



**HAL**  
open science

# Étude 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.

Christophe Pijolat

► **To cite this version:**

Christophe Pijolat. Étude 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.. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1986. Français. NNT: . tel-00845695

**HAL Id: tel-00845695**

**<https://theses.hal.science/tel-00845695>**

Submitted on 17 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 à*

L'UNIVERSITE  
SCIENTIFIQUE ET MEDICALE

L'INSTITUT  
NATIONAL POLYTECHNIQUE

DE GRENOBLE

*pour obtenir le grade de*

**DOCTEUR D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES**

par

**Christophe PIJOLAT**

**ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES  
ET DES PROPRIETES ELECTRIQUES DU DIOXYDE D'ETAIN  
EN FONCTION DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE ENVIRONNANTE.  
APPLICATION A LA DETECTION SELECTIVE DES GAZ.**

*Soutenue le 24 Juin 1986 devant la Commission d'Examen*

## JURY

Monsieur	J. BESSON	Président
Messieurs	C. DEPORTES	
	R. LALAUZE	
	J. L. ROBERT	Examineurs
	J. SALARDENNE	
	M. SOUSTELLE	



# THESE

*présentée à*

L'UNIVERSITE  
SCIENTIFIQUE ET MEDICALE

L'INSTITUT  
NATIONAL POLYTECHNIQUE

DE GRENOBLE

*pour obtenir le grade de*

**DOCTEUR D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES**

par

**Christophe PIJOLAT**

**ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES  
ET DES PROPRIETES ELECTRIQUES DU DIOXYDE D'ETAIN  
EN FONCTION DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE ENVIRONNANTE.  
APPLICATION A LA DETECTION SELECTIVE DES GAZ.**

*Soutenue le 24 Juin 1986 devant la Commission d'Examen*

## JURY

Monsieur	J. BESSON	Président
Messieurs	C. DEPORTES	
	R. LALAUZE	
	J. L. ROBERT	Examineurs
	J. SALARDENNE	
	M. SOUSTELLE	





INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président : Daniel BLOCH

Année universitaire 1985-1986

Vice-Présidents: B. BAUDELET  
R. CARRE  
H. CHERADAME  
J.M PIERRARD

Professeurs des Universités

BARIBAUD	Michel	ENSERG	JOUBERT	Jean-Claude	ENSIEG
BARRAUD	Alain	ENSIEG	JOURDAIN	Geneviève	ENSIEG
BAUDELET	Bernard	ENSIEG	LACOUME	Jean-Louis	ENSIEG
BEAUFILS	Jean-Claude	ENSEEG	LESIEUR	Marcel	ENSHG
BESSON	Jean	ENSEEG	LESPINARD	Georges	ENSHG
BLIMAN	Samuel	ENSERG	LONGUEUE	Jean-Pierre	ENSIEG
BLOCH	Daniel	ENSIEG	LOUCHET	François	ENSEEG
BOIS	Philippe	ENSHG	MASSELOT	Christian	ENSIEG
BONNETAIN	Lucien	ENSEEG	MAZARE	Guy	ENSIMAG
BONNIER	Etienne	ENSEEG	MOREAU	René	ENSHG
BOUVARD	Maurice	ENSHG	MORET	Roger	ENSIEG
BRISSONNEAU	Pierre	ENSIEG	MOSSIERE	Jacques	ENSIMAG
BRUNET	Yves	ENSIEG	OBLED	Charles	ENSHG
BUYLE-BODIN	Maurice	ENSERG	PARIAUD	Jean-Charles	ENSEEG
CAILLERIE	Denis	ENSHG	PAUTHENET	René	ENSIEG
CAVAIGNAC	Jean-François	ENSIEG	PERRET	René	ENSIEG
CHARTIER	Germain	ENSIEG	PERRET	Robert	ENSIEG
CHENEVIER	Pierre	ENSERG	PIAU	Jean-Michel	ENSHG
CHERADAME	Hervé	UERM CPP	POLOUJADOFF	Michel	ENSIEG
CHERUY	Arlette	ENSIEG	POUPOT	Christian	ENSERG
CHIAVERINA	Jean	UERM CPP	RAMEAU	Jean-Jacques	ENSEEG
COHEN	Joseph	ENSERG	RENAUD	Maurice	UERM CPP
COUMES	André	ENSERG	ROBERT	André	UERM CPP
DURAND	Francis	ENSEEG	ROBERT	François	ENSIMAG
DURAND	Jean-Louis	ENSIEG	SABONNADIERE	Jean-Claude	ENSIEG
FONLUPT	Jean	ENSIMAG	SAUCIER	Gabrielle	ENSIMAG
FOULARD	Claude	ENSIEG	SCHLENKER	Claire	ENSIEG
GANDINI	Alessandro	UERM CPP	SCHLENKER	Michel	ENSIEG
GAUBERT	Claude	ENSIEG	SERMET	Pierre	ENSERG
GENTIL	Pierre	ENSERG	SILVY	Jacques	UERM CPP
GUERIN	Bernard	ENSERG	SOHM	Jean-Claude	ENSEEG
GUYOT	Pierre	ENSEEG	SOUQUET	Jean-Louis	ENSEEG
IVANES	Marcel	ENSIEG	TROMPETTE	Philippe	ENSHG
JAUSSAUD	Pierre	ENSIEG	VEILLON	Gérard	ENSIMAG

Professeurs Université des Sciences Sociales (Grenoble II)

BOLLIET	Louis	CHATELIN	Françoise
---------	-------	----------	-----------

Chercheurs du C.N.R.S

CARRE	René	Directeur de recherche	DAVID	René	Maître de recherche
CAILLET	Marcel	"	DEPORTES	Jacques	"
FRUCHART	Robert	"	DRIOLE	Jean	"
JORRAND	Philippe	"	EUSTATHOPOULOS	Nicolas	"
LANDAU	Ioan	"	GIVORD	Dominique	"
			JOUD	Jean-Charles	"
ALLIBERT	Colette	Maître de recherche	KAMARINOS	Georges	"
ALLIBERT	Michel	"	KLEITZ	Michel	"
ANSARA	Ibrahim	"	LEJEUNE	Gérard	"
ARMAND	Michel	"	MERMET	Jean	"
BINDER	Gilbert	"	MUNIER	Jacques	"
BONNET	Roland	"	SENATEUR	Jean-Pierre	"
BORNARD	Guy	"	SUERY	Michel	"
CALMET	Jacques	"	WACK	Bernard	"

**Personnalités agréées à titre permanent à diriger  
des travaux de recherche (Décision du conseil scientifique)**

**E.N.S.E.E.G**

BERNARD	Claude	FOSTER	Panayotis	RAVAINÉ	Denis
CAILLET	Marcel	GALERIE	Alain	SAINFORT	Paul
CHATILLON	Catherine	HAMMOU	Abdelkader	SARRAZIN	Pierre
CHATILLON	Christian	MALMEJAC	Yves	SIMON	Jean-Paul
COULON	Michel	MARTIN GARIN	Régina	TOUZAIN	Philippe
DIARD	Jean-Paul	NGUYEN TRUONG	Bernadette	URBAIN	Georges

**E.N.S.E.R.G**

BOREL	Joseph			DOLMAZON	Jean-Marc
CHOVET	Alain			HERAULT	Jeanny

**E.N.S.I.E.G**

BORNARD	Guy	KOFMAN	Walter	MAZUER	Jean
DESCHIZEAUX	Pierre	LEJEUNE	Gérard	PERARD	Jacques
GLANGEAUD	François			REINISCH	Raymond

**E.N.S.H.G**

ALEMANY	Antoine	DARVE	Félix	ROWE	Alain
BOIS	Daniel	MICHEL	Jean-Marie	VAUCLIN	Michel

**E.N.S.I.M.A.G**

BERT	Didier	COURTIN	Jacques	FONLUPT	Jean
CALMET	Jacques	COURTOIS	Bernard	SIFAKIS	Joseph
		DELLA DORA	Jean		

**U.E.R.M.C.P.P**

CHARUEL	Robert
---------	--------

**C.E.N.G**

CADET	Jean	JOUVE	Hubert	PERROUD	Paul
COEURE	Philippe	NICOLAU	Yvan	PEUZIN	Jean-Claude
DELHAYE	Jean-Marc	NIFENECKER	Hervé	TAIEB	Maurice
DUPUY	Michel			VINCENDON	Marc

**Laboratoires extérieurs :**

**C.N.E.T**

DEMOULIN	Eric	GERBER	Roland	MERCKEL	Gérard
DEVINE				PAULEAU	Yves

\*\*\*\*\*

# ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur : M. M. MERMET  
Directeur des Etudes et de la formation : M. J. CHEVALIER  
Directeur des Recherches : M. MUDRY  
Secrétaire Général : Melle M. CLERGUE

---

## PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

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

## PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

MM. LADET	Pierre	Entreprise et Travaux
PLA	Jean Marie	Mathématiques
TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

## DIRECTEUR DE RECHERCHE

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

## MAITRES DE RECHERCHE

MM. BISCONDI	Michel	Métallurgie
CONRAD	Francis	Informatique
DAVOINE	Philippe	Géologie
DRIVER	Julian	Matériaux
Mlle FOURDEUX	Angeline	Métallurgie
MM. GIRARDOT	Jean Jacques	Informatique
GUILHOT	Bernard	Chimie
KOBYLANSKI	André	Métallurgie
LALAUZE	René	Chimie
LANCELOT	Francis	Chimie
LE COZE	Jean	Matériaux
MONTHEILLET	Franck	Matériaux
THEVENOT	François	Chimie
TRAN MINH	Canh	Chimie

## PERSONNALITES HABILITEES A DIRIGER LES TRAVAUX DE RECHERCHE

MM. COUNIL	Michel	Chimie
MAGNIN	Thierry	Matériaux
THOMAS	Gérard	Chimie

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

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





Président de l'Université :

M. TANCHE

Saint-Martin-d'Hères, le

Domaine Universitaire, Bâtiment administratif Sciences  
B. P. n° 68  
38402 SAINT-MARTIN-D'HERES CEDEX

Année Universitaire 1985-1986

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE SCIENCES

Ne figurent pas dans la liste les professeurs de Médecine-Pharmacie

- PROFESSEURS DE 1ère CLASSE

ARNAUD Paul	Chimie Organique
ARVIEU Robert	Physique Nucléaire I.S.N.
AUBERT Guy	Physique CNRS
AURIAULT Jean-Louis	Mécanique
AYANT Yves	Physique Approfondie
BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
BARBIER Jean Claude	Physique Expérimentale CNRS
BARJON Robert	Physique Nucléaire I.S.N.
BARNOUD Fernand	Biochimie macromoléculaire végétale

BARRA Jean-René	Statistiques - Mathématiques Appliquées
BELORISKY Elie	Physique C.E.N.G. - D.R.F.
BENZAKEN Claude	Mathématiques Pures
BERNARD Alain	Mathématiques Pures
BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
BILLET Jean	Géographie
BOEHLER Jean-Paul	Mécanique
BONNIER Jane Marie	Chimie Générale
BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire I.S.N.
BRAVARD Yves	Géographie
CARLIER Georges	Biologie Végétale
CAUQUIS Georges	Chimie Organique
CHIBON Pierre	Biologie Animale
COHEN ADDAD Jean Pierre	Physique
COLIN DE VERDIERE Yves	Mathématiques Pures
CYROT Michel	Physique du Solide
DEBELMAS Jacques	Géologie Générale
DEGRANGE Charles	Zoologie
DELOBEL Claude	M.I.A.G. Maths Appliquées

DEPORTES Charles	Chimie Minérale	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
DESRE Pierre	Electrochimie	LAURENT Pierre-Jean	Mathématiques Appliquées
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des Plasmas	DE LEIRIS Joël	Biologie
DOUCE Rolland	Physiologie végétale	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
DUCROS Pierre	Cristallographie	LOISEAUX Jean-Marie	Sciences Nucléaires I.S.N.
FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures	MACHE Régis	Physiologie Végétale
GAGNAIRE Didier	Chimie Physique	MAYNARD Roger	Physique du Solide
GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie (Géologie)
GIRAUD Pierre	Géologie	OMONT Alain	Astrophysique
IDELMAN Simon	Physiologie animale	OZENDA Paul	Botanique (Biologie Végétale)
JANIN Bernard	Géographie	PAYAN J. Jacques, détaché	Mathématiques Pures
JOLY Jean-René	Mathématiques Pures	PEBAY PEYROULA J. Claude	Physique
KAHANE André, détaché	Physique	PERRIAUX Jacques	Géologie
KAHANE Josette	Physique	PERRIER Guy	Géophysique
KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures	PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques Appliquées	PIERRE Jean-Louis	Chimie Organique
KUPKA Yvon	Mathématiques Pures	RASSAT André	Chimie systématique
LACAZE Albert	Physique	RENARD Michel	Thermodynamique
LAJZEROWICZ Jeannine	Physique	RICHARD Lucien, retraite 1.10.85	Biologie Végétale
		RINAUDO Marguerite	Chimie CERMAV



SAKAROVITCH Michel	Mathématiques Appliquées	BORNAREL Jean	Physique
SENGEL Philippe	Biologie Animale	BRUANDET J. François	Physique
SERGERAERT Francis	Mathématiques Pures	BRUN Gilbert	Biologie
SOUTIF Michel	Physique	CASTAING Bernard	Physique
VAILLANT François	Zoologie	CERFF Rudiger	Biologie
VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire I.S.N.	CHARDON Michel	Géographie
VAN CUTSEN Bernard	Mathématiques Appliquées	CHIARAMELLA Yves	Mathématiques Appliquées
VAUQUOIS Bernard	Mathématiques Appliquées	COURT Jean	Chimie
VIALON Pierre	Géologie	DEMAILLY Jean Pierre	Mathématiques Pures
<u>- PROFESSEURS DE 2ème CLASSE</u>			
ADIBA Michel	Mathématiques Pures	DENEUVILLE Alain	Physique
ANTOINE Pierre	Géologie	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
ARMAND Gilbert	Géographie	DERRIEN Jacques	Physique
BARET Paul	Chimie	DUFRESNOY Alain	Mathématiques Pures
BECKER Pierre	Physique	GASPARD François	Physique
BEGUIN Claude	Chimie Organique	GAUTRON René	Chimie
BLANCHI J. Pierre	STAPS	GENIES Eugène	Chimie
BOITET Christian	Mathématiques Appliquées	GIDON Maurice	Géologie
		GIGNOUX Claude	Sciences Nucléaires
		GUIGO Maryse	Géographie

GUITTON Jacques	Chimie	RAYNAUD Hervé	Mathématiques Appliquées
HACQUES Gérard	Mathématiques Appliquées	RIEDJMANN Christine	Mathématiques Pures
HERBIN Jacky	Géographie	ROBERT Gilles	Mathématiques Pures
HICTER Pierre	Chimie	ROBERT Jean Bernard	Chimie Physique
JOSELEAU Jean Paul	Biochimie	ROSSI André	Physiologie Végétale
KERKOVE Claude	Géologie	SARROT REYNAUD Jean	Géologie
LEBRETON Alain	Mathématiques Appliquées	SAXOD Raymond	Biologie Animale
LONGEQUEUE Nicole	Sciences Nucléaires I.S.N.	SERVE Denis	Chimie
LUCAS Robert	Physique	SOUTIF Jeanne	Physique
LUNA Domingo	Mathématiques Pures	SCHOLL Pierre Claude	Mathématiques Appliquées
MANDARON Paul	Biologie	STUTZ Pierre	Mécanique
MARTINEZ Francis	Mathématiques Appliquées	SUBRA Robert	Chimie
MASCLE Georges	Géologie	VALLADE Marcel	Physique
NEMOZ Alain	Thermodynamique CNRS - CRTBT	VIDAL Michel	Chimie Organique
OUDET Bruno, détaché	Mathématiques Appliquées	VIVIAN Robert	Géographie
PELMONT Jean	Biochimie		
PERRIN Claude	Sciences Nucléaires I.S.N.		
PFISTER Jean-Claude, détaché	Physique du Solide		
PIBOULE Michel	Géologie		
PIERY Yvette	Biologie		



Président de l'Université :

M. TANCHE

Saint-Martin-d'Hères, le

Domaine Universitaire, Bâtiment administratif Sciences  
B. P. n° 68  
38402 SAINT-MARTIN-D'HERES CEDEX

Année Universitaire 1985-1986

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'IUT 1

- PROFESSEURS DE 1ère CLASSE

BUISSON Roger	Physique IUT 1
DODU Jacques	Mécanique Appliquée IUT 1
NEGRE Robert	Génie Civil IUT 1

- PROFESSEURS DE 2ème CLASSE

ARMAND Yves	Chimie IUT 1
BOUTHINON Michel	EEA. IUT 1
BRUGEL Lucien	Energétique IUT 1
CHAMBON René	Génie Mécanique IUT 1
CHECHIKIAN Alain	EEA IUT 1
CHENEVAS Jean	Physique IUT 1

CHOUTEAU Gérard	Physique IUT 1
CONTE René	Physique IUT 1
GOSSE Jean-Pierre	EEA IUT 1
GROS Yves	Physique IUT 1
KUHN Gérard	Physique IUT 1
MARECHAL Jean	Mécanique IUT 1
MICHOULIER Jean	Physique IUT 1
MONLLOR Christian	EEA IUT 1
NOUGARET Marcel	Automatique IUT 1
PEFFEN René	Métallurgie IUT
PERARD Jacques	EEA IUT 1
PERRAUD Robert	Chimie IUT 1
TERRIEZ Jean Michel	Génie Mécanique IUT 1



*Ce travail est la concrétisation de cinq années de recherches effectuées dans le département de Chimie Physique des processus industriels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.*

*Je remercie Monsieur le Professeur M.SOUSTELLE, Directeur de ce département qui m'a non seulement permis de réaliser ces recherches, mais qui m'a aussi fortement encouragé par l'intérêt qu'il leur a continuellement porté.*

*J'exprime une sincère reconnaissance à Monsieur R.LALAUZE, Directeur de recherche, sous la direction duquel j'ai pu mener à bien ce travail. Tout en me laissant une très grande latitude, notamment d'un point de vue expérimental, il a constamment su intervenir de façon rationnelle pour guider ces recherches et maintenir leur caractère fondamental. Nos nombreuses discussions, parfois serrées, ont toujours été constructives. J'ai, par ailleurs, beaucoup apprécié sa disponibilité au cours de la rédaction de ce mémoire.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur J.BESSON de l'INP de Grenoble qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, ainsi qu'à Monsieur le Professeur C.DEPORTES, également de l'INP de Grenoble dont j'ai apprécié l'intérêt qu'il a porté à ce travail, compte tenu de ses compétences reconnues dans le domaine des capteurs solides à gaz.*

*Je remercie vivement Monsieur J.L.ROBERT, Professeur à l'Université de Montpellier et Monsieur J.SALARDENNE, Professeur à l'Université de Bordeaux d'avoir accepté d'examiner ce mémoire en tant que rapporteurs et de faire partie du Jury. Je suis persuadé que les discussions que nous avons eues seront fructueuses pour l'avenir et je souhaite qu'elles puissent se poursuivre au-delà de cette thèse.*

*Je tiens à remercier Messieurs G.HOLLINGER et J.P.BIGOT pour les collaborations scientifiques que j'ai pu avoir avec eux.*

*Que Madame J.LE THIESSE, qui a exécuté la frappe du manuscrit, trouve ici toute ma reconnaissance.*

*Toute une partie de ce travail n'aurait pu être accompli sans l'appui de différents services de l'Ecole des Mines : l'atelier général, le service de documentation de Madame SAYET, ainsi que Madame AVONDO. Je tiens ici à remercier en particulier Madame A.M.ROGER et Monsieur J.C.MARCHAND qui m'ont constamment apporté leur soutien pour le montage et la maintenance de nombreux appareillages.*

*Que les personnes ayant séjourné ou séjournant actuellement dans le laboratoire de Monsieur LALAUZE, sachent que j'ai toujours apprécié les discussions que nous avons pu avoir, tant d'un point de vue scientifique que général, et qui ont contribué à créer une bonne ambiance au sein du laboratoire.*

*Enfin, je souhaite que toutes les personnes permanentes du département trouvent ici le témoignage de ma sincère reconnaissance pour leur aide ou leurs conseils : les différents directeurs d'équipes (B.GUILHOT, G.THOMAS, M.COURNIL, D.DI BENEDETTO), les ingénieurs et techniciens (Messieurs J.P.LECOMPTE, G.TOURNIER, J.C.MARCHAND, R.BONNEFOY, Mesdames A.M.ROGER, A.A.FOURNIER et R.GIBERT), Madame A.BLANC qui assure le secrétariat du département, et enfin, Mesdames A.JULLIEN et M.ZANOLO.*

## SOMMAIRE

	page
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>Chapitre I</u> LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DANS LES SOLIDES	3
Introduction	
I - RAPPEL SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES DES OXYDES SEMICONDUCTEURS	4
I.1 Définition de la conductivité	
I.2 Rappels de la conductivité	
I.3 Influence de la température	
I.4 Semiconducteurs extrinsèques	
I.5 Niveau de Fermi	
I.6 Cas des oxydes métalliques	
I.7 Variation de la conductivité de SnO <sub>2</sub> monocristallin avec la température	
II - ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES D'UN DISPOSITIF A SEMICONDUCTEUR	18
II.1 Barrière de Schottky	
II.2 Etude de barrière de Schottky polarisée	
II.3 Barrières de potentiels liées aux joints de grains	
III - INFLUENCE DE L'ADSORPTION DES GAZ SUR LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE	36
III.1 Rappels concernant la surface des solides	
III.2 Problèmes relatifs à la détection des gaz	
III.3 Les sites d'adsorptions du dioxyde d'étain	



<u>Chapitre II</u>	NOUVELLE APPROCHE POUR UNE DETECTION SELECTIVE D'UN GAZ PAR SnO <sub>2</sub>	49
--------------------	---	----

Introduction

I - PROCEDURE EXPERIMENTALE	51
-----------------------------	----

I.1 Préparation des échantillons

I.1.1 Réalisation des pastilles

I.1.2 Traitement gazeux au dioxyde de soufre

I.1.3 Réalisation des contacts électriques

I.2 Conditions de mesure

I.2.1 Installation de circulation gazeuse

I.2.2 Moyens de mesure

II - COMPORTEMENT ELECTRIQUE DE SnO <sub>2</sub> AVANT ET APRES TRAITEMENT	58
--	----

II.1 Caractéristiques électriques avant traitement

II.2 Comportement électrique du matériau pendant le traitement

II.3 Caractéristique électrique après traitement

II.3.1 Présentation du phénomène

II.3.2 Caractéristique électrique en fonction de la nature  
et de la concentration des gaz

III - APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE D'UN TEL PHENOMENE	69
---	----

<u>Chapitre III</u>	ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DES EFFETS DU TRAITEMENT	75
---------------------	---	----

Introduction

I - EVALUATION DU PHENOMENE PAR DES METHODES PHYSICO-CHIMIQUES	76
--	----

I.1 Analyse par thermogravimétrie

I.1.1 Le dispositif expérimental

I.1.2 Résultats concernant l'adsorption de SO<sub>2</sub> sur un  
échantillon non traité

