandes, on peut faire l'approximation :

$$\frac{dP}{dt} \ll \frac{P}{\tau}$$

Donc, à chaque instant :

$$V_d = \frac{V}{RT} \frac{P_i}{\tau} = \frac{v_p P_i}{RT} = \frac{\alpha v_p}{RT} E_i$$

Le signal mesuré est donc bien proportionnel à la vitesse de désorption d'une espèce donnée.

Le QMG 64 est relié à un micro-ordinateur de type PC dont les fonctions sont les suivantes :

- pilotage du QMG 64 : déclenchement des mesures, choix des rapports m/e (1 à 63) et des différents paramètres.
- acquisition des données (température, pression partielle pour chaque rapport m/e), traitement (lissage, soustraction du fond continu), stockage.
- génération de la consigne de température vers un régulateur de type CORECI MICROCOR III.

II. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES CONCERNANT LES RESULTATS DE THERMODESORPTION DU DIOXYDE D'ETAIN

Au sein du laboratoire, C. Pijolat (1) s'est intéressé à la désorption de l'eau à partir d'échantillons frittés n'ayant "vu" que de l'air sec ou peu humide.

Il remarque que celle-ci désorbe à partir de plusieurs sites et que les maxima sont situés à des températures de 180, 380, 550, et 750°C.

Rappelons que les capteurs obtenus à partir du produit fritté et soumis à un traitement au dioxyde de soufre ont des propriétés électriques intéressantes très proches de celles obtenues avec nos couches (évaporation réactive).

Or avant traitement, le pic de thermodésorption à 180°C est absent et celui à 550°C est prépondérant. Après traitement, le pic 550°C disparaît au profit du pic à 180°C (figure 6.3).

Il semble donc exister un rapport fondamental entre les propriétés électriques du capteur et les sites dits "OH₁₈₀".

C. Pijolat remarque par ailleurs qu'une montée en température ou que l'application d'un champ électrique suffisamment important sur un échantillon fritté peuvent conduire à la formation d'une espèce activée dite "[OH]*" susceptible de modifier les propriétés électroniques de la surface.

Kohl (47) utilise la thermodésorption afin d'étudier la décomposition de produits organiques, dont l'éthanol, sur un monocristal de SnO₂.

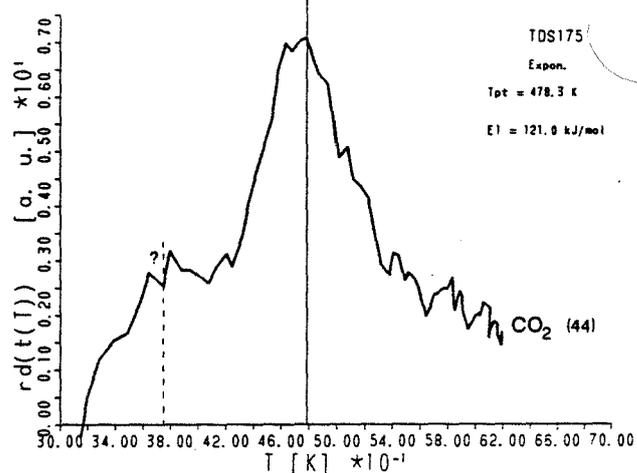
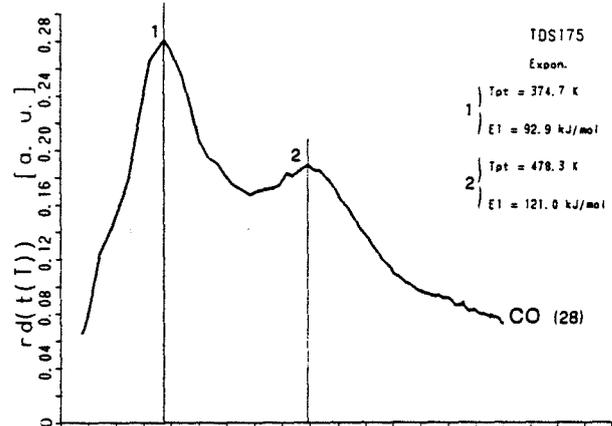
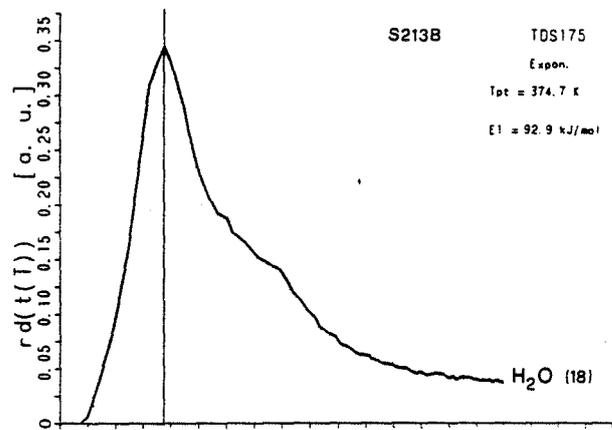
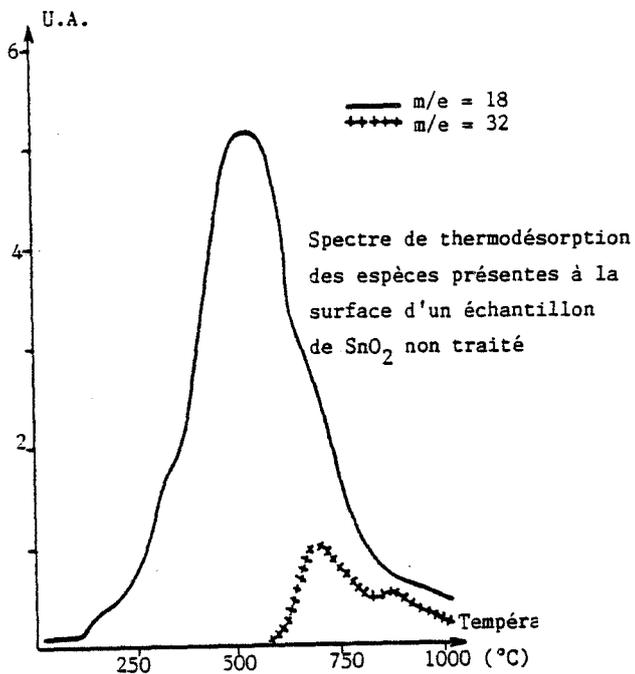
Pour ce faire, l'échantillon à étudier est chauffé sous vide à 600°C. Puis un "faisceau moléculaire" du gaz étudié avec "flux constant" est dirigé vers la surface avant (ou pendant ?) la thermodésorption.

Il observe, sur la face (110) d'un monocristal exposé à l'éthanol, la désorption des produits suivants (figure 6.5):

- éthanol à 350 K
- éthylène + eau à 400 K
- éthanal à 450 K

Puis il en déduit un schéma réactionnel conduisant à la formation de ces produits (figure 6.5).

Il mesure simultanément et donc sous faible pression ($P < 10^5$ Pa) la conductivité électrique de l'échantillon et observe un maximum vers 360 K.



désorption des masses 18, 28 et 44 uma de l'échantillon S213B après une grande exposition au CO (!).

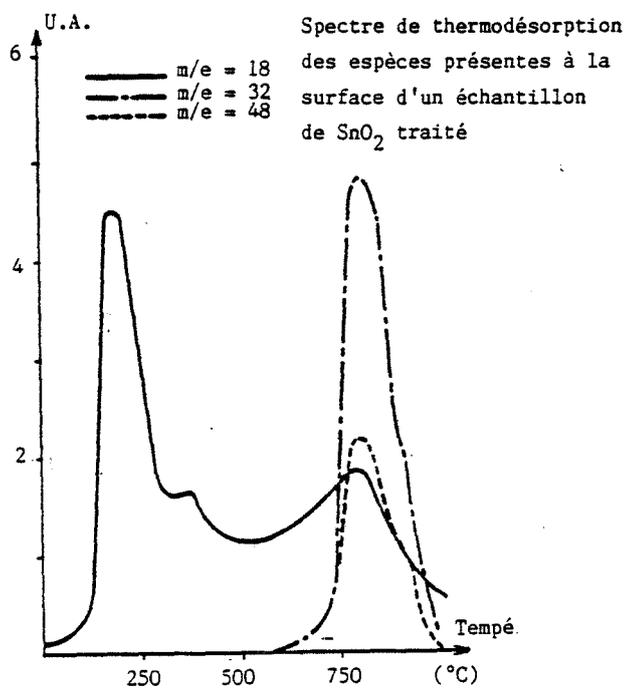
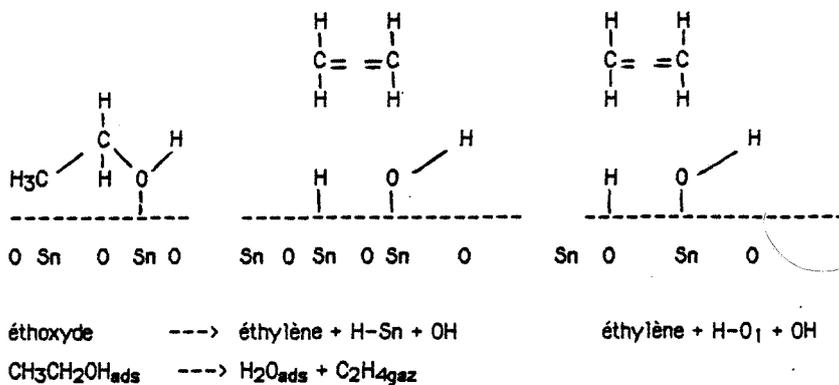
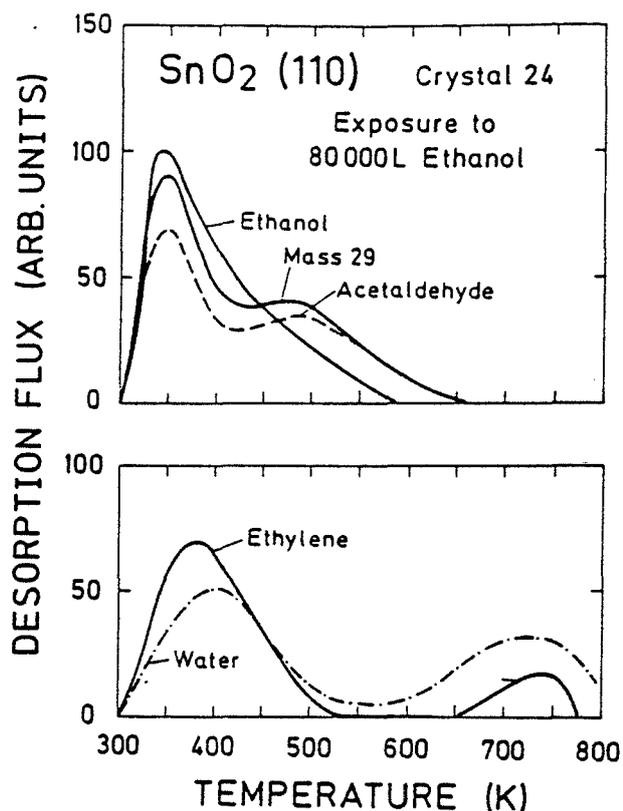


Figure 6.3: TDS de SnO₂ fritté: influence d'un traitement au dioxyde de soufre
 C. PIJOLAT (1)

Figure 6.4: TDS de couches minces de SnO₂ obtenues par pulvérisation cathodique. E. BORNAND (49)

a: Spectre de thermo-désorption d'une face (110) de SnO₂ après exposition à l'éthanol



b: Mécanismes de réaction de surface proposés

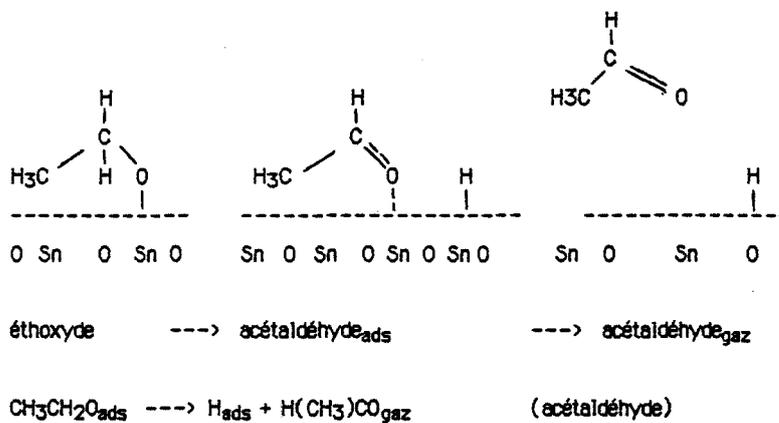


Figure 6.5: Travaux de Kohl (47)

Des essais sont aussi réalisés avec de l'eau, de l'acide acétique, du méthane du monoxyde de carbone ou de l'arsine sur des monocristaux mais aussi sur des produits frittés ou sur des couches minces (dépôt métallique oxydé).

Différents mécanismes de décomposition sont alors proposés mais aucune corrélation ne semble avoir été vraiment établie avec les propriétés électriques.

Bornand (49) a utilisé un procédé à peu près analogue (exposition au gaz sous faible pression, dans l'enceinte TDS) avec des couches minces de dioxyde d'étain obtenues par pulvérisation cathodique : il observe après exposition au CO la désorption des produits suivants :

- eau à 380 K
- CO à 380 K et 480 K
- CO₂ à 480 K (+ épaulement à 380 K).

Il semble de plus observer une certaine corrélation entre la désorption du CO et la variation de la résistance de l'échantillon.

III. PROCEDURE EXPERIMENTALE

Les échantillons utilisés en TDS sont déposés sur un substrat de verre d'environ 2 cm². La température maximale d'étude sera donc inférieure à 700°C, la vitesse de montée étant, sauf indication contraire, de 25°/mn.

Pour des raisons pratiques, l'exposition des échantillons aux espèces étudiées se fait à l'extérieur de l'enceinte de TDS, dans le réacteur utilisé par ailleurs pour les mesures électriques. Cette exposition se fait donc dans les mêmes conditions que pour les expériences concernant la mesure de conductivité en montée en température.

L'échantillon est donc chauffé à 550°C sous air desséché, puis il est exposé au gaz toujours à 550°C pendant 30 minutes. La descente en température jusqu'à température ambiante se fait sous gaz en 30 minutes, puis l'échantillon est transféré dans le réacteur de TDS. Ce transfert doit être rapide (quelques minutes) pour deux raisons :

- 1) L'échantillon est alors hors équilibre et certaines espèces risquent de désorber, même à température ambiante.
- 2) Une exposition trop longue à l'air ambiant du laboratoire entraîne la présence "d'impuretés" décelables dans le spectre TDS. Afin de minimiser cet effet, l'échantillon est maintenu fermé dans une boîte de petite dimension pendant le transport d'une installation à l'autre.

Puis il est donc introduit dans l'enceinte (tube de quartz dans un four tubulaire) où une pompe turbomoléculaire permet d'atteindre une pression résiduelle inférieure à 10⁻⁴ Pa en 20 minutes environ.

Il est nécessaire de respecter scrupuleusement cette procédure pour tous les échantillons afin de standardiser la quantité de produit adsorbée : ainsi la durée entre la fin de

l'exposition et le début de la thermodésorption devra toujours être la même, soit environ 25 minutes.

De plus, le tube de quartz de thermodésorption devra être impérativement froid ($T \leq 20^\circ\text{C}$) au moment de l'introduction de l'échantillon et pendant le pompage, afin d'éviter toute désorption.

Le spectromètre de masse permet d'observer, pour chaque gaz présent dans l'enceinte, différentes masses correspondant aux différents fragments de molécule ou aux différents degrés d'ionisation des espèces désorbées craquées dans la source ionique. Ce "spectre" de masses est caractéristique de chaque gaz mais il dépend quelque peu de l'appareillage utilisé. Notre appareillage a donc été étalonné pour certains gaz ou vapeurs comme l'eau, l'éthanol, etc... . Les spectres de masses pour les autres gaz sont extraits des tables (50).

Si plusieurs espèces complexes sont désorbées à la même température, le problème est alors de les discerner entre elles.

Supposons que l'on explore m masses et que pour une température donnée, on soit en présence d'un mélange de n espèces à des concentrations x_i ($1 \leq i \leq n$ et $\sum x_i = 1$). La i ème espèce aura un spectre de masses ($a_{i,1}, a_{i,2}, \dots, a_{i,j}, \dots, a_{i,m}$) où $a_{i,j}$ est la proportion de fragments de masse j pour l'espèce i . Ces coefficients sont connus grâce aux tables ou aux expériences d'étalonnage.

Le signal relatif à la j ème masse pour le mélange sera :

$$y_j = \sum_{i=1}^n a_{i,j} \cdot x_i$$

Soit, sous forme matricielle :

$$Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ y_m \end{bmatrix} = [a_{i,j}] \begin{bmatrix} x_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ x_n \end{bmatrix} = A.X$$

On pourra alors connaître les valeurs des concentrations x_i des n espèces en inversant la matrice A :

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ x_n \end{bmatrix} = A^{-1} \begin{bmatrix} y_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ y_m \end{bmatrix}$$

En fait, pour beaucoup de cas simples, un travail de déduction permet d'aboutir plus ou moins directement au résultat.

IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV.1. ECHANTILLONS EXPOSES A L'AIR (Figure 6.6)

La principale espèce désorbée est l'eau : on observe un massif très large compris entre 200 et 400°C, avec un maximum peu pointu vers 200°C. On observe aussi la présence de CO (masse 28) et CO₂ (masse 44) vers 400°C en faible quantité.

Le fait que l'échantillon ait été exposé à de l'air desséché ou à de l'air humide, semble peu changer les spectres. Par contre, si l'échantillon a séjourné, après exposition à l'air sec, quelques heures dans le laboratoire, on observe une augmentation assez importante des pics TDS de CO et CO₂ ainsi que l'apparition de nouveaux pics vers 200°C relatifs à des espèces caractéristiques d'une pollution par des produits organiques (masses 2, 31, 29, etc...). Les échantillons semblent donc être très sensibles à l'environnement gazeux.

On remarque sur tous les échantillons recuits à plus basse température (530°C au lieu de 600°C), une désorption de dioxyde soufre (caractérisé grâce à la masse 48) vers 600°C. Cette pollution qui semble provenir du four utilisé pour la cuisson, n'existe pas si l'échantillon est recuit à plus de 600°C (figure 6.7).

En fait, tout ceci semble corroborer les examens de spectroscopie Auger qui avaient fait apparaître la présence de traces de carbone, d'oxygène et de soufre contenus dans certains échantillons.

Remarque 1 :

Il est intéressant de remarquer que si ce type d'échantillon (recuit à 530°C) a été exposé non pas à de l'air desséché mais à de l'éthanol, le dioxyde de soufre ne désorbe pas à 600°C mais vers 500°C (figure 6.7 - b) et cela pourrait expliquer certaines évolutions observées sur des produits frités traités au dioxyde de soufre et travaillant vers 500°C en présence d'éthanol.

Remarque 2 :

Grâce à l'utilisation de supports de silicium, des expériences ont pu être réalisées à plus haute température. On peut alors observer un début de désorption d'oxygène au-delà de 800°C (figure 6.7 - a). Cette désorption se produit à partir de 700°C pour les échantillons ayant désorbé du dioxyde de soufre. Dans les deux cas, elle n'apparaît pas si les échantillons ont préalablement été exposés à de l'éthanol.

On peut alors supposer que cet oxygène, chimisorbé ou faisant partie du réseau, a servi à oxyder l'éthanol ou l'un de ses produits de décomposition.

VI.2. ECHANTILLONS EXPOSES A L'ETHANOL

a. PRODUITS DE DESORPTION (Voir figure 6.8 et annexe B)

La plupart des pics observés, y compris ceux relatifs à CO ou CO₂, sont largement supérieurs à ceux observés avec les échantillons exposés à l'air sec (figure 6.8).

Ces effets sont donc apparemment dus à la présence d'éthanol. Seuls les spectres relatifs à l'eau sont quantitativement peu modifiés, mais on y note l'apparition de pics ou d'épaulements.

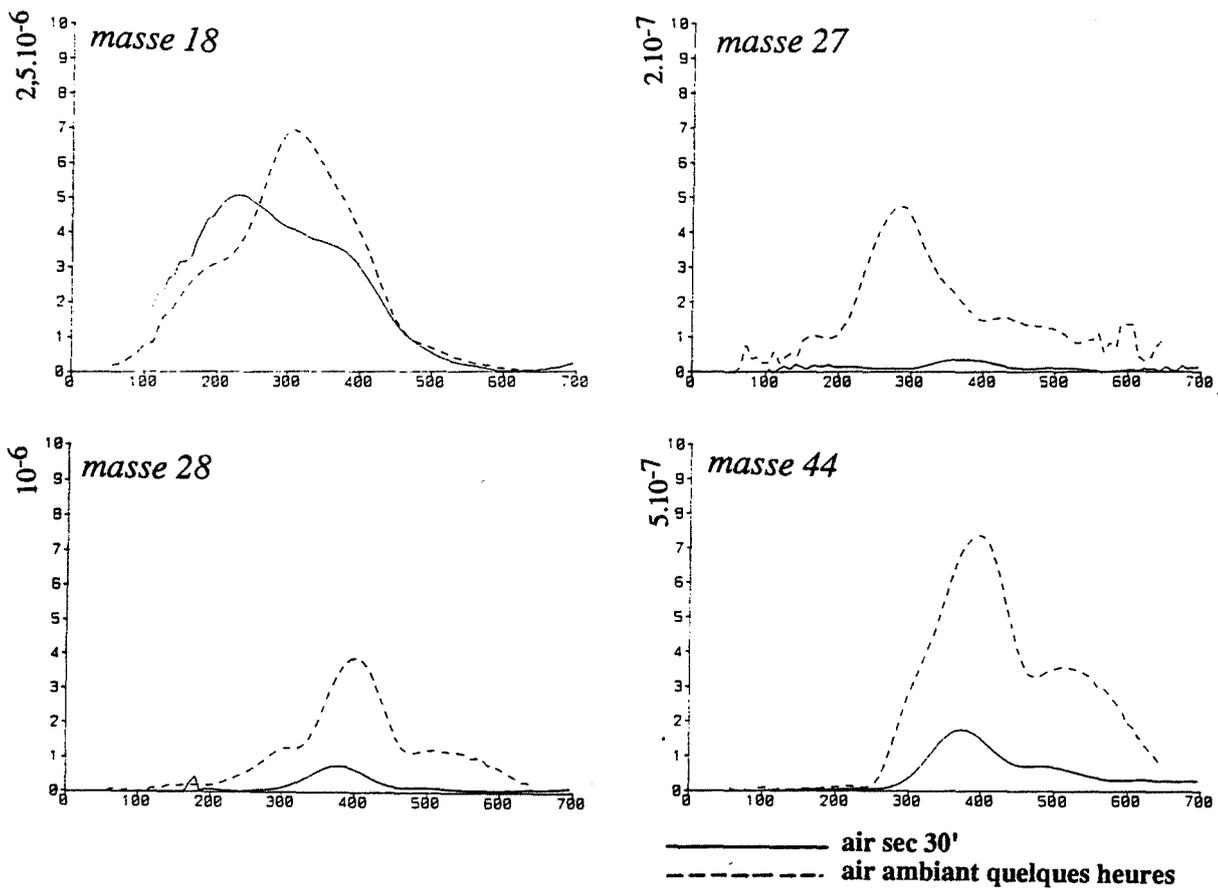


Figure 6.6: TDS d'un échantillon exposé à l'air

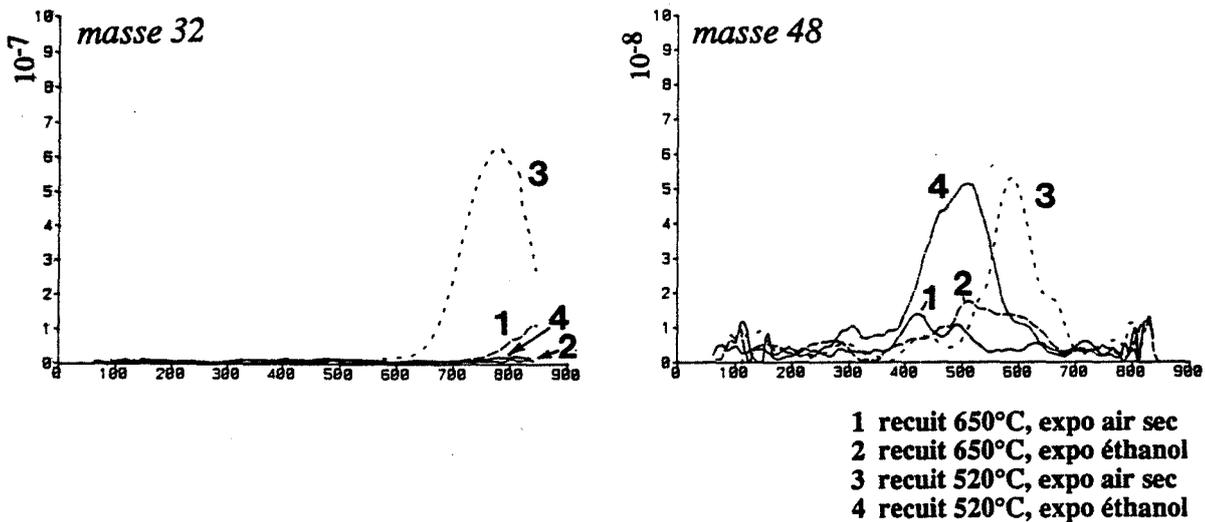


Figure 6.7: Influence de la température de recuit et d'une exposition à l'éthanol (30 minutes à 150 ppm) sur la désorption des masses 48 (SO_2) et 32 (O_2)