I.1.3	Adsorption du benzène et de l'hydrogène sulfuré avant et après traitement	
I.2	Etude de la phase gazeuse par chromatographie	
I.2.1	Dispositif expérimental	
I.2.2	Résultats	
I.3	Caractérisation du solide	
I.3.1	Analyse par ESCA	
I.3.1.1	Rappel sur le principe de la spectroscopie ESCA	
I.3.1.2	Résultats	
I.3.2	Spectroscopie Infra-Rouge	
I.3.2.1	Le dispositif expérimental	
I.3.2.2	Résultats	
I.3.2.3	Discussion	
II -	ETUDE DES ETATS DE SURFACE PAR THERMODESORPTION	99
II.1	Description de la technique d'analyse par thermodésorption	
II.1.1	Dispositif expérimental	
II.1.2	Le spectromètre de masse	
II.1.3	Exploitation des spectres de thermodésorption	
II.2	Résultats expérimentaux	
II.2.1	Comparaison entre SnO <sub>2</sub> traité et non traité	
II.2.2	Evolution des spectres de thermodésorption	
II.2.3	Influence de la présence des groupements OH <sub>550</sub> sur le traitement	
II.2.4	Thermodésorption sous pression atmosphérique	
III -	DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS	122
III.1	Les états de surface du dioxyde d'étain	
III.2	Modélisation de la surface de SnO <sub>2</sub> avant et après traitement	

<u>Chapitre IV</u>	ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTRIQUE DE SnO <sub>2</sub> SELON LA NATURE DES CONTACTS ELECTRIQUES	131
--------------------	--	-----

Introduction

I - INFLUENCE DE LA NATURE DES CONTACTS ELECTRIQUES	132
I.1 Contacts par fils incrustés	
I.2 Contacts par couches minces d'or	
II - INTERPRETATION DU MAXIMUM SUR LES COURBES $G = f(T)$	142
II.1 Mise en évidence d'une barrière de potentiel à l'interface oxyde-métal	
II.2 Elaboration d'une barrière de potentiel par réalisation d'une couche mince de $\text{Bi}_2\text{O}_3$	
II.3 Discussion des résultats	

CONCLUSION

Chapitre V      INTERPRETATION DU COMPORTEMENT ELECTRIQUE DE  $\text{SnO}_2$  POLYCRISTALLIN 157

Introduction

I - EVOLUTION DES PROPRIETES ELECTRIQUES DE $\text{SnO}_2$ POLYCRISTALLIN EN FONCTION DES TRAITEMENTS THERMIQUES ET GAZEUX	157
I.1 Résultats expérimentaux	
I.2. Discussion	
II - INFLUENCE DE L'EAU ADSORBEE SUR LA CONDUCTANCE DE $\text{SnO}_2$ A TEMPERATURE AMBIANTE	165
II.1 Résultats expérimentaux	
II.1.1 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ constante	
II.1.2 Tension constante ( $V = 5$ volts)	
II.2 Aspect cinétique de l'adsorption de l'eau	
III - DISCUSSION ET CONCLUSION	169

<u>Chapitre VI</u>	APPLICATIONS A LA DETECTION SELECTIVE DES GAZ	177
Introduction		
I - DEVELOPPEMENT D'UN CAPTEUR A BASE D'OXYDE D'ETAIN		179
I.1 Elaboration de l'élément sensible		
I.2 Performances intrinsèques des prototypes		
I.2.1 Sensibilité et limite de détection		
I.2.2 Temps de réponse		
I.2.3 Reproductibilité		
I.2.4 Stabilité		
I.2.5 Sélectivité		
II - EXEMPLES D'APPLICATIONS		190
II.1 Système de détection à deux capteurs : application à la détection du benzène		
II.2 Système de détection fonctionnant en balayage de température Application à la détection de l'hydrogène sulfuré		
II.3 Détection à partir d'un capteur placé dans des conditions isothermes		
II.3.1 Détection du monoxyde de carbone		
II.3.2 Détection de l'alcool éthylique		
III - PERSPECTIVES D'AVENIR		199
CONCLUSION		201
ANNEXES		205
BIBLIOGRAPHIE		225



## INTRODUCTION

L'analyse ou 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 des méthodes d'analyses automatiques et continues. De telles méthodes utilisent le plus souvent un capteur situé dans la phase gazeuse à analyser ; elles ont ainsi l'avantage d'éviter un prélèvement gazeux et de pouvoir être multipliées dans la zone à contrôler pour réaliser un véritable réseau de mesure.

Dans cet optique, de nombreuses recherches ont été entreprises ces dernières années pour développer des détecteurs de type semiconducteur le plus souvent élaborés à partir d'oxydes métalliques. Leur principe est basé sur l'exploitation des variations des propriétés électriques du matériau semiconducteur en fonction de l'environnement gazeux et par suite de la nature et de la quantité des espèces chimisorbées à leur surface.

Généralement ces procédés se heurtent à la réalisation d'un détecteur suffisamment sélectif c'est-à-dire capable d'analyser un gaz donné dans un mélange donné. En fait, les mécanismes électriques mis en jeu au niveau de ces interactions gaz-oxyde métallique ne semblent pas encore bien maîtrisées et un certain nombre de recherches menées dans le laboratoire de Chimie Physique de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne sur l'oxyde de nickel, l'alumine et le dioxyde d'étain confirment tout à la fois la complexité de ces phénomènes et l'intérêt qu'ils peuvent présenter au niveau d'une recherche fondamentale plus approfondie.

Dans le domaine de la détection des gaz, le dioxyde d'étain est très rapidement apparu comme un composé particulièrement intéressant sous l'angle de son comportement électrique parfois original vis-à-vis de certains gaz. C'est actuellement l'oxyde le plus employé pour la réalisation de détecteurs car

il présente un certain nombre de qualités essentielles au niveau de la sensibilité et de la stabilité.

Pour tenter une approche de la sélectivité la plupart des travaux actuellement menés sur ce matériau concernent essentiellement des recherches sur les modifications de la réactivité de  $\text{SnO}_2$  vis-à-vis de certains gaz ; l'étude des mécanismes réactionnels n'étant pratiquement jamais abordée.

C'est ainsi qu'un traitement de la surface par action du dioxyde de soufre gazeux nous a permis d'élaborer un nouveau composé qui présente suffisamment de particularité pour être exploité comme élément sélectif vis-à-vis de certains gaz. Compte tenu de l'originalité des résultats obtenus il nous a alors paru intéressant de comprendre et d'interpréter d'une part l'ensemble de ces phénomènes et de préciser d'autre part les conditions d'exploitation de telles propriétés pour la réalisation de dispositifs à caractère sélectif.

C'est donc sur la base de telles considérations que nous avons entrepris ce travail de recherche sur le dioxyde d'étain. Cette étude comporte plusieurs grandes parties, à savoir :

- la description rigoureuse des phénomènes observés après traitement au dioxyde de soufre ;
- l'analyse physicochimique des effets du traitement ;
- l'étude des phénomènes électriques mis en jeu, tant au niveau des contacts électriques, qu'aux joints de grains ;
- la discussion et l'interprétation des résultats.



## Chapitre I

### LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DANS LES SOLIDES

#### INTRODUCTION

Les résultats que nous présentons dans ce travail concernent principalement des observations sur le comportement électrique du dioxyde d'étain en relation avec l'atmosphère gazeuse environnante.

Les phénomènes observés expérimentalement sont naturellement dépendants des propriétés intrinsèques du matériau, qui peuvent être considérées comme le reflet d'un solide "parfait", mais aussi des conditions particulières d'analyses qui sont inhérentes à la nature du matériau, à la nature des contacts électriques et à la nature du gaz ; le solide est alors étudié dans des conditions réelles d'utilisation.

A propos des propriétés intrinsèques du matériau, nous rappellerons quelques notions fondamentales concernant les semiconducteurs en général et les oxydes métalliques en particulier.

Dans une deuxième partie seront abordés les problèmes concernant les barrières de potentiel existant soit à l'intérieur même du matériau lorsque celui-ci est de nature polycristalline (joints de grains), soit au niveau des contacts électriques (interface métal-semiconducteur).

Nous évoquerons enfin certains problèmes liés à l'adsorption des gaz sur les solides, notamment leur influence sur la conductivité électrique.

## I - RAPPEL SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES DES OXYDES SEMICONDUCTEURS

### I.1 Définition de la conductivité

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 :

$$J = \sigma E \quad \text{avec} \quad \sigma = \mu q n$$

$\sigma$  est appelé la conductivité électrique du matériau. Elle est égale au produit de la concentration en porteurs n par leur mobilité  $\mu$  ; q représente la charge de ces porteurs.

De façon générale, ces porteurs de charges peuvent être représentés par des électrons et des trous d'électrons, et la formule précédente devient :

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

$\mu_n$  et  $\mu_p$  représentent les mobilités des électrons et des trous respectivement, n et p représentent les concentrations en électrons et en trous respectivement.

La vitesse de déplacement des porteurs, du fait des nombreuses collisions qu'ils subissent dans le solide tend vers une limite v appelée vitesse de dérive et telle que :  $v = \mu E$ .

La mobilité apparaît donc comme la propriété qu'a un matériau de mettre en mouvement plus ou moins facilement ses porteurs sous l'effet d'un champ. De façon générale, cette mobilité diminue lorsque la température s'élève et cela à cause des collisions fréquentes avec le réseau en vibration. Par contre, elle augmente avec la pureté du matériau et l'amélioration de son état cristallin.

### I.2 Rappels sur la théorie 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 on comprime  $N$  atomes identiques pour former un cristal, les électrons les plus externes, et en particulier les électrons de valence vont subir l'interaction des atomes voisins. Ces électrons forment alors un véritable nuage électronique qui assure la cohésion du solide. On dispose alors de  $N$  électrons pour chaque niveau énergétique. Comme le principe d'exclusion de Pauli ne permet l'occupation d'un niveau énergétique que par deux électrons de spins opposés, le cristal va présenter des bandes d'énergie possédant  $N/2$  niveaux permettant une occupation de  $N$  électrons. A chaque niveau énergétique discret de l'atome isolé correspond une bande d'énergie dans le cristal.

A partir des fonctions d'ondes des électrons, qui tiennent compte des interactions auxquelles ils sont soumis dans un solide, la mécanique quantique permet de déterminer les niveaux énergétiques possibles pour ces électrons. On retrouve bien alors, une succession de bandes permises et de bandes interdites. Pour bien comprendre la différence entre conducteurs et isolants, il faut faire appel à la notion de remplissage des bandes :

A la température du zéro absolu (0K), les électrons remplissent en priorité les niveaux énergétiques les plus stables. Le remplissage est tel qu'un électron ne se positionne sur une bande que lorsque toutes les bandes inférieures sont pleines. La dernière bande entièrement pleine est appelée la bande de valence, la bande immédiatement supérieure est appelée la bande de conduction et l'intervalle d'énergies interdites qui les sépare s'appelle la bande interdite ou "gap".

Pour revenir à la conduction électrique, il faut étudier le courant transporté par les électrons dans leur mouvement sous l'effet d'une force électrique  $q \vec{E}$ .

- Si on considère une bande entièrement pleine, on trouve alors que le courant transporté est nul, car, en conséquence de certaines relations de symétrie, les effets de la force appliquée sur chaque électron s'annulent. On a alors affaire à un isolant.

- Lorsqu'une bande n'est que très partiellement remplie, il n'y a plus de compensation parfaite entre les effets subis par les électrons et il y a alors possibilité de conduction. C'est souvent le cas avec les métaux, et l'on dit que l'on a une conduction par électrons.
  
- Lorsqu'une bande est partiellement pleine, on préfère introduire la notion de trous d'électrons, qui représentent les places vacantes. Le courant transporté est alors égal au produit de la concentration de ces trous par leur mobilité et il convient de leur attribuer une charge égale et de signe opposé à celle de l'électron. On a alors une conduction par trous.

### I.3. Influence de la température

#### a) Les isolants

Nous venons de voir que pour un matériau isolant à OK, sa bande de valence était complète et que sa bande de conduction était entièrement vide.

Sous l'effet d'une élévation de la température deux cas peuvent se produire :

- 1) L'énergie  $KT$  fournie au système est inférieure à celle du "gap"  $\Delta E$  : dans ces conditions aucun transfert électronique n'est possible entre les niveaux énergétiques permis. Le matériau est considéré comme un isolant parfait.
  
- 2) L'énergie  $KT$  fournie au système est supérieure à celle du gap : la transition est alors possible. Il y a création simultanée de trous d'électrons dans la bande de valence et d'électrons dans la bande de conduction. On a alors une bande de valence partiellement pleine et une bande de conduction non vide. Le matériau possède à la fois les propriétés d'un conducteur par trous et d'un conducteur par électrons. Le matériau isolant est devenu semiconducteur intrinsèque par élévation de la température.

On a constamment  $n = p = n_i$ , appelé concentration intrinsèque.

La conductivité s'exprime par  $\sigma = n_i (\mu_n + \mu_p) q$ .

Elle augmente avec la température du fait de la très forte augmentation du nombre de porteurs. (Les variations des mobilités avec la température sont en général négligeables devant celles des porteurs).

#### b) Les conducteurs

Les électrons de valence ne saturent pas toutes les positions énergétiques possibles de la bande permise. Selon que le nombre d'électrons  $n$  est inférieur ou supérieur à  $N/2$ , on a respectivement une conduction par électron (ou conduction normale) ou une conduction par trous.

Dans ce cas, une élévation de la température engendre une augmentation de l'agitation thermique du réseau. Une partie de cette énergie de vibration se transmet aux électrons qui vont alors rechercher une nouvelle répartition électronique sur les états permis. Pour un conducteur cette nouvelle répartition est rendue possible par le fait qu'il existe de nombreux états inoccupés. Toutefois, le nombre d'électrons libres ne varie pas et on peut dire que la température est sans influence sur la concentration des porteurs. Par contre, la résistivité augmente avec la température et ceci à cause de l'accroissement de l'agitation du réseau et des choix qui en résultent. Aussi pour un conducteur, la conductivité diminue avec la température du fait de la diminution de la mobilité de ses porteurs.

#### I.4 Semiconducteurs extrinsèques

Le caractère semiconducteur que nous venons de décrire concerne en fait le cas des composés cristallins parfaits, c'est-à-dire ne possédant aucune impureté. Dans ce cas, à OK, tous les électrons sont engagés de la même façon dans des liaisons covalentes et le matériau se comporte comme un isolant. Nous avons vu qu'un apport énergétique relativement important ( $KT > \Delta E$ ) permet d'obtenir une conductivité qui fait intervenir des électrons et des trous : le matériau est alors semiconducteur intrinsèque.

En présence d'impuretés ou de défauts, il y a apparition d'états énergétiques dans la bande interdite et on peut alors considérablement augmenter la conductivité de ce matériau. On a alors affaire à un semiconducteur extrinsèque, de type n ou de type p (figure I.1) :

On obtient un semiconducteur de type n, en introduisant soit des impuretés de substitution au métal et qui possèdent plus d'électrons périphériques que l'élément du réseau cristallin, soit des impuretés d'insertion susceptibles de s'ioniser positivement. Les électrons excédentaires sont particulièrement mobiles et une très faible énergie d'activation (de l'ordre de quelques centièmes d'eV) suffit à les rendre libres. Les impuretés sont du dopeur. Elles introduisent des niveaux énergétiques très voisins de la bande de conduction et peuvent fournir des électrons à la bande de conduction sous l'effet d'une faible perturbation. Les impuretés deviennent alors des ions positifs. On a une conductivité de type n ( $\sigma = n \mu_n q$ ), dans ce cas  $n \gg p$ .

Le raisonnement inverse peut être fait pour les semiconducteurs de type p. Le dopant de substitution est alors une impureté possédant moins d'électrons périphériques que l'élément du réseau. Les impuretés sont du type accepteur. Elles introduisent des niveaux très proches de la bande de valence de sorte que, sous l'effet d'une très faible quantité d'énergie, elles captent un électron de la bande de valence en y créant un trou. Elles deviennent alors des ions négatifs. La conductivité est de type p ( $\sigma = p \mu_p q$ ), dans ce cas  $n \ll p$ .

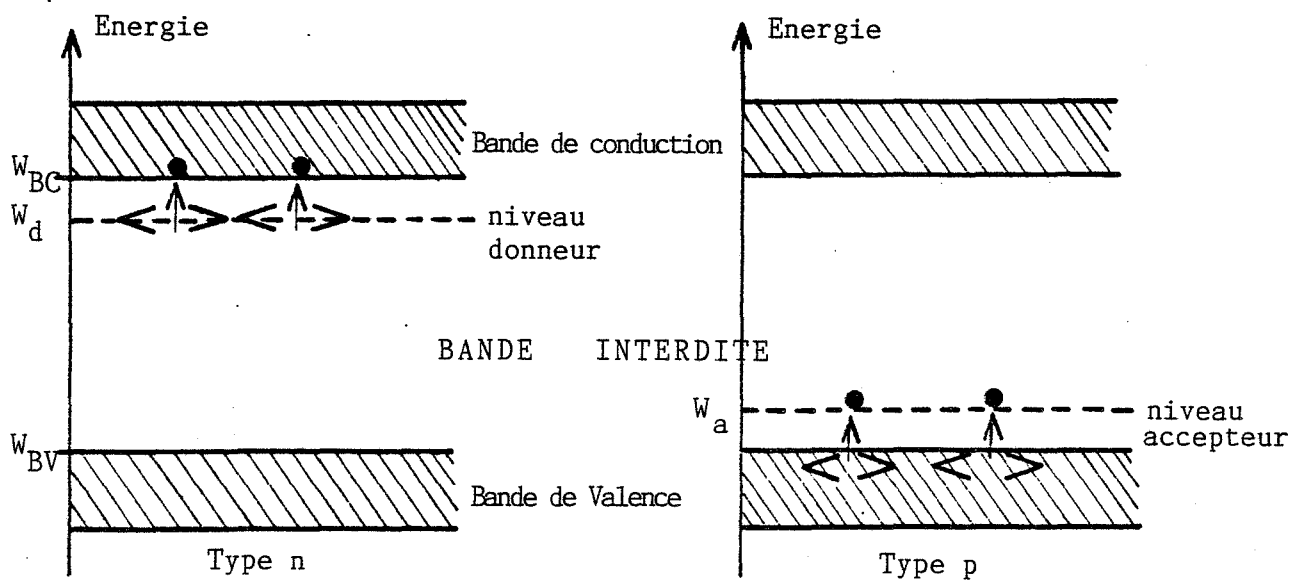


Figure I.1 : Diagramme énergétique d'un semiconducteur extrinsèque

De façon générale, dans un semiconducteur extrinsèque, les concentrations  $n$  et  $p$ , bien que très différentes, sont telles que le produit  $n \times p$  reste inchangé et égal à  $n_i^2$  pour une température donnée.

Dans les deux cas, l'apport d'énergie pour l'ionisation des impuretés est plus faible que celle qui est nécessaire pour assurer une conductivité intrinsèque et on peut prévoir ainsi une forte concentration en porteurs de charges à des températures relativement basses.

De plus, si la mobilité est toujours une fonction décroissante de la température, comme dans le cas des semiconducteurs intrinsèques, par contre, les concentrations en porteurs de charges ( $n$  ou  $p$ ) évoluent rapidement avec la température. Dans les deux cas, la conductivité électrique augmente lorsque l'on élève la température.

### I.5 Niveau de Fermi

Quand on fournit une énergie thermique au solide, une partie de cette énergie est transmise aux électrons, qui vont alors occuper différents niveaux énergétiques dans les bandes permises. La thermodynamique statistique permet d'exprimer la probabilité  $P(E_i)$  d'occupation d'un niveau énergétique donné  $E_i$  à une température  $T_i$ . C'est la fonction de distribution de Fermi-Dirac :

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

La fonction  $P(E_i) = f(E_i)$  est représentée sur la figure I.2 et cela pour la température du zéro absolu et pour une température finie  $T$ .



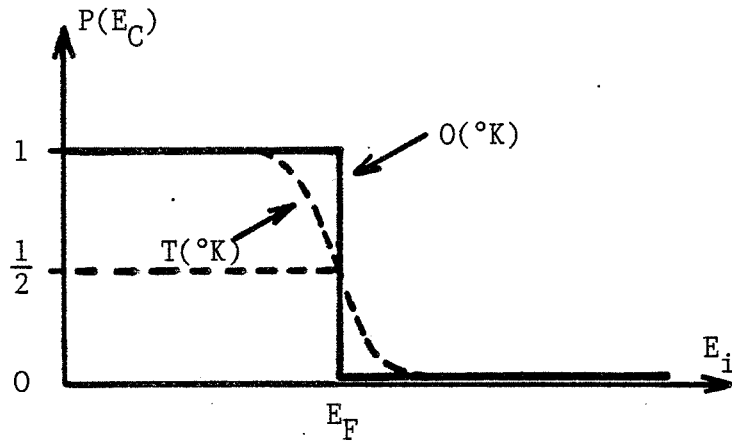


Figure I.2 : Fonction de distribution de Fermi-Dirac

Les niveaux de faible énergie sont naturellement occupés en priorité aux basses températures ( $P(E_i) = 1$ ). Au fur et à mesure que la température s'élève on constate que des niveaux  $E_i > E_F$  sont occupés au détriment de certains niveaux  $E_i < E_F$ .

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 peut alors représenter le remplissage des bandes des différents matériaux à la température du zéro absolu par le schéma suivant :

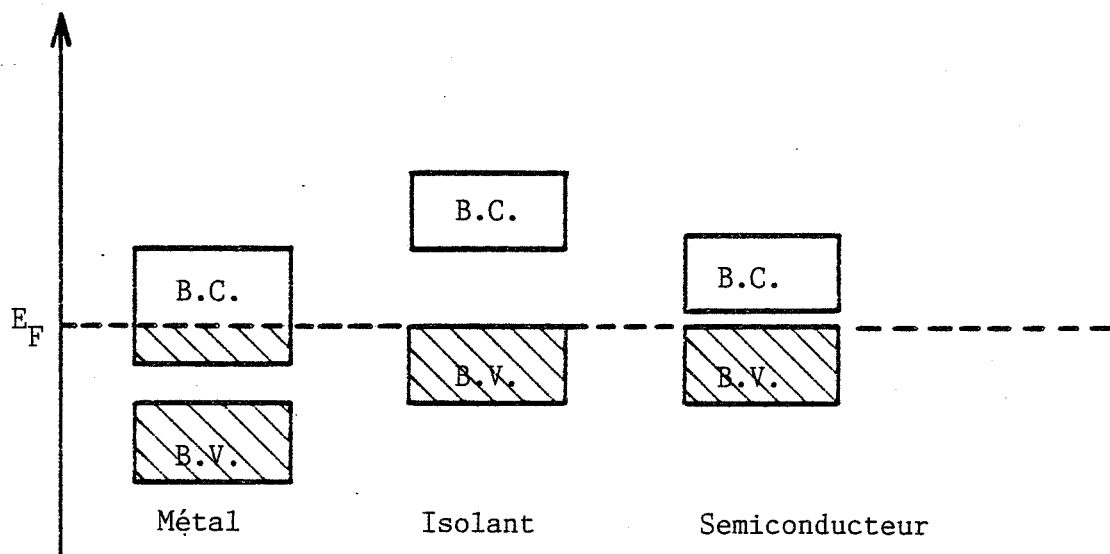


Figure I.3 : Remplissage des bandes OK

De façon générale, le niveau de Fermi est représentatif de l'énergie du système quelle que soit la température et on montre qu'il s'identifie au potentiel électrochimique des électrons.

Pour un conducteur,  $E_F$  représente l'énergie qu'il faut fournir au système pour extraire un électron du solide.