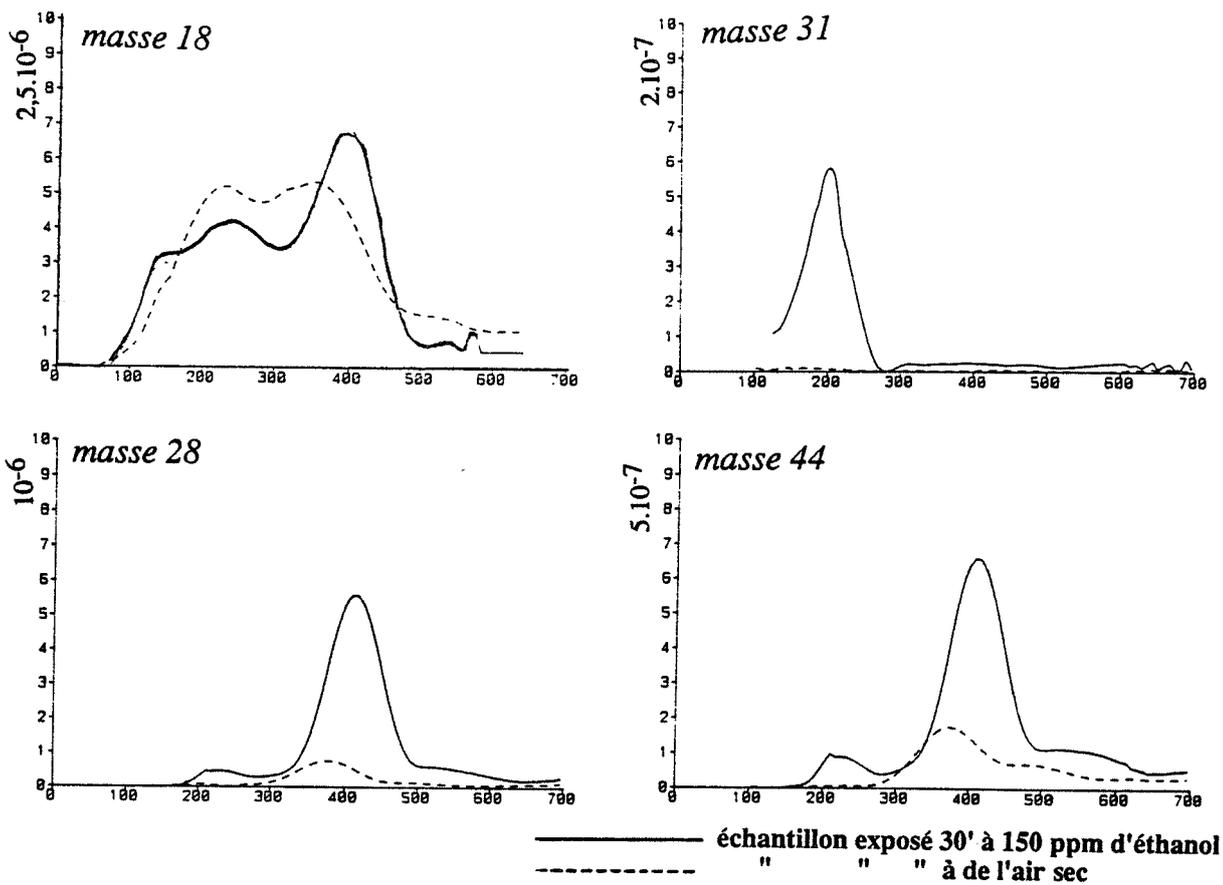


Figure 6.8: Effet d'une exposition à l'éthanol

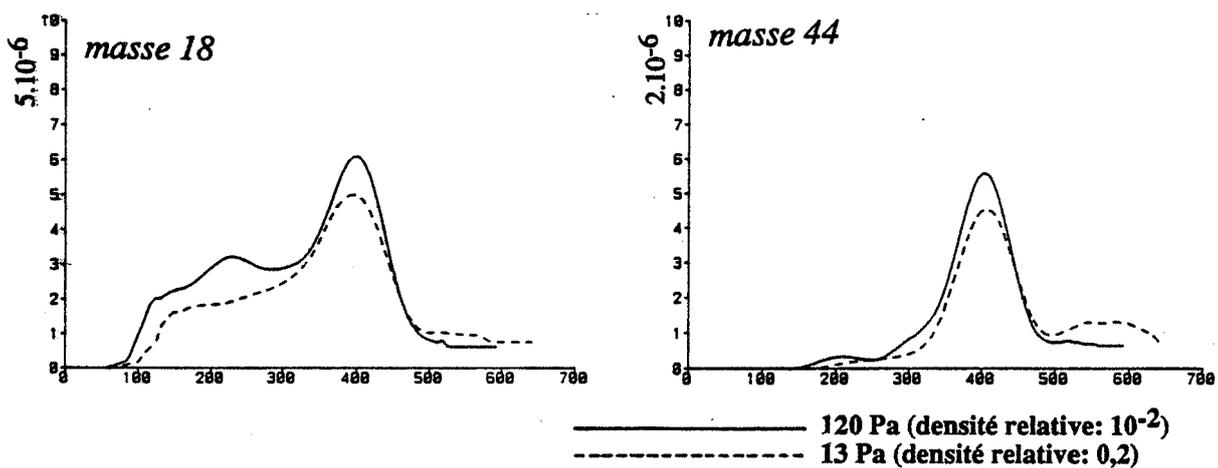


Figure 6.9: Influence de la pression de dépôt
(après une exposition de 30 minutes à 150 ppm d'éthanol)

De nombreuses espèces sont désorbées, essentiellement pour des domaines de température situés au voisinage de 200°C et de 400°C. Ces espèces peuvent généralement être identifiées grâce à la méthode exposée dans le paragraphe III et à partir de spectres d'étalonnage ou de spectres de référence (50). Les quantités désorbées, indiquées entre parenthèses, sont en unité arbitraire et sont déduites d'un calcul succinct de la surface des pics de TDS après une éventuelle dessommation tout aussi succincte. Ces valeurs ne doivent être considérées que comme des ordres de grandeur.

de 200 à 250°	:	- éthanol	(140)
		- méthanal	(50)
		- hydrogène	(100)
		- éthanal (ou éthylène oxyde ?)	(100)
		- éthylène	(45)
		- acétylène et isopropanol :	traces ?
		- CO ₂	(350)
		- eau	(150 à 300)
vers 400°C	:	- hydrogène	(100)
		- eau	(2500)
		- CO ₂	(3600)
		- CO	(2000)
		- acétylène	(620)
		- kétène	(600)
		- formol	(60)
		- allène (ou propyne)	(60)
	- diacétylène	(10)	

On remarque (figure 6.8, masse 18) l'apparition, vers 120°C, d'un épaulement sur le spectre de l'eau (quantité : 100 à 300 u.a.). Dans ce domaine de température, seule cette espèce désorbe. Comme on le verra plus loin, cette information a son importance. On remarque aussi sur le spectre de l'eau, outre cette épaulement, un pic important à 400°C et une diminution de la quantité d'eau désorbée entre 150 et 350°C.

b. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE D'EXPOSITION

Des expériences complémentaires ont été réalisées avec des échantillons exposés à l'éthanol à 100°C au lieu de 500°C et cela pendant une période identique (30 minutes). On obtient alors des spectres de TDS peu différents, bien que la quantité d'espèces désorbées vers 400°C diminue nettement.

c. INFLUENCE DE LA VITESSE DE MONTEE EN TEMPERATURE SUR LES COURBES TDS (Figure 6.10)

c.1 Influence sur les quantités désorbées

Les courbes de TDS représentent la vitesse de désorption de différentes espèces en fonction de la température. Si l'on veut comparer la quantité d'espèce désorbée à partir de deux courbes enregistrées à des vitesses de montée différentes, il existe deux solutions :

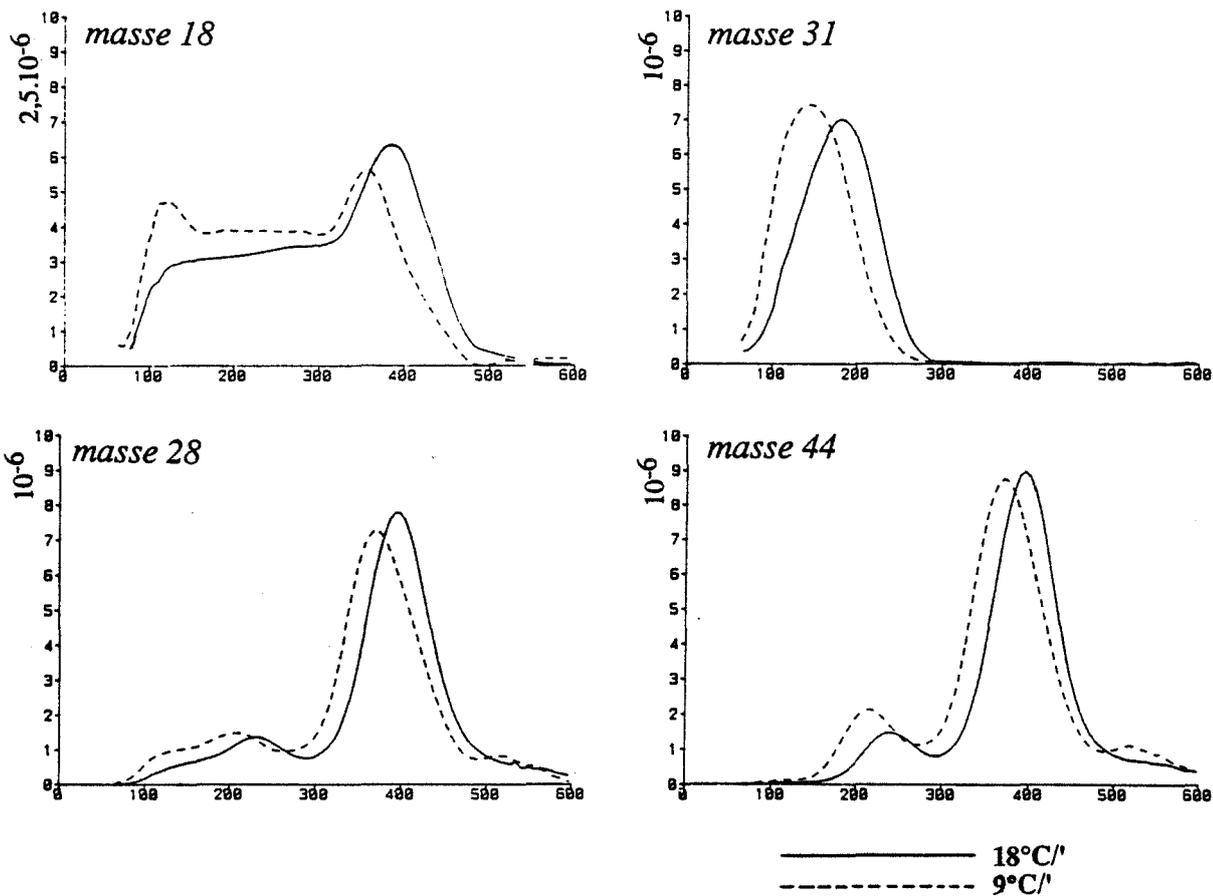


Figure 6.10 - a: Influence de la vitesse de montée
 (après une exposition de 30 minutes à 150 ppm d'éthanol)

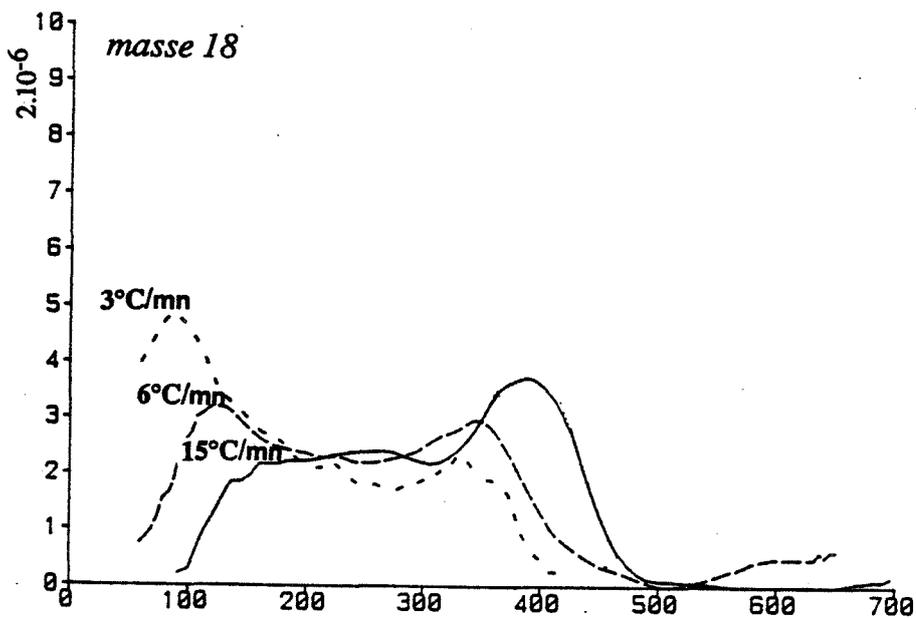


Figure 6.10 - b: Influence de la vitesse de montée sur le spectre
 de l'eau pour de faibles vitesses
 (après une exposition de 30 minutes à 150 ppm d'éthanol)

- on peut diviser la valeur mesurée V_d par la vitesse de montée a . En effet, d'après [H], la quantité d'espèces désorbée s'écrit :

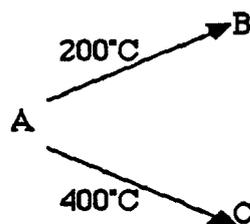
$$[X] = \frac{1}{a} \int_0^{T_{fin}} V_d dT$$

- on peut aussi faire les expériences de TDS avec des quantités d'échantillons inversement proportionnelles à la vitesse de montée.

Cette deuxième solution est la meilleure si l'on désire avoir une sensibilité et donc une précision constante, les valeurs mesurées gardant alors les mêmes ordres de grandeur.

Exception faite pour le pic d'eau à 120°C, les quantités de produit désorbé, calculées succinctement à partir de la surface des pics de TDS, ne semblent généralement pas dépendre de la vitesse de montée.

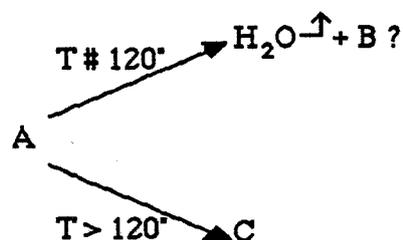
On trouve notamment que le rapport entre les quantités désorbées à 200°C et à 400°C reste constant, quelle que soit la vitesse de montée, ce qui semble exclure un schéma réactionnel du type :



En effet, avec un tel schéma, les faibles vitesses favoriseraient les réactions se produisant vers 200°C au détriment de celles à 400°C.

Il semble donc qu'il y ait (au minimum) 2 espèces de sites d'adsorption indépendants.

La surface du pic de TDS d'eau observé vers 120°C augmente par contre sensiblement pour les faibles vitesses de montée (figure 6.10 - b). Ce phénomène peut s'interpréter par un processus compétitif du type :



En effet, pour de très faibles vitesses de montée, la majeure partie de l'éthanol initialement adsorbé aura "le temps" de suivre le processus (1) avant que le (2) ne puisse commencer.

Cette idée sera développée plus loin.

c.2 Influence sur les températures de pic de TDS

Conformément à la théorie de la thermodésorption, la température des pics de TDS augmente quand la vitesse de montée augmente.

En appliquant à ces variations de température les expressions [F] et [G] (§ I.1), on peut connaître un ordre de grandeur de E_d et de $\text{Log } k_d$, sous réserve que le processus en question soit une désorption simple.

On fait pour le calcul de $\log k_d$, l'hypothèse simplificatrice que toutes les désorptions sont du 1^{er} ordre.

On peut diviser les espèces désorbées en 3 familles suivant le domaine de température de leur désorption et on peut évaluer les ordres de grandeur de E_d et $\text{Log } k_d$ qui leur correspondent:

Température moyenne de pic °C	E_d	$\text{Log } k_d (k_d)$
400	180 kJ	30 ($4 \cdot 10^{12}$)
200	70 kJ	15 (10^6)
120	30 kJ	5 (200)

Ces valeurs seront utilisées ultérieurement.

d. INFLUENCE DE LA DENSITE DES COUCHES SUR LES SPECTRES DE TDS

Nous avons vu dans le chapitre 4 que les conditions de dépôt des couches pouvaient conduire à des produits de densité très variable. On pouvait alors concevoir que la surface spécifique, et par suite la capacité d'adsorption puisse varier fortement suivant la densité des échantillons.

Une étude sommaire effectuée sur des échantillons déposés sous différentes pressions et exposés à la même quantité d'alcool montre en fait que la quantité de produits désorbés varie relativement peu avec la pression de dépôt et donc avec la densité de la couche : pour des pressions de dépôt allant de 120 à 10 Pa, la quantité désorbée est divisée par 1.2 alors que la densité des couches est multipliée par 20.

Donc ce résultat tend à prouver que, contrairement à notre hypothèse de départ, ces différentes couches possèdent des quantités de sites sensiblement égales.

e. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE A DENSITE ÉGALE (Figure 6.11)

La quantité de produits désorbés semble proportionnelle à l'épaisseur de la couche, et donc à sa masse surfacique.

L'éthanol fait toutefois exception : la quantité d'éthanol désorbé semble indépendante de l'épaisseur. Il s'agit donc probablement d'éthanol provenant de la surface de la couche. L'éthanol éventuellement désorbé du "coeur" de la couche est donc probablement réadsorbé ou transformé avant d'atteindre la surface.

On ne note pas d'autre influence, notamment au niveau de la position du pic de TDS.

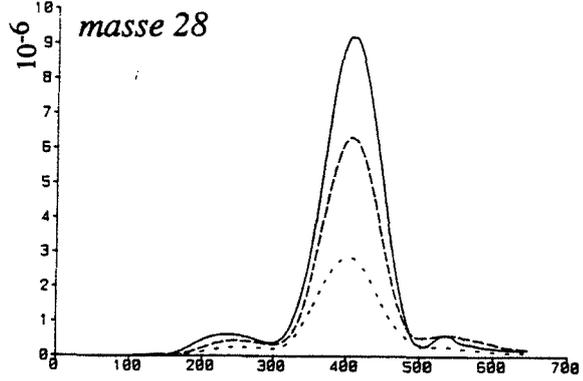
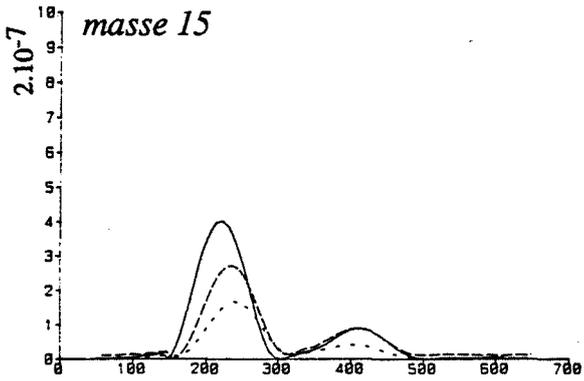
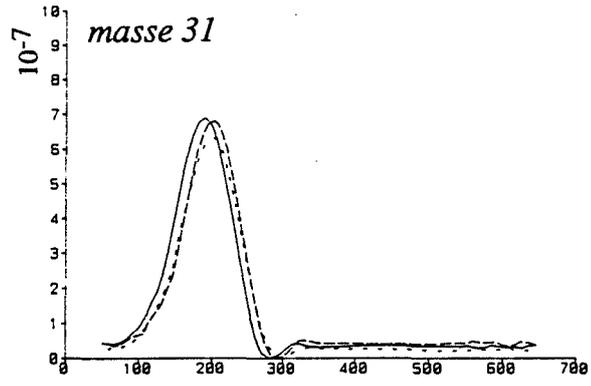
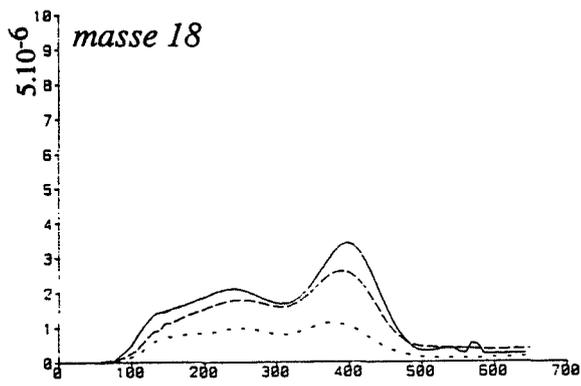


Figure 6.11: Influence de la masse surfacique (après exposition de 30' à 150 ppm d'éthanol)

— 128 mg d'étain
 - - - 64 " "
 - · - 32 " "

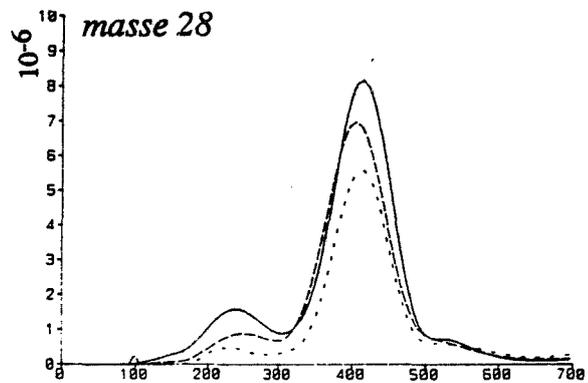
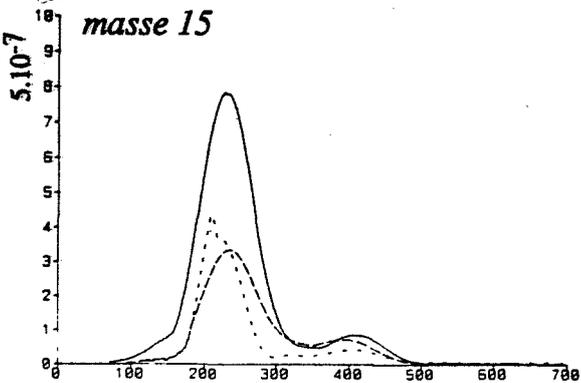
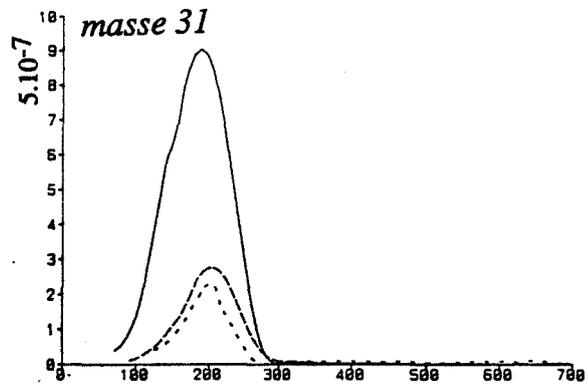
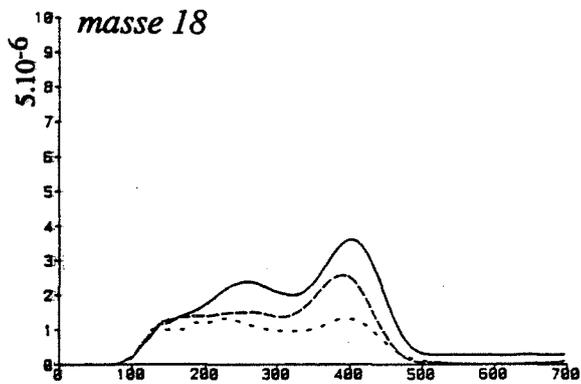


Figure 6.12: Influence de la concentration en éthanol (après exposition de 30')

— 1500 ppm
 - - - 475 ppm
 - · - 150 ppm

f. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION PENDANT L'EXPOSITION (Figure 6.12)

La quantité de produits désorbés, représentative du taux de recouvrement de la couche à l'issue de l'exposition à l'éthanol, augmente avec la concentration de l'éthanol mais, en général, de façon non proportionnelle à celle-ci, et de façon différente suivant les espèces.

Dans ce cas encore, on ne note pas d'influence notable sur la position du pic de TDS.

g. EXPOSITION A D'AUTRES GAZ OU D'AUTRES VAPEURS

Les expériences ont été faites dans les mêmes conditions qu'avec l'éthanol, les concentrations en gaz pendant l'exposition étant de l'ordre de 1000 ppm. La liste des vapeurs auxquelles ont été exposés les échantillons, des espèces désorbées et des températures de désorption est reportée figure 6.13. Les spectres relatifs aux masses 1 à 63 sont visibles en annexe B. Le dépouillement de ces spectres a été réalisé en utilisant la méthode décrite à la fin du paragraphe III.

Il semble que les alcools, les aldéhydes et les acides carboxyliques subissent en gros les mêmes types de réaction catalytique à des températures pouvant toutefois être différentes. Les points communs sont les suivants :

- On observe généralement une désorption d'eau à basse température (100 à 150°C).
- Entre 150 et 250°C, il y a désorption de l'espèce à laquelle a été exposé l'échantillon. Seul l'éthanal n'est pas visible, mais il semble que ce produit soit peu stable à 200°C et qu'il se transforme facilement en acide acétique.
- On observe, entre 200 et 300°C, la désorption des produits de transformation du produit initial (aldéhyde, éthylène, eau, CO, etc...).
- Vers 400°C, on observe ensuite des pics plus importants de CO₂, de CO, d'acétylène et de kétène.

Dans le cas du benzène, on observe le même type de phénomènes mais les quantités de produits désorbés sont plus faibles, surtout vers 200°C.

Avec les échantillons exposés à du méthane, du propane ou du monoxyde de carbone, on n'observe aucune différence par rapport aux échantillons exposés à l'air, du moins jusqu'à 700°C. On peut remarquer que ces espèces, contrairement aux autres étudiées, sont gazeuses à température ambiante.

L'aptitude d'un gaz à s'adsorber sur un solide est liée à l'aptitude qu'ont les molécules de ce gaz à créer des liaisons de type Van der Waals ou hydrogène. Or ces liaisons caractérisent aussi la température de condensation du gaz. On peut par conséquent concevoir que les espèces gazeuses à température ambiante aient plus de difficultés à rester adsorbées que les espèces moins volatiles et ne soient pas visibles lors de nos expériences. Mais cette caractéristique n'exclue toutefois pas la possibilité de réactions catalytiques sur SnO₂ en présence de ces gaz.

Pour conclure ce chapitre, on peut constater que cette procédure permet d'étudier de façon relativement simple les propriétés catalytiques de nos couches et qu'elle nous apporte de nombreux renseignements, essentiellement qualitatifs. Mais elle n'est pas exempte de critiques :

°C	140	180	200	250	300	400	500	600
AIR SEC	$\xleftarrow{\text{H}_2\text{O (4200) (dans tous les cas)}} \text{CO}$ CO_2							
ETHANOL	H ₂ O(20)	eth(14)H ₂ (10) for(5)eto(10) éth(4) act(5) CO ₂ (35) H ₂ O(20)				H ₂ (10) H ₂ O(250) CO ₂ (360), CO(200) két(60), ap(6) act(60) for(6), dac(1)		
METHANOL	H ₂ O		met(15) for(30) H ₂ O(100) H ₂ (150)	H ₂ (30) H ₂ O(150) CO ₂ (150)		CO(200) CO ₂ (140) H ₂ O(120), H ₂ (4) két(13), act(8)		
PROPANOL	H ₂ O(15)	H ₂ O(80) H ₂ (1) pol(30) for(2), pal(4)	pal(6) btd(1) H ₂ (4)			CO ₂ (240), CO(180) H ₂ O(180), H ₂ (5) act(37), két(77) ap(2), dac(1)		CO ₂ (110) CO(92) act(6)
ETHANAL	H ₂ O(14)	aac(14)aac(11) H ₂ (4)af(16) H ₂ O(100)for(2) af((18) for(2)	aac(5) H ₂ (6) CO(80) CO ₂ (60)	act(25) aml(5)		CO ₂ (660) CO(450) H ₂ O(450), H ₂ (15) act(20), két(150) for(2), ap(5)		CO ₂ (710) CO(450) H ₂ O(150) act(8) H ₂ (3)
ACIDE FORMIQUE	H ₂ O(13)	af(15) H ₂ O(30) for(1)	CO(235) CO ₂ (810) H ₂ O(200), H ₂ (150) for(3), aac(2) met(3)			CO(135) CO ₂ (150) H ₂ O(100) act(20), két(27) ap(2), for(3)		
ACIDE ACETIQUE		H ₂ O(80)H ₂ O(150) af(20)CO ₂ (310) aac(20)CO(30) for(1)H ₂ (52) aac(13) af(20)		két(120) ap(4) pyo(5) H ₂ (6)		CO ₂ (310) CO(310) act(27), két(50) for(8) H ₂ O(220) dac(1), btn(1)		
BENZENE		H ₂ O(40) H ₂ (5)				bzn(1) CO ₂ (155) CO(200) H ₂ O(150), H ₂ (5) act(9)	CO(60) CO ₂ (100) act(3)	

Légende:

eth = éthanol
af = acide formique
ap = allène ou propyne
btd = butadiène

for = formol
aml = acide maléique
dac = diacétylène
btn = 1butène3yne

eto = éthylène-oxyde
pyo = propylène-oxyde
met = méthanol
ppy = propylène

act = acétylène
bzn = benzène
pol = propanol

aac = acide acétique
két = kétène
pal = propanal

Tableau 6.13: Espèces désorbées après exposition de 30' à différentes vapeurs (1000 ppm) (entre parenthèses: quantités désorbées en unité arbitraire)

- Cette procédure n'est visiblement valable que pour des composés facilement condensables à température ordinaire.

- La méthode d'exposition utilisée conduit à des résultats quantitatifs peu reproductibles.

- Cette exposition a lieu avant et non pendant l'étude de la désorption et les résultats obtenus ne sont donc pas forcément le reflet de l'activité catalytique de l'échantillon en présence de la vapeur étudiée.

Les solutions à ces problèmes peuvent être :

- Une exposition sous très faible pression pendant l'expérience de TDS (procédé exposé par Kohl (47)). Ce procédé peut permettre par ailleurs d'étendre l'étude à de corps plus "volatiles" tels que CO, CH₄,... Mais l'adsorption des espèces étudiées se fait alors sous très faible pression et ne correspond guère à la réalité: le vide peut être en effet considéré comme réducteur par rapport à l'air ce qui a pour effet d'augmenter considérablement la conductivité des échantillons.

- La spectroscopie à infra-rouge, procédé classique en catalyse permet de faire des analyses précises à la pression atmosphérique et peut être utilisée de deux façons différentes et complémentaires:

1. On peut balayer l'échantillon avec le mélange gazeux étudié et analyser en aval les produits de réaction en fonction de la température de l'échantillon.

2. On peut analyser directement l'échantillon pendant le balayage et connaître ainsi le type de liaison existant entre le catalyseur et les espèces adsorbées. Ceci a été fait par Thornton et Harrison (52, 53) dans quelques cas précis (adsorption de méthanol, d'eau de CO₂ et de cétones sur SnO₂ fritté).

Les processus catalytiques à la surface de nos couches minces semblent donc faire intervenir de nombreuses réactions de nature différente et difficiles à modéliser.

Toutefois, certaines analogies intéressantes entre les courbes de TDS et les courbes de conductivité en montée en température vont pouvoir expliquer la réponse électrique de ces couches de SnO₂ à l'éthanol et à d'autres gaz ou vapeurs à partir des réactions de surface.

CHAPITRE 7

EVAPORATION REACTIVE - QUATRIEME PARTIE: MODELISATION DES PHENOMENES ELECTRIQUES

I. PRELIMINAIRE

Pour un type de structure donné, l'allure des courbes de conductivité électrique en montée en température semble montrer que l'évolution des propriétés électriques des échantillons est directement liée à la désorption de certaines espèces à partir de sites particuliers.

Des modèles de réaction catalytique faisant intervenir des porteurs libres et des phénomènes de désorption ont déjà été proposés ((27) (48)). Le schéma le plus simple que l'on puisse imaginer sera du type :



La deuxième étape, à l'origine de la création d'un porteur, a une vitesse :

$$v_1 = k_1 [A - s]$$

La vitesse de la troisième étape, étape de recombinaison du porteur et de désorption, s'écrit :

$$v_2 = k_2 [B^+ - s] [e^-]$$

On peut alors distinguer 2 cas :

1) Dans le premier cas, on suppose que la concentration $[e^-]_0$ en porteurs de charge intrinsèques présents dans le matériau est négligeable devant $[e^-]$, concentration en porteurs créés par le phénomène, soit, si σ_0 est la conductivité sous air sec à l'état stationnaire, : $\sigma \gg \sigma_0$. Ce cas que nous appellerons "de forte détection" est le plus fréquemment rencontré au cours de nos expériences.

On peut alors écrire que :

$$[e^-] \approx [B^+ - s]$$

On obtient alors :

$$v_2 = k_2 [e^-]^2$$

La conductivité σ du matériau est proportionnelle à $[e^-]$. On peut donc écrire :

$$\sigma = \alpha[e^-] = \alpha \sqrt{\frac{v_2}{k_2}} = \Delta\sigma = \sigma - \sigma_0 \text{ avec } \sigma_0 \ll \sigma \quad (\text{B})$$

2) Le deuxième cas est le cas de "faible détection" où :

$[e^-]_0 \gg [e^-] - [e^-]_0 = \Delta[e^-]$ où $\Delta[e^-]$ représente les espèces créées en même temps que $B^+ - s$.

$$\text{alors : } v_2 = k_2 [e^-] [B^+ - s] = k_2 [e^-] \Delta [e^-]$$

donc, si $\Delta\sigma = \alpha\Delta[e^-]$,

$$\text{alors } \Delta\sigma = \alpha \frac{v_2}{k_2 [e^-]} = \frac{\alpha^2}{k_2 \sigma_0} v_2 \quad \text{si } \sigma_0 \gg \Delta\sigma$$

Donc, en résumé, on peut écrire :

$$\Delta\sigma = K(v_2/k_2)^n \quad (\text{C})$$

où :

$n = 1/2$ dans le cas de forte détection ($\Delta\sigma \# \sigma \gg \sigma_0$)

$n = 1$ dans le cas de faible détection ($\Delta\sigma \ll \sigma_0$).

Dans ce dernier cas, toutefois, la constante K dépend de σ_0 , conductivité du matériau en l'absence de processus chimique, qui peut être fonction de la température.

Il est possible d'aller plus loin si l'on fait l'hypothèse que B^+ est une espèce instable (assimilable à un complexe activé), et donc que la deuxième étape (recombinaison) n'est pas activée. Ceci se traduit par :

$$k_2 \# k_{20} \# \text{ constante}$$

Dans ces conditions la réaction sera limitée par la première étape et nous aurons alors :

$v_1 \# v_2 \# v_d$, vitesse de désorption, et donc :

$$\Delta\sigma = \alpha v_d^n \quad \text{avec } 1/2 \leq n \leq 1 \quad (\text{D})$$

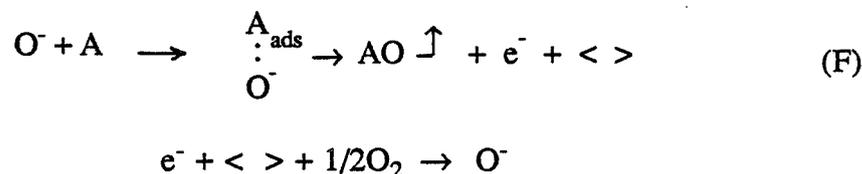
Donc, pour de mêmes conditions expérimentales, la conductivité en montée en température σ' et la vitesse de désorption de B (et donc le signal de thermodésorption relatif à B) auront même sens de variation et par suite un maximum à la même température, à condition que B désorbe immédiatement.

Nous avons vu de plus, dans le chapitre relatif à la thermodésorption (VI - 1), que :

$$\int_0^{T_{\text{fin}}} v_d dT \text{ est proportionnel à } a, \text{ vitesse de montée.}$$

$$\text{On doit donc avoir: } \int_0^{T_{\text{fin}}} \sigma(T) dT = \alpha a^{1/2} \quad \text{si } \sigma \gg \sigma_0 \quad (\text{E})$$

D'autres schémas, parfois plus spécifiques ou plus complexes ont été proposés. Celui présenté par Windishmann & Mark (27) ou Wolkenstein (55) fait intervenir une espèce O^- chimisorbée ou faisant partie du réseau :



Un même type de raisonnement peut être appliqué à ce schéma et conduit, si l'on suppose encore que la réaction de recombinaison est non limitante, à une conductivité proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de désorption de l'espèce AO dans le cas de la forte détection.

A la lumière de ces constatations, nous allons comparer et exploiter les résultats de nos expériences de TDS et de conductivité en montée en température afin d'identifier les espèces désorbées responsables d'une évolution des propriétés électriques de notre matériau.

Puis nous essaierons d'en déduire l'expression de la conductivité en fonction de la température et de la concentration en éthanol dans un cas relativement simple, celui de l'état stationnaire. Sur le plan expérimental, cette condition est satisfaite si l'on opère en isotherme ou en descente lente de température et en milieu ouvert ($P_{\text{éthanol}}$ et $P_{\text{H}_2\text{O}}$ = constantes). Ces conditions sont d'autant plus intéressantes pour nous qu'elles correspondent à celles d'utilisation du capteur.

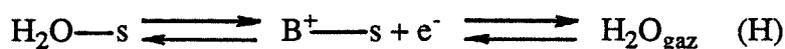
II. ECHANTILLONS SOUS AIR SEC OU HUMIDE

Nous avons vu que le spectre de TDS de l'eau d'un échantillon uniquement exposé à l'air, bien que s'étendant sur un large domaine de température, laissait apparaître un pic à 200°C (pour une vitesse de montée de 25°/mn).

On peut alors rapprocher ce résultat au pic de conductivité σ obtenu aussi à 200°C en montée en température dans les mêmes conditions expérimentales.

Il semblerait donc qu'il existe une étroite corrélation entre la conductivité et la vitesse de désorption de l'eau à partir d'un type de site particulier. On peut donc raisonnablement supposer que le schéma réactionnel est similaire à un de ceux proposés plus haut, surtout si l'on remarque que la surface des pics de conductivité en montée en température semble varier proportionnellement à $a^{1/2}$, conformément à la relation (D).

Il s'agit ici toutefois d'un cas très particulier où l'espèce adsorbée et l'espèce désorbée sont identiques. Le schématisé simplifié montrant l'apparition d'un porteur de charge et d'une espèce chargée B^+ , est le suivant:



La variation de conductivité sera donc liée à la quantité d'espèces s'adsorbant et se désorbant par unité de temps. On peut donc supposer qu'elle sera croissante avec la température et la pression de vapeur d'eau. Un développement plus complet, visible en annexe D, peut confirmer ceci.

On peut constater un tel comportement sur les courbes expérimentales (figure 5.4). Mais on peut y voir aussi que la conductivité σ_0 sous air sec (humidité < 0,5 %) est importante et n'est pas négligeable devant celle mesurée en présence d'eau.

Dans ce cas, $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0 \neq 1$ avec une humidité relative de 20 %.

On se trouve donc proche du cas dit de "faible détection". Dans ce cas, comme cela a été remarqué plus haut, $\Delta\sigma$ dépend de σ_0 lequel dépend de T. Ceci montre les limites du modèle proposé en annexe D.

Remarquons enfin que les sites associés à cette désorption d'eau vers 200°C pourraient être ceux appelés "OH₁₈₀" et décrits par C. Pijolat (1).

III. ECHANTILLONS SOUS ETHANOL

III-1. COMPARAISONS DES EXPERIENCES DE TDS ET DE CONDUCTIVITE EN MONTEE EN TEMPERATURE

On observe sur les courbes de conductivité en montée en température et après exposition à des concentrations relativement faibles d'éthanol (100 ppm) que le phénomène décrit précédemment, c'est à dire relatif à la vapeur d'eau, est encore présent. Il semble alors légèrement amplifié et cette modification pourrait venir d'une présence supplémentaire de vapeur d'eau produite par le craquage de l'éthanol.

Par ailleurs on observe, sur ces courbes, un pic de conductivité entre 120 et 150°C inexistant sur les échantillons exposés à de l'air sec ou humide. De plus, lors des expériences de thermodésorption, et pour une même vitesse de montée, seule une désorption d'eau a pu être observée à cette température.

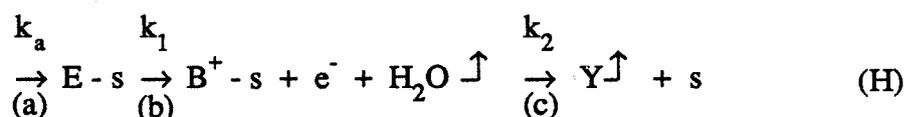
Ceci montre que ce pic de conductivité s'accompagne là encore d'un dégagement d'eau provenant probablement de la déshydratation de l'éthanol :



B, produit de la déshydratation de l'éthanol est théoriquement de l'éthylène (51) : cette réaction a déjà été observée sur SnO₂ par Kohl (47) dans le même domaine de température. On observe effectivement une désorption d'éthylène, mais au delà de 200°C. Il se peut aussi que le produit de cette déshydratation soit craqué et n'apparaisse pas directement lors des expériences de TDS.

III-2. EXPRESSION DE LA CONDUCTIVITE A L'ETAT STATIONNAIRE

On peut donc poser comme hypothèse que les variations de conductivité dues à l'éthanol et observées en montée en température ou à l'état stationnaire proviennent de la réaction de déshydratation de celui-ci. Cela implique une chaîne réactionnelle du type :



notations :

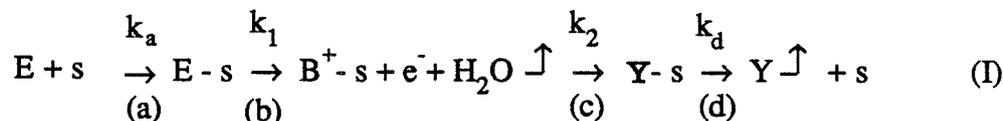
E =	Ethanol
s =	site d'adsorption
B ⁺ =	carbocation
e ⁻ =	porteur
Y =	éthylène

A partir d'éléments fournis par les expériences de TDS et de conductivité, nous allons compléter cette chaîne et essayer d'estimer les ordres de grandeur, relatifs ou absolus, des différentes constantes cinétiques:

- * En montée en température et après exposition à l'éthanol, les variations de conductivité n'apparaissent qu'au-delà d'une certaine température. On peut donc observer que la réaction de déshydratation (b) est nettement favorisée par une élévation de température et donc que son énergie d'activation est relativement importante.
- * Inversement, les expériences réalisées en isotherme à basse température sur de longues durées ne mettent pas en évidence d'augmentation notable de conductivité en présence d'éthanol. On peut donc supposer que l'étape (c) de recombinaison de l'électron est suffisamment rapide à température ambiante pour éviter toute accumulation de charge qui conduirait à une forte valeur de conductivité. Donc à température ambiante, $k_1 \ll k_2$.

- * Dans cette hypothèse, on voit que le composé Y, qui est nécessairement une espèce carbonée doit se désorber en même temps que l'eau soit entre 120 et 150°C. Or, nos spectres de thermodésorption montrent que les premières espèces carbonées ne désorbent pas avant 200°C.

Ceci peut impliquer l'existence d'une étape supplémentaire, et le schéma réactionnel devient :



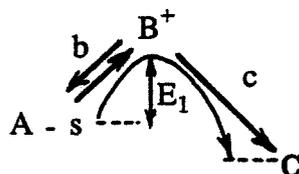
L'énergie d'activation E_d de désorption de Y doit donc être supérieure à celle de déshydratation (E_1).

Notons que cette nouvelle étape peut apparaître comme étape limitante à basse température car elle peut être à l'origine d'une accumulation d'espèces adsorbées Y - s bloquant les sites d'adsorption et provoquant ainsi un phénomène d'empoisonnement préjudiciable à une augmentation de conductivité. Ce fait a déjà été évoqué par Windishmann & Mark (27).

Remarquons toutefois que cette hypothèse d'étape supplémentaire est facultative. Le produit utilisé est très poreux, on peut donc envisager que Y, désorbé en même temps que l'eau, soit réadsorbé avant d'avoir quitté les pores, sur un autre type de site n'interférant pas avec le schéma proposé. Nous verrons que ces deux possibilités conduisent à des résultats similaires.

- * Sur le plan chimique, on sait que SnO_2 possède à la fois des sites basiques et des sites acides. Ces derniers sont susceptibles de favoriser une déshydratation catalytique de l'éthanol (51). Ce type de déshydratation, qui conduit à la formation d'alcènes, se fait généralement par l'intermédiaire d'un carbocation instable en situation activée que l'on peut identifier dans notre cas à B^+ (54).

Dans ces conditions, les étapes (b) et (c) peuvent être schématisées selon un processus activé du type :



Dès lors, la réaction inverse concernant l'étape c ne peut plus être envisagée et l'énergie d'activation de la réaction directe peut être considérée comme nulle :

$$E_2 = 0$$

- * En ce qui concerne l'étape (d) de désorption de Y, là encore la réaction inverse apparaît comme peu probable car on est en milieu ouvert et la pression partielle en Y est pratiquement nulle.
- * Du point de vue électrique, la réaction inverse pour l'étape b (création du carbocation et du porteur) est sensiblement équivalente à la réaction directe de

l'étape c (recombinaison du porteur). Par soucis de simplification, nous négligerons donc cette réaction.

- * La première étape d'adsorption-désorption de l'éthanol doit être prise par contre dans son ensemble et la réaction inverse (désorption de l'éthanol) apparait ici comme une réaction concurrente de la déshydratation. Cet aspect concurrent est déterminant pour notre modèle car il permet d'expliquer la forte décroissance de la conductivité à l'état stationnaire à haute température : on est en effet dans le cas où l'alcool ne s'adsorbe plus à la surface de l'échantillon.

Rappelons que cette hypothèse de réaction concurrente a déjà été suggérée lors de l'étude des variations du spectre TDS de l'eau en fonction de la vitesse de montée en température (chapitre 6, IV-2-c1). Elle permet d'expliquer aussi la décroissance plus lente que prévue des pics de conductivité en montée en température observée entre 100 et 150°C avec les échantillons exposés à l'éthanol lorsque l'on diminue la vitesse de montée. En effet, si la montée est rapide, seule une faible proportion d'éthanol aura le temps de se déshydrater avant d'être désorbée.

La proportion d'éthanol déshydraté sera donc décroissante avec la vitesse de montée en température pour ces deux types d'expérience.

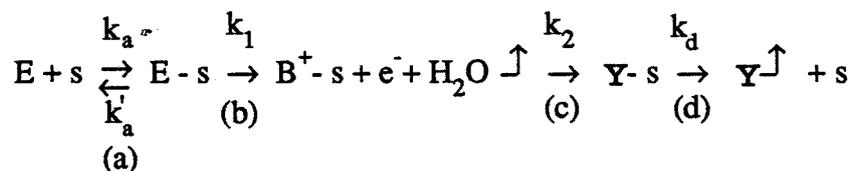
Remarquons que cette réaction concurrente ne s'identifie pas forcément avec la désorption de l'éthanol mais peut être aussi une réaction différente (oxydation, crackage...).

- * Notons enfin que la remarque faite pour la désorption de Y (éthylène) est aussi valable : le matériau étant très poreux, l'éthanol peut être réadsorbé et craqué sur un autre type de site. Il ne sera donc pas forcément visible lors des expériences de thermodésorption. Nous avons remarqué effectivement lors de ces expériences que l'éthanol observé vers 200°C venait probablement des sites proches de la surface de la couche (chapitre 6, IV-2-e).

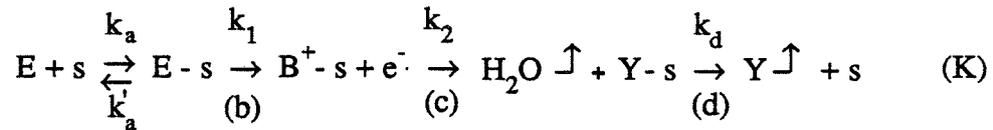
L'allure des courbes de conductivité à l'état stationnaire ou en descente lente de température, à savoir la présence d'un maximum, pourra alors s'interpréter sur la base d'une évolution de 2 réactions concurrentes :

- A basse température, la réaction prépondérante s'identifie à la déshydratation qui conduit à une augmentation de conductivité (étape (b)).
- A plus haute température, la réaction prépondérante devient la désorption de l'éthanol, inactive au niveau électrique.