Pour les semiconducteurs, le problème est plus complexe : quand on augmente la température, il faut tenir compte de la distribution des électrons dans la bande de valence et des trous dans la bande de conduction. On montre alors que  $E_F$  se situe au milieu du gap pour un semiconducteur intrinsèque où  $n = p$ , et pour lequel la masse effective des électrons est égale à la masse effective des trous. Ce niveau évolue vers le haut de la bande interdite, c'est-à-dire qu'il se rapproche de la bande de conduction, si  $n$  devient supérieur à  $p$  (cas d'un semiconducteur extrinsèque de type  $n$ ) et évolue vers le bas de la bande interdite, c'est-à-dire qu'il se rapproche de la bande de valence, si  $n$  devient inférieur à  $p$  (cas d'un semiconducteur extrinsèque de type  $p$ ).

### I.6 Cas des oxydes métalliques (1) (2)

Il est nécessaire de faire ici quelques rappels concernant les défauts ponctuels dans les cristaux ioniques.

Les composés solides ioniques peuvent conduire le courant. La conductivité électrique peut être de deux types, soit ionique soit électronique. La conductivité ionique est due à des déplacements d'ions. Ces déplacements ne pouvant théoriquement pas exister dans un cristal pur, cela implique l'existence des défauts ponctuels.

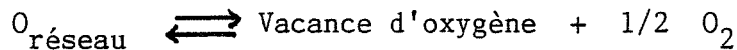
Pour les composés stoechiométriques, la conductivité ionique nécessite qu'un atome soit arraché du réseau et placé en position interstitielle. Il y a alors création simultanée d'une lacune et d'un atome interstitiel. On distingue alors plusieurs types dont les plus connus sont les défauts de Frenkel qui mettent en jeu une lacune cationique et un atome interstitiel (par exemple avec  $\text{AgCl}$ ) et les défauts de Schottky qui mettent en jeu une lacune cationique et une lacune anionique (par exemple avec  $\text{NaCl}$ ).

Pour les composés non stoechiométriques, la conductivité électrique est à la fois ionique et électronique. Wagner a montré qu'il pouvait exister quatre types de composés non stoechiométriques. Si l'on se place dans le cas des oxydes métalliques et que l'on note M le métal on obtient les composés suivants :

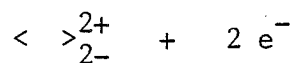
- .  $M_{1+x}O$  : des cations métalliques sont placés en position interstitielle. Le composé est un semiconducteur de type n (cas de ZnO).
- .  $MO_{1-x}$  : des places normalement occupées sont laissées vacantes par des anions. Le composé est un semi-conducteur de type n (cas de  $PbO_2$ ).
- .  $MO_{1+x}$  : des anions  $O^{2-}$  sont placés en position interstitielle. Le composé est un semiconducteur de type p (cas de  $UO_2$ ).
- .  $M_{1-x}O$  : des places normalement occupées par des cations sont laissées vacantes. Le composé est un semiconducteur de type p (cas de NiO).

Le dioxyde d'étain appartient au deuxième type, c'est-à-dire qu'il a tendance à être sous-stoechiométrique en oxygène, donc de formule  $SnO_{2-x}$ .

Ce type de réseau est en équilibre avec l'atmosphère gazeuse environnante. En présence d'oxygène gazeux on a l'équilibre :



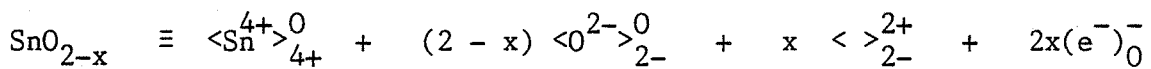
Une lacune d'oxygène est formée par le transfert d'un atome d'oxygène d'un site normal à l'état gazeux. Le défaut créé peut s'écrire dans la notation de Besson (3) :



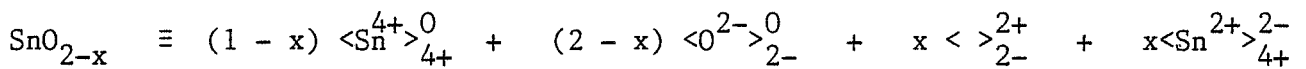
La lacune d'oxygène est neutre si elle possède deux électrons. Sous l'effet de la température, ces électrons peuvent quitter la lacune et on a alors ionisation simple ou double de celle-ci. Ces électrons peuvent alors se fixer sur différents sites d'accueil, les plus probables étant les atomes d'étain  $\text{Sn}^{4+}$  qui peuvent devenir  $\text{Sn}^{2+}$ .

Si on reprend la formulation des défauts ponctuels, on peut écrire :

- quand les électrons sont libres :



- quand les électrons sont localisés sur des cations  $\text{Sn}^{4+}$  :



La structure du réseau de l'oxyde d'étain peut alors être représentée par la figure I.4.

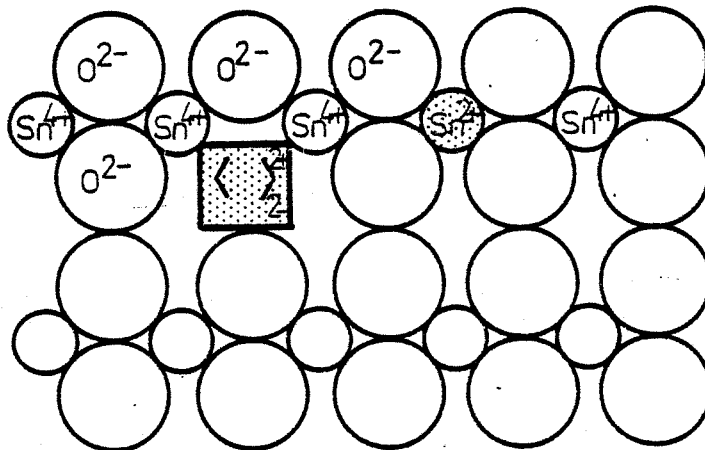


Figure I.4 : Représentation du réseau de l'oxyde d'étain avec création d'une lacune et d'un atome  $\text{Sn}^{2+}$ .

Les atomes d'étain  $\text{Sn}^{2+}$  constituent alors des impuretés qui se comportent comme donneurs d'électrons, par exemple lorsque l'on augmente la température. On est alors en présence d'un semiconducteur de type n, et les cations  $\text{Sn}^{2+}$  apparaissent sur le diagramme énergétique comme constituant un niveau discret.

Dans le cas des oxydes métalliques, on montre que la bande de conduction représente les niveaux énergétiques possibles pour les cations métalliques et que la bande de valence représente les niveaux énergétiques possibles pour les anions  $\text{O}^{2-}$ .

Ainsi pour le dioxyde d'étain, le diagramme énergétique peut être représenté par le schéma suivant :

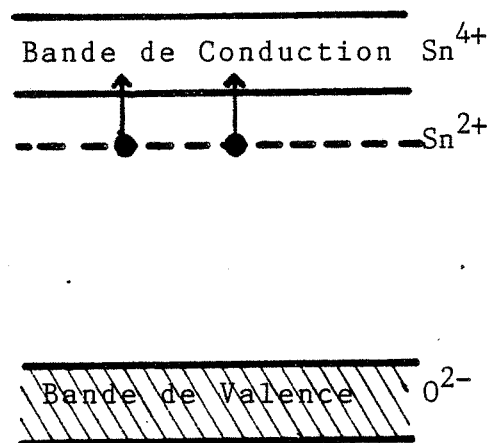


Figure I.5 : Représentation possible pour le dioxyde d'étain

Nous venons de présenter ci-dessus un exemple de défaut (vacance d'oxygène) pouvant expliquer le caractère semiconducteur du dioxyde d'étain. Or il s'avère très difficile de préciser expérimentalement la nature exacte des défauts présents dans le matériau. On peut déterminer l'énergie de ces défauts, ainsi que l'influence de certains paramètres extérieurs comme par

exemple la pression d'oxygène. Les résultats varient selon la nature du matériau (monocristal, matériau polycristallin fritté ou en couche mince (4) son mode de préparation, son traitement thermique (5) (6), son dopage (7), l'atmosphère gazeuse environnant, etc. Jarzebski (2) (8) a recensé une partie des travaux concernant les propriétés physiques et en particulier électriques de  $\text{SnO}_2$ . Une grande diversité des résultats ressort de cette compilation. On note cependant que les mesures électriques impliquent que les vacances d'oxygène ou les atomes d'étain en position interstitielle apparaissent comme les défauts prédominants, le premier type étant le plus souvent retenu par les différents auteurs (9). Houston et Kohnke (10) proposent différents niveaux d'énergie pour les défauts comme on peut le constater sur la figure I.6.

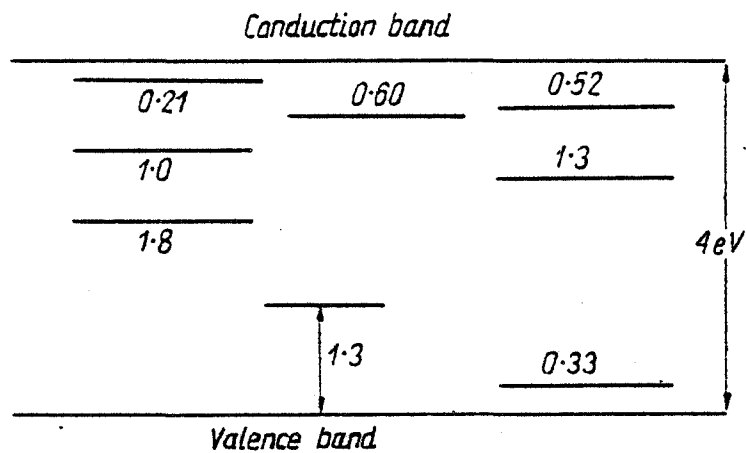


Figure I.6 : Niveaux énergétiques des défauts possibles dans  $\text{SnO}_2$ . D'après (10)

La valeur du gap d'énergie est généralement donnée égale à une valeur comprise entre 3,5 et 4 eV.

I.7 Variation de la conductivité de SnO<sub>2</sub> monocristallin avec la température

Nous avons rappelé précédemment quelques propriétés concernant les semi-conducteurs et noté en particulier que la conductivité augmente avec la température, quel que soit le type de semiconducteur (n ou p). Ceci est généralement la conséquence de l'augmentation plus rapide du nombre de porteurs que la diminution de la mobilité quand la température s'élève. Or ce comportement généralement respecté dans un domaine de température s'étendant de 100K à 100 ou 200 K, peut être inversé à plus haute température selon la nature du solide. C'est le cas pour le dioxyde d'étain lorsqu'il est convenablement dopé. En effet, on constate dans certains cas que, dans le domaine de température 0°C-500°C, la concentration en porteur ne varie sensiblement plus, et la conductivité varie alors dans le même sens que la mobilité.

Ce comportement a été signalé par différents auteurs. Nous présentons ci-dessous les figures I.7 et I.8 extraites des travaux de Fonstad et al. (7) et de Turke et al. (11) où l'on peut nettement observer la diminution de la conductivité quand la température augmente de l'ambiante vers 500 à 1000°C.

Ces travaux concernent respectivement du SnO<sub>2</sub> dopé avec de l'antimoine et du SnO<sub>2</sub> dopé avec l'hydrogène.

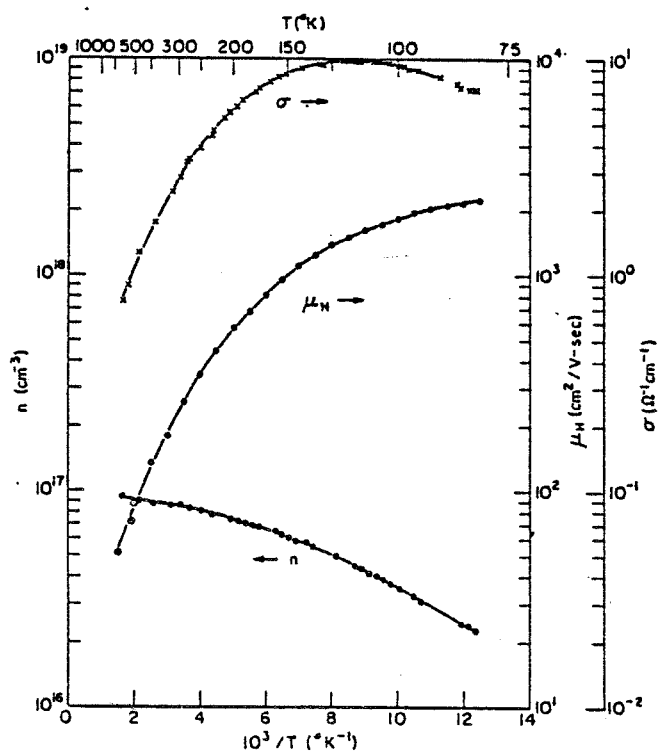


Figure I.7 : Concentration en porteurs, mobilité et conductivité pour un monocristal de SnO<sub>2</sub> dopé à l'antimoine. D'après (7)

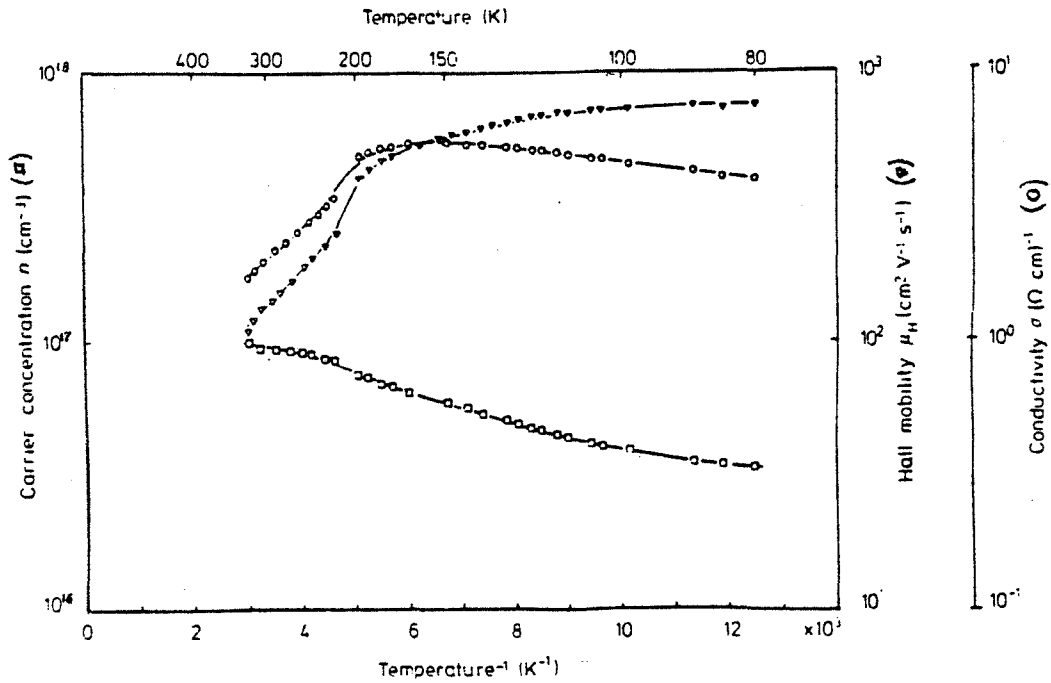


Figure I.8 : Concentration en porteurs, mobilité et conductivité pour un monocristal de SnO<sub>2</sub> dopé à l'hydrogène. D'après (11)

On peut aussi relever dans la littérature un comportement similaire avec des monocristaux non dopés mais ayant subi un traitement thermique et gazeux (6) ainsi qu'avec des échantillons polycristallins (12).



## II - ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES D'UN DISPOSITIF A SEMICONDUCTEUR

### II.1 Barrière de Schottky

Les propriétés décrites dans le paragraphe précédent illustrent les propriétés intrinsèques d'un matériau semiconducteur. En fait, son mode d'utilisation ou de fonctionnement sont des paramètres importants qui interviennent au niveau des informations recueillies.

Les phénomènes aux interfaces sont parmi les plus importants et on les retrouve naturellement dans tous les problèmes de prises de contacts électriques. On réalise alors des jonctions métal-semiconducteur qui constituent des hétérojonctions au même titre que les jonctions entre deux semiconducteurs différents.

Dans l'hypothèse où ces phénomènes d'interfaces ne sont pas prépondérants parmi l'ensemble de ceux analysés, on dit qu'il y a "contact ohmique" et cela se traduit expérimentalement par une caractéristique  $I = f(V)$  très pentue et qui peut être approximée à une droite au voisinage de l'origine (voir figure I.9 b). Inversement, si l'effet de jonction est important, on observe une courbe  $I = f(V)$  représentative d'une jonction "redresseuse" (voir figure I.9 a). Cette caractéristique est proche de celles obtenues avec des diodes PN, la tension d'avalanche obtenue en polarisation inverse étant cependant moins franche. On dit que l'on a alors affaire à une "diode de Schottky" ou "jonction Schottky".

Ce dernier résultat s'explique par la présence d'une barrière de potentiel à l'interface métal-semiconducteur ; cette barrière étant due à la différence du potentiel chimique qui existe entre les électrons des deux matériaux considérés. Le diagramme énergétique des deux solides permet de comprendre un tel phénomène : chaque solide est repéré par son niveau de Fermi, c'est-à-dire par le potentiel électrochimique de ses électrons.

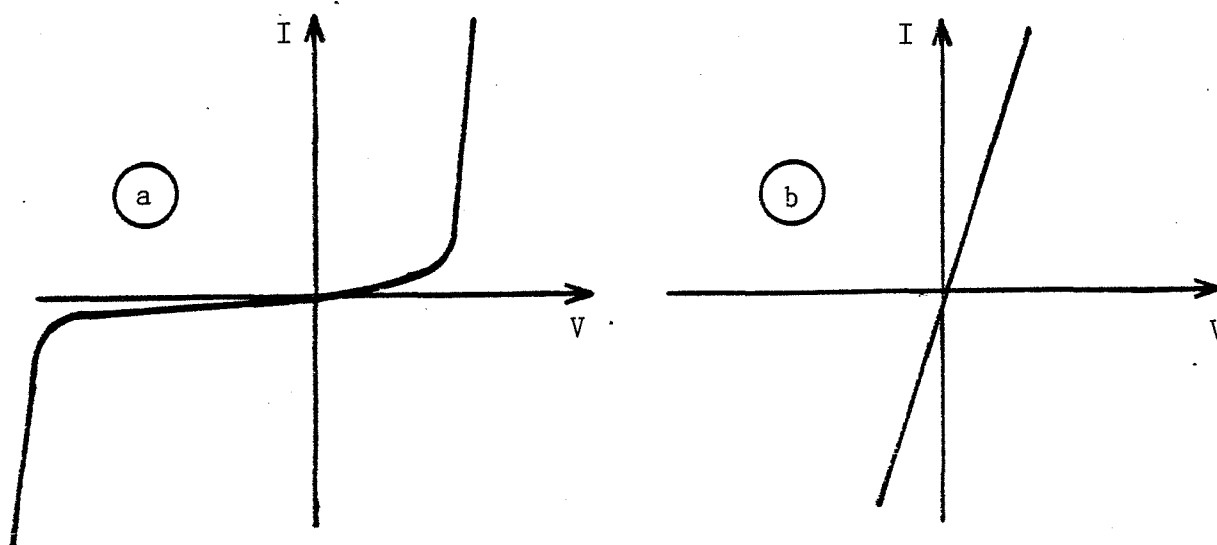


Figure I.9 : Caractéristique  $I = f(V)$

- (a) jonction redresseuse ou "Schottky"
- (b) jonction ohmique

Dans un métal ce niveau est aussi repéré par le "travail de sortie" des électrons  $\phi_M = E_0 - E_{FM}$ , où  $E_0$  et  $E_{FM}$  représentent respectivement le niveau du vide et le niveau de Fermi du métal. On retiendra à cet effet, que la valeur de  $\phi_M$  est peu perturbée par une augmentation ou par une diminution du nombre de porteurs, cela étant la conséquence du fait que l'on se trouve déjà avec une forte concentration de porteurs dans la bande de conduction, c'est-à-dire dans une zone énergétique à forte densité. Une modification de la concentration en porteurs ne perturbe ainsi que très peu l'énergie des électrons et par suite  $\phi_M$ .

Généralement, il n'en est pas de même en ce qui concerne les semiconducteurs. Le niveau de Fermi est alors très sensible à une modification de la concentration des porteurs. Par exemple, dans le cas d'un semiconducteur de type n, une diminution de la concentration en électrons dans la bande de conduction conduit à un abaissement du niveau de Fermi. Compte tenu de cette évolution du niveau de Fermi, on préfère repérer le travail de sortie des électrons d'un semiconducteur par "l'affinité électronique"  $\chi = E_0 - E_c$ , où  $E_c$  représente le niveau énergétique du bas de la bande de conduction.

Si l'on met en contact un métal et un semiconducteur que l'on supposera de type n, et s'il y a interaction entre ces deux composés, il faudra pour obtenir un système à l'équilibre que les potentiels chimiques des électrons dans les deux milieux concernés soient égaux entre eux. Graphiquement cela se traduit par un alignement des niveaux de Fermi (voir figure I.10).

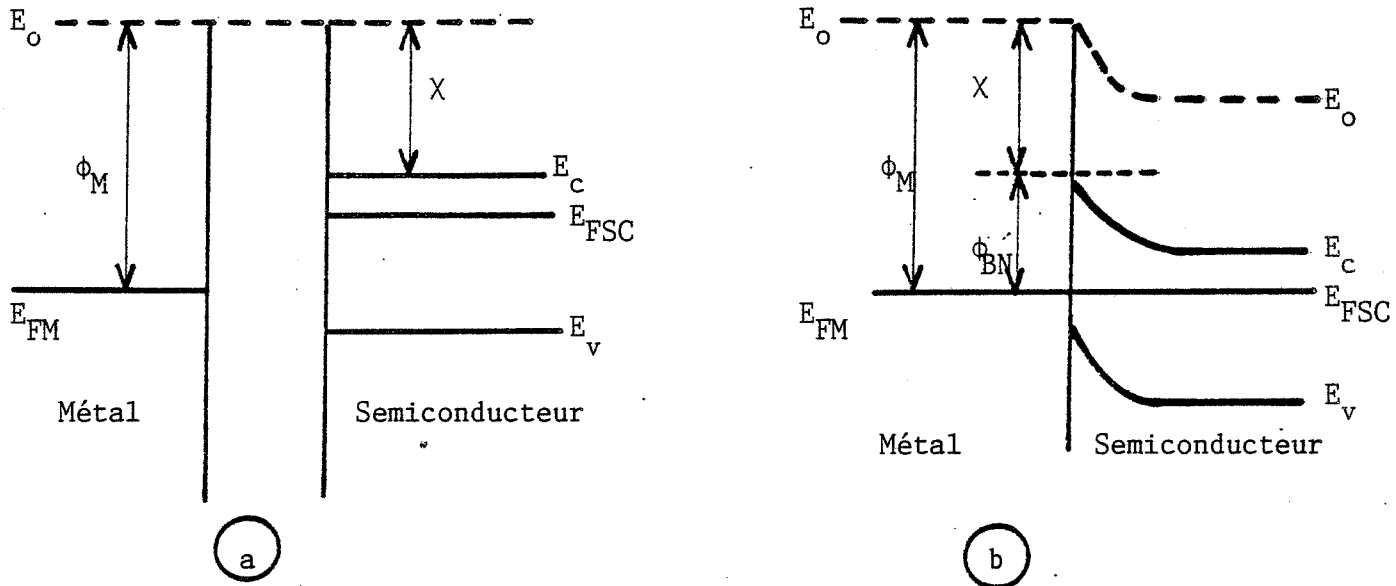


Figure I.10 : Contact métal-semiconducteur de type n

- (a) avant réalisation du contact (état initial)
- (b) après établissement du contact

La figure I.10 a représente le métal et le semiconducteur à l'état initial, électriquement et géométriquement isolés. Lorsque l'on rapproche les deux, un transfert d'électrons s'opère entre le semiconducteur et le métal, et il apparaît alors un champ électrique qui repousse les électrons du semiconducteur loin de la surface. Il y a apparition d'une "zone de charge d'espace" superficielle. Le niveau de Fermi du semiconducteur s'abaisse et les bandes commencent à s'incurver.