On peut alors proposer comme schéma définitif :



ou encore, afin de se rapprocher des schémas réactionnels de déshydratation classiques:



Ce schéma est équivalent au précédent sur le plan cinétique si, comme nous en avons fait l'hypothèse, la réaction (c) est non limitante.

Pour respecter les conditions précédemment décrites, on doit donc avoir :

- à moyenne température : $k_1 \gg k'_a$ (déshydratation prépondérante)
- à haute température : $k'_a \gg k_1$ (désorption prépondérante).

Si l'on pose :

$$k_1 = k_{10} \exp(-E_1/RT)$$

$$k'_a = k'_{a0} \exp(-E'_a/RT)$$

alors, à haute température:

$$k_1 \approx k_{10} \text{ et } k'_a \approx k'_{a0}$$

et on doit donc avoir: $k_{10} \ll k'_{a0}$

La première condition, relative aux températures moyennes, impose alors :

$$\exp(-E_1/RT) \gg \gg \exp(-E'_a/RT)$$

Ceci se traduit par : $E_1 < E'_a$

Mise en équation du schéma proposé :

Nous appellerons θ_1 , θ_2 et θ_3 les taux d'occupation des sites concernés en éthanol adsorbé, en carbocation (B^*) et en éthylène (Y).

Nous avons alors : $\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 \leq 1$.

Etape a :

adsorption $v_1 = k_a (1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) P$ (P : pression partielle d'éthanol).

Etape a' :

désorption d'éthanol (ou autre réaction concurrente):

$$v'_2 = k'_a \theta_1$$

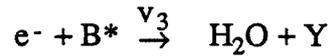
Etape b :

création du complexe activé de déshydratation et du porteur de charge:

$$v_2 = k_1 \theta_1$$

Etape c:

recombinaison de B* et du porteur:



où $v_3 = k_2\theta_2[e^-]$ ($[e^-]$ = concentration en porteurs.)

Si on suppose en première approximation que le mécanisme décrit est le seul à participer à la conduction électrique (cas de "forte détection"), il y a alors autant de porteurs que de sites occupés par B* et $[e^-] = \theta_2$ (et donc $\sigma = \alpha\theta_2$)

donc $v_3 = k_2\theta_2^2$.

Etape d :

desorption de l'éthylène:

$$v_4 = k_d\theta_3$$

Notre système s'écrit donc :

$$\begin{cases} \frac{d\theta_1}{dt} = v_1 - v_2 - v'_2 = k_a(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3)P - k_1\theta_1 - k'_a\theta_1 & (L) \\ \frac{d\theta_2}{dt} = v_2 - v_3 = k_1\theta_1 - k_2\theta_2^2 & (M) \\ \frac{d\theta_3}{dt} = v_3 - v_4 = k_2\theta_2^2 - k_d\theta_3 & (N) \end{cases}$$

Dans l'hypothèse de l'état stationnaire, on peut écrire :

$$\frac{d\theta_1}{dt} = \frac{d\theta_2}{dt} = \frac{d\theta_3}{dt} = 0 \quad (O)$$

Il est possible de simplifier le système si l'on admet que $\theta_2 \ll 1$, ce qui est probablement le cas car puisque θ_2 représente la concentration en carbocations de faible durée de vie.

On peut alors déduire à partir de (L), (M) (N) et (O) :

$$\theta_1 = \frac{k_a P}{k_a P + k_1/k_d k_a P + k'_a + k_1}$$

Donc la conductivité à l'état stationnaire s'écrit :

$$\sigma = \alpha\theta_2$$

d'après (M), il vient :

$$\sigma = \alpha \sqrt{\frac{k_1}{k_2} \theta_1}$$

et la conductivité s'écrit donc:

$$\sigma = \alpha \sqrt{\frac{k_1/k_2 k_a P}{k_a P + k_1/k_d k_a P + k'_a + k_1}} \quad (P)$$

Afin de tracer les courbes $\sigma=f(P,T)$, il est maintenant nécessaire de connaître des valeurs approchées des différentes constantes cinétiques.

Choix des valeurs numériques des constantes cinétiques :

Les valeurs utilisées sont celles calculées très approximativement à partir des spectres de TDS (chapitre 6, IV-2 c2).

- * Dans le cas des étapes de désorption (de l'éthanol ou de B), nous prendrons les valeurs calculées à partir de la désorption des espèces vers 200°C, soit :

$$\begin{aligned} k'_{a0} = k_{d0} = 10^7 \text{ s}^{-1} \\ E'_a = E_d = 55 \text{ kJ} \end{aligned} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} k'_a = k'_{a0} \exp(-E'_a/RT) \\ k_d = k_{d0} \exp(-E_d/RT). \end{cases}$$

- * Les valeurs concernant l'eau de déshydratation qui se désorbe vers 120°C ont aussi été calculées à partir de ces spectres :

$$\begin{aligned} k_{10} = 10 \text{ s}^{-1} \\ E_1 = 20 \text{ kJ} \end{aligned} \quad \text{avec} \quad k_1 = k_{10} \exp(-E_1/RT).$$

Ce calcul, mené dans l'hypothèse d'une simple thermodésorption et de l'absence de toute réaction concurrentielle n'est donc pas valable en toute rigueur. Ces valeurs seront néanmoins conservées car elles vérifient la condition :

$$\begin{aligned} E_1 < E'_a \\ k_{10} \ll k'_{a0} \end{aligned}$$

- * L'étape de recombinaison du porteur a une énergie d'activation nulle, donc :

$$k_2 = k_{20}$$

Nous n'avons aucune information quantitative sur k_{20} . Toutefois, ce terme n'apparaît que comme un facteur multiplicatif dans l'expression de $\sigma(T)$ et sa valeur n'aura donc pas d'influence sur l'allure des courbes.

- * Etape d'adsorption:

$$v_a = k_a (1 - \sum_i \theta_i) P = k_{a0} (1 - \sum_i \theta_i) P \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

La réaction d'adsorption est forcément activée à température ambiante et a donc une énergie d'activation E_a non négligeable car la quantité d'éthanol adsorbé dépend bien sûr de la concentration en éthanol mais dépend aussi de la durée de l'exposition.

Le phénomène d'adsorption étant exothermique, nous aurons nécessairement:

$$E_a < E_d$$

Or E_d , précédemment calculé est déjà relativement faible (55 kJ). Si l'on tient compte du fait que l'enthalpie $\Delta H = E_d - E_a$ d'une chimisorption est rarement inférieure à 40 kJ, on voit alors que :

$$E_a \leq 15 \text{ kJ}$$

Nous adopterons pour la suite des calculs :

$$E_a = 15 \text{ kJ}$$

Le facteur de fréquence $k_{a0}P$ représente la quantité maximale de chocs efficaces

$$k_{a0}P = \frac{sZ}{n}$$

susceptibles de se produire par site et par unité de temps. Il peut donc s'écrire :

où :

- n est la densité de sites (cm^{-2})
- Z est le taux de collision de molécules d'éthanol à la surface ($\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$)
- s est la probabilité qu'il y ait adsorption lors d'un choc.

$$Z = \frac{P}{\sqrt{2\pi M R T_g}}$$

Or, d'après la loi de Hertz-Knudsen :

où :

R = constante de gaz parfaits

M = masse molaire du gaz

T_g = température du gaz.

Donc :

$$k_{a0}P = \frac{sP}{n \sqrt{2\pi M R T_g}}$$

* Si C est la concentration d'éthanol à l'état gazeux en ppm massique, on peut écrire:

$$P = P_{\text{atm}} C \frac{M_{\text{air}}}{M_{\text{éth}}} = \gamma C \quad \text{avec } \gamma = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ Pa / ppm}$$

- * Pour SnO_2 , si l'on suppose que l'on a 1 site par maille, n sera de l'ordre de 10^{19} cm^{-2} .
- * Bornand (49) a pris pour s, probabilité de choc favorable, des valeurs comprises entre 0,1 et 0,8 pour le monoxyde de carbone. Nous prendrons $s = 0,5$.

Avec ces valeurs, on peut calculer, pour $T = 500 \text{ K}$:

$$k_{a0} \# 3 \cdot 10^{-2} C, \quad \text{si } C \text{ est en ppm massique.}$$

Rappelons que, par soucis de simplification, on considère que les énergies d'activation et les facteurs de fréquence ne dépendent ni de la température ni du taux de recouvrement.

On peut alors calculer à partir de (P) l'expression de $\sigma(C, T)$:

$$\sigma(C, T) = \alpha \sqrt{\frac{\frac{k_{10}}{k_2} \gamma C \exp\left(\frac{-E_1 - E_a}{RT}\right)}{\gamma C \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) + \frac{k_{10}}{k_{d0}} \exp\left(\frac{E_d - E_a - E_1}{RT}\right) + k'_{a0} \exp\left(\frac{-E'_a}{RT}\right) + k_{10} \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right)}$$

Une étude analytique de cette fonction s'avère impossible mais on peut néanmoins remarquer que cette expression peut se mettre sous la forme :

$$\sigma(C) = \sqrt{\frac{\delta C}{\beta C + 1}}$$

Donc, pour une température donnée, σ variera comme $C^{1/2}$ pour les faibles concentrations et tendra vers une limite finie pour les fortes valeurs de C. Ceci semble correspondre aux résultats expérimentaux exposés dans le paragraphe 5 du chapitre 5.

Les courbes $\sigma = f(T, C)$ sont calculées et tracées en fonction de T et pour différentes valeurs de C à l'aide d'un micro-ordinateur (figure 7.1).

Comme on peut le voir sur les figures 7.2a et 7.2b, les courbes obtenues évoluent avec C et T sensiblement de la même façon que les courbes expérimentales.

Le modèle paraît satisfaisant aussi au niveau quantitatif en ce qui concerne les températures de pic. Le choix des valeurs des constantes cinétiques paraît donc correct. En fait, notre modèle reste valable pour des valeurs de ces constantes sensiblement différentes : on peut vérifier cela dans l'annexe C où leur influence sur l'allure des courbes a été étudiée.

Il apparaît toutefois, que le modèle n'est plus valable pour les trop faibles concentrations ($C < \text{quelques ppm}$) car nous avons supposé que la conductivité "intrinsèque" σ_0

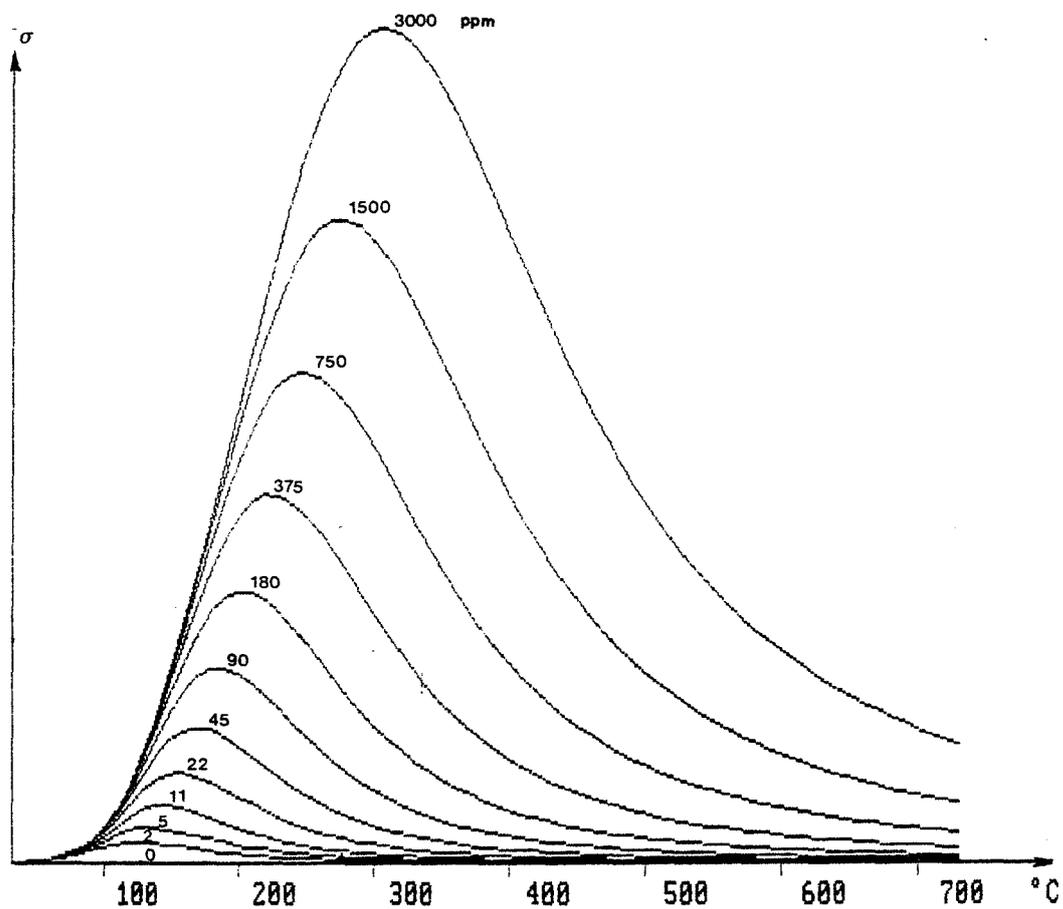
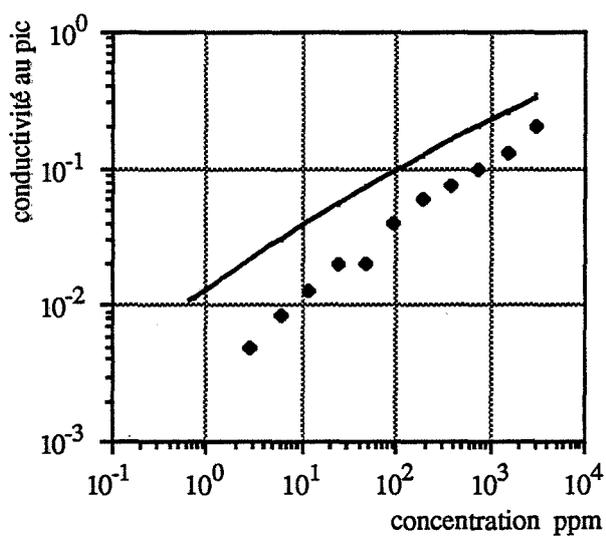
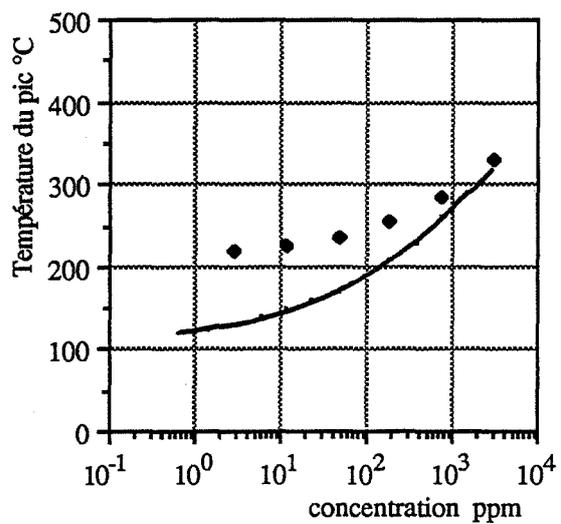


Figure 7.1: Courbes de conductivité à l'état stationnaire pour différentes concentrations en fonction de la température: courbes calculées à partir du modèle



(a)



(b)

Figure 7.2: Comparaison des caractéristiques des courbes calculées (—) et des points expérimentaux (◆ ◆)

était toujours négligeable devant la conductivité due à l'éthanol, ce qui n'est évidemment pas conforme à la réalité : cette conductivité σ_0 , indépendante de l'environnement gazeux, existe bien sûr, ainsi qu'une conductivité due à la vapeur d'eau, toujours plus ou moins présente, et que nous avons évoqué dans le paragraphe précédent.

Ce modèle peut être étendu à des molécules autres que l'éthanol. En effet, les autres alcools, les aldéhydes, les acides carboxyliques et donc, semble-t-il, les corps organiques possédant un atome d'oxygène, permettent d'obtenir des résultats similaires, bien que souvent plus complexes, lors des expériences de TDS et de mesure de conductivité en montée en température. Généralement, on observe en montée de température un pic de conductivité à basse température ($T \leq 150^\circ$) accompagné d'un dégagement d'eau. De plus, en présence de ces vapeurs, les courbes de conductivité à l'état stationnaire présentent un maximum souvent aigu entre 180 et 300°C.

Il est donc sans doute possible de retenir, avec ce type de corps organiques qui ont pour point commun l'existence d'un atome d'oxygène, un schéma réactionnel similaire basé sur une déshydratation ou une autre décomposition partielle. Le mécanisme de cette réaction donne donc probablement à l'atome d'oxygène un rôle prépondérant. Cet atome a, sur ces molécules un caractère électro-négatif: on peut donc penser que ces réactions ont lieu sur des sites à caractère acide.

Les différences de valeurs de température de pic de conductivité à l'état stationnaire (constatées pour des concentrations massiques égales), entre ces différents produits (180 à 300° pour 100 ppm) sont certainement dues à des différences de valeurs des grandeurs cinétiques telles que les énergies d'activation et les facteurs de fréquence.

La vitesse d'adsorption, par exemple, est proportionnelle à la pression partielle et cette dernière est, à concentration massique constante, inversement proportionnelle à la masse molaire du produit considéré. Ceci peut expliquer en partie pourquoi les Nalcools lourds donnent des pics à des températures plus faibles que les légers : pour une même concentration massique, leur pression partielle est plus faible.

On peut généralement remarquer que les courbes de conductivité en montée en température relatives à des échantillons préalablement exposés à un alcool, à un aldéhyde etc... présentent un épaulement, voire un léger pic, entre 300 et 400°C possédant les mêmes particularités que le pic observé à plus basse température (figure 5.21). On peut donc envisager qu'il y ait, sur une autre famille de sites, une réaction conduisant au même type de schéma que celui exposé précédemment. On remarque de plus, lors d'expériences de TDS, de fortes désorptions de CO₂, CO, acétylène et kétène vers 400°C. On peut donc supposer qu'une de ces espèces au moins résulte de la réaction en question. Il s'agirait donc plutôt d'une déshydrogénation ou d'une oxydation suivant un schéma du type (F) (paragraphe 1) et ayant donc lieu sur un type de site différent.

Ce phénomène pourrait être la cause de l'épaulement, voire du léger maximum, observé généralement vers 500°C sur les courbes $\sigma=f(T)$ de conductivité à l'état stationnaire, en plus du pic principal situé à plus basse température (figure 5.6).

Ceci explique pourquoi les autres corps organiques (ceux qui ne possèdent pas de centre électronégatif) donnent quand même une réponse à haute température (voir chapitre 5: les alcanes).

Le fait que les "sites de détection" soient distincts explique aussi la possibilité de détecter sélectivement et simultanément deux vapeurs, l'une possédant un atome d'oxygène et l'autre pas (exemple: éthanol + benzène: voir figure 5-6).

La présence de vapeur d'eau, par contre, affecte la position et la hauteur des pics d'éthanol (figure 5.4): les propriétés électriques relatives à l'eau et à l'éthanol sont donc probablement dues à des réactions ayant lieu sur les mêmes types de sites.

Nous feront enfin une remarque sur un fait expérimental décrit dans le chapitre 5:

Nous y avons vu (V-3) que la température du pic de conductivité à l'état stationnaire augmentait quand la masse surfacique de la couche, c'est-à-dire à densité constante, son épaisseur, diminuait.

On peut alors remarquer que le matériau est très poreux et que ces pores, d'après les clichés de microscopie électronique (figure 4.17) ont des dimensions largement inférieures au micromètre. L'éthanol réagit à la surface de ces pores. Il existe donc un flux d'éthanol de l'extérieur de la couche vers l'intérieur et un flux des produits de réaction dans l'autre sens.

En vertu des lois de la diffusion dans un pore, on doit donc s'attendre à ce que la concentration en éthanol au fond d'un pore soit inférieure à la concentration C_0 à l'extérieur de la couche. La concentration moyenne à la surface du dioxyde d'étain est donc inférieure à C_0 et décroît avec la "profondeur" moyenne des pores et donc avec l'épaisseur de la couche. Une couche épaisse "verra" donc une concentration inférieure à celle que "verra" une couche plus fine et le pic de conductivité sera à situé à une température inférieure.

RESUME - CONCLUSION

On peut expliquer certaines variations de conductivité à l'état stationnaire des échantillons par des réactions catalytiques de décomposition de molécules du gaz à détecter sur la surface du dioxyde d'étain.

Ces réactions conduisent à la création d'états "activés" transitoires donneurs d'électrons dont la durée de vie conditionne l'augmentation de conductivité.

Le maximum de conductivité observé, toujours à l'état stationnaire, provient du fait que ces réactions ne peuvent avoir lieu que dans une plage étroite de température :

- A basse température, la réaction qui met en jeu les transferts d'électrons est activée et de plus, les sites qui en sont responsables peuvent être "empoisonnés" si la désorption des produits de la réaction a lieu à température plus élevée que la réaction elle-même.

- A haute température, il existe une réaction concurrente telle que la désorption du produit initial, devenant prépondérante. Cela suppose que son énergie d'activation et son facteur de fréquence soient plus élevés.

En l'absence de cette réaction concurrente, la courbe $\sigma = f(T)$ est monotone croissante (adsorption-désorption de l'eau par exemple).

Il semble donc qu'il existe, sur nos échantillons de SnO₂, principalement deux espèces de sites :

- 1) des sites actifs surtout vers 200° : les réactions sont alors plutôt des déshydratations ou des réactions faisant intervenir les atomes d'oxygène des molécules à détecter. Ces sites sont donc plutôt électropositifs ou acides au sens de Lewis et seront mis à profit pour la détection des alcools, aldéhydes, cétones et de toute espèce organique contenant un centre électronégatif.
- 2) des sites actifs surtout au-delà de 400° où auraient lieu plus particulièrement des oxydations et qui seraient donc plutôt des sites électronégatifs (O²⁻ du réseau ou adsorbés). La contribution de ces réactions à la conductivité est moins importante que celle des réactions précédentes. Ces sites pourront néanmoins permettre la détection des espèces peu actives sur les sites à 200°C, notamment celle des hydrocarbures et du benzène en particulier.

On peut donc résumer très schématiquement la réponse de ces capteurs aux corps organiques de la façon suivante:

- Avec tous les corps organiques réducteurs, on peut obtenir une réponse relativement faible à haute température ($T > 500^{\circ}\text{C}$).
- Avec les corps organiques réducteurs possédant un ou des atomes d'oxygène (voire un autre centre électronégatif), on peut obtenir *en plus* une réponse élevée à moyenne température ($150 < T < 300^{\circ}\text{C}$).

Cette hypothèse de deux espèces de sites, à caractère acide ou oxydant, ainsi que le schéma exposé plus haut sont bien sûr simplifiés à outrance et non exhaustifs. La réalité semble beaucoup plus complexe : ainsi, les pics de conductivité en régime permanent observés avec l'acide acétique sont souvent doubles, voir triples. De même, la thermodésorption d'un échantillon exposé à l'éthanal montre qu'il y a désorption d'une multitude d'espèces différentes (au moins 12 !) à au moins cinq températures différentes.

Des modèles plus détaillés de la réaction de déshydratation d'un alcool sur différents catalyseurs ont été exposés dans la littérature. Il sont généralement plus complexes et font souvent intervenir 2 sites voisins (55). Mais ces différents modèles sont souvent différents entre eux, voire contradictoires ((55) et (56)).

Il serait intéressant de vérifier et de compléter nos résultats grâce à d'autres expériences de thermodésorption d'échantillons exposés à des produits "marqués" ou de spectrographie à infra-rouge permettant d'étudier simultanément la conductivité et l'activité catalytique des échantillons dans les conditions d'utilisation réelle.

CONCLUSION GENERALE

En conclusion, ce travail nous a permis de vérifier la possibilité de réaliser des capteurs de gaz à partir de deux méthodes différentes de dépôt de couches minces. Des résultats intéressants ont été obtenus au niveau de la compréhension et concernant principalement la méthode d'évaporation réactive.

A partir de la méthode de CVD des couches compactes performantes pour la détection des gaz, notamment au niveau de la sensibilité, ont pu être obtenues. Ces performances sont essentiellement fonction de la température à laquelle est effectué le dépôt ainsi que de l'épaisseur de la couche.

Mais ces couches semblent avoir des possibilités de détection sélective assez médiocres et, de plus, la reproductibilité des propriétés s'est avérée peu satisfaisante.

Un tel inconvénient pourrait être probablement corrigé en améliorant le réacteur et la procédure de fabrication. Ceci pourrait alors permettre de faire de nombreux progrès au niveau de l'interprétation et de la modélisation des phénomènes électriques de surface.

En ce qui concerne l'évaporation réactive, le premier but qui était d'obtenir des capteurs performants a été pleinement atteint:

A condition de choisir les paramètres de dépôt adéquats, il est en effet possible d'obtenir des couches poreuses très sensibles à certains gaz et semblant posséder une bonne stabilité dans le temps. Les possibilités de sélectivité sont intéressantes et il est possible, en présence de certains gaz, d'obtenir un maximum de conductivité en fonction de la température et dont la position et l'amplitude dépendent de l'environnement gazeux mais aussi des conditions de dépôt.

Les propriétés de ces capteurs sont proches de celles obtenues avec les produits frittés bien qu'aucun traitement chimique ne soit ici nécessaire. Nous étudions actuellement la possibilité de réaliser ces dépôts sur des microstructures chauffantes afin d'obtenir un capteur à gaz autonome et de faible consommation.

Nous avons de plus éclairci un certain nombre de points sur le processus d'évaporation réactive du dioxyde d'étain :

- L'étude de la cinétique de disparition de l'étain pendant le dépôt a permis de montrer que ce processus est en fait une oxydation du métal suivie d'une sublimation de l'oxyde.
- Les différences importantes de texture et de densité qui ont pu être observées semblent être liées au "refroidissement" des particules entre la source métallique et le substrat.
- Cette texture et cette densité sont fonction de la pression totale pendant le dépôt et non de la pression partielle d'oxygène. Il est donc possible en diluant l'oxygène

dans un gaz neutre d'atteindre une pression de dépôt suffisamment élevée pour que l'on puisse obtenir des couches très poreuses sans que n'apparaissent des problèmes de contamination de la couche dus à l'oxydation du filament-creuset.

- Le problème de la condensation des molécules de SnO_2 en phase homogène a été soulevé.

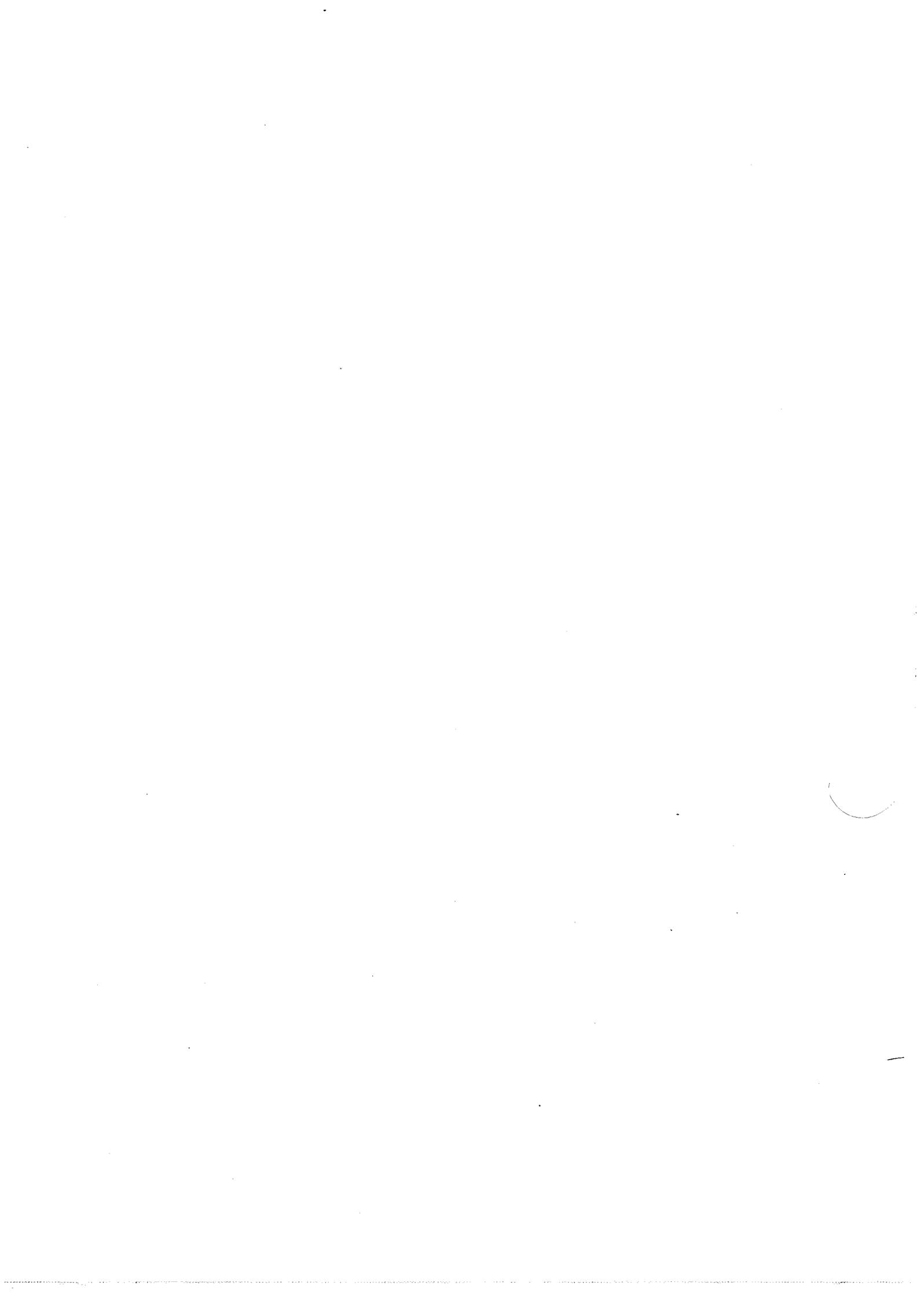
Enfin, certaines analogies entre les résultats des expériences de thermodésorption et de conductivité en montée en température ont permis d'établir des corrélations entre la désorption de certaines espèces et les variations de conductivité électrique.

Nous avons pu alors proposer un mécanisme expliquant, pour ce type de couche, l'existence du maximum de conductivité en fonction de la température observé en présence d'éthanol et à l'état stationnaire. La forte sensibilité de nos couches à ce produit semble être due à la réaction de déshydratation catalytique de l'éthanol qui augmente fortement la conductivité de l'adsorbant. Cette déshydratation, dont le mécanisme fait intervenir le caractère électronégatif de l'atome d'oxygène de l'éthanol, aurait plutôt lieu sur des sites à caractère acide. Cette réaction est en compétition avec la désorption de l'éthanol qui devient prépondérante à haute température et qui, elle, ne provoque pas d'augmentation de conductivité.

Nous avons suggéré de généraliser ce type de processus à d'autres produits organiques contenant un ou plusieurs centres ayant un caractère électronégatif et subissant une décomposition partielle sur les sites acides. Cela pourrait expliquer la très bonne sensibilité à ces produits de nos couches vers 200°C .

La détection des corps réducteurs pourrait enfin être due à un processus analogue mais faisant intervenir une réaction d'oxydation et donc un autre type de sites. Dans ce cas ces phénomènes apparaissent à plus haute température (supérieure à 500°C) et la sensibilité est moins importante.

Afin d'essayer de préciser davantage ces propositions, il serait intéressant d'effectuer d'autres expériences telles que la thermodésorption d'échantillons exposés à des produits organiques marqués ou l'analyse par spectroscopie infra-rouge de la surface de la couche ainsi que des gaz désorbés.

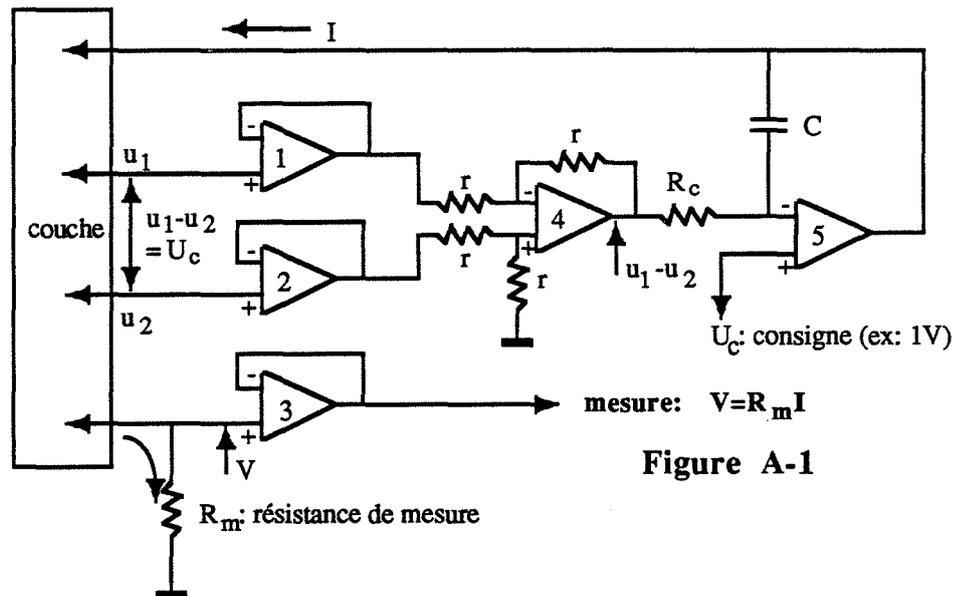


APPAREILLAGE DE MESURE DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE PAR LA METHODE DES 4 POINTES

Cet appareillage a été conçu et réalisé afin de pouvoir:

- 1- Réguler la tension entre les 2 pointes internes par action sur le courant traversant la couche.
- 2- Mesurer le courant traversant la couche.
- 3- avoir des impédances d'entrée très grandes.

Schéma de principe:



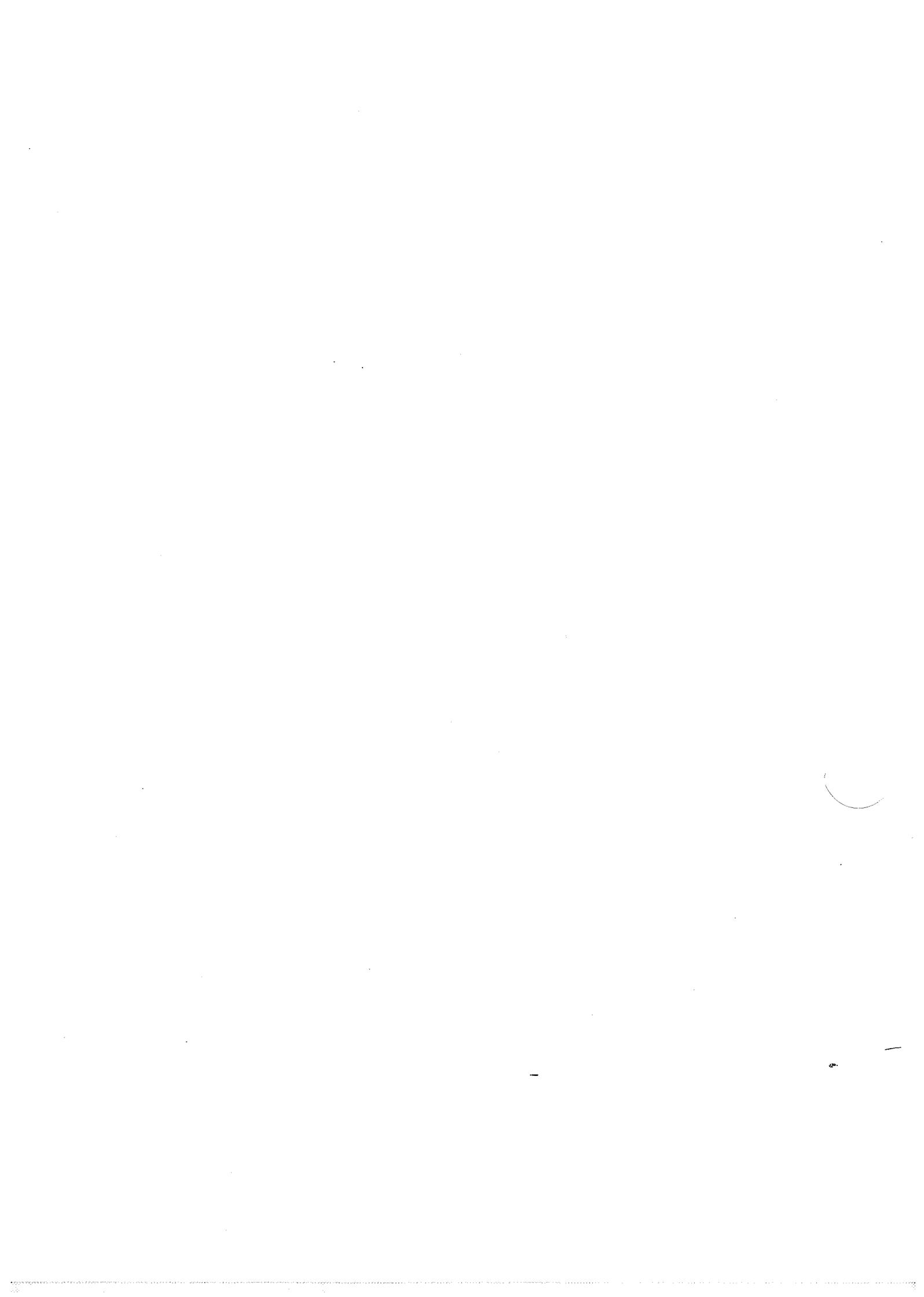
- 1, 2 et 3: amplificateurs opérationnels suiveurs à JFET permettant de mesurer une tension avec un courant d'entrée de l'ordre du nanoampère.
- 4: amplificateur opérationnel différentiateur de gain 1
- 5: amplificateur opérationnel de régulation: différentiateur de gain ∞

Le circuit, sans R_c et C , ne peut fonctionner: en effet, bien que le bouclage de régulation soit globalement négatif, l'amplificateur suiveur numéro 2 se trouve en contre-réaction positive (une variation positive à sa sortie se traduit par une variation positive à son entrée) et ne peut fonctionner normalement.

La solution consiste alors à découpler la contre-réaction avec un filtre passe-bas composé de R_c et C : la contre-réaction est alors appliquée avec un certain retard et l'amplificateur opérationnel 2 voit le circuit comme étant ouvert. En contre-partie ceci limite le temps de réponse de la régulation.

Remarque:

Une modification mineure du circuit permet de réguler I et de mesurer U et donc une grandeur proportionnelle à la résistance de la couche.



ANNEXE B

SPECTRES DE T.D.S. DE COUCHES OBTENUES PAR EVAPORATION REACTIVE APRES UNE EXPOSITION DE 30 MINUTES A DIFFERENTES VAPEURS

Conditions de dépôt des couches:

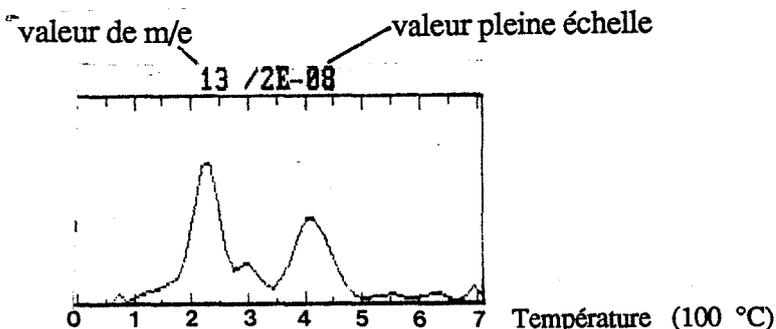
120 Pa d'air K, 128 mg, d = 3 cm

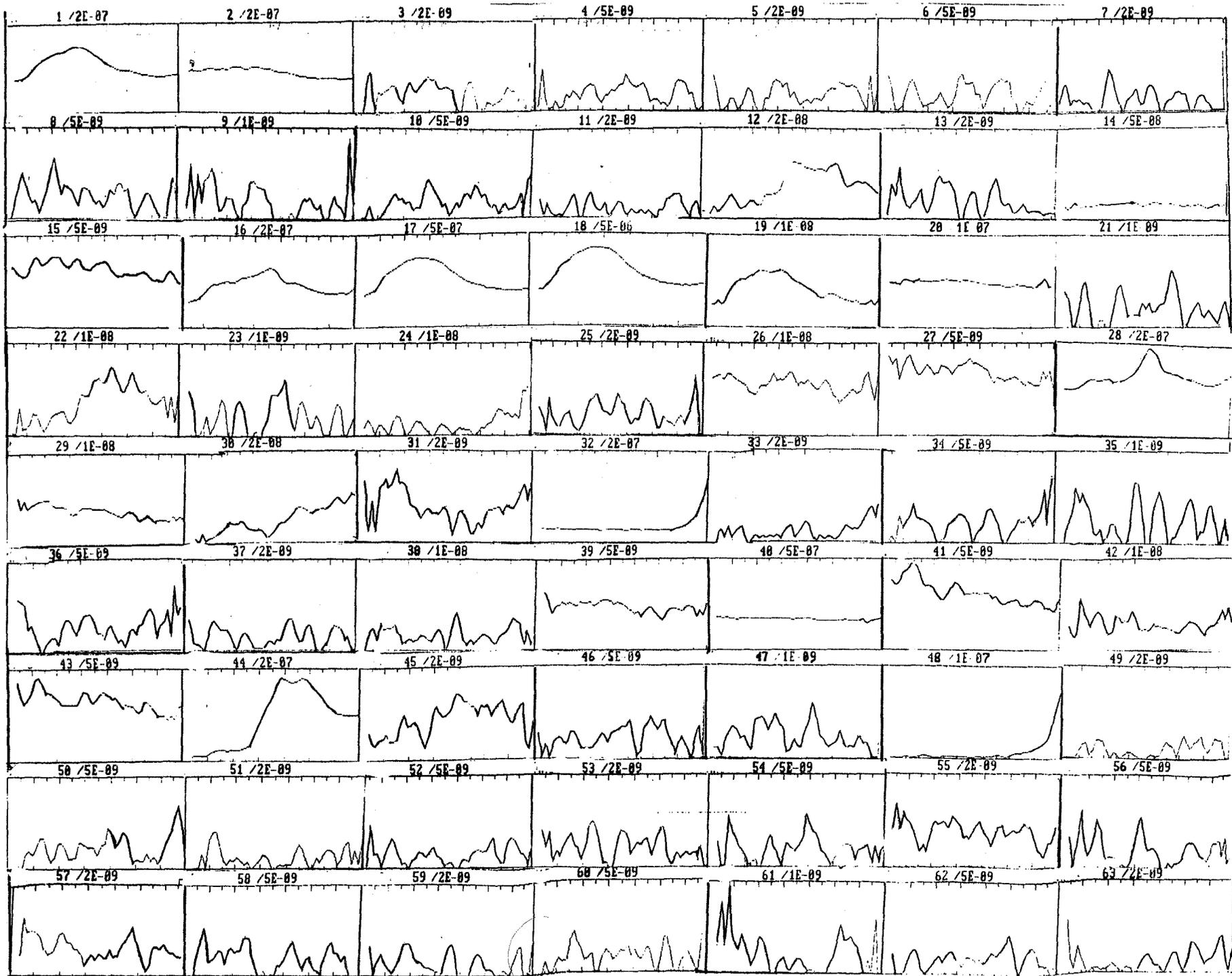
Signification les plus probables des rapports m/e observés:

<p>1: eau 2: H₂, eau 3: 4: 5: 6: 7: 8: 9: 10: 11: 12: CO₂, CO 13: kétène, méthanol 14: kétène, méthanol, a. acétique 15: a. formique, éthanal*, propanol, méthanol, a. acétique 16: O₂, CO₂ 17: eau 18: eau 19: eau, isopropanol 20: eau, Ar 21: kétène 22: CO₂ 23: 24: acétylène 25: acétylène 26: acétylène, éthylène, éthanal*, a. maleique 27: éthylène, a. formique, éthanol, isopropanol, propanol, propanal, propylène-oxyde, CO₂ 28: CO, propanal, éthanol, N₂ 29: a. formique, éthanol, éthanal, formol, CO, propanol, propanal, méthanol, a. acétique, CO₂ 30: formol 31: éthanol, propanol, méthanol, a. acétique</p>	<p>32: O₂, SO₂, méthanol 33: propanol, méthanol 34: 35: 36: allène ou propyne 37: allène ou propyne, propanol 38: allène ou propyne, propanol, propylène 39: allène ou propyne, propylène, propanol 40: Ar, kétène 41: kétène, propanol, propylène 42: kétène 43: a. formique, CO₂, éthanal* , a. acétique 44: CO₂, a. acétique 45: a. formique, CO₂, éthanol, isopropanol, a. acétique 46: a. formique, éthanol 47: a. formique 48: SO₂ 49: 50: butadiyne 51: benzène 52: benzène 53: 54: butadiène, acide maléique 55: 56: 57: 58: propanal, propylène-oxyde 59: propanol 60: propanol, a. acétique 61: 62: 63:</p>
--	---

* ou éthylène-oxyde

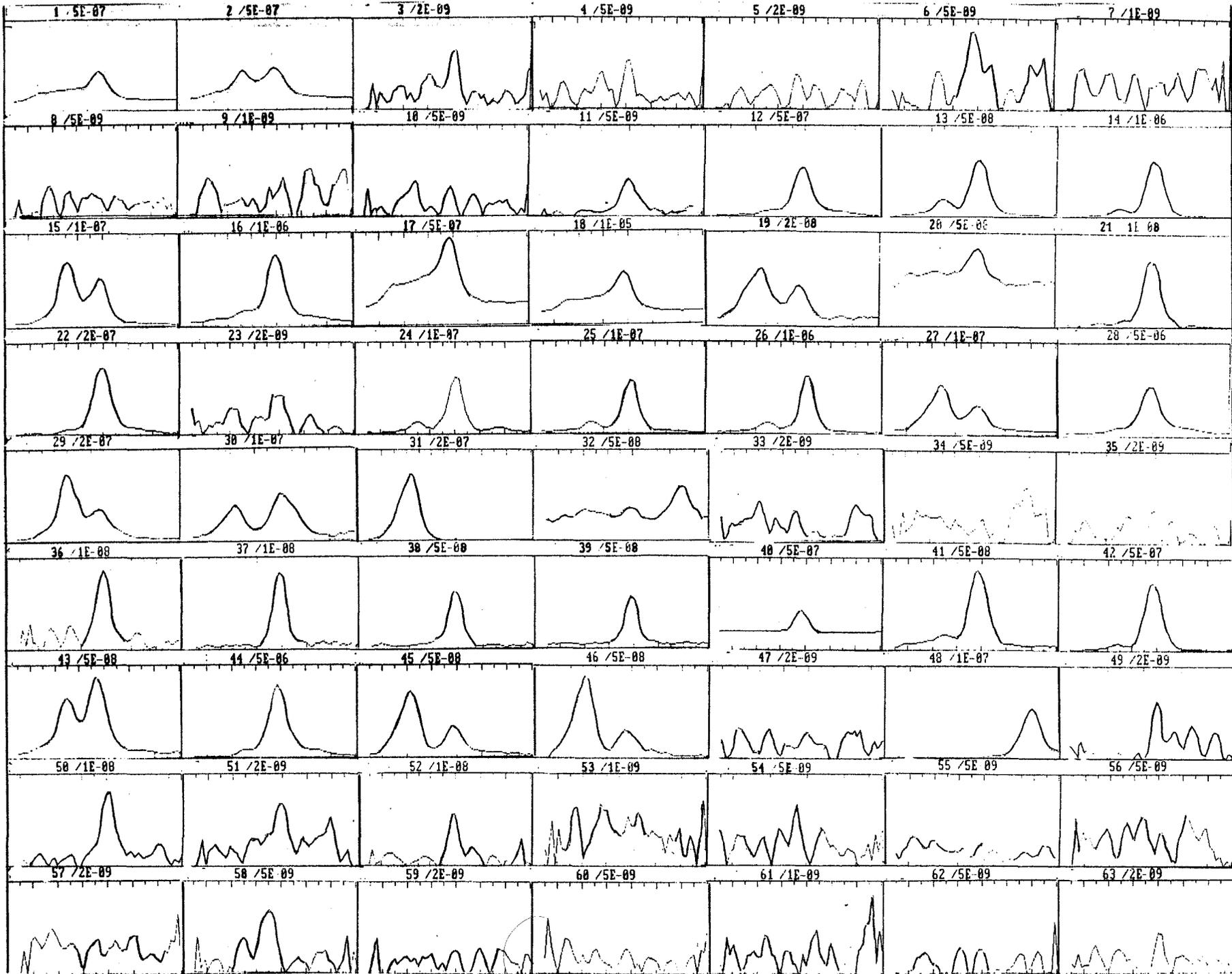
Légende des spectres présentés pages suivantes:

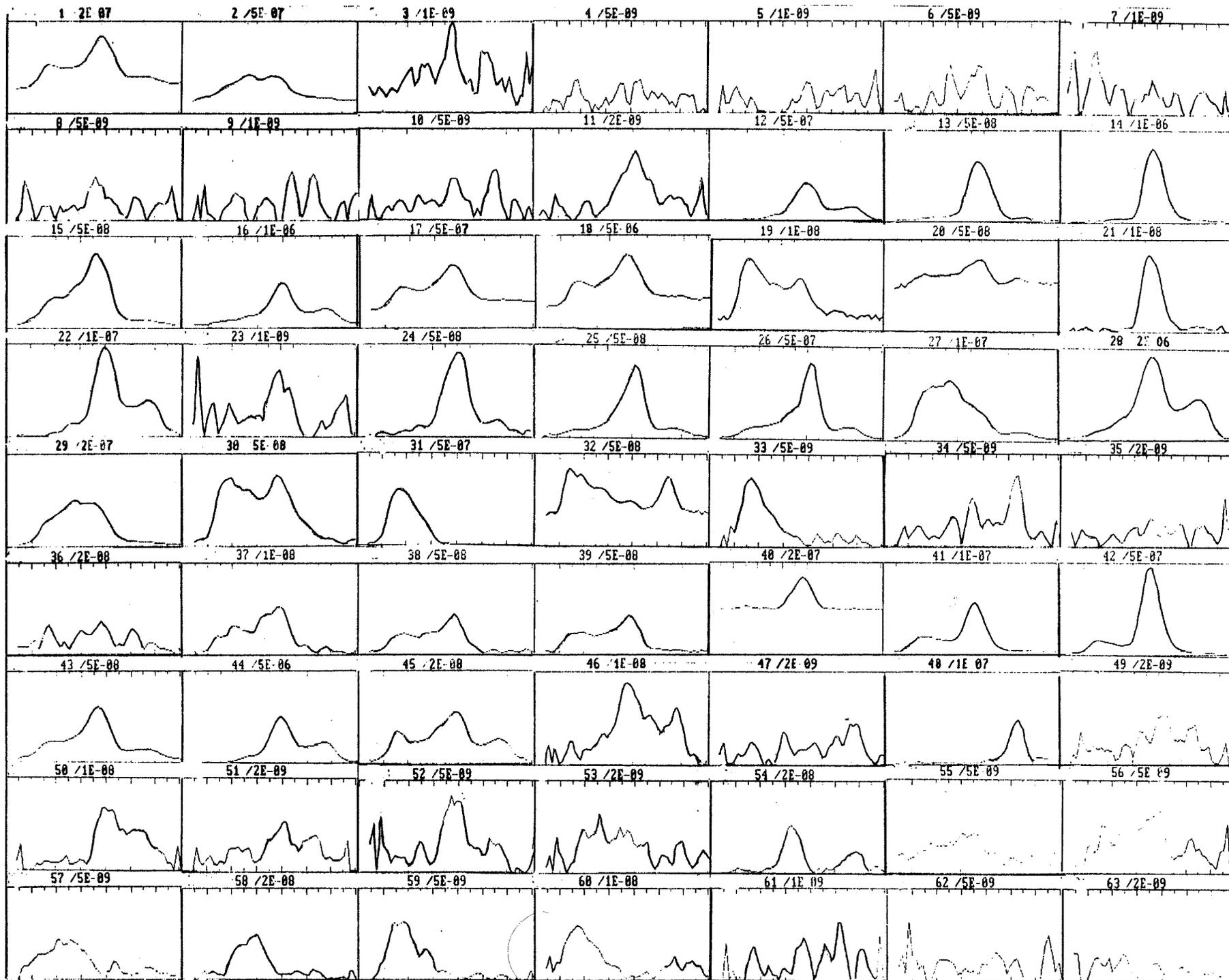




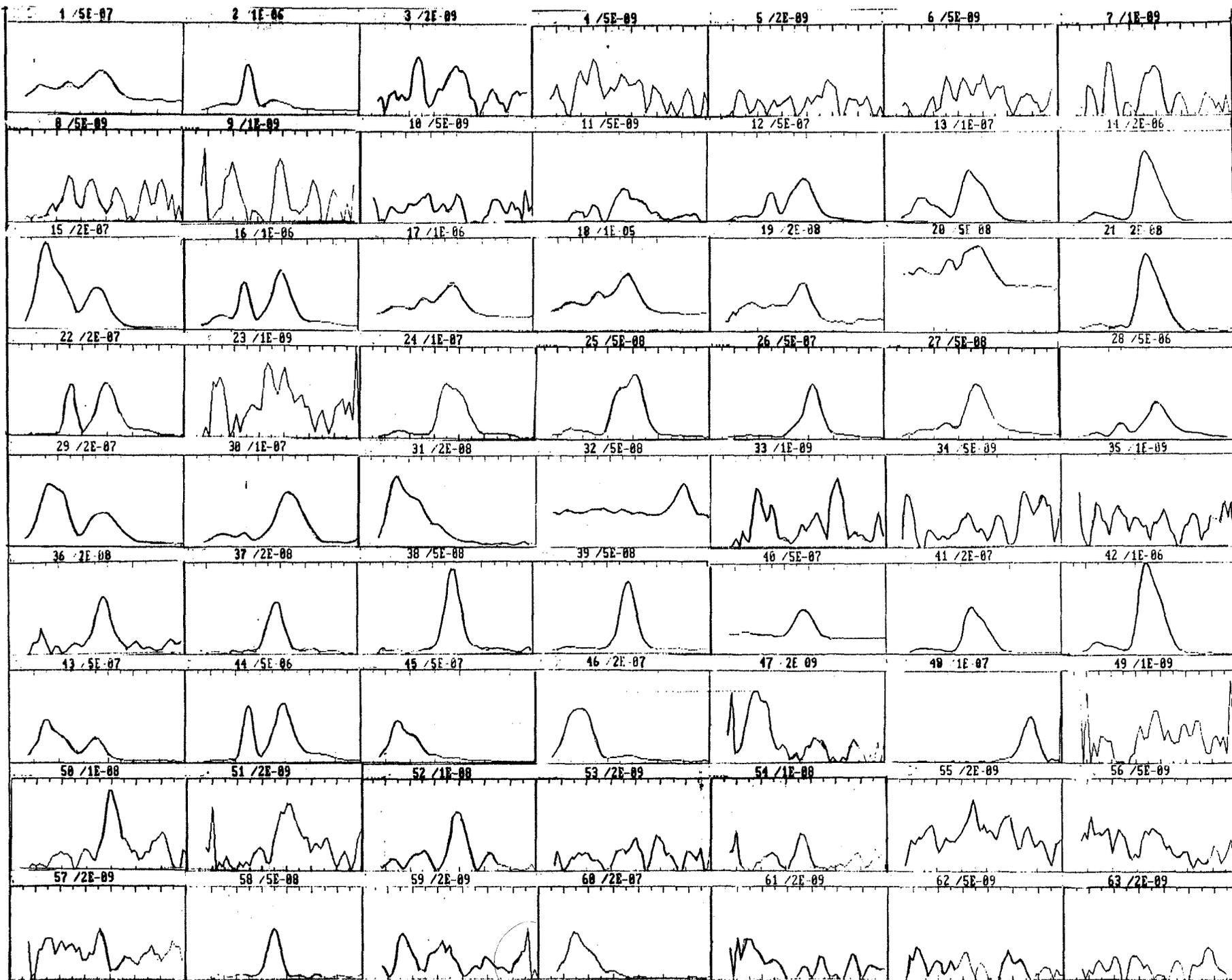
AIR SEC

ETHANOL

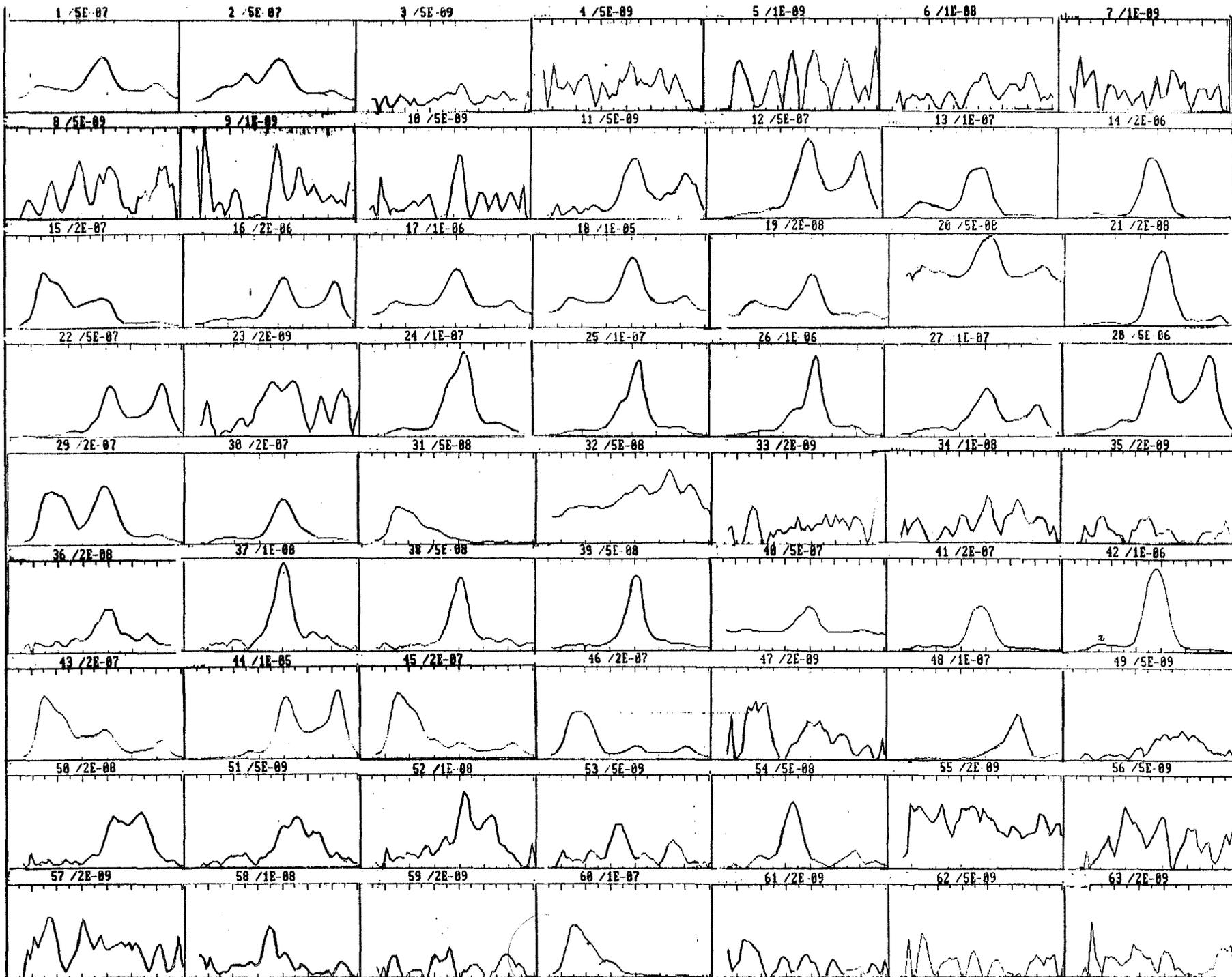




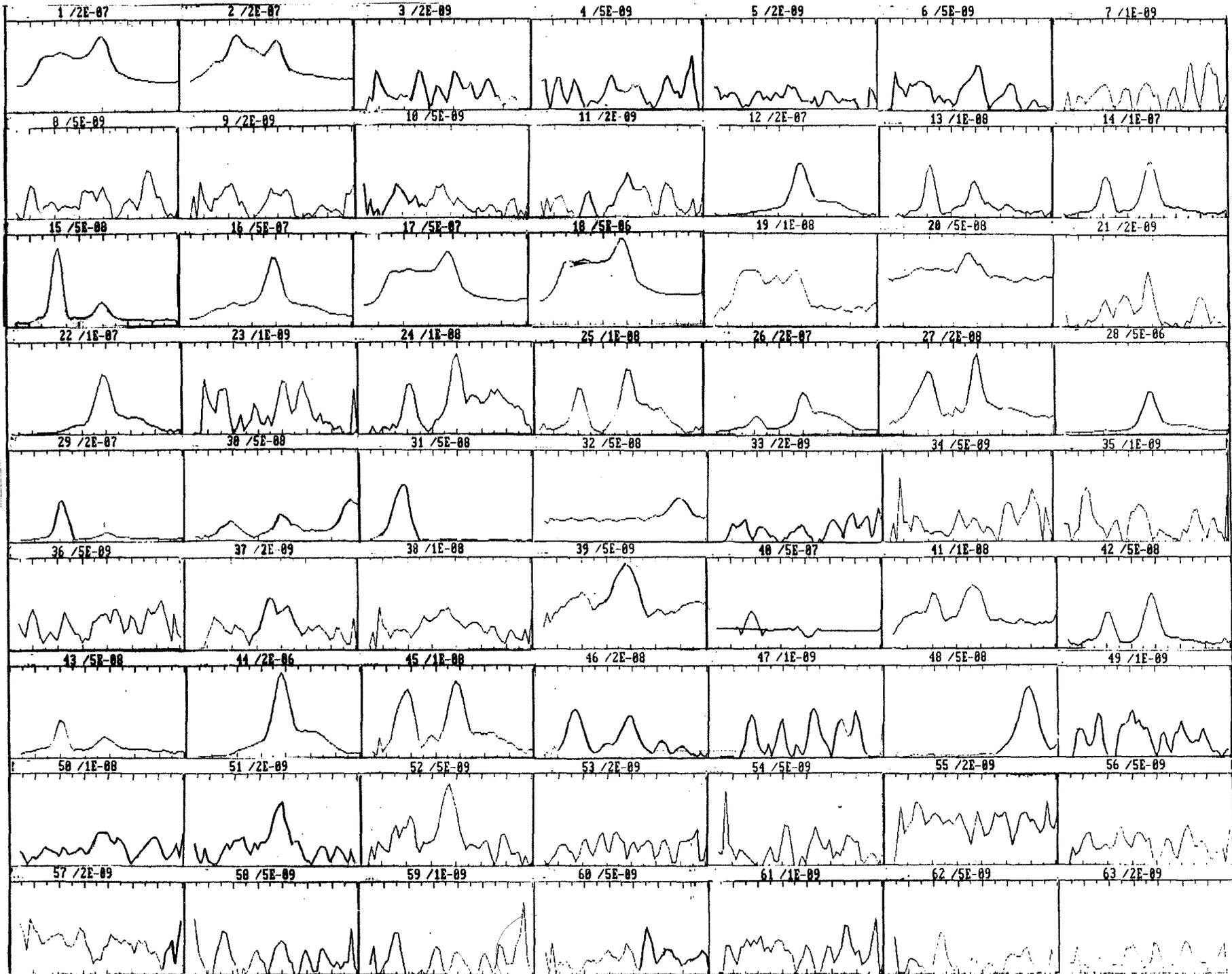
PROPANOL



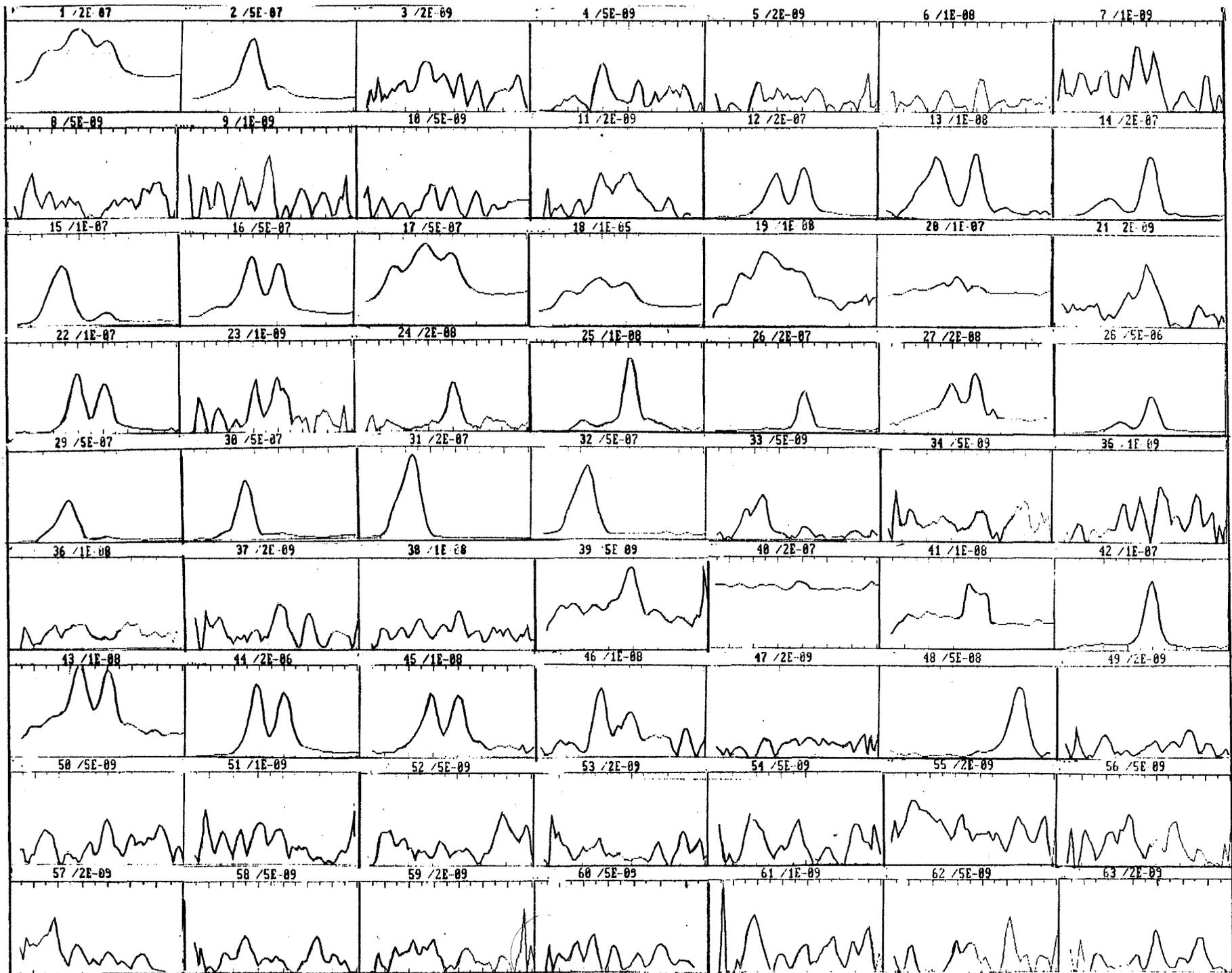
ACIDE ACETIQUE



EJHANAL



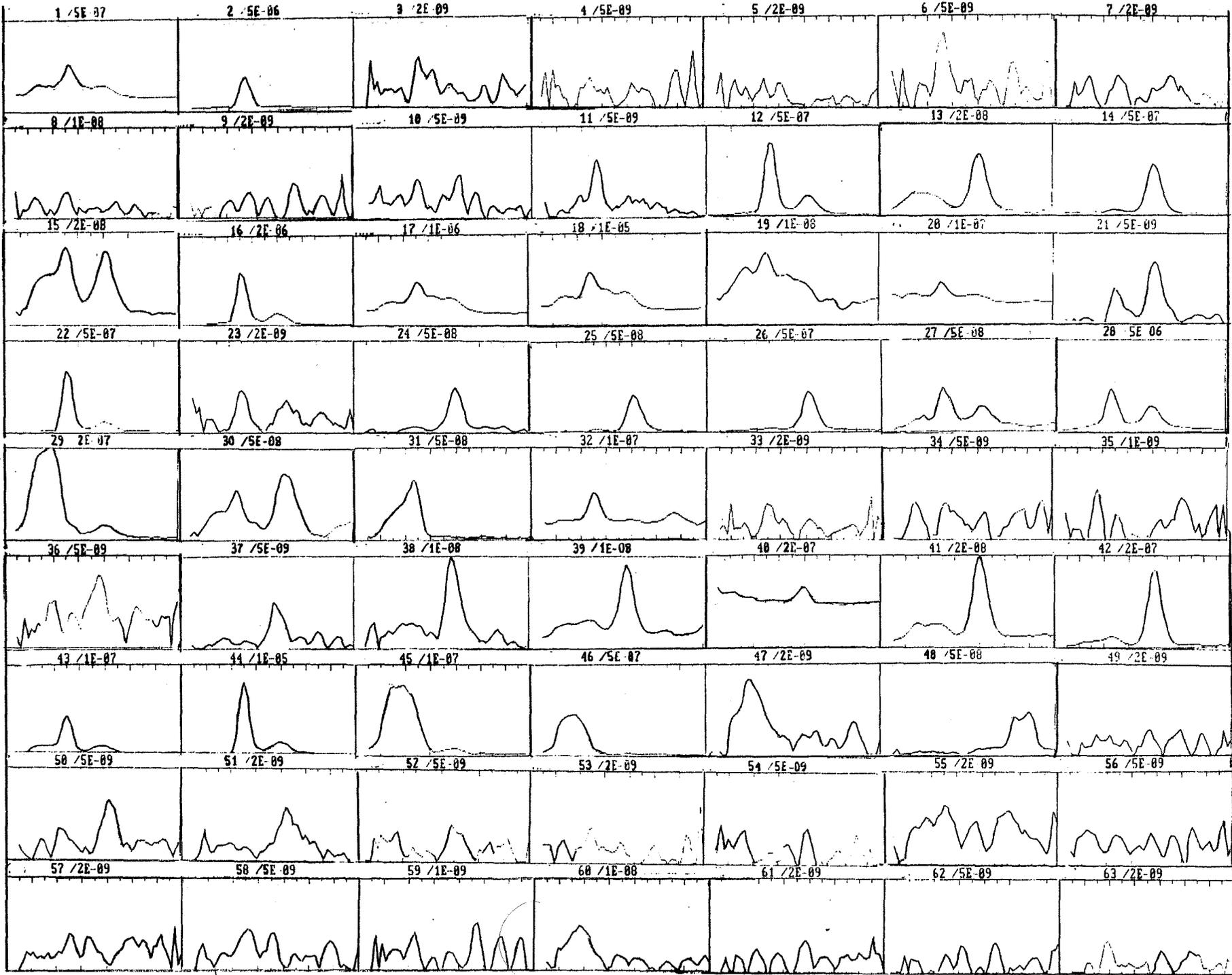
BENZENE

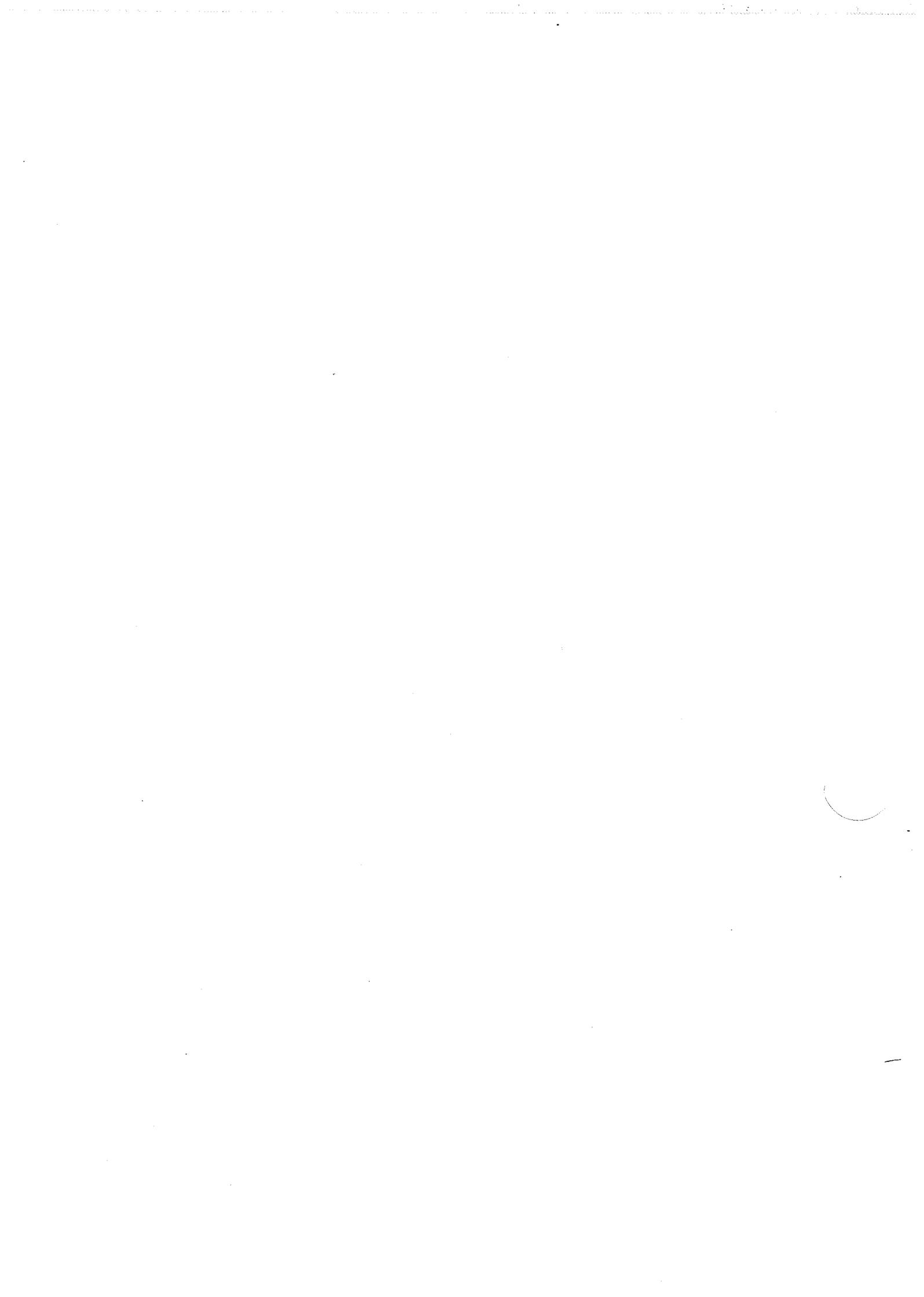


150

METHANOL

ACIDE FORMIQUE





ANNEXE C

ETUDE DE $\sigma = f(T,C)$ - INFLUENCE DES PARAMETRES

Il a été proposé, dans le chapitre VII, une modélisation conduisant à une expression de la conductivité électrique, $\sigma=f(T,C)$, de la forme:

$$\sigma(C,T) = \alpha \sqrt{\frac{\frac{k_{10}}{k_2} \gamma C \exp\left(\frac{-E_1 - E_a}{RT}\right)}{\gamma C \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) + \frac{k_{10} \gamma C}{k_{d0}} \exp\left(\frac{E_d - E_a - E_1}{RT}\right) + k'_{a0} \exp\left(\frac{-E'_a}{RT}\right) + k_{10} \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right)}$$