Quand le contact est établi, la différence de potentiel due au champ tend vers zéro. On est alors à l'équilibre (figure I.10 b). Le niveau de Fermi du semiconducteur  $E_{FSC}$  s'aligne sur celui du métal  $E_{FM}$  à l'interface. Pour qu'il en soit ainsi, des électrons vont transiter du métal vers le semiconducteur, ou inversement selon que le travail d'extraction du métal est plus faible ou plus important que celui correspondant au semiconducteur. Comme on vient de le dire, ce transfert va modifier la concentration en porteurs et par suite la position du niveau de Fermi du semiconducteur au voisinage de la surface jusqu'au moment où il y aura égalité des niveaux. Si l'on s'éloigne de la surface, on peut considérer que le semiconducteur n'a pas été perturbé, donc que le niveau de Fermi est à la même position qu'avant la réalisation du contact. Pour traduire cela, on choisit de courber le niveau du vide  $E_0$ , de préférence à courber le niveau de Fermi.

Si l'on revient à la figure I.10 b, on observe que la jonction métal - semiconducteur impose la création d'une barrière de potentiel de hauteur  $\phi_{BN}$  telle que :

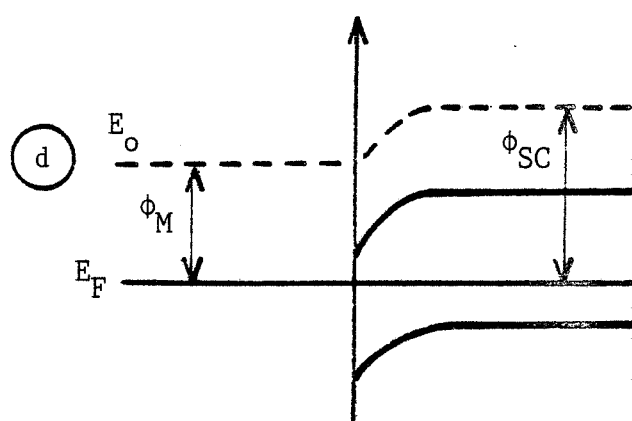
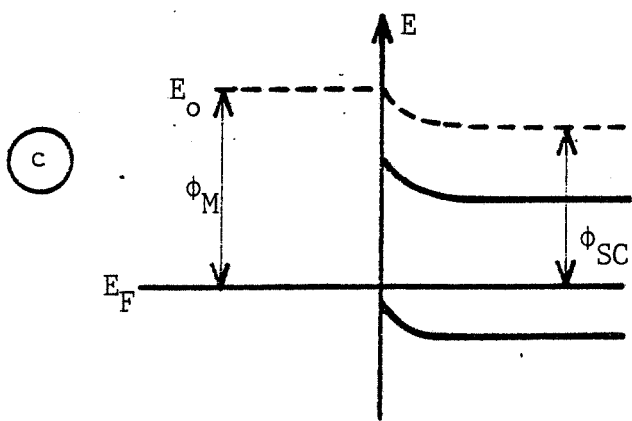
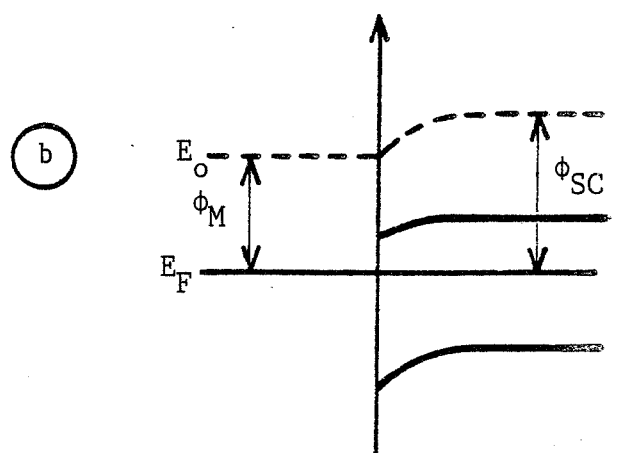
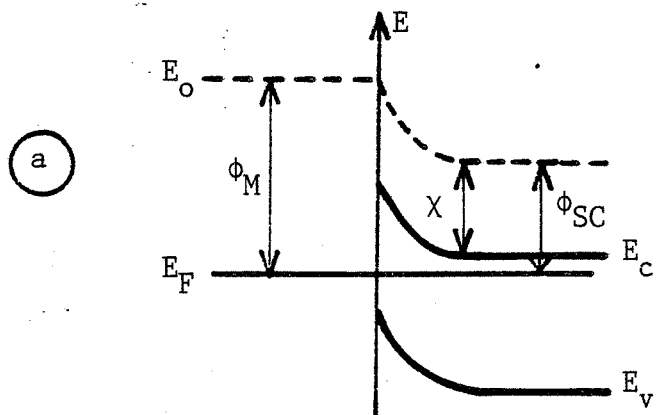
$$\phi_{BN} = \phi_M - \chi$$

C'est la relation de Schottky.

Nous venons d'examiner un cas particulier. Les différentes configurations possibles sont résumées sur la figure I.11. Le comportement électrique est régi, d'une part par la nature des porteurs majoritaires du semiconducteur, d'autre part par la valeur du travail d'extraction  $\phi_M$  du métal.

Les diagrammes a et b sont relatifs à un semiconducteur de type n. Lorsque  $\phi_M$  est supérieur à  $\phi_{SC}$ , il apparaît une barrière de potentiel qui va s'opposer au passage des électrons dans le sens métal-semiconducteur c'est le contact de Schottky. Par contre si  $\phi_M < \phi_{SC}$  aucune barrière ne s'oppose au passage des électrons du métal vers le semiconducteur : le contact est appelé "ohmique".

Type n



Type p

Figure I.11 : Types de contacts

- Semiconducteur de type n : (a) contact de Schottky
- (b) contact ohmique
- Semiconducteur de type p : (c) contact ohmique
- (d) contact de Schottky

Les diagrammes c et d sont relatifs à un semiconducteur du type p. Pour  $\phi_M > \phi_{SC}$ , l'interface n'offre aucune barrière de potentiel aux trous du semiconducteur, le contact est considéré comme "ohmique", de la même façon que dans le cas b. Lorsque  $\phi_M < \phi_{SC}$ , une barrière de potentiel s'oppose au passage des trous dans le sens métal-semiconducteur, le contact est redresseur.

## II.2 Etude d'une barrière de Schottky polarisée

En cours d'exploitation un tel dispositif est naturellement polarisé et il convient alors d'exprimer le courant  $J$  qui traverse une telle jonction, dans l'hypothèse où les électrons auront à franchir une barrière de potentiel. En ce qui concerne le transfert d'une particule à travers une barrière d'énergie, plusieurs modèles peuvent être avancés : le plus simple est celui relatif à l'effet thermoionique, qui prévoit que l'énergie thermique apportée au système permet une activation des électrons au-dessus de la barrière. La théorie développée est relative à un acte élémentaire à travers une barrière de faible épaisseur par rapport au saut de l'électron c'est-à-dire par rapport à son libre parcours moyen.

Examinons tout d'abord l'effet de la polarisation sur la barrière. Pour un semiconducteur de type n comme c'est le cas avec  $\text{SnO}_2$ , lorsque l'on est polarisé en direct, c'est-à-dire que le métal est porté à un potentiel positif par rapport au semiconducteur, on obtient le diagramme énergétique présenté sur la figure I.12 b.

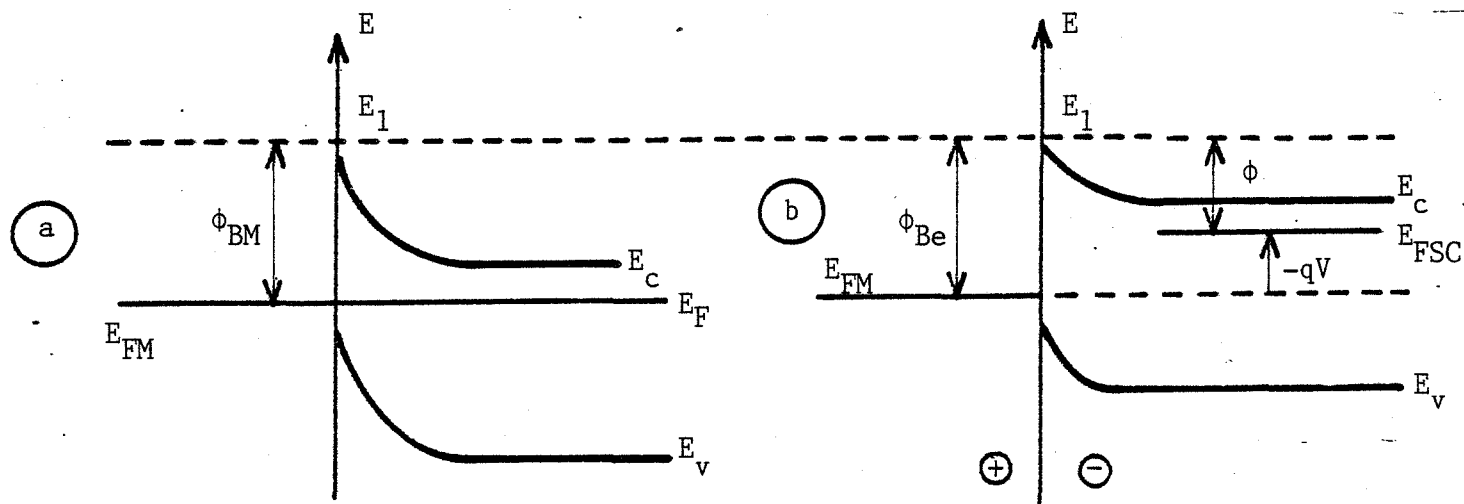


Figure I.12 : Diagramme énergétique d'un contact métal-semiconducteur de type n

- (a) A l'équilibre (en absence de polarisation)
- (b) Système polarisé en direct

Il y a destruction de l'équilibre, mais seul le semiconducteur est influencé. Le niveau de Fermi du métal varie très peu et peut-être considéré comme constant alors que celui du semiconducteur est dans ce cas "relevé" de la quantité  $(-qV)$  correspondant au potentiel appliqué  $V$ . Il en résulte que les électrons qui passent du métal au semiconducteur "voient" une barrière sensiblement de même hauteur qu'à l'équilibre ( $\phi_{Be} \approx \phi_{BN}$ ), alors que les électrons du semiconducteur qui passent vers le métal "voient" une barrière réduite de la quantité  $(-qV)$  par rapport à celle à l'équilibre. Le flux dans le sens semiconducteur-métal l'emporte et le courant circule alors de la zone chargée positivement vers la zone chargée négativement (sens contraire aux électrons). Dans ce cas, l'expression du courant  $J$  sera contrôlée par l'effet de barrière  $(\phi_{Be} - qV)$ .

Si on polarise la jonction en inverse, on obtient, toujours pour semiconducteur de type n le diagramme de la figure I.13.

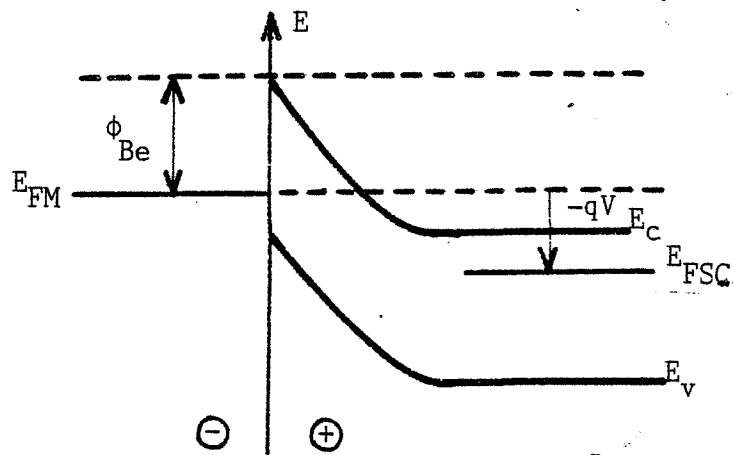


Figure I.13 : Contact métal-semiconducteur type n polarisé en inverse

Dans l'hypothèse où le champ électrique n'est pas très important et ne permet pas d'autres types de phénomène comme l'effet tunnel, aucun flux n'est alors possible dans le sens semiconducteur-métal. Or le flux de porteurs dans le sens métal-semiconducteur est approximativement constant puisque les porteurs "voient" toujours la même barrière  $\phi_{Be}$ , et le courant inverse évolue peu avec la polarisation

#### Calcul du courant thermoionique

La théorie de Beth relative à l'émission des porteurs au-dessus d'une barrière de potentiel conduit à la dépendance exponentielle de la densité de courant traversant l'interface, en fonction de la polarisation, soit :

$$J = J_S \left( \exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right) \quad \text{avec} \quad J_S = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_{Be}}{KT}\right)$$

$J_S$  représente alors le courant de saturation de la diode.

Nous présentons en annexe I le calcul général qui permet d'obtenir l'expression du courant thermoionique  $J$  à travers une barrière de potentiel. Ce calcul permet en particulier d'obtenir l'expression de  $A$ , appelée constante de Richardson, soit :

$$A = \frac{4 \pi q m}{h^3} K^2$$

Pour une barrière schématisée comme sur la figure I.14, l'expression du courant est :

$$J = AT^2 \exp\left(\frac{E_F - E_1}{KT}\right)$$

avec  $E_1$ , l'énergie correspondant au sommet de la barrière.



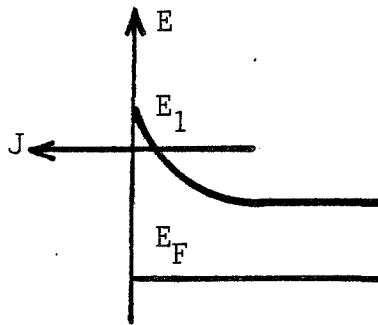


Figure I.14 : Schématisation d'une barrière de potentiel  
Sens du courant thermoionique calculé

Si maintenant on se place dans le cas d'une jonction métal-semiconducteur polarisée (voir figure I.12 b), on obtient pour le courant dans le sens semi-conducteur-métal,  $J_{SM}$  :

$$J_{SM} = AT^2 \exp\left(\frac{E_{FSC} - E_1}{KT}\right)$$

avec  $E_{FSC}$  le niveau de Fermi dans le semiconducteur polarisé. Si l'on remarque que :

$$E_{FSC} - E_1 = (E_{FSC} - E_{FM}) + (E_{FM} - E_1)$$

$$E_{FSC} - E_1 = (qV) + (-\phi_{Be})$$

$J_{SM}$  peut alors se mettre sous la forme :

$$J_{SM} = AT^2 \cdot \exp\left(-\frac{\phi_{Be}}{KT}\right) \cdot \exp\left(\frac{qV}{KT}\right)$$

Pour le même dispositif, le courant dans le sens métal-semiconducteur  $J_{MS}$  est indépendant de la polarisation et ne dépend que de  $\phi_{Be}$ .

Pour l'évaluer il suffit d'exprimer qu'en l'absence de polarisation (courant noté  $J^0$ ) le courant total est nul ( $J_{total}^0 = 0$ ) et que  $J_{MS}^0 = J_{MS}$ .

$$\text{De plus } J_{Total} = J_{MS} - J_{SM}$$

$$\text{D'où } J_{MS} = J_{MS}^0 = J_{SM}^0 = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_{Be}}{KT}\right)$$

En système polarisé, le courant total s'exprime donc par :

$$J_{Total} = AT^2 \cdot \exp\left(-\frac{\phi_{Be}}{KT}\right) \left(\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1\right)$$

On remarque bien que le courant dépend à la fois de la hauteur de barrière et de la tension de polarisation.

Si l'on est polarisé en inverse, la barrière qui contrôle le passage du courant s'identifie au travail de sortie de l'électron du métal  $\phi_M$ .

$$\text{On a : } J_{Total} = J_{MS} = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_M}{KT}\right)$$

Le courant est alors contrôlé par la barrière  $\phi_M$  et ne dépend alors que de la nature du métal.

Expérimentalement, on peut déterminer  $\phi_{Be}$  de diverses manières. L'une d'entre elles consiste à utiliser les courbes  $J = f(V)$ . En remarquant que  $J = J_S \exp(qV/KT)$ , on peut déterminer  $J_S$  en traçant la fonction  $\text{Log } J = f(qV/KT)$  et l'on doit obtenir une droite d'ordonnée à l'origine  $\text{Log } J_S$ . Or  $J_S = AT^2 \exp(-\phi_{Be}/KT)$ , d'où la détermination de  $\phi_{Be}$ .

Nous avons vu que la théorie de la barrière de Schottky prévoit la dépendance de la hauteur de barrière avec le travail de sortie du métal puisque  $\phi_{Be} = \phi_M - \chi$ .

En fait, cette loi n'est pas toujours vérifiée et cela signifie que le problème peut être parfois plus complexe.

En effet, bien que l'effet thermoionique soit souvent prépondérant, on distingue d'autres mécanismes de transport des porteurs à l'interface. Parmi ceux-ci, deux ont été plus particulièrement étudiés et même utilisés dans certains dispositifs électroniques, à savoir, les mécanismes d'émission de champ ou effet tunnel et d'émission thermoélectronique assistée par effet de champ. Ces mécanismes sont basés sur le fait que, selon la hauteur et la largeur de la barrière de potentiel, il y a possibilité, pour certains porteurs qui n'ont pas l'énergie suffisante pour franchir la barrière, de transiter au travers de celle-ci.

La prépondérance d'un mécanisme de conduction par rapport à un autre est principalement liée à la température et à la concentration des dopants.

A l'heure actuelle, il est souvent très difficile d'expliquer rationnellement le comportement des jonctions de type Schottky. Il semble cependant que dans de nombreux cas, il apparaît une zone intermédiaire entre le métal et le semiconducteur avant la réalisation de l'interface. On peut, dans de nombreux cas, assimiler cette zone à une couche d'oxyde interfacial, souvent très mince, de l'ordre de 10 Å. Les modèles qui en découlent sont extrêmement complexes. On peut cependant remarquer qu'ils permettent dans certains cas de montrer que la hauteur de barrière peut effectivement devenir indépendante du choix du métal.

On peut noter de plus que ces zones intermédiaires conduisent à des structures du type MOS (métal-oxyde-semiconducteur) ou MIS (métal-isolant-semiconducteur). Pour l'oxyde d'étain, on relève dans la littérature quelques travaux récents concernant ce type de structure, par exemple les hétérojonctions Si-SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> utilisées comme cellules solaires (13)(14).

#### Cas des contacts ohmiques

On peut définir le contact ohmique comme étant un contact métal-semiconducteur n'engendrant pas de barrière de potentiel. En fait, compte tenu des

résultats précédents, il semble bien que, dans tous les cas de contact métal - semiconducteur, on soit en présence d'une barrière, et c'est selon la hauteur de celle-ci que l'on pourra considérer le contact ohmique ou redresseur.

Pour obtenir un contact ohmique, il faut donc chercher à réduire au maximum les effets de barrière, soit en abaissant sa hauteur, soit en modifiant sa largeur. La première modification peut être réalisée par un choix judicieux du métal, mais aussi par des traitements d'interfaces. C'est ainsi que par sulfuration à 700°C de la surface de  $G_a A_s$  de type n (dopé à  $10^{18}/\text{cm}^3$ ), la hauteur de barrière Al/n  $G_a A_s$  est réduite de 0,8 à 0,4 V et permet un contact ohmique de bonne qualité (15). La deuxième modification, c'est-à-dire la diminution de la largeur de barrière, peut être obtenue en créant une zone surdopée au voisinage de l'interface ou en utilisant des surfaces extrêmement propres.

### II.3 Barrières de potentiel liées aux joints de grains

Les phénomènes d'interface que nous venons de décrire ne sont pas les seuls à intervenir sur la mesure de la conductivité électrique d'un matériau polycristallin : chaque grain constitue en effet une discontinuité et l'on a pu observer que les mécanismes de frittage, encore bien mal connus, sont à l'origine d'un phénomène de barrière de potentiel aux joints de grains.

Les joints de grains contribuent dans une large mesure à déterminer les propriétés de transport des semiconducteurs polycristallins. Ils se manifestent principalement par :

- des effets capacitifs,
- une conductivité électrique de type non-ohmique,
- un effet recombinant sur les porteurs minoritaires.

Ces différents effets s'expliquent par l'existence d'états électroniques localisés aux joints de grains. Le remplissage de ces états donne lieu à la formation de barrières internes de potentiel électrostatique. Ces états sont généralement liés soit aux défauts accompagnant la distorsion du réseau cristallin au voisinage de l'interface, soit à la ségrégation d'impuretés dans la zone du joint. A ce propos, il faut noter que l'histoire du matériau a une

influence importante, et que l'on peut se trouver en présence de zones présentant soit des modifications de l'écart à la stoechiométrie (action de l'atmosphère gazeuse environnante), soit de nouvelles phases dues à la diffusion et la ségrégation d'éléments d'addition du matériau (influence des dopants).

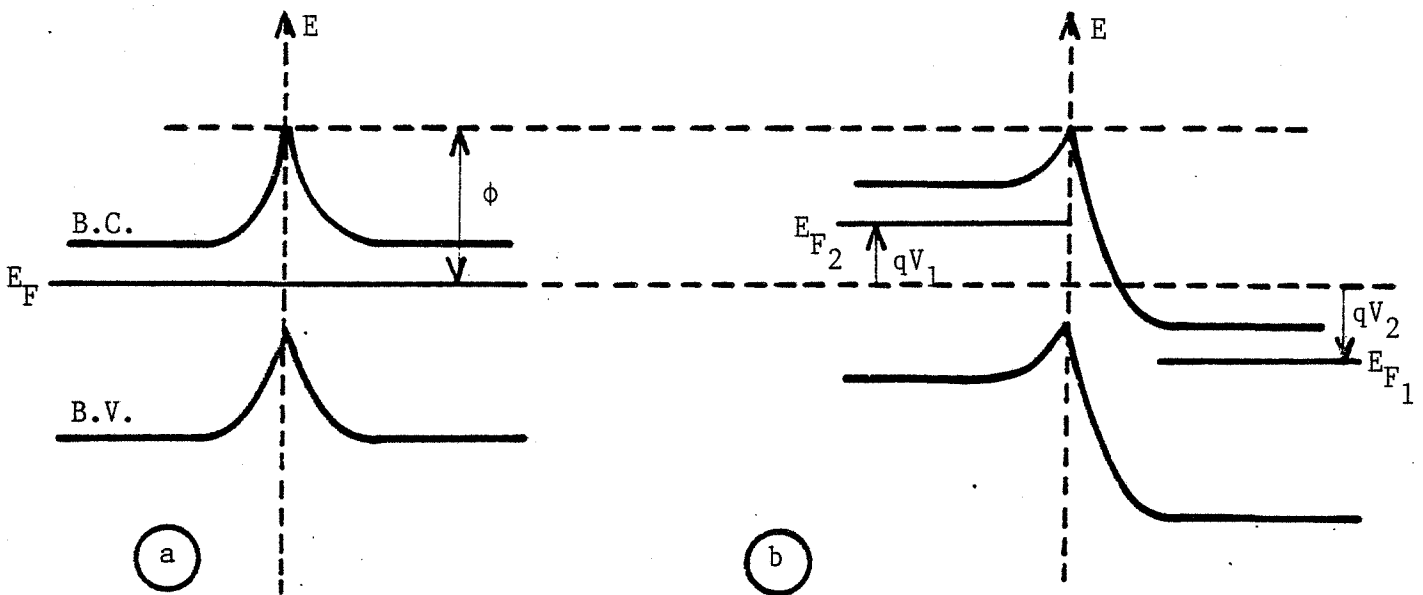


Figure I.15 : Représentation énergétique d'un joint de grain

- (a) En l'absence de polarisation
- (b) En présence d'une polarisation

La figure I.15 est une représentation énergétique de l'interface entre deux grains d'un semiconducteur de type n. A mesure que les états accepteurs aux interfaces se remplissent d'électrons, une zone désertée se développe de part et d'autre du joint, et donne lieu à la formation d'une barrière de potentiel électrostatique.

Les résultats expérimentaux montrent que, dans le domaine des faibles tensions et pour des semiconducteurs moyennement dopés, le courant est activé thermiquement. La conduction électrique à travers le joint peut alors être présentée par deux modèles correspondant à l'émission thermoélectronique et à la diffusion.

Dans le modèle de la diffusion, le courant  $J$  se définit par :

$$J = \sigma \left( -\frac{\partial V}{\partial x} \right) + qD \left( \frac{\partial n}{\partial x} \right)$$

où  $V$  est le potentiel,  $n$  la concentration électronique à la distance  $x$  du plan du joint,  $\sigma$  la conductivité locale, et  $D$  le coefficient de diffusion des porteurs.  $(\partial V/\partial x)$  et  $(\partial n/\partial x)$  représentent respectivement les gradients de potentiel et de concentration en porteurs majoritaires.

Ce modèle implique une zone de diffusion importante, supérieure au libre parcours de l'électron. Contrairement au modèle thermoionique, on ne se trouve plus dans le cas d'un acte élémentaire en ce qui concerne le transfert d'un électron à travers la barrière.

Dans l'hypothèse d'un modèle thermoionique, on peut alors reprendre l'expression du courant  $J$  à travers une barrière avec, en l'absence de polarisation :

$$\vec{J} = \overleftarrow{J} = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{KT}\right) \quad \text{et} \quad J_{\text{Total}}^0 = 0 \quad (\text{voir figure I.15 a})$$

Si l'on applique une différence de potentiel  $V_1 - V_2$  aux bornes d'une telle barrière (voir figure I.15 b), cette fois-ci les deux milieux semiconducteurs sont perturbés et l'expression du courant dans le sens direct  $\vec{J}$  et dans le sens inverse  $\overleftarrow{J}$  s'exprime par :

$$\vec{J} = AT^2 \exp\left(\frac{-\phi + qV_1}{KT}\right) \quad \text{et} \quad \overleftarrow{J} = AT^2 \exp\left(\frac{-\phi - qV_2}{KT}\right)$$

d'où 
$$J_{\text{Total}} = \vec{J} - \overleftarrow{J} = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{KT}\right) \left( \exp\left(\frac{qV_1}{KT}\right) - \exp\left(\frac{qV_2}{KT}\right) \right)$$

Soit en prenant  $V_2$  comme potentiel de référence, c'est-à-dire avec  $V_2 = 0$  et  $V_1 = V$  tension appliquée aux bornes du grains :

$$J_{\text{Total}} = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{KT}\right) \left(\exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1\right)$$

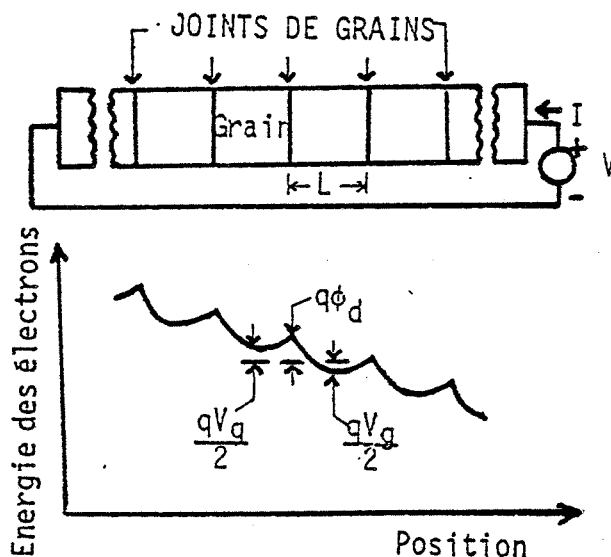
Cette expression du courant à travers une barrière de potentiel est identique à celle obtenue précédemment dans le cas du contact métal-semiconducteur. Elle est généralement exploitée pour décrire les phénomènes électriques aux joints de grains (16). Hadjoudja (17) l'utilise pour modéliser la conduction électrique dans les couches de silicium polycristallin. Il est intéressant de signaler que cet auteur fait une analyse extrêmement complète de tous les phénomènes qui interviennent aux joints de grains, comme la ségrégation des atomes des dopants ou le piègeage des porteurs, la distribution exacte des états pièges, la nature des barrières de potentiel, la contribution de l'effet tunnel, ....

Tout cela montre que l'étude des barrières de potentiel aux joints de grains est délicate, car on se retrouve souvent dans la situation évoquée précédemment pour les jonctions Schottky, à savoir que l'on est en présence d'une zone intermédiaire extrêmement mal définie. Dans le cas des joints de grains, cette zone peut être considérable et peut atteindre plusieurs microns comme c'est le cas avec les varistances à base d'oxyde de zinc dopé au bismuth (18). Il y a alors formation de la phase  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  à chaque joint de grains.

Un important problème concerne aussi la connaissance de la tension appliquée aux bornes du grain. Korsh et Muller (19) ont proposé un modèle simple, supposant que la tension appliquée  $V$  aux bornes d'une résistance de silicium polycristallin se trouve partagée de façon égale entre toutes les régions désertées entourant les joints de grains. La tension aux bornes de chaque région est  $V_g/2 = V/2N_g$ ,  $N_g$  étant le nombre de grains (voir figure I.16).

Figure I.16 :

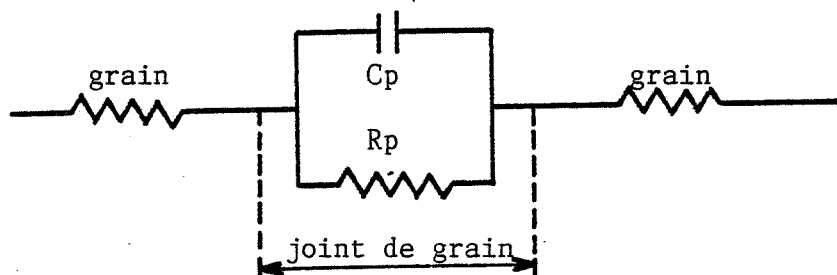
Modèle proposé pour le calcul de la tension appliquée à chaque joint de grain.  
D'après (19)



D'un point de vue purement électrique, le joint de grain est presque toujours (16)(18) représenté par un circuit parallèle comportant une capacité  $C_p$  et une résistance de fuite  $R_p$  (figure I.17).

Figure I.17 :

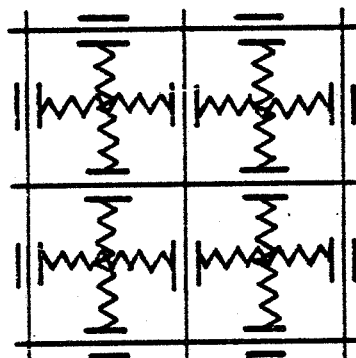
Représentation électrique d'un joint de grain



De plus, il faut tenir compte du fait que l'on est en présence d'un système à trois dimensions et que la modélisation de la conduction en est d'autant plus difficile. Un schéma plan est représenté sur la figure I.18, où les grains apparaissent comme des résistances et les joints comme des capacités.

Figure I.18 :

Schéma électrique pour un ensemble de quatre grains





A propos de ces joints de grains, il convient enfin de noter l'influence de certains gaz sur les effets de barrières. Bromiatowski (16) rappelle dans son article de synthèse que dans le cas du titanate de baryum, l'effet de barrière des joints se manifeste après recuit sous atmosphère oxydante mais disparaît après recuit en atmosphère réductrice. De même, il signale que les varistances à base d'oxyde de zinc peuvent être régénérées par un traitement en atmosphère oxydante. On rappellera aussi pour mémoire les travaux sur le silicium polycristallin de qualité photovoltaïque qui montrent la dépendance des propriétés selon le mode de traitement (oxygène ou hydrogène), l'incorporation d'hydrogène tendant à créer des liaisons Si-H aux joints de grains.

#### Cas du dioxyde d'étain

Nous venons de voir l'influence que peuvent avoir les joints de grains sur les propriétés électriques d'un matériau. Il s'en suit que selon la nature du matériau (monocristallin, polycristallin ou amorphe), on observera des différences de comportement électrique importantes. Au niveau de la conductivité, on peut déjà prévoir que les matériaux polycristallins vont présenter une conductivité beaucoup plus faible que les monocristaux. Un certain nombre de travaux portent sur ces différences de comportement. Parmi ceux concernant l'oxyde d'étain, on peut relever ceux d'Ogawa et coll. (20) qui montrent les variations de conductivité d'oxyde polycristallin suivant la taille des grains (voir figure I.19) et ceux de Jousse (21) qui portent sur la comparaison d'oxydes d'étain dopés au chlore, polycristallins et amorphes (voir figure I.20).

Figure I.19

Concentration en porteurs, mobilité et conductivité pour des potentiels ultra-fines d'oxyde d'étain.  
D'après (20)

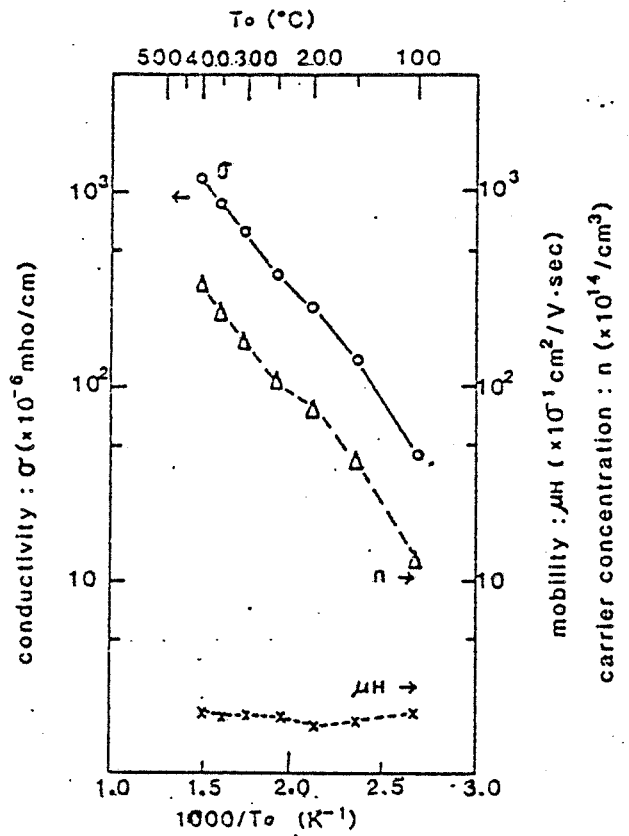
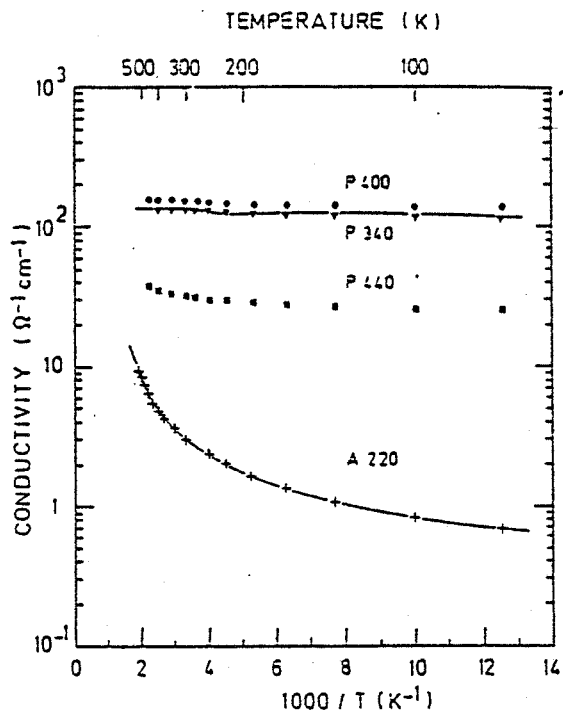


Figure I.20

Conductivité pour des échantillons amorphes (A220) et polycristallins (P340-440) de  $SnO_2$ .  
D'après (21)



### III - INFLUENCE DE L'ADSORPTION DES GAZ SUR LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

#### III.1 Rappels concernant la surface des solides

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.

Ceux-ci sont classés en deux catégories :

- les états intrinsèques dus à la brusque discontinuité du réseau cristallin. Parmi ceux-ci, on distingue principalement les états de Tamm attribués à la déformation du réseau et les états de Schockley dus aux liaisons insaturées de la surface,
- 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 adsorbées en provenance de la phase gazeuse.

Nous nous intéressons ici à ce second type, tout en remarquant que les états intrinsèques constituent souvent des sites d'adsorption privilégiés pour les seconds.

Si l'on note  $E_S$  les états énergétiques de surface, on peut raisonner de la même façon que pour les états dans le volume : chaque état de surface peut être vide ou occupé par un électron. La probabilité d'occupation est toujours donnée par la formule de Fermi-Dirac :

$$f(E_S) = \frac{1}{1 + \frac{1}{g} \exp\left(\frac{E_S - E_F}{KT}\right)} \quad \text{avec } g \text{ facteur de dégénérescence (souvent égal à 2)}$$

Si l'état de surface est accepteur, on a  $E_{SA} < E_F$  :

Dès leur création, ils piègent des électrons en provenance du solide. La surface se charge négativement et la concentration des électrons dans le semiconducteur diminue alors au voisinage de la surface. Tout cela tend à faire varier localement le niveau de Fermi. On a alors une courbure de bande vers le haut (figure I. 21 b).

Inversement, si l'état est donneur, c'est-à-dire que l'on a  $E_{SD} > E_F$  la surface se charge positivement et la concentration en électrons augmente près de la surface. On a alors déformation des bandes d'énergies vers le bas (figure I.21 d).

Ces transferts électroniques entre le solide et les états de surface sont à la base des premières théories électroniques de la chimisorption développées dans les années cinquante par différents auteurs. Ces premiers travaux ont été exploités par Wolkenstein (22) pour élaborer une théorie de la chimisorption plus spécialement appliquée à la catalyse.

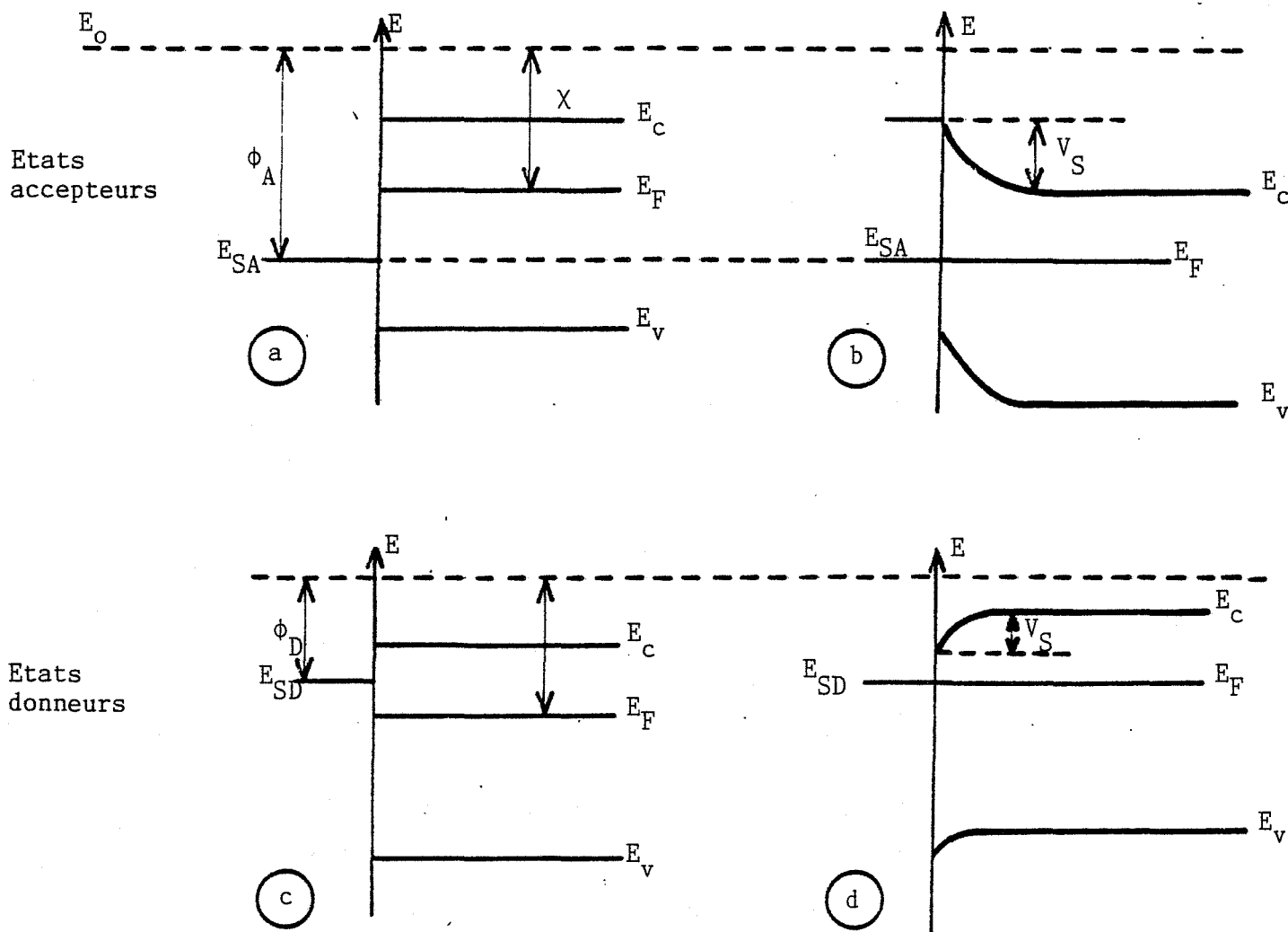


Figure I.21 : Défauts extrinsèques à la surface du solide

Cas d'un semiconducteur de type n

- Etats accepteurs : (a) En début de création (b) A l'équilibre
- Etats donneurs : (c) En début de création (d) A l'équilibre

De façon analogue aux jonctions métal-semiconducteur il y a formation d'une barrière de potentiel  $V_S$  au voisinage de la surface qui augmente (ou diminue) l'énergie nécessaire pour extraire un électron du solide dans le cas d'un état accepteur (ou donneur).

La quantité des molécules adsorbées à l'équilibre ( $N_\infty$ ), dépend des lois de variation de la barrière de potentiel  $V_S$  avec la concentration des espèces adsorbées  $N$ .

Dans certains cas, le transfert électronique affecte peu la position du niveau de Fermi, c'est le cas par exemple où les électrons transférés de l'adsorbant vers l'adsorbé sont localisés dans la bande de conduction déjà partiellement remplie d'un semiconducteur de type n. Il n'y a alors qu'une faible courbure de bande et on est en présence d'une barrière de Mott avec  $V_S = \alpha N$ . L'équilibre étant atteint pour  $V_S = \phi_A - \chi$ . On a alors  $N = (\phi_A - \chi)/\alpha$ , et l'adsorption peut alors être plus ou moins importante suivant la valeur de  $\alpha$ .

Par opposition au cas évoqué ci-dessus, l'adsorption peut déplacer facilement le niveau de Fermi, c'est-à-dire que le transfert électronique peut modifier considérablement la concentration en électrons sur certains niveaux énergétiques du semiconducteur. Ceci est notamment le cas lorsque les électrons échangés entre l'adsorbé et l'adsorbant proviennent (ou se piègent sur) des niveaux extrinsèques. On a alors une forte courbure de bande et les lois de variations de la barrière de potentiel  $V_S$  avec le nombre de particules adsorbées  $N$  sont beaucoup plus complexes. Elles dépendent en particulier de la charge superficielle (23). On montre que dans certains cas, on obtient une variation du type  $V_S = \alpha N^2$ ; la barrière est alors appelée barrière de Schottky.

La théorie électronique de la chimisorption reposant sur la notion fondamentale du niveau de Fermi, prévoit que tous les paramètres susceptibles de modifier la répartition des électrons dans le diagramme de bandes d'un semiconducteur vont également modifier ses capacités d'adsorption et son activité catalytique. En règle générale, tous les facteurs qui "abaissent" le niveau de Fermi contrarient la chimisorption des molécules acceptrices et favorisent celle des molécules donneuses d'électrons. Inversement tous les facteurs qui "relèvent" le niveau de Fermi favorisent la chimisorption des molécules acceptrices et contrarient celle des molécules donneuses.

Ainsi, selon cette théorie, on doit pouvoir effectuer des adsorptions préférentielles de certaines molécules par rapport à d'autres. On conçoit tout l'intérêt d'une telle démarche dans des domaines tels que la catalyse ou la détection sélective de gaz.

En fait, cette théorie suppose que la surface du solide est parfaitement homogène et que la charge électrique est uniformément répartie. Or ceci est loin d'être le cas pour une surface réelle. Nous avons vu que la surface peut comporter des défauts intrinsèques. Si la densité de ces états superficiels est suffisante, la surface devient "quasi-isolée" et la position du niveau de Fermi de surface est alors indépendante des propriétés électroniques du solide : c'est la théorie des interactions localisées.

On peut alors considérer qu'il y a autant de types d'interactions gaz - solide que de types de sites d'adsorptions différents et présents à la surface : liaison covalente, liaison du type acido-basique, interaction électrostatique, ionosorption, ...

Dans le cas des oxydes métalliques, les liaisons acide-base prédominent. Il s'agit de liaisons soit de type "Lewis" où l'un des partenaires possède une orbitale libre (l'acide) et l'autre un doublet électronique (la base), soit de type "Bronsted" avec des liaisons par pont hydrogène. Les oxydes métalliques étant réputés pour s'hydroxyler facilement, leur réactivité vis-à-vis des gaz "dépendra" souvent du contrôle de leur taux d'hydroxylation. Les phénomènes d'adsorption sont alors d'autant plus complexes que les groupements hydroxyles possèdent un caractère amphotère.

### III.2 Problèmes relatifs à la détection des gaz

Dans le paragraphe précédent, nous avons rappelé quelques notions sur la surface des solides et par conséquent sur l'interaction gaz-solide, et plus spécialement sur les oxydes semiconducteurs. Le comportement électrique des matériaux et en particulier la conductivité électrique dépend des modes d'interactions du solide avec la phase gazeuse environnante, c'est-à-dire de la nature des transferts électroniques mis en jeu. Un nombre important de travaux

concernent ce problème, et plusieurs modèles ont été proposés. C'est sur la base de ces résultats que certains auteurs ont essayé d'utiliser certains matériaux solides pour la détection des gaz.

On peut classer les détecteurs solides à gaz en plusieurs catégories (24) (25) :

- les cellules électrochimiques, constituées par un électrolyte solide tels que l'oxyde de zirconium pour la détection de l'oxygène (26) (27)
- les détecteurs de type catalytiques, qui sont sensibles à la décomposition de certains gaz en fonction de la température de travail,
- les dispositifs à jonctions semiconductrices qui exploitent des variations de courant à travers une jonction. Il s'agit de capteur type diode de Schottky ou capacité MOS ou transistor à effet de champ (28).
- les détecteurs à variation de conductivité, qui sont sensibles à tous les phénomènes de chimisorption.