L'influence de chaque paramètre de cette expression a été calculée avec l'aide d'un micro-ordinateur, les autres paramètres gardant à chaque fois la valeur suivante:

$$C = 500 \text{ ppm}$$

$$k_{a0} = 3.10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$E_a = 15 \text{ kJ}$$

$$k'_{a0} = 10^7 \text{ s}^{-1}$$

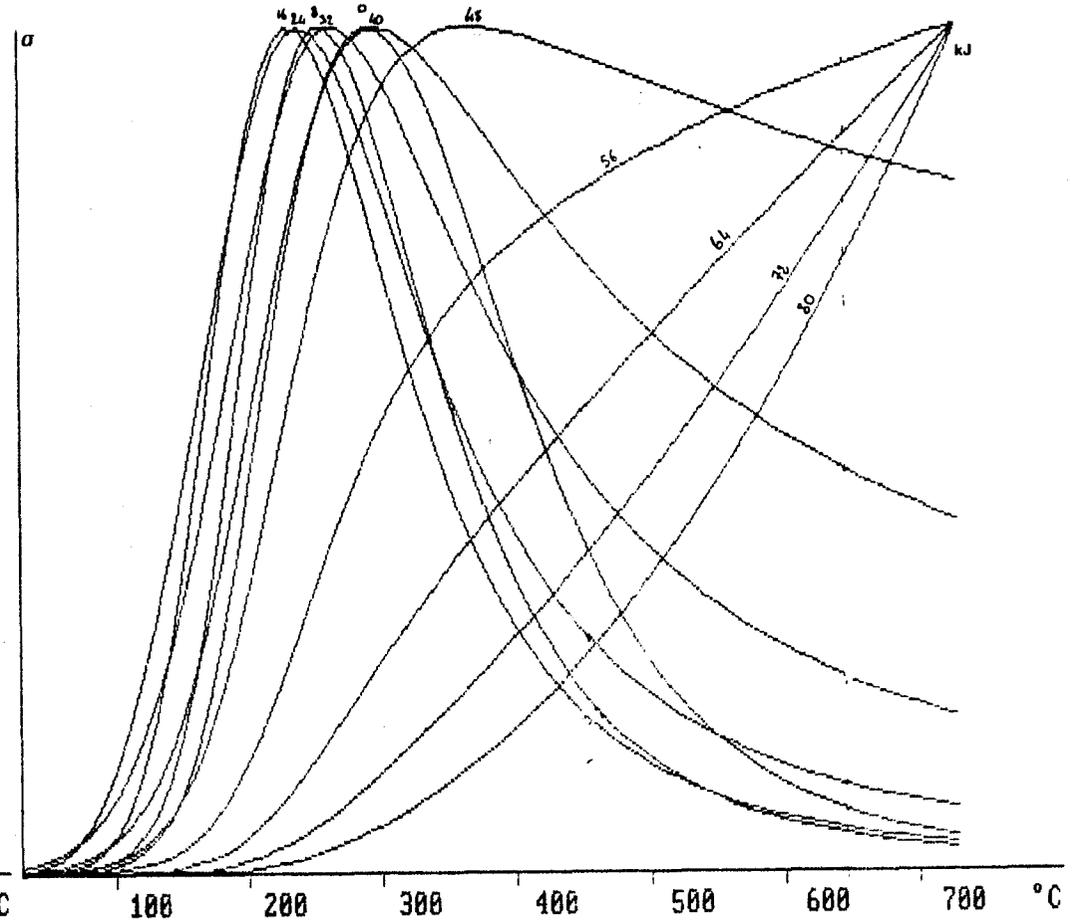
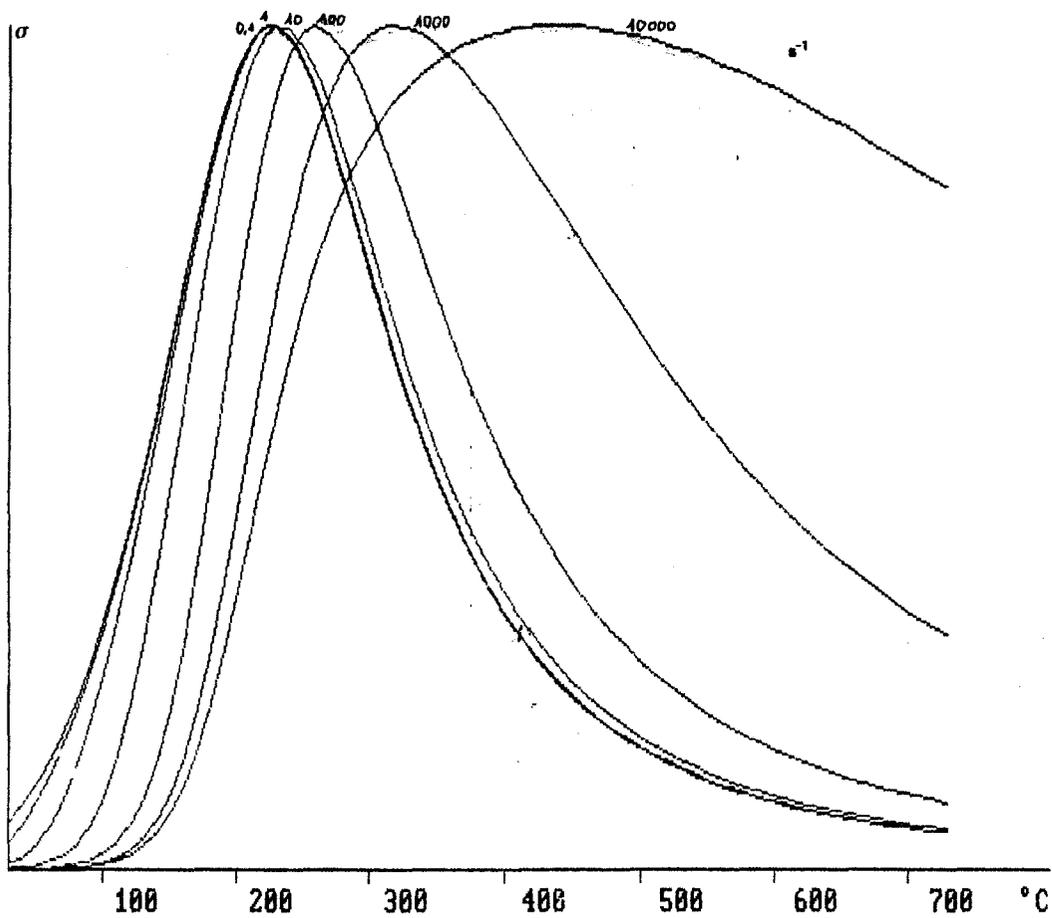
$$E'_a = 55 \text{ kJ}$$

$$k_{d0} = 10^7 \text{ s}^{-1}$$

$$E_d = 55 \text{ kJ}$$

$$k_{10} = 10 \text{ s}^{-1}$$

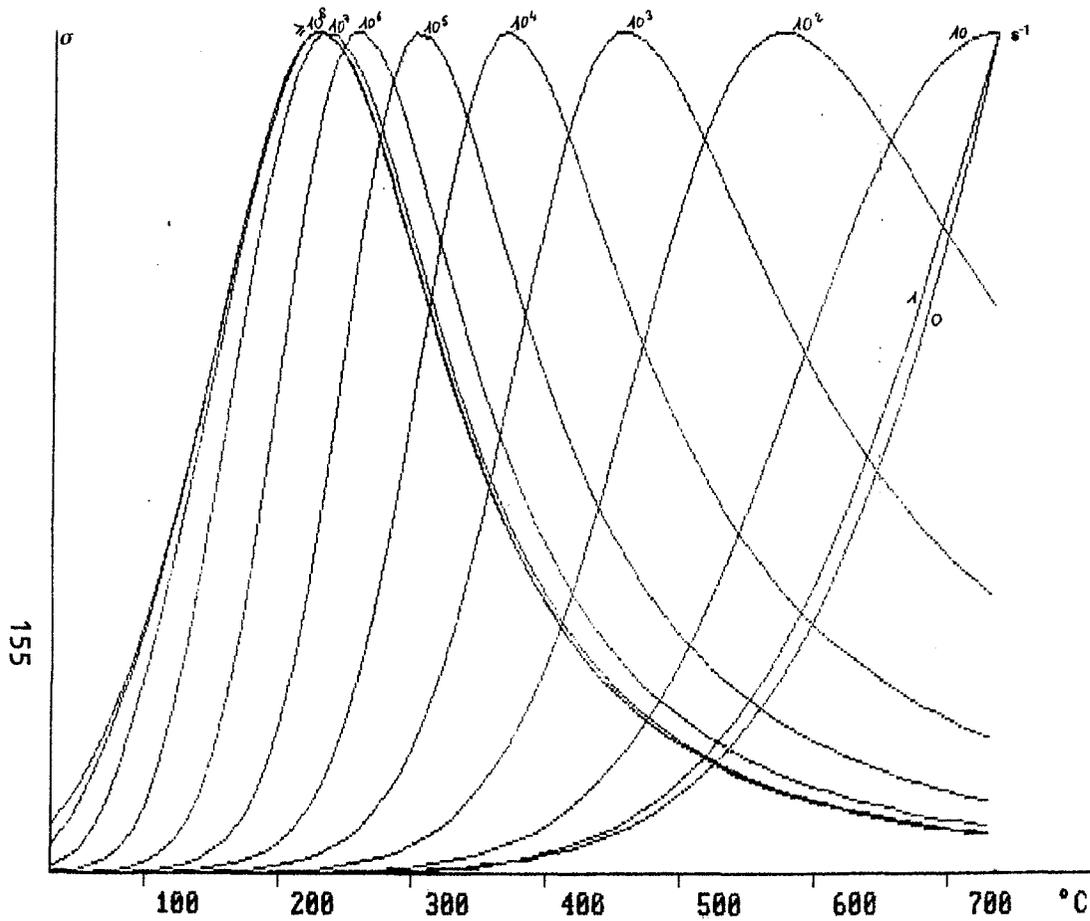
$$E_1 = 20 \text{ kJ}$$



Influence de k_{10} (facteur de fréquence de la réaction de déshydratation)
 domaine de validité du modèle: $k_{10} \leq 100$

Si k_{10} est grand (par rapport à k'_{a0}), σ est croissante monotone car la réaction de déshydratation peut avoir lieu à haute température.

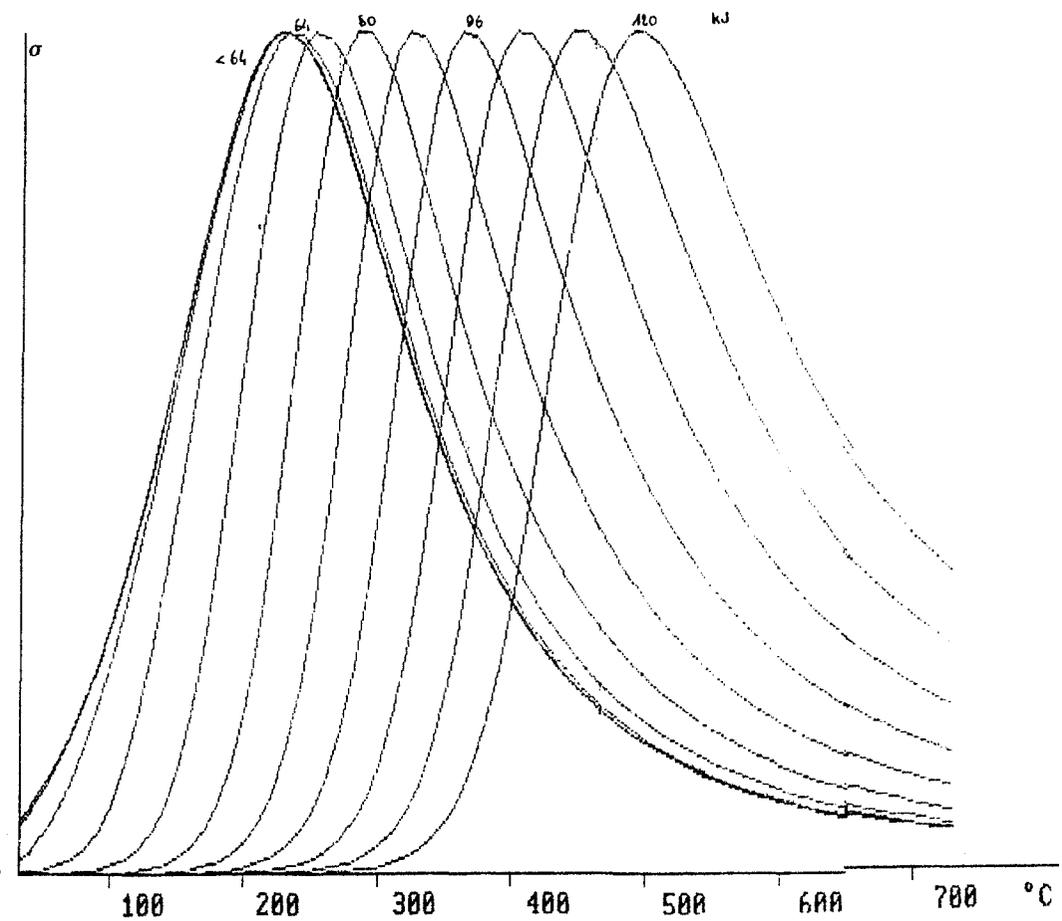
Influence de E_1 (énergie d'activation de la réaction de déshydratation)
 domaine de validité du modèle: $E_1 \leq 32$ kJ



Influence de k_{d0} (facteur de fréquence de la désorption du produit de la déshydratation)

domaine de validité du modèle: $k_{d0} \geq 10^5$

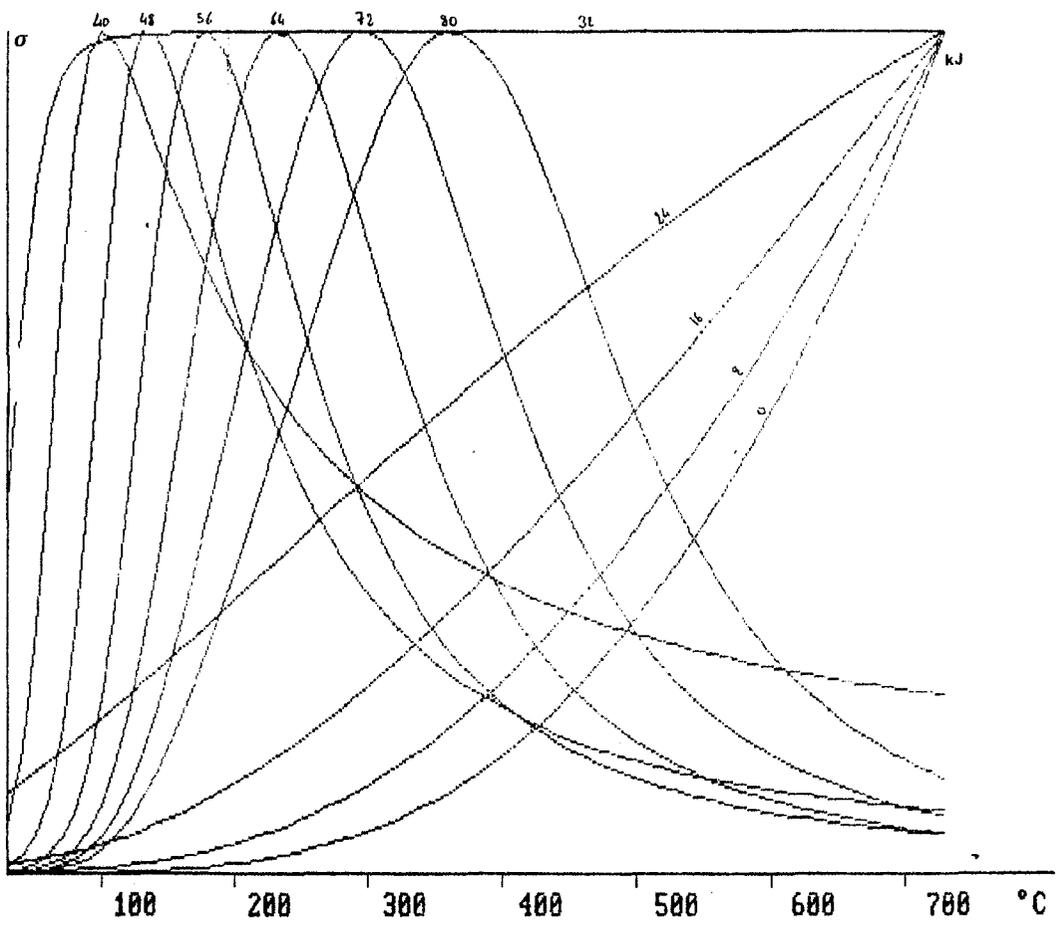
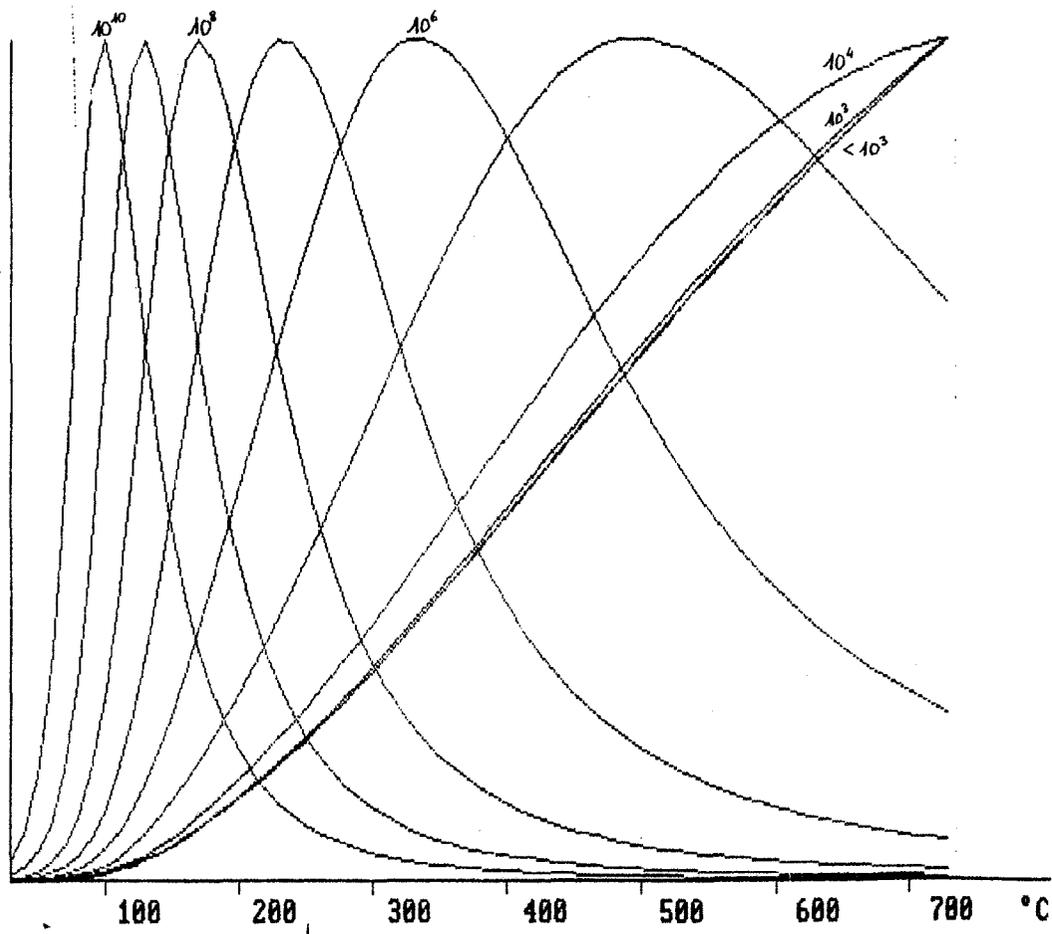
Si k_{d0} est faible, on se trouve dans le cas d'empoisonnement de la couche par le produit de déshydratation non désorbé



Influence de E_d (énergie d'activation de la désorption du produit de la déshydratation)

domaine de validité du modèle: $E_d \leq 100$ kJ

Si E_d est grand, on se trouve dans le cas d'empoisonnement de la couche par le produit de déshydratation non désorbé



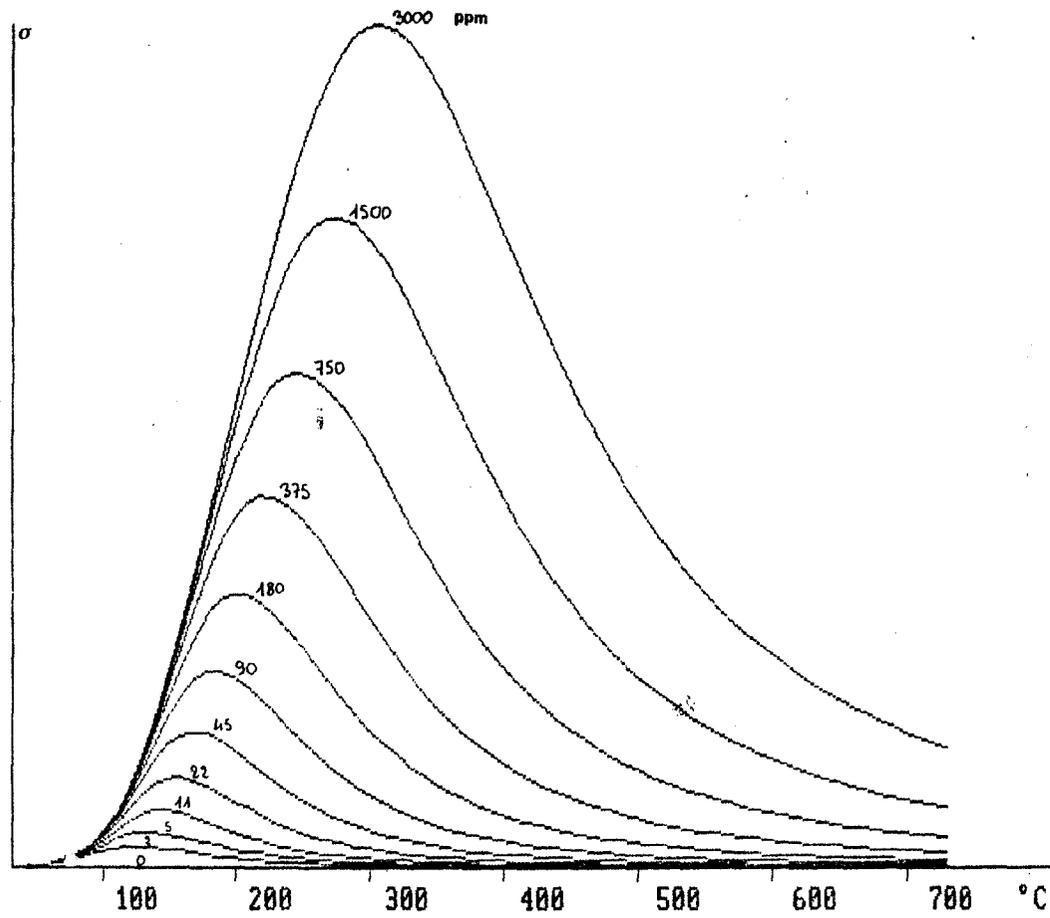
156

Influence de k'_{a0} (facteur de fréquence de la désorption de l'éthanol)
 domaine de validité du modèle: $k'_{a0} \geq 10^6$