De nombreux travaux concernent ce dernier type de détecteurs. On peut par exemple retenir les articles de synthèse de S.R. Morrison (29) ou G. Heiland (30) sur les oxydes semiconducteurs métalliques.

En dehors des sondes à humidité élaborées à partir d'alumine (31), et de certains détecteurs réalisés à partir de l'oxyde de zinc, c'est l'oxyde d'étain qui est actuellement le plus utilisé. Il présente en effet des propriétés électriques assez remarquables, selon les concentrations de dopant ou d'ajout métalliques, ainsi que des propriétés d'adsorption intéressantes. En effet les phénomènes d'adsorption sont généralement réversibles pour un grand nombre de gaz à des températures pas trop élevées, de l'ordre de 400 à 500°C. L'oxyde d'étain est par ailleurs connu pour ses propriétés catalytiques, il facilite en particulier la décomposition de nombreux hydrocarbures au-dessus de 350°C. Nous avons vu par ailleurs que ce semiconducteur de type n possède un large gap (3,5 à 4 eV) et qu'il peut par conséquent comporter de nombreux niveaux énergétiques de défauts.

Différents modèles ont été proposés pour expliquer l'évolution de la conduction d'oxydes semiconducteurs de type n en présence de gaz (32).

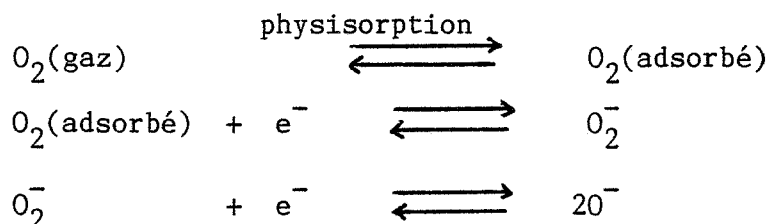
Pour SnO<sub>2</sub>, on peut en particulier relever les travaux de Widischmann et Mark (33) concernant l'adsorption de CO, ceux de S.C Chang (34) sur des couches minces de SnO<sub>2</sub>, ceux de Yamazoe et Seiyama (35) qui portent sur l'action d'ajouts métalliques dans SnO<sub>2</sub>, ou ceux de Tischer (36) concernant un modèle d'adsorption mettant en jeu les oxygènes de surface.

Il ressort de ces différents travaux qu'aucun modèle ne peut expliquer l'ensemble des propriétés électriques induites par l'adsorption des différents gaz sur ce matériau.

On peut cependant rappeler les grandes lignes qui ressortent de ces travaux :

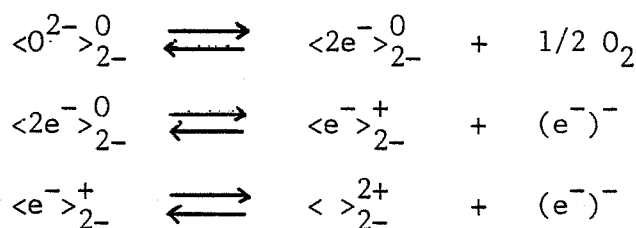
a) Rôle de l'oxygène

Il est certain que l'oxygène joue un rôle prépondérant à la surface du solide. Lorsqu'il se chimisorbe, il y a capture d'un ou de deux électrons du solide :



L'existence de ces deux formes oxygénées a été confirmée par différents auteurs avec une prépondérance pour l'espèce O<sub>2</sub><sup>-</sup> à basse température et pour l'espèce O<sup>-</sup> à température plus élevée (supérieure à 300°C).

De plus il existe un équilibre entre les molécules d'oxygène gazeux et les oxygènes du réseau par l'intermédiaire des défauts intrinsèques du solide à savoir les lacunes d'oxygène. En reprenant les notations de Besson les différents équilibres s'écrivent :





En appliquant la loi d'action de masse à ces différents équilibres et en tenant compte de la condition de neutralité électrique, on obtient l'expression de la conductivité électrique en fonction de la pression partielle d'oxygène, soit :

$$\sigma = \alpha P_{O_2}^{1/n}$$

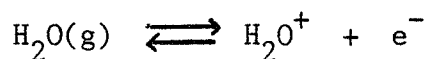
avec  $n = 4$  si les lacunes sont simplement ionisées et avec  $n = 6$  si elles sont doublement ionisées.

b) Rôle de la vapeur d'eau

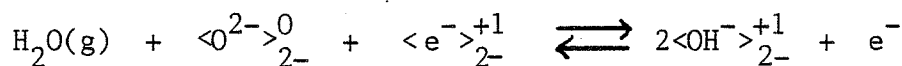
Le dioxyde d'étain ayant tendance comme beaucoup d'oxydes métalliques à s'hydrater facilement, la présence de vapeur d'eau va avoir une influence importante sur son comportement. De plus les molécules d'eau adsorbées tendent à modifier indirectement la conductivité du solide à travers leur influence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

Certains auteurs ont montré que l'eau s'adsorbe sous différentes formes, et crée à la surface du dioxyde d'étain différents groupements hydroxyles, chacun ayant un domaine de stabilité bien déterminé en température. Ces différents groupements hydroxyles ne contribuent pas tous de la même façon aux variations de la conductivité. On peut par exemple être en présence d'un des trois mécanismes présentés ci-dessous :

- 1) adsorption d'eau non dissociative avec transfert d'électron : la conductivité varie alors en  $P_{H_2O}^{1/2}$  :

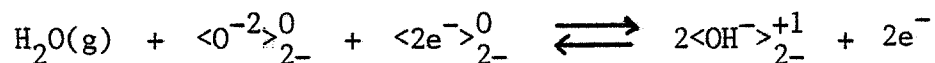


- 2) adsorption d'eau dissociative avec transfert d'un électron : la conductivité varie alors en  $P_{H_2O}^{1/3}$  :



- 3) adsorption d'eau dissociative avec transfert de deux électrons : la

conductivité varie alors en  $P_{H_2O}^{1/4}$  :

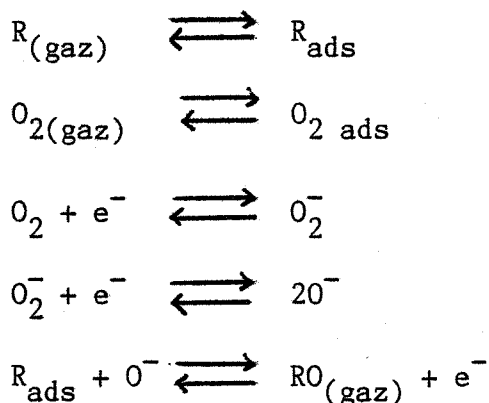


c) Cas des autres gaz

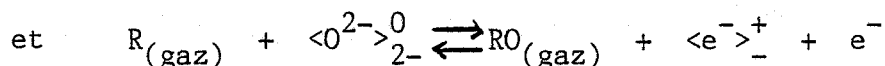
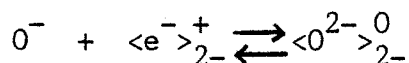
Les modèles proposés dans la littérature concernent essentiellement les gaz réducteurs qui sont d'ailleurs souvent d'origine organique. Parmi les différents types de réactions de tels gaz avec le solide, ceux faisant intervenir des oxygènes sont prépondérants.

A titre d'exemple on peut citer les mécanismes suivants :

- 1 - Le gaz R réagit avec de l'oxygène chimisorbé à la surface du solide. Il faut alors tenir compte de la suite d'équations :



- 2 - Le gaz R peut réagir aussi avec un oxygène du réseau qui se trouve en surface et, en plus des équations énoncées ci-dessus il faut tenir compte des équilibres suivants :



Les lois de variation de la conductivité avec la pression partielle  $P_R$  du gaz R ne sont par conséquent pas simples. Cependant, Stassler et Reis (32) ont montré, qu'avec certaines approximations, la conductivité pouvait varier avec  $P_R^{1/2}$  dans le premier cas et  $P_R^{3/4}$  dans le deuxième cas.

Il faut enfin signaler que certains composés peuvent se conduire soit comme donneurs, soit comme accepteurs ; par exemple, dans le cas d'une molécule ROH, on peut avoir rupture soit de la liaison R-OH (formation de  $R^+$ ) soit de la liaison RO-H (formation de  $RO^-$ ).

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

En matière de détection de gaz, on conçoit qu'il soit difficile de pouvoir relier simplement la concentration du gaz à détecter à la mesure du signal électrique et de pouvoir exploiter ces dispositifs pour une détection sélective. Il faut, en effet, tenir compte que ces capteurs à gaz auront le plus souvent à travailler dans des atmosphères gazeuses complexes et en présence de composés comme l'oxygène, l'azote, le monoxyde et dioxyde de carbone, le monoxyde et dioxyde d'azote, la vapeur d'eau, ainsi que d'autres polluants tels que des hydrocarbures.

En fait ces modèles supposent tous mettre en jeu les propriétés intrinsèques du matériau ou propriétés de volume. Or, dans la plupart des cas, ces détecteurs sont réalisés à partir de poudre comprimée et frittée. On obtient alors un matériau polycristallin qui présente nécessairement une conductivité par joints de grains.

C'est en jouant sur l'ensemble de ces phénomènes, qu'un certain nombre de travaux tendent actuellement à définir des critères de sélectivité.

### III.3 Les sites d'adsorptions du dioxyde d'étain

Le dioxyde d'étain possède une structure tétragonale du type rutile (voir figure I.22). La maille élémentaire du réseau contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un hexaèdre régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés approximativement

aux sommets d'un triangle équilatéral. Les paramètres de la maille élémentaire ont pour valeurs :  $a = b = 4,74 \text{ \AA}$  et  $c = 3,18 \text{ \AA}$ .

Les rayons ioniques du cation  $\text{Sn}^{4+}$  et de l'anion  $\text{O}^{2-}$  ont pour valeurs respectives  $0,71$  et  $1,4 \text{ \AA}$ . La liaison étain-oxygène est décrite comme partiellement covalente.

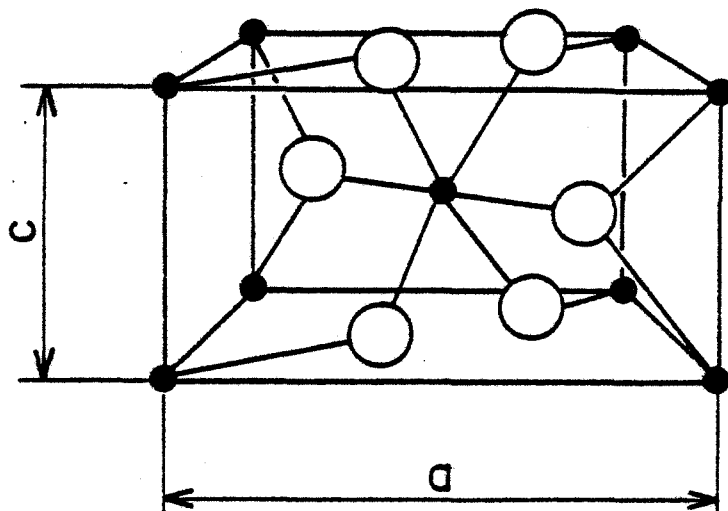
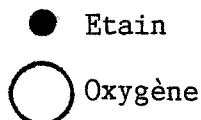


Figure I.22 : Maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain



Les plans de forte densité atomique sont les plans (111), (110) et (100) et ils constituent les plans de clivage privilégiés. Ils sont représentatifs de la surface du dioxyde d'étain.

Le plan (110) est assez remarquable car il contient un nombre égal de cations et d'anions. On peut cependant y distinguer deux types de cations  $\text{Sn}^{4+}$  qui possèdent respectivement une coordinance 4 ou 5 suivant leur position (voir figure I.23 a). Ceci provient du fait qu'au moment du clivage, certains cations initialement liés à deux oxygènes situés en dehors du plan de clivage (repère a) voient leur coordinance passer de 6 à 4 et que d'autres cations,

initialement liés à un seul oxygène situé en dehors du plan (110) (repère b) voient leur coordinance passer de 6 à 5. Les oxygènes, pour leur part, sont tous équivalents et leur coordinance est égale à 3.

Une analyse analogue permet de vérifier que sur le plan (100), tous les cations et tous les anions ont une coordinance identique et de valeur 3 (figure I.23 b).

On remarquera, par ailleurs, que si tous les atomes (cations et anions) du plan (110) sont rigoureusement situés dans le même plan, il n'en est pas de même pour le plan (100) (voir figure I. 24), où l'on peut avoir des atomes d'oxygène décalés par rapport au plan. Aussi il apparaît logique de dire que les oxygènes superficiels ne sont pas tous identiques du point de vue énergétique. A ce propos, on peut citer les travaux d'Egashira (37) qui signalent une première désorption d'oxygène vers 600°C, avec l'amorce d'un second dégagement vers 800°C.

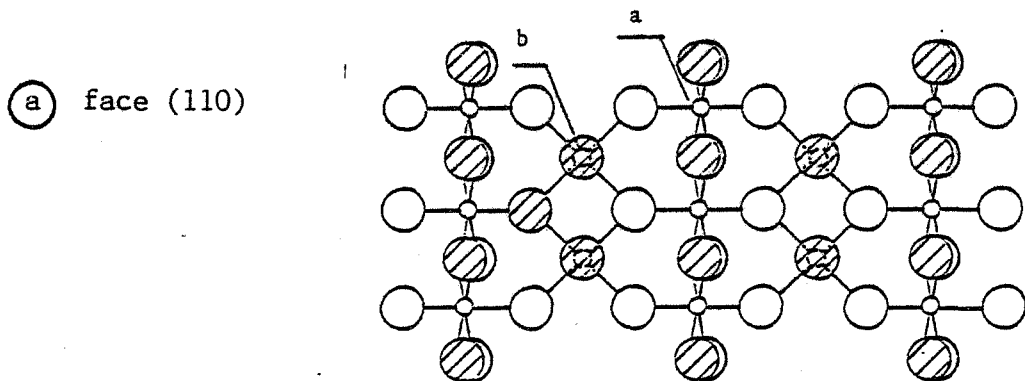
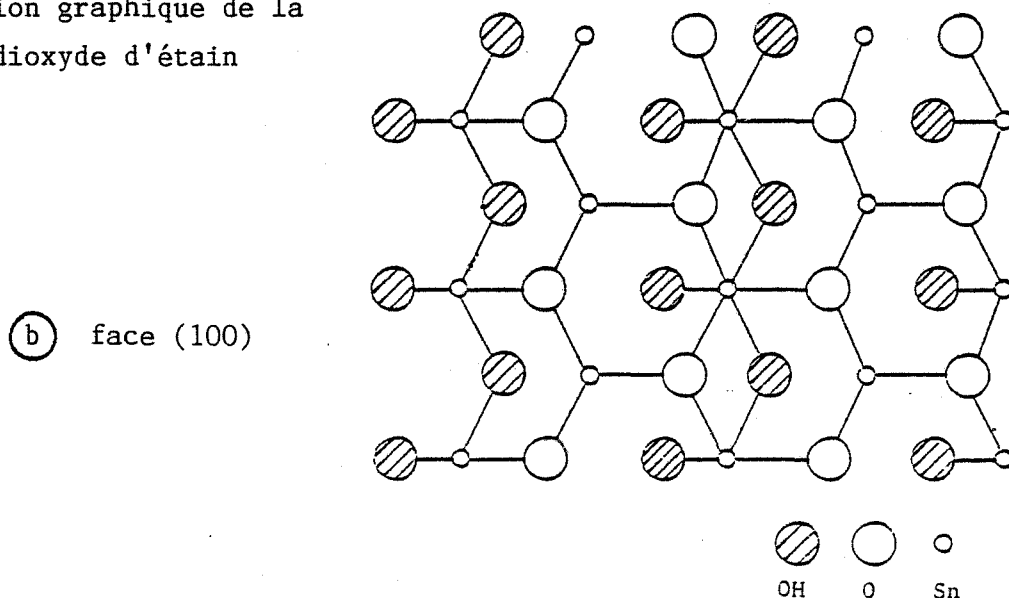


Figure I.23

Représentation graphique de la surface du dioxyde d'étain



La surface du dioxyde d'étain présente donc des sites d'adsorption différents. En tenant compte seulement des faces (100) et (110) on peut recenser trois types de cations et au moins trois types d'anions. Il est certain que ces différents sites vont conduire à différentes espèces adsorbées lors de la mise en équilibre de ce solide avec une atmosphère gazeuse.

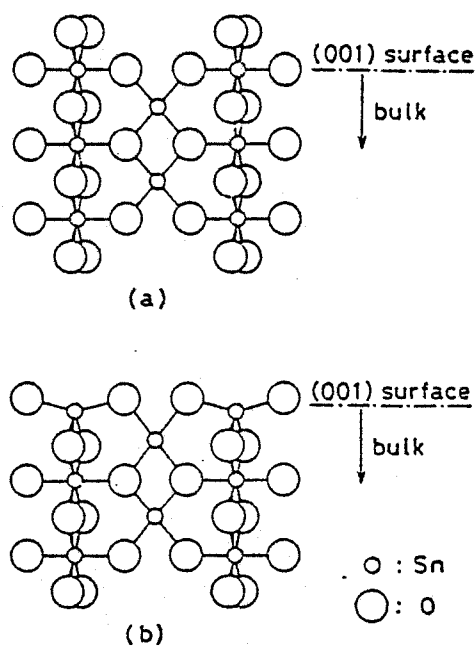
Le cas de l'adsorption de l'eau en est le reflet : les molécules d'eau vont se dissocier et on aura alors adsorption de groupements hydroxyles  $\text{OH}^-$  sur les cations et adsorption des ions  $\text{H}^+$  sur les anions de surface pour former eux-même des groupements hydroxyles. Ceci explique le grand nombre de formes hydroxylées différentes identifiées à la surface de l'oxyde d'étain. Par exemple à partir d'expériences de thermodésorption, Egashira a mis en évidence six formes possibles qui se désorbent respectivement à 60, 150, 260, 490, 510 et 620°C.

Toujours à propos de l'eau, on peut remarquer qu'elle conditionne de façon importante les mécanismes d'adsorption à la surface du dioxyde d'étain. Kittaka et coll. (38) ont montré par exemple que l'on pouvait avoir une adsorption anormale suivant le degré d'hydroxylation de la surface. En ce qui concerne les capteurs de nombreux auteurs signalent l'influence de la vapeur d'eau sur leur comportement électrique en présence de certains gaz ; c'est le cas pour  $\text{CO}$  (39) et pour  $\text{H}_2\text{S}$  (40).

Figure I.24

Représentation graphique de la face (100)  
D'après (37)

- (a) Avant rupture des liaisons Sn-O
- (b) Après déoxygenation





## Chapitre II

### NOUVELLE APPROCHE POUR UNE DETECTION SELECTIVE D'UN GAZ PAR $\text{SnO}_2$

#### INTRODUCTION

Compte tenu de la sensibilité électrique des oxydes métalliques à l'action de nombreux gaz, ces matériaux ont été largement exploités pour la réalisation de détecteurs ou d'analyseurs de gaz. Récemment, de nombreux auteurs (24) (29-30) ont tenté d'établir une nomenclature concernant les qualités propres de nombreux oxydes métalliques vis-à-vis de leur aptitude à la détection des gaz. Les qualités requises concernent essentiellement la sensibilité, la réversibilité, la stabilité et la sélectivité. Actuellement le dioxyde d'étain est l'oxyde le plus employé pour ce genre d'applications. Toutefois ses performances sont loin d'être parfaites, et l'interprétation théorique des variations de la conductivité électrique en présence de gaz différents ne peut pas toujours s'interpréter sur la base d'un simple modèle d'oxydoréduction qui met en jeu l'écart à la stoechiométrie du composé solide, comme cela est souvent avancé dans de nombreuses publications. Une telle complexité implique l'existence d'autres phénomènes qui peuvent être attribués à la nature des états de surface et (ou) à l'activité catalytique du dioxyde d'étain. En ce qui concerne les performances, la sensibilité et les temps de réponse ne présentent pas de problème majeur, et un certain nombre d'applications comme la chromatographie en phase gazeuse exploitent déjà de telles propriétés. Par contre, il n'en est pas de même pour la sélectivité et la stabilité dans le temps. Or la sélectivité, qui caractérise l'aptitude qu'a un élément sensible à détecter un gaz unique dans un mélange gazeux, est souvent le critère le plus exploité au niveau des applications pratiques.

La recherche de critères de sélectivité est donc la préoccupation majeure des équipes de recherche qui travaillent dans le domaine de la détection par semi-conducteur. Les articles y sont fort nombreux, en particulier du



côté japonais, et nous nous limiterons ici à indiquer les principales formes d'approche concernant ces recherches sur la sélectivité. Elles portent essentiellement, d'une part sur la recherche d'une modification des propriétés catalytiques du dioxyde d'étain, soit par ajouts de dopants, généralement des métaux nobles (34)(35)(41-43), soit par des changements structuraux au niveau de la surface (25)(44), soit par le choix d'une température optimale de travail (45)(46), et d'autre part sur l'influence de certains états de surface comme les gaz adsorbés. On peut citer à cet effet l'importance de l'oxygène et de la vapeur d'eau dont nous analyserons plus loin le rôle au niveau des mécanismes d'interaction.

Schématiquement ces différents traitements relèvent de la même démarche, à savoir faire varier la réactivité ou la capacité d'adsorption du dioxyde d'étain vis-à-vis d'un gaz et cela à une température donnée. Pour un traitement déterminé, l'expérience montre qu'il est en effet possible de modifier de façon très différente la sensibilité de  $\text{SnO}_2$  vis-à-vis de certains gaz pour une température déterminée, d'où l'obtention d'une sélectivité relative. Certains auteurs préfèrent parler de "sensibilisation" du capteur vis-à-vis de certains gaz, ce qui dénote bien le caractère particulier de cette sélectivité : elle est partielle et les traitements préconisés sont souvent empiriques. En effet, les recherches fondamentales sur la compréhension de tels mécanismes sont peu nombreuses. De façon générale, elles sont à rapprocher de celles effectuées dans le domaine de la catalyse hétérogène, qui implique des phénomènes d'adsorption dans des mélanges gazeux relativement complexes.

Certains auteurs ont pensé pouvoir résoudre ce problème en jouant sur l'affinité électronique qui existe entre le gaz et le solide. Cette affinité, liée à l'activité électronique du matériau, et par suite à la position de son niveau de Fermi, peut évoluer en dopant convenablement le solide. Sur la base de cette théorie électronique, un certain nombre de capteurs ont vu le jour ; c'est le cas de la sonde I.S.T. aux Etats-Unis, il semble en fait que cela soit un échec ce qui paraît compréhensible vu la complexité des mécanismes mis en jeu et précédemment évoqués. Néanmoins, si l'ensemble de ces différents travaux n'a pas permis d'obtenir des résultats satisfaisants au niveau de la sélectivité, ils ont contribué à une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu, et à améliorer parfois d'autres caractéristiques comme

la stabilité dans le temps, comme c'est le cas avec les capteurs fabriqués par la firme FIGARO (47).

Cet aspect de la sélectivité constituant un élément majeur pour l'avenir des capteurs à gaz, nous avons décidé de nous y intéresser en choisissant de traiter chimiquement la surface du dioxyde d'étain par un traitement gazeux au dioxyde de soufre. Une telle démarche s'est trouvée justifiée pour différentes raisons. Tout d'abord, et dans l'hypothèse où  $\text{SO}_2$  se décompose sous forme de soufre à l'état  $\text{S}^{6+}$ , cet élément peut apparaître comme un élément dopant vis-à-vis de  $\text{Sn}^{4+}$  dans le réseau de l'oxyde. De façon plus générale et plus empirique,  $\text{SO}_2$  est un gaz qui semble avoir certaines propriétés spécifiques vis-à-vis des oxydes métalliques. De telles observations ont souvent été faites dans le cadre des activités de recherche du laboratoire. Le dioxyde de soufre étudié en interaction avec  $\text{NiO}$  (48-52),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SnO}_2$  (23) (53), s'adsorbe partiellement de façon irréversible dans un domaine de température compris entre l'ambiante et  $500^\circ\text{C}$ , et modifie considérablement les caractéristiques électriques de ces composés.

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier l'influence du dioxyde de soufre sur la réponse électrique du dioxyde d'étain en présence de nombreux gaz à caractère polluant.

## I - PROCEDURE EXPERIMENTALE

### I.1. Préparation des échantillons

#### I.1.1. Réalisation des pastilles

Nous avons utilisé de la poudre d'oxyde d'étain commercialisée par la société Prolabo, mais les résultats présentés dans ce travail semblent être indépendants de l'origine du  $\text{SnO}_2$  si l'on tient compte que des résultats analogues ont été obtenus avec un produit commercialisé par la société Merck. La poudre est tamisée et on utilise les particules de taille inférieure à  $100\ \mu\text{m}$ . Des essais avec des fractions différentes, c'est-à-dire inférieures à  $20\ \mu\text{m}$  ou supérieures à  $200\ \mu\text{m}$ , n'ont pas modifié les phénomènes observés. Cette poudre est ensuite comprimée à froid sous une pression de  $2\ \text{tonnes/cm}^2$ .

pour obtenir des pastilles de 13 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur environ. Une telle pastille a une masse approximative de 1 g. Les pastilles sont ensuite frittées sous air à 500°C pendant 10 minutes. La surface spécifique a été déterminée à l'aide d'une méthode B.E.T. à l'azote, et les valeurs trouvées sont de l'ordre du  $\text{m}^2/\text{g}$  soit  $8 \text{ m}^2/\text{g}$  pour un échantillon fritté à 500°C. On peut noter que cette surface spécifique diminue quand la température de frittage augmente ; on trouve en effet une valeur de  $7 \text{ m}^2/\text{g}$  à 650°C, tandis que celle de la poudre brute est de  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ . En fait, l'influence de ces différents paramètres ne semble pas avoir d'importance notable au niveau du comportement électrique de ces pastilles. Par contre les pastilles frittées à 500°C présentent une tenue mécanique assez bonne puisque l'on peut facilement les usiner.

### I.1.2. Traitement gazeux au dioxyde de soufre

Le traitement a été réalisé sur des échantillons frittés avant ou après la mise en place des contacts électriques et sur des échantillons pulvérulents avant pastillage, pour des durées comprises entre 10 et 15 minutes, et pour des températures comprises entre 350 et 500°C.

Ce traitement consiste à faire circuler de l'air contenant 1000 ppm ou 1 % de dioxyde de soufre sur un échantillon initialement placé dans un réacteur de quartz chauffé à la température de travail. Le débit de circulation du mélange gazeux est fixé à  $50 \text{ cm}^3/\text{minute}$ .

Les résultats électriques obtenus sur un échantillon traité sous 1000 ppm ou sous 1 % de  $\text{SO}_2$  sont comparables sur le fond ; par contre la sensibilité des capteurs traités à 1 % semble être plus importante, tout au moins au cours des premières heures de fonctionnement de ces éléments. De façon générale, le type de procédure adopté pour le traitement ne semble pas avoir une très grande influence au niveau des résultats. Dans ce travail, nous avons choisi de traiter nos échantillons pendant 10 minutes à 500°C sous 1000 ppm de  $\text{SO}_2$ .

### I.1.3. Réalisation des contacts électriques (figure II.1)

Cette partie technologique est très importante. Nous verrons ultérieurement pourquoi. Au cours de ce travail, plusieurs types de contacts ont

été utilisés : contact avec pâte d'or, contact avec des fils métalliques directement incrustés dans la pastille, contact par couches minces métalliques (or) déposées par évaporation thermique sous vide. Nous nous limitons ici à exposer la réalisation des contacts à base de pâte d'or ; tous nos résultats présentés dans ce chapitre ayant en effet été obtenus avec ce type de contact.

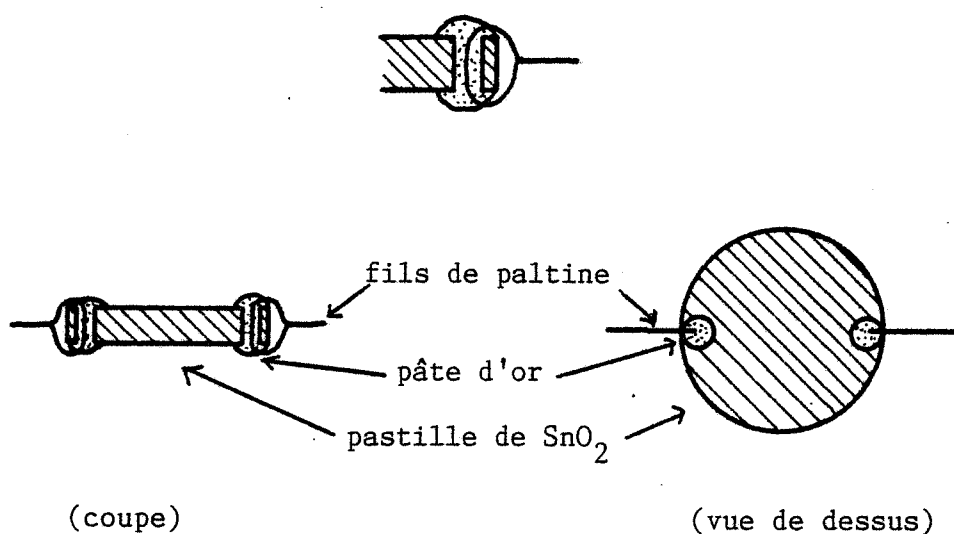


Figure II.1 : Contacts électriques avec de la pâte d'or

Les fils de platine de 0,1 mm de diamètre servant de liaison électrique sont fixés aux pastilles frittées à 500°C au moyen d'une pâte d'or (Démétron M 8009). L'ensemble est initialement porté 30 minutes environ à 110°C dans une étuve pour obtenir une évaporation lente des solvants à base de butylglycol, puis recuit à 500°C pendant 30 minutes. En fait cette pâte, comme la plupart de celles utilisées dans le domaine électronique, contient des fondants et doit être recuite vers 800°C pour acquérir ses propriétés électriques et mécaniques maximales. Or pour différentes raisons sur lesquelles nous reviendrons dans les chapitres suivants, nous nous sommes limités à une température de recuit comprise entre 500 et 550°C. Dans ces conditions, les contacts sont mécaniquement plus fragiles, et il est alors parfois judicieux d'améliorer la tenue mécanique des électrodes en fixant le fil à la pastille au moyen d'un trou préalablement percé dans celle-ci.

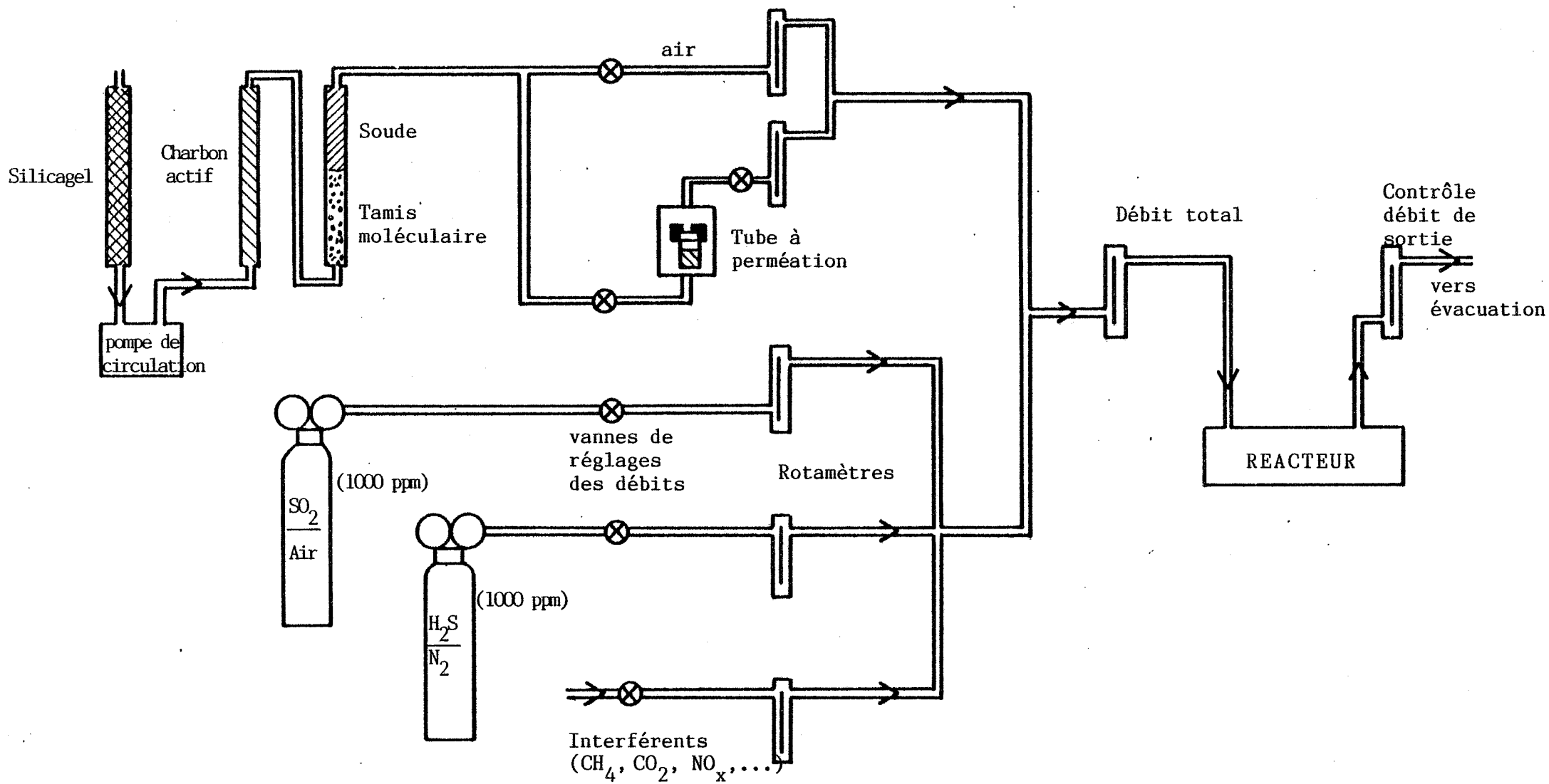


Figure II.2 : Installation de circulation gazeuse

## I.2. Conditions de mesure

Dans le but de pouvoir se rapprocher des conditions usuelles d'exploitation des capteurs, nous avons choisi d'analyser nos échantillons sous circulation de gaz et non sous atmosphère statique.

### I.2.1. Installation de circulation gazeuse (figure II.2)

Presque la totalité des mesures ont été effectuées avec comme gaz porteur de l'air pur. L'air est pompé dans la pièce à l'aide d'une pompe de circulation de moyen débit, soit quelques litres/minute, avec une pression de refoulement de l'ordre de 1 bar relatif. Cet air est filtré en amont de la pompe avec du silicagel pour adsorber l'eau, et en aval avec différents filtres à base de charbon actif, de soude et de tamis moléculaire pour adsorber l'eau, le dioxyde de carbone et d'éventuels hydrocarbures. Une batterie de vannes de réglage et de rotamètres à bille permet de contrôler les débits et d'ajuster les concentrations des mélanges. Le débit généralement utilisé est de  $50 \text{ cm}^3/\text{minute}$  en entrée du réacteur, mais on peut l'augmenter jusqu'à quelques litres/minute pour purger l'installation. L'ensemble des canalisations est réalisé en tube téflon de 1/8 de pouce. La majorité des parties métalliques (raccords, vannes, détendeurs, ...) sont en acier inoxydable. Les gaz tels que  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{He}$ , sont utilisés à partir de bouteilles à l'état pur par simple ou double dilution selon les concentrations désirées. D'autres gaz plus particulièrement sélectionnés sont obtenus à partir de bouteilles étalon, c'est le cas pour  $\text{SO}_2$  dans l'air (1000 ppm),  $\text{H}_2\text{S}$  dans l'azote (1000 ppm),  $\text{CO}$  dans l'air (150 ppm) et  $\text{H}_2$  dans l'azote (1000 ppm). Les vapeurs organiques sont générées soit par barbotage dans une solution thermostatée pour les composés à faible tension de vapeur tels que l'alcool, soit par diffusion à travers une membrane pour les composés à forte tension de vapeur tels que le benzène. On peut ainsi préparer un air chargé à 400 ppm d'alcool en faisant barboter à  $24^\circ\text{C}$  de l'air dans une solution d'eau alcoolisée à 2 g/litre. Pour le benzène, nous utilisons un tube à perméation fermé par une membrane silicone placé dans une enceinte de faible dimension. Le calcul de la concentration se fait à partir de la perte de poids par unité de temps et du débit utilisé. Par exemple avec un débit de  $50 \text{ cm}^3/\text{minute}$ , on obtient pour cette vapeur une concentration  $c$  telle que :

$$c = 0,57 \cdot 10^4 \cdot (\text{ppm volumique})$$

avec  $x$  la perte de masse par unité de temps en mg/minute, soit une concentration de 950 ppm pour  $x = 0,17$ .

Une circulation d'air montée en dérivation par rapport à la cellule de perméation permet de réaliser des dilutions et donc de générer des concentrations beaucoup plus faibles, c'est-à-dire de l'ordre de la ppm.

Les mélanges de gaz ainsi générés sont introduits dans la cellule de mesure contenant les échantillons sur lesquels on suit la conductivité. Le débit total est contrôlé en sortie et les gaz sont dirigés vers une hotte aspirante. Les longueurs de tuyaux ainsi que la taille des cellules ont été réduites autant que possible pour minimiser les erreurs sur les temps de réponse électrique des capteurs étudiés ainsi que les phénomènes d'adsorption sur les parois du réacteur. Cet aspect a été particulièrement observé avec  $H_2S$  et nous avons été contraints dans ce cas à utiliser un système de by-pass qui permet d'injecter le gaz dans le réacteur lorsqu'un régime d'écoulement stationnaire est atteint.

### I.2.2. Moyens de mesure (figure II.3)

Plusieurs dispositifs de chauffage et différents moyens de mesure électrique ont été utilisés.

Les premières expériences ont été effectuées dans un four vertical "SETARAM" dont la température est régulée par un programmeur régulateur PRT 3000. Le réacteur en quartz de 2 litres de volume possède des passages isolés pour la mesure électrique. La pastille à étudier est suspendue par des fils de platine qui sont microsoudés par décharge électrique à des baguettes en inox (diamètre 2 mm). Ce four, refroidi par circulation d'eau, possède une grande inertie, et de ce fait les cycles de température sont relativement longs : par exemple une descente en température de  $500^{\circ}C$  à l'ambiante nécessite 50 minutes, soit une vitesse de  $10^{\circ}C/minute$ . Pour pouvoir travailler avec des vitesses plus rapides, nous avons utilisé par la suite un réacteur de dimensions plus petites ( $750\text{ cm}^3$ ) comprenant à l'intérieur deux barreaux chauffants. La pastille étudiée est alors placée à plat sur l'un des barreaux. Les connexions électriques sont réalisées comme dans la procédure précédente.

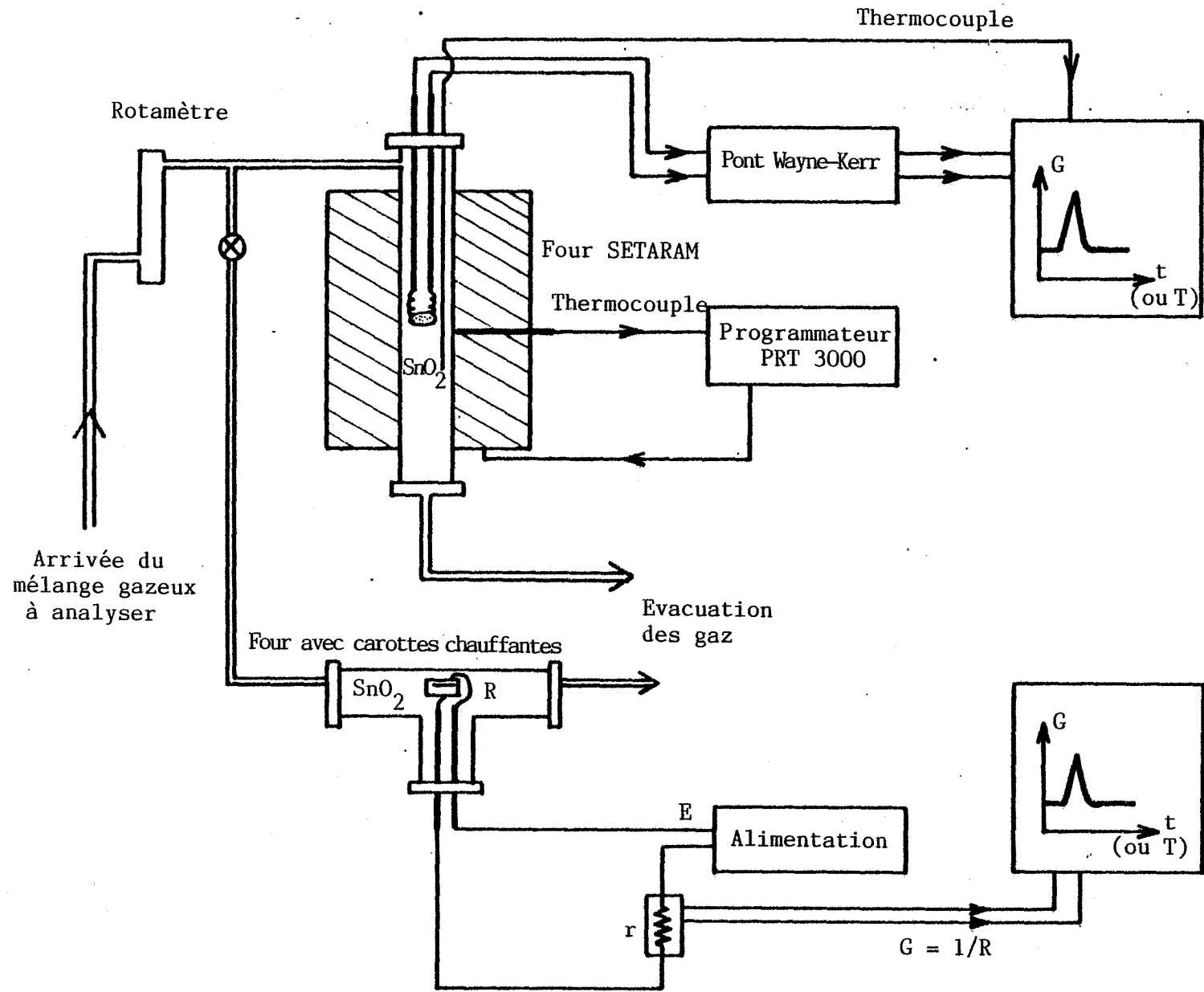


Figure II.3 : Système de mesure électrique



Ce four n'est pas régulé mais seulement alimenté à l'aide d'un autotransformateur. Un thermocouple chromelalumel en contact avec la pastille indique la température. Ce système est largement suffisant pour maintenir une température constante de  $500^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . La vitesse de descente en température d'un tel four est alors de  $50^{\circ}\text{C}/\text{minute}$ . On peut noter que les résultats obtenus avec ces deux types de four d'inertie très différente sont parfaitement similaires.

En ce qui concerne la mesure électrique et à la différence d'une méthode à 4 points nécessaire pour la mesure de la conductivité d'un matériau, nous avons adopté une méthode à 2 points de contact, et l'on suit la conductance  $G(\Omega^{-1})$  ou la résistance  $R(\Omega)$  de nos échantillons. La conductance électrique a été mesurée :

- soit à l'aide d'un pont de mesure Wayne-Kerr (B331 ou B642) qui fournit directement la conductance et la capacitance d'un échantillon. Cet appareil travaille en alternatif à la fréquence de 1592 Hz. Il fournit une tension continue 0-100 mV directement proportionnelle à la mesure sur chaque gamme (de  $10^{-8}$  à  $10^{-1} \Omega^{-1}$ ).
- soit par une mesure à tension continue en suivant le signal V obtenu aux bornes d'une petite résistance r (1 ou 10  $\Omega$ ) placée sur un circuit comprenant une alimentation stabilisée fournissant une tension E et l'échantillon à étudier de conductance  $G = 1/R$ .

$$\text{On a alors } V = E \frac{r}{R + r} \approx \frac{Er}{R} = \alpha G \quad \text{si } r \ll R$$

On obtient des signaux de 1 à 100 mV quand G passe de  $10^{-4}$  à  $10^{-2} \Omega^{-1}$  pour une tension de 1 V et une résistance de 10  $\Omega$ .

## II - COMPORTEMENT ELECTRIQUE DE $\text{SnO}_2$ AVANT ET APRES TRAITEMENT

Les résultats présentés dans ce paragraphe concernent soit des mesures isothermes de conductance électrique en fonction du temps, notée  $G = f(t)$ , soit des mesures de la conductance électrique relevées au cours de descentes en température, courbes notées  $G = f(T)$ .