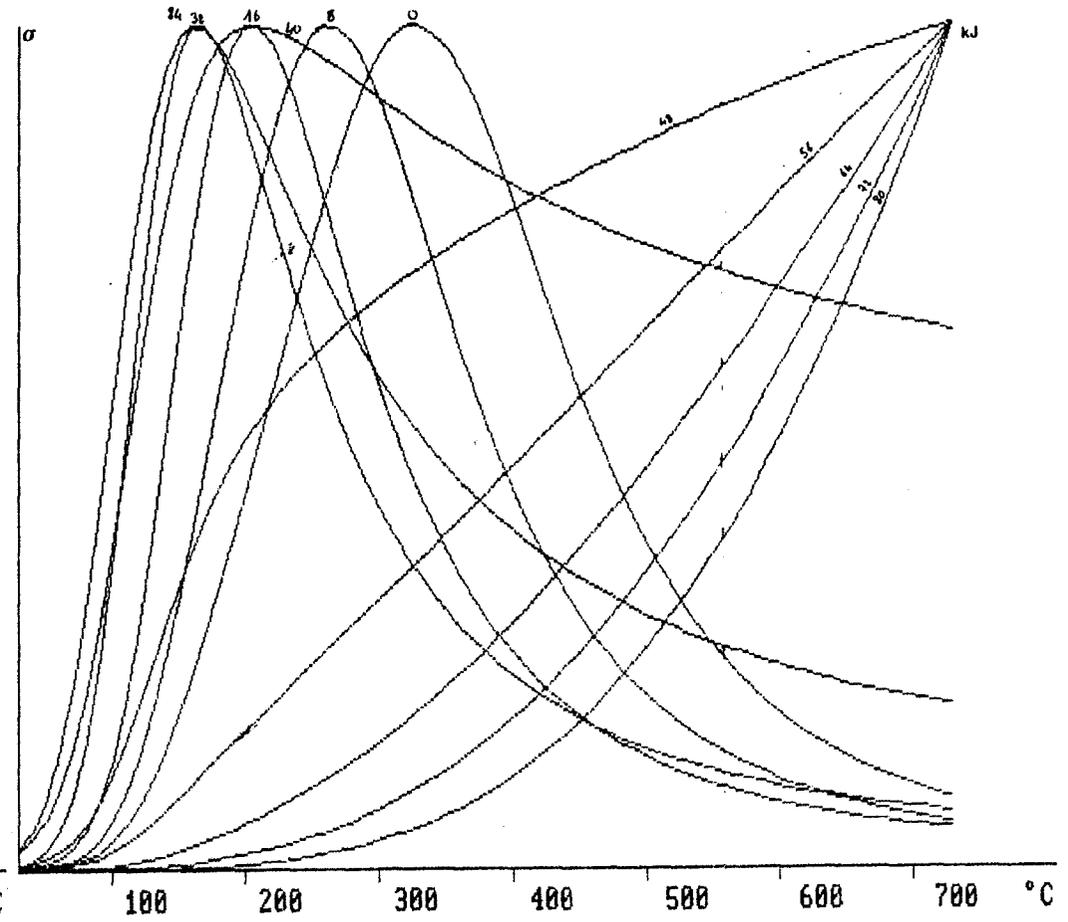
Si k'_{a0} est trop faible (par rapport à k_1), σ est croissante monotone car la réaction de deshydratation peut avoir lieu à haute température.

Influence de E'_a (énergie d'activation de la désorption de l'éthanol)
 domaine de validité du modèle: $E'_a \geq 55$ kJ

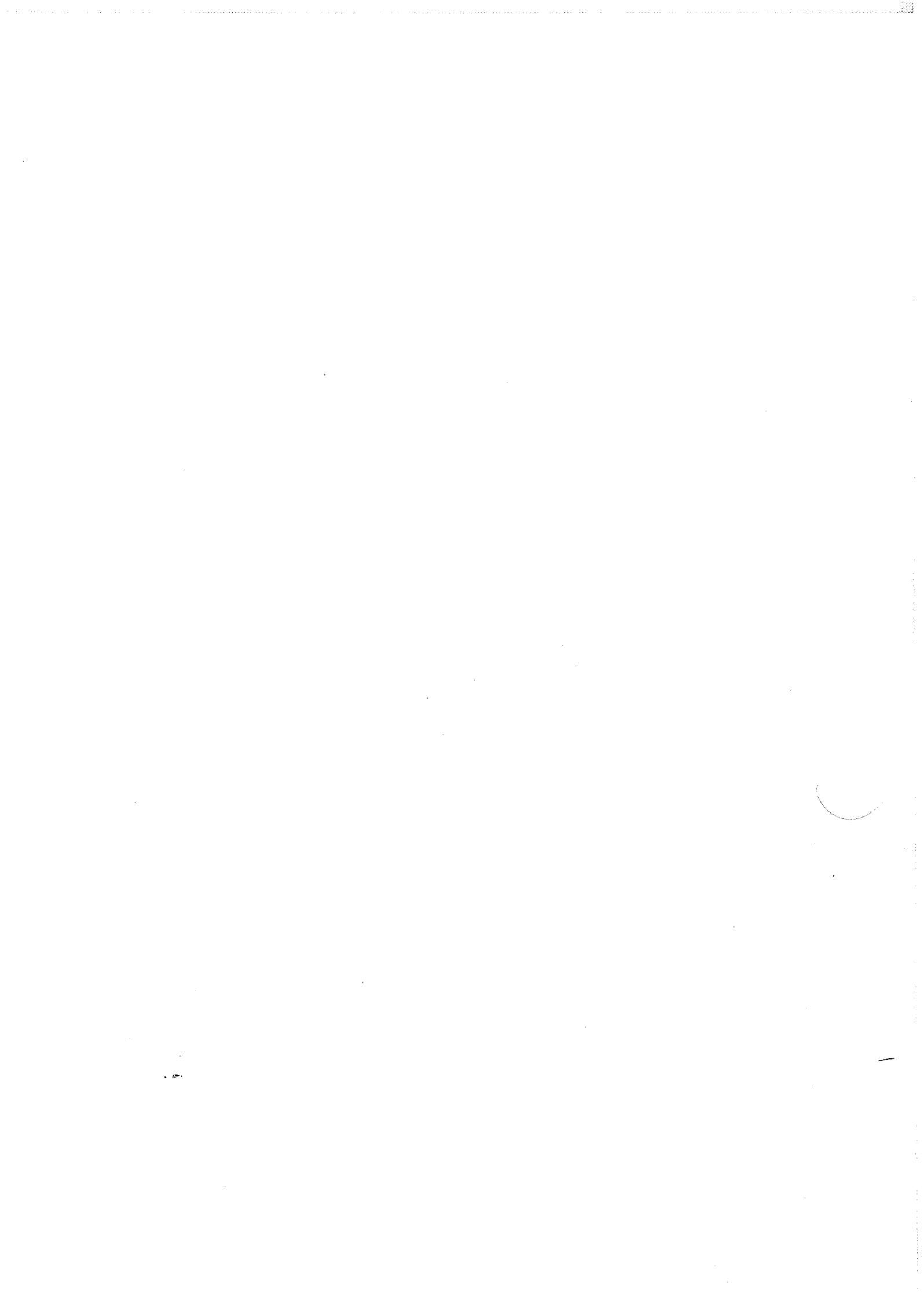
Si E'_a est faible, la déshydratation ne peut avoir lieu, même à basse température



Influence de la concentration C
(ou de k_{a0} , facteur de fréquence de l'adsorption de l'éthanol)



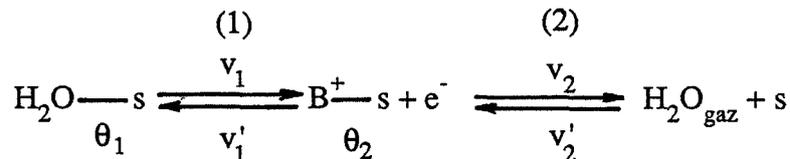
Influence de E_a (énergie d'activation d'adsorption de l'éthanol)
domaine de validité du modèle: $E_a \leq 32$ kJ



ANNEXE D

EXPRESSION DE LA CONDUCTIVITE A L'ETAT STATIONNAIRE D'UN ECHANTILLON SOUS AIR HUMIDE

Le schéma réactionnel de l'adsorption-désorption de l'eau est supposé être le suivant (voir chapitre 7):



Nous appellerons θ_1 et θ_2 les taux d'occupation des sites concernés par ces réactions respectivement en eau adsorbée et en espèces B^+ . On peut écrire:

$$\begin{cases}
 v_1 = k_1\theta_1 & \text{avec } k_1 = k_{10} \cdot \exp(-E_1/RT) \\
 v_2 = k_2\theta_2[e^-] & \text{avec } k_2 = k_{20} \cdot \exp(-E_2/RT) \\
 v_1' = k_1'\theta_2[e^-] & \text{avec } k_1' = k'_{10} \cdot \exp(-E_1'/RT) \\
 v_2' = k_2'P_{\text{H}_2\text{O}}(1-\theta_1-\theta_2) & \text{avec } k_2' = k'_{20} \cdot \exp(-E_2'/RT)
 \end{cases}$$

Et donc:

$$\begin{array}{ll}
 (1) & d\theta_1/dt = k_1'\theta_2[e^-] - k_1\theta_1 \\
 (2) & d\theta_2/dt = k_1\theta_1 - k_1'\theta_2[e^-] - k_2\theta_2[e^-] + k_2'(1-\theta_1-\theta_2)P_{\text{H}_2\text{O}}
 \end{array}$$

Si l'on se place à l'état stationnaire cela donne:

$$(3) \quad d\theta_1/dt = d\theta_2/dt = 0$$

Nous étudierons 2 cas extrêmes:

* $\Delta[e^-] \gg [e^-]_0$ (cas de "forte détection")

$\theta_2 \propto [e^-]$ et donc $\theta_2[e^-] \propto \alpha\sigma^2$ où σ est la conductivité

* $\Delta[e^-] \ll [e^-]_0$ (cas de "faible détection")

$[e^-] \propto [e^-]_0 = \text{constante à } T \text{ constant, et donc: } \theta_2[e^-] \propto \alpha'\sigma$

Donc, dans les 2 cas: $\theta_2[e^-] \propto \beta\sigma^n$ avec $1/2 \leq n \leq 1$

Nous ferons ici l'hypothèse que B^+ est une espèce instable et a une durée de vie courte. Dans ces conditions, on pourra considérer que E_1 et E_2 sont faibles.

Remarquons que B^+ peut être assimilé au "complexe activé" d'un équilibre classique d'adsorption-désorption, et donc E_1 et E'_2 seront les énergies d'activation de désorption et d'adsorption.

Cette approximation permettra de faire les simplifications suivantes:

$$k_2 = k_{20} \# \text{ constante}$$

$$k'_1 = k'_{10} \# \text{ constante}$$

$$\theta_2 \ll 1$$

Les équations (1), (2) et (3) donnent alors:

$$k'_{10}\beta\sigma^n - k_1\theta_1 = 0$$

$$k_1\theta_1 - k'_{10}\beta\sigma^n - k_{20}\beta\sigma^n + k'_2(1-\theta_1)P_{H_2O} = 0$$

En éliminant θ_1 , cela donne:

$$\sigma = \left[\frac{1}{\beta} \frac{k_1 k'_2 P_{H_2O}}{k'_{10} k'_2 P_{H_2O} + k_1 k_{20}} \right]^{1/n}$$

$$\text{soit: } \sigma = \left[\frac{1}{\beta} \frac{k_{10} k'_{20} P_{H_2O} \exp\left(-\frac{E_1 + E'_2}{RT}\right)}{k'_{10} k'_{20} P_{H_2O} \exp\left(\frac{-E'_2}{RT}\right) + k_{10} k_{20} \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right)} \right]^{1/n}$$

E_1 et E'_2 sont > 0 : on peut donc montrer facilement que:

- σ croît avec T et tend vers une valeur finie.
- σ croît avec P_{H_2O} et tend vers une valeur finie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 C. Pijolat: "Etude des propriétés physico-chimiques et des propriétés électriques du dioxyde d'étain en fonction de l'atmosphère gazeuse environnante. Application à la détection sélective des gaz", Thèse d'Etat, Grenoble 1986.
- 2 R. Lalauze, J.C. Le Thiesse, C. Pijolat, M. Soustelle: "*SnO₂ gas sensor. Effect of SO₂ treatment on the electrical properties of SnO₂*", Solid State Ionics, 12, 1984 453-457.
- 3 R. Lalauze, C. Pijolat: "*A new approach to selective detection of gas by an SnO₂ solid-state sensor*", Sensors and Actuators, 5, (1984) 55-63.
- 4 A. Vapaille, R. Castagné: "Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs", Dunod, Bordas, 1987.
- 5 C.G. Fonstad, R.H. Rediker: "*Electrical properties of high quality stannic oxide crystals*", Journal of applied physics, 42, (n° 7), (June 1971).
- 6 P.K. Clifford, D.T. Tuma: "*Characteristics of semi-conductor gas sensors*", Sensors and Actuators, 3, (1982/1983) 233-281.
- 7 I. Lundstroem et al., Journal of applied physics, 46, (n° 9), Sept. 1975.
- 8 R. Lalauze, C. Pijolat: "*Rapport sur les capteurs chimiques*", Service de l'Environnement Industriel, Intergroupe "Instrumentation Environnement", Ministère de l'Equipement, (Janvier 1988).
- 9 K. Takahata "*Tin dioxide sensors. Development and applications*", Edited by T. Seiyama-Kodansha Ltd, Elsevier (Lausanne), 1988 pp 39-53.
- 10 S.C. Chang: "*The effect of palladium on the chemisorptive activities of thin film tin oxide*". J. Vac. Sci. Technol., A1, (1983) 296-300.
- 11 A. Grisel, V. Demarne: "*An integrated low power thin film CO gas sensor on silicon*" Proc. of the 2nd int. meeting on chemical sensors - Bordeaux 1986 247-253.
- 12 N. Taguchi: U.S. Patent 3631 (1970) 463
- 13 A. Guinier: "Theorie et technique de la radiocristallographie". Dunod -Paris, 1964.
- 14 F.M. Smits: "*Measurement of sheet resistivities with the four point probe*", The Bell System Technical Journal, (May 1958) 711-718.
- 15 J. AUDISIO: "*Dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse*", Techniques de l'Ingénieur, M. 1660 1985.

- 16 R.N. Ghostagore : "*Mechanism of CVD thin film SnO₂ formation*", J. Electrochem. Soc., 125, (n° 1), (1973) 110-117.
- 17 D. Belanger, J.P. Dodelet, B.A. Lombos, J.J. Dickson: "*Thickness dependance of transport properties of dopect polycrystalline tin oxide films*", J. Electrochem. Soc., 132, (n° 6), (1985) 1398-1405.
- 18 J. Kane, H.P. Schweizer, W. Kern: "*Chemical Vapor Deposition of transparent electrically conductive tin oxide films formed from dibutyl tin diacetate*", J. Electrochem. Soc., 122, (n° 8), (1975) 1144-1149.
- 19 J. Kane, H.P. Schweizer, W. Kern: "*Chemical Vapor Deposition of antimony doped tin oxide films formed from dibutyl tin diacetate*", J. Electrochem. Soc., 123, (n° 2), (1976) 270-277.
- 20 W. Siefert: "*Properties of thin In₂O₃ and SnO₂ films prepared by corona spray pyrolysis...*", Thin Solid Films, 121, (1984) 275-282.
- 21 H. Pink, L. Treitinger, L. Vité: "*Preparation of fast detecting SnO₂ gas sensors*", Japanese Journal of Applied Physics, 19, (n° 3), (1980) 513-517.
- 22 I. Chambouleyron, C. Constantino, D. Jousse, R. Assumpção, R. Brenzikofer: "*Electrical and optical properties of amorphes tin oxide*", Journal de physique - Colloque C4, supplément au n° 10, tome 42, (1981) 1009-1012.
- 23 N. Srinivasa Murty, J. R. Jawalekar: "*Effect of deposition parameters on the microstructure of chemically vapour - deposited SnO₂ films*", Thin solid films, 102, (1983) 283-289.
- 24 P. Breuil, C. Pijolat, R. Lalauze: "*Developpement de capteurs solides à gaz à partir de couches minces de SnO₂ sur support silicium*", Rapport de fin de contrat MRT n° 86, P0554, "Microcapteurs chimiques à semiconducteurs", 1987.
- 25 E.A. Corl, H. Wimpfheimer: "*Thickness measurement of silicon dioxide layers by ultraviolet-visible interference method*", Solid-state Electronics, Pergamon Press, 7, (1964) pp 755-761.
- 26 J. Melsheimer, D. Ziegler "*Thin tin oxide films of low conductivity prepared by chemical vapour deposition*", Thin solid films, 109, (1983) 71-83.
- 27 H. Windischmann, P. Mark: "*A model for the operation of a thin film SnO_x conductance-modulation carbon monoxide sensor*", J. Electrochem. Soc., 126, (n° 4), (1979) 627-633.
- 28 S. Varma, K. V. Kao, S. Kar: "*Properties of SnO₂ films prepared by open tube chemical vapour deposition at 300°C*", Chemtronics, 1, (1986) 161-166.

- 29 G. Heiland: "*Homogeneous semi-conducting gas sensors*", Sensors & Actuators, 2, (1982) 343-361.
- 30 T. Susuki, T. Yamasaki, H. Yoshioka, K. Hikichi: "*Influence of thickness on H₂ gas sensor properties in polycrystalline SnO_x films prepared by ion-beam sputtering*", Journal of materials science, 23, (1988) 1106-1111.
- 31 L. Holland: "*Vacuum deposition of thin films*", Ed: Chapman & Hall Ltd (1960).
- 32 J.J. Bessot: "*Dépôts par évaporation sous vide*", Techniques de l'Ingénieur, M, 1655 1 à 14
- 33 R. David, A. Richardt: "*Le vide. formation et contrôle des couches minces*", Monographs Dunod (n° 81) (1970).
- 34 S. Yatsuya, S. Kasukabe, R. Uyeda: "*Formation of ultrafines metal particles by gas evaporation technique: 1 Aluminium in helium*", Japanese Journal of Applied Physics, 12, (n° 11), (Nov. 1973).
- 35 T. Ohno, S. Yatsuya, R. Uyeda: "*Formation of ultrafines metal particles by gas evaporation technique: 3 Al in He, Ar and Xe, and Mg in mixtures of inactive gas and air*", Japanese Journal of Applied Physics, 15, (n° 7), (July 1976).
- 36 C. Kaito, K. Fujita, H. Shibahara, M. Shiojiri: "*Electron microscopic study of metal oxide smoke particles prepared by burning Metals in Ar-O₂ gas*", Japanese Journal of Applied Physics, 16, (n° 5), (May 1977).
- 37 H. Ogawa, A. Abe, M. Nishikawa, S. Hayakawa: "*Preparation of tin oxide films from ultrafine particles*", J. Electrochem. Soc., 128, (n° 3), (March 1981).
- 38 H. Ogawa, A. Abe, M. Nishikawa: "*Electrical properties of tin oxide ultrafine particle films*", J. Electrochem. Soc., 128, (n° 9), (Sept. 1981).
- 39 H. Ogawa, M. Nishikawa, A. Abe: "*Hall measurement studies and an electrical conduction model of tin oxide ultrafine particle films*", J. Appl. Phys., 53, (n° 6), (June 1982).
- 40 S. A. Balzers: "*Matériaux de déposition. sources d'évaporation. cibles*", Edition 84/86.
- 41 Weast: "*Handbook of Chemistry and Physics*", 68th Edition, 1987-88, CRC Press.
- 42 D. Deptuck, J. P. Harrison, P. Zawadzki: "*Measurement of elasticity and conductivity of a three dimensionnal percolation system*", Physical review letters, 54, (n° 9), (March 1985).

- 43 B. Delmon: "Introduction à la cinétique hétérogène - Formation de l'interface réactionnel", Publications de l'Institut Français du Pétrole, pp 54 à 63
- 44 P. Breuil, C. Pijolat, R. Lalauze: "*Properties of tin dioxide films as gas sensors*", Electroceramics II, Bruxelles Septembre 1989
Silicates Industriels, Ceramic Science and Technology : parution en 1989.
- 45 P. Breuil, C. Pijolat, R. Lalauze: "Procédé de fabrication d'un capteur pour la détection de gaz. capteur en résultant", Brevet n° 88 15975, Décembre 1988.
- (46 .C. Le Thiesse: "Détermination de la nature des différentes espèces formées par l'adsorption d'oxygène ou de dioxyde de soufre à la surface de l'oxyde Nickel", Thèse d'Etat, Grenoble 1985.
- 47 D. Kohl: "*Réactions chimiques intervenant dans les détecteurs de gaz au SnO₂*", Electroceramics II - Bruxelles, Sept. 1988.
- 48 G. Heiland, D. Kohl: "*Chemical Sensor Technology - Physical and Chemical Aspects of oxidic semiconductor gas sensors*", Edited by T. Seiyama - Kodansha Ltd, Elsevier (Lausanne), 1988 pp 15-38.
- 49 E. Bornand: "Etude de capteurs de gaz en SnO₂ et caractérisation de la cinétique d'adsorption-désorption par mesure de thermodésorption", Thèse Lausanne 1986.
- 50 A. Cornu: "Précis de spectrométrie de masse analytique", Presses Universitaires de Grenoble, 1975.
- 51 P. Arnaud: "Cours de chimie organique", Gauthier-Villard, Bordas, 1975.
- 52 E. Thornton, G. Harrison: "*Surface hydroxyl groups and the chemisorption of carbon dioxide and carbon monoxide on tin (IV) oxide*", J. Chem. Soc. Faraday Trans I, 71, (1975) 461.
- 53 E. Thornton, G. Harrison: "*Infrared study of the adsorption of some organic molecules on tin (IV) oxide*". J. Chem. Soc. Faraday Trans I, 71, (1975) 2468.
- 54 S.J. Teichner: "*Mécanismes fondamentaux de la catalyse hétérogène*", dans "La catalyse au laboratoire et dans l'industrie", Monographies du centre d'actualisation scientifique et technique de l'INSA, Masson ed., 1967 pp 27 - 41.
- 55 T. Wolkenstein: "*Théorie électronique de la catalyse sur les semi-conducteurs*", Masson ed., 1961.
- 56 H. Hauffe, Advances in catal., 7, 212, (1955).

Nom: BREUIL Philippe

Titre de la thèse:

ELABORATION DE COUCHES MINCES DE DIOXYDE D'ETAIN SENSIBLES A
L'ACTION DES GAZ
PERFORMANCES ELECTRIQUES ET MECANISMES REACTIONNELS

Spécialité: GENIE DES PROCÉDES

Mots-clés:

Capteurs de gaz
Dioxyde d'étain
Évaporation réactive
Conductivité électrique

Couches minces
CVD
Sélectivité
Catalyse hétérogène

Résumé:

Ce travail concerne l'élaboration par deux procédés différents puis l'étude de couches minces de dioxyde d'étain en vue de réaliser des éléments sensibles pour la détection des gaz. Le principe de tels détecteurs consiste à suivre les variations de conductivité électrique de ces produits lorsqu'un gaz s'adsorbe à leur surface et ceci en fonction de la température du détecteur.

Le premier procédé, le dépôt chimique en phase vapeur, permet d'obtenir des couches compactes performantes, mais des problèmes liés à la reproductibilité des propriétés ainsi qu'à la sélectivité n'ont pu être résolus au cours de ce travail.

Il a pu être montré que le deuxième procédé, l'évaporation réactive, met en jeu, dans ce cas, une oxydation de l'étain suivie d'une sublimation de l'oxyde. Les couches obtenues peuvent avoir une très faible densité ainsi que des textures très particulières. Elles sont, pour certaines conditions de dépôt, très performantes au niveau sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps.

Des expériences de thermodesorption et de mesure de conductivité en montée en température ont permis, dans le cas des couches obtenues par évaporation réactive, de proposer un modèle expliquant les propriétés électriques des couches en présence de certains gaz: l'augmentation de conductivité électrique observée alors semble provenir de la création de porteurs libres de courte durée de vie lors de certaines réactions catalytiques ayant lieu à la surface du dioxyde d'étain.