Figure II.4

Comportement électrique  
avant traitement  
(courbes obtenues en  
descente de température à  
50°C/mn)

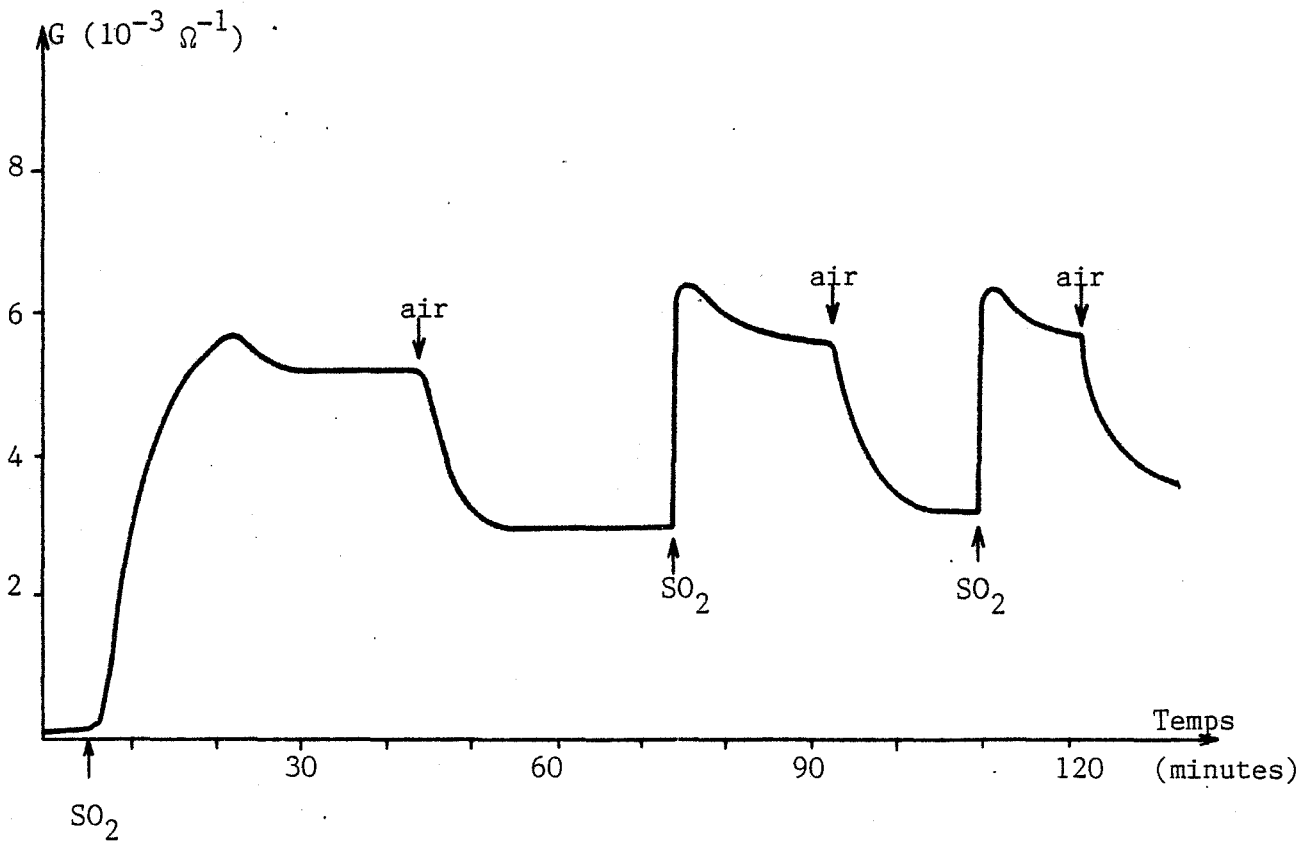
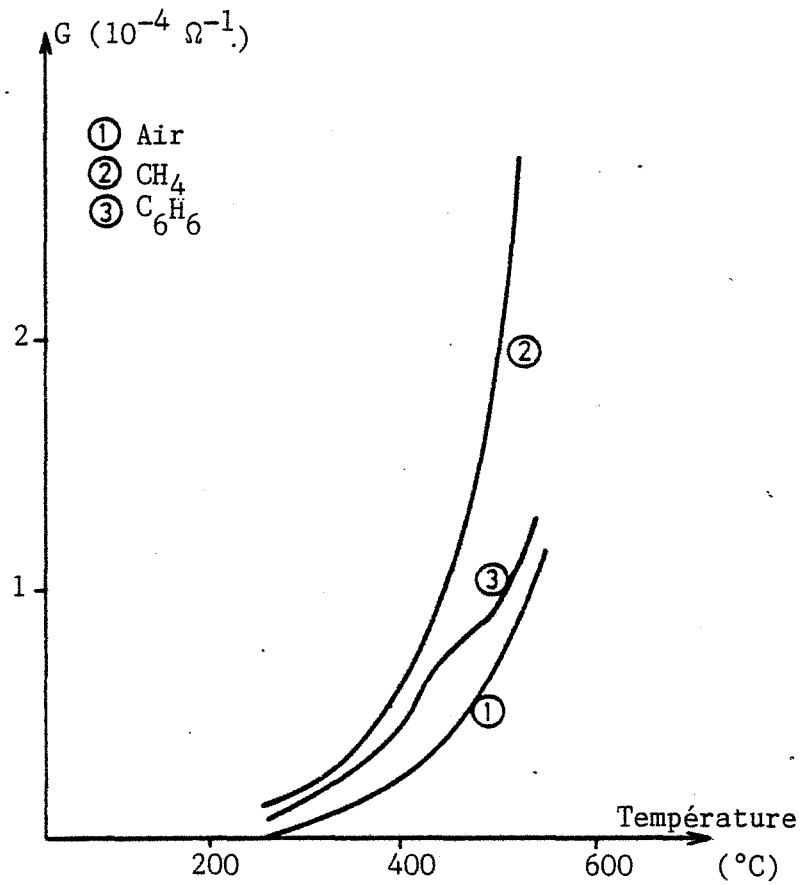


Figure II.5 : Réponse électrique à 1000 ppm de  $\text{SO}_2$ ,  
pendant et après le traitement ( $500^{\circ}\text{C}$ )

## II.1. Caractéristiques électriques avant traitement

Les pastilles de  $\text{SnO}_2$  réalisées comme nous l'avons décrit précédemment présentent une conductance à température ambiante de l'ordre de  $10^{-6} \Omega^{-1}$ , cette valeur pouvant varier entre  $10^{-7}$  et  $10^{-5} \Omega^{-1}$  selon le temps de séjour de la pastille dans l'air après frittage. Sous air cette conductivité croît de façon exponentielle avec la température pour atteindre une valeur de l'ordre de  $10^{-4} \Omega^{-1}$  vers  $500^\circ\text{C}$ . A cette température on note une importante variation de la conductance avec une amplitude fonction de la nature et de la concentration des gaz. Les courbes  $G = f(T)$  présentées sur la figure II.4 illustrent les résultats obtenus sous air, sous 1000 ppm de benzène dans l'air et sous 400 ppm de méthane dans l'air. On remarque que ces trois courbes varient de façon monotone avec la température.

## II.2. Comportement électrique du matériau pendant le traitement à $\text{SO}_2$

Sachant que le dioxyde de soufre est un gaz "actif" du point de vue électrique sur  $\text{SnO}_2$ , nous nous sommes proposés de suivre la conductance électrique de ce matériau au cours de son traitement.

Lors de ce traitement (1000 ppm de  $\text{SO}_2$  à  $500^\circ\text{C}$ ), la conductance de l'échantillon évolue assez lentement pour atteindre une valeur d'équilibre après 10 minutes environ (voir figure II.5). Si on supprime l'action de  $\text{SO}_2$ , la conductance diminue pour atteindre une nouvelle valeur d'équilibre sous air différente de celle observée avant traitement. Par contre de nouvelles injections de  $\text{SO}_2$  conduisent à des variations de conductance rapides et parfaitement réversibles. Cette expérience permet d'enregistrer l'aspect irréversible de l'action du dioxyde de soufre sur le dioxyde d'étain ; cet aspect constituant la part du traitement chimique. Une fois le traitement réalisé,  $\text{SO}_2$  se comporte vis-à-vis de  $\text{SnO}_2$  comme un gaz ordinaire ne mettant en jeu que des phénomènes de chimisorption.

## II.3. Caractéristique électrique après traitement

### II.3.1. Présentation du phénomène

Après traitement la conductance des échantillons sous air pur

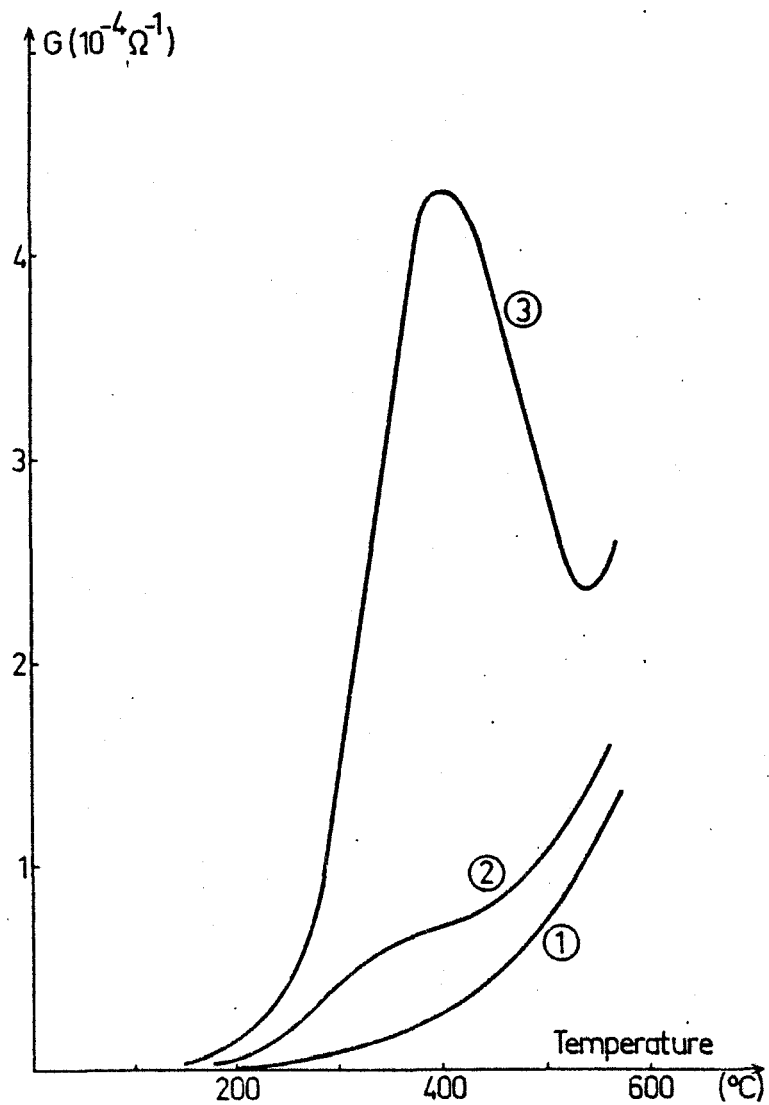


Figure II.6 : Influence du traitement  $\text{SO}_2$

- ① Air pur après traitement
- ② Benzène (500 ppm) avant traitement
- ③ Benzène (500 ppm) après traitement

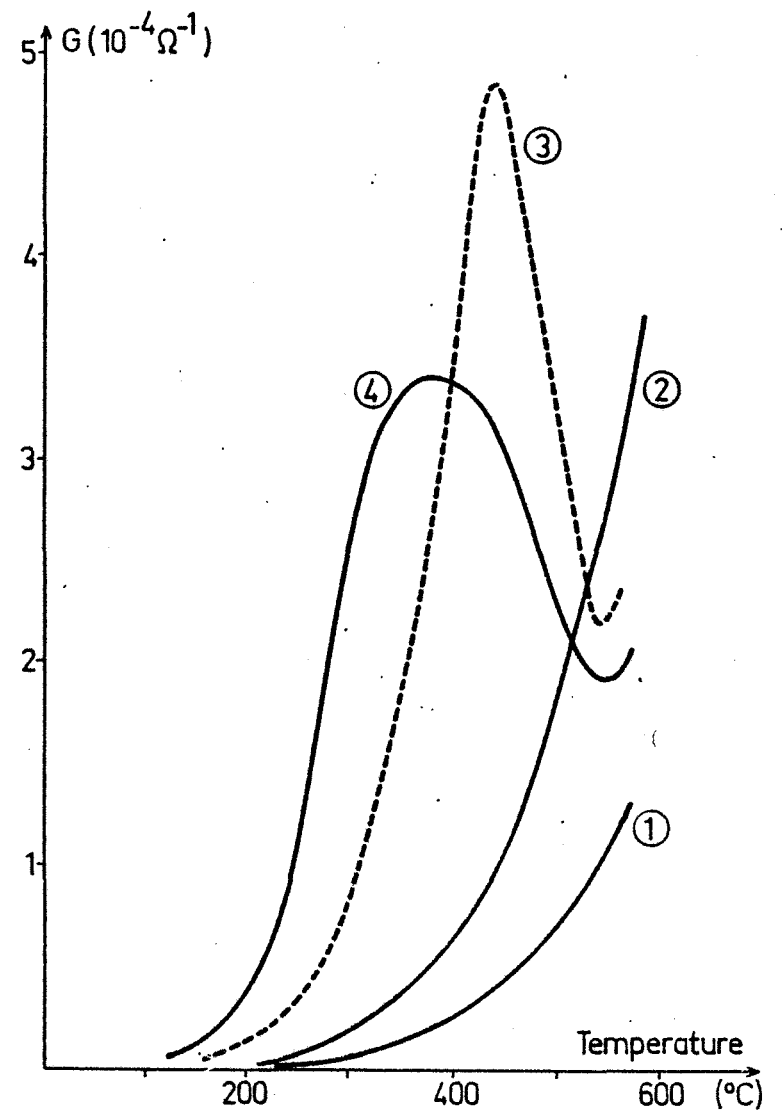


Figure II.7 : Caractéristiques  $G = f(T)$  pour différents composés organiques : ① air pur ;

- ②  $\text{CH}_4$  ou  $\text{C}_2\text{H}_6$  (1000 ppm) ; ③  $\text{C}_2\text{H}_4$  ou  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (0,7 %)
- ④  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$  (1000 ppm)

a donc sensiblement varié à 500°C et si l'on effectue une descente en température, on constate que l'allure de la caractéristique  $G = f(T)$  n'a pas été particulièrement affectée. Ce résultat est illustré par la courbe 1 de la figure II.6.

En présence de gaz étrangers, il y a lieu de distinguer entre deux types de comportement en fonction de la nature des gaz étudiés :

- 1) Un certain nombre de gaz comme le méthane, qui sont à l'origine d'une augmentation de la conductance de l'échantillon à 500°C, induisent une caractéristique  $G = f(T)$  sensiblement analogue à celle présentée sous air pur, c'est-à-dire monotone (courbe 2, figure II.7).
- 2) Par opposition au résultat précédent, d'autres gaz, le benzène par exemple, modifient considérablement la caractéristique  $G = f(T)$  qui présente alors un maximum dont la position en température dépend de la nature du gaz, soit 400°C pour le benzène (courbe 3, figure II.6).

Ce résultat est d'autant plus remarquable qu'il n'est pas associé à un phénomène transitoire lui-même lié à la descente en température, et des expériences isothermes confirment parfaitement l'allure de la courbe  $G = f(T)$ . De même des expériences de longue durée montrent que les effets du traitement sont permanents.

En résumé, la présence d'un maximum sur la caractéristique  $G = f(T)$  est obligatoirement liée à un traitement préalable du dioxyde d'étain par le dioxyde de soufre et à l'action d'un certain nombre de gaz que l'on qualifiera d'actifs et qui ne répondent pas apparemment à un critère particulier. Ce phénomène est parfaitement réversible, c'est-à-dire que l'on retrouve sous air pur une caractéristique  $G = f(T)$  monotone croissante avec la température.

### II.3.2. Caractéristique électrique en fonction de la nature et de la concentration des gaz

Compte tenu de l'importance liée à un tel phénomène, il nous est

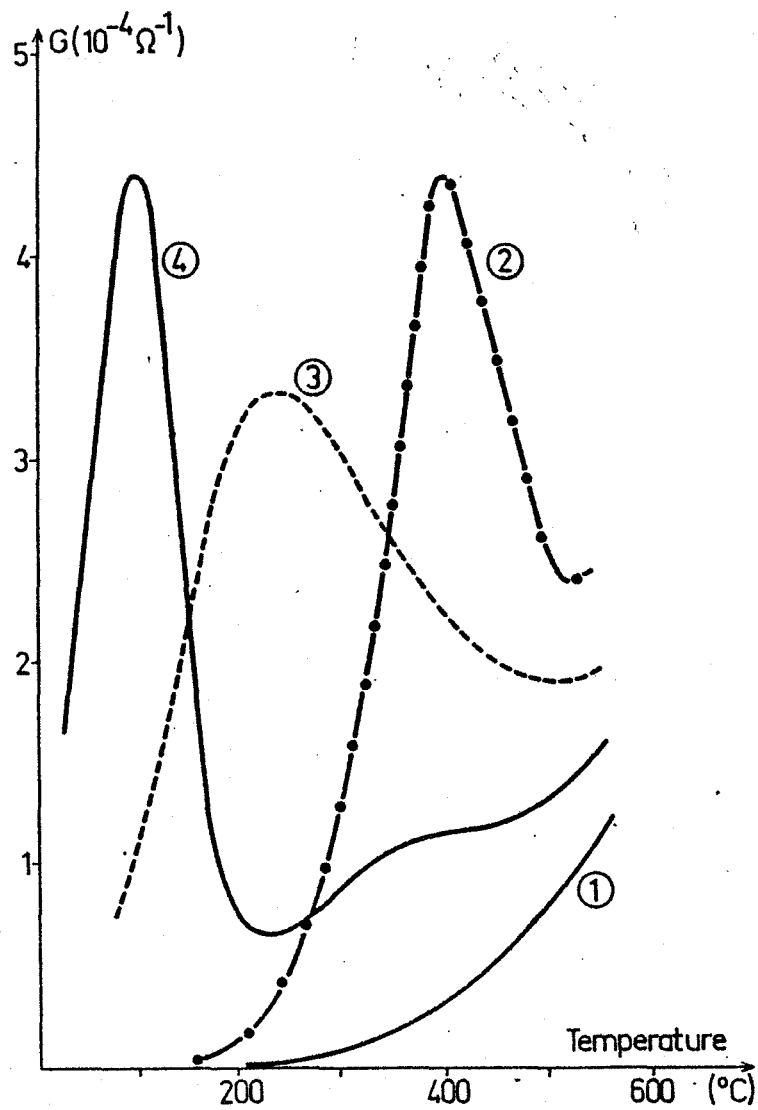


Figure II.8 : Caractéristiques  $G = f(T)$  pour différents composés inorganiques

- ① air ou  $\text{NH}_3$  (300 ppm) ou  $\text{CO}_2$  (50 %) ou  $\text{NO}_x$  (50 ppm) ou  $\text{H}_2\text{O}$  (80 % R.H.)
- ②  $\text{H}_2$  (500 ppm) ou  $\text{CO}$  (3 %)
- ③  $\text{SO}_2$  (1000 ppm)
- ④  $\text{H}_2\text{S}$  (40 ppm)

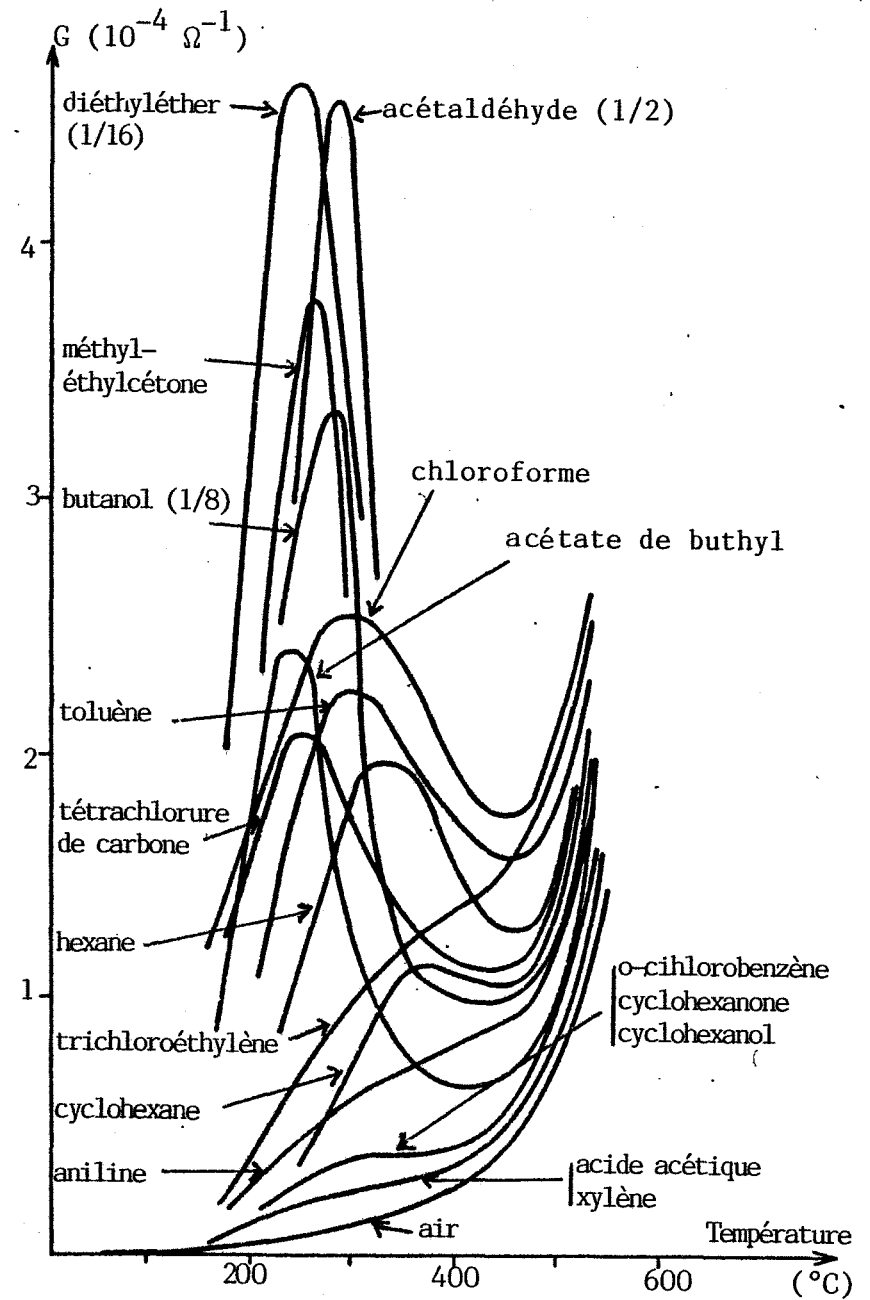


Figure II.9 : Caractéristiques  $G = f(T)$  pour des vapeurs organiques classés pour la plupart comme "toxiques"

apparu utile de tester un grand nombre de gaz ou de vapeurs organiques choisis parmi les plus représentatifs pour leur utilisation ou leur toxicité.

Une telle étude a aussi permis de distinguer les gaz qui sont à l'origine d'un maximum sur les courbes  $G = f(T)$  de ceux qui donnent une loi de variation monotone. Cette classification ne permet pas toutefois de dégager des idées directrices en ce qui concerne l'origine du phénomène, aucun critère chimique n'ayant pu être dégagé de ce travail.

Par souci de clarté nous présentons ici séparément les résultats concernant l'action relative à des gaz d'origine organique des résultats concernant l'action des gaz d'origine inorganique.

Pour les composés inorganiques (figure II.8) on note que l'ammoniac, le dioxyde de carbone, les oxydes d'azote ( $\text{NO}$  ou  $\text{NO}_2$ ) ou encore l'eau (air saturé) présentent une courbe similaire à celle obtenue sous air pur, donc monotone, alors que l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène et le monoxyde de carbone conduisent respectivement à un maximum à  $100^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$ .

En ce qui concerne le dioxyde de soufre, qui est à l'origine d'un tel phénomène, il induit un maximum vers  $250^\circ\text{C}$ , mais il y a lieu de mentionner que dans ce cas et dans ce cas seulement, il y a disparition du phénomène si l'on effectue un certain nombre de cycles en température en sa présence.

Une partie des résultats concernant les composés organiques sont reportés sur la figure II.7. A  $500^\circ\text{C}$  la plupart de ces gaz provoquent une variation de la conductance électrique. Lors de descentes en température, certains de ces gaz conduisent à une caractéristique  $G = f(T)$  monotone, comme c'est le cas avec le méthane et l'éthane. Par contre beaucoup d'autres conduisent à des courbes avec un maximum, celui-ci étant généralement situé entre  $300$  et  $450^\circ\text{C}$ . On trouve par exemple  $420^\circ\text{C}$  pour l'éthylène et le butane,  $380^\circ\text{C}$  pour le n-pentane comme on peut le constater sur la figure II.7. Nous avons reporté sur la figure II.9 les courbes  $G = f(T)$  relatives à un ensemble de vapeurs organiques pour la plupart très toxiques et représentatives de familles différentes, telles que alcools, aldéhydes, acides, cétones, dérivés cycliques, etc....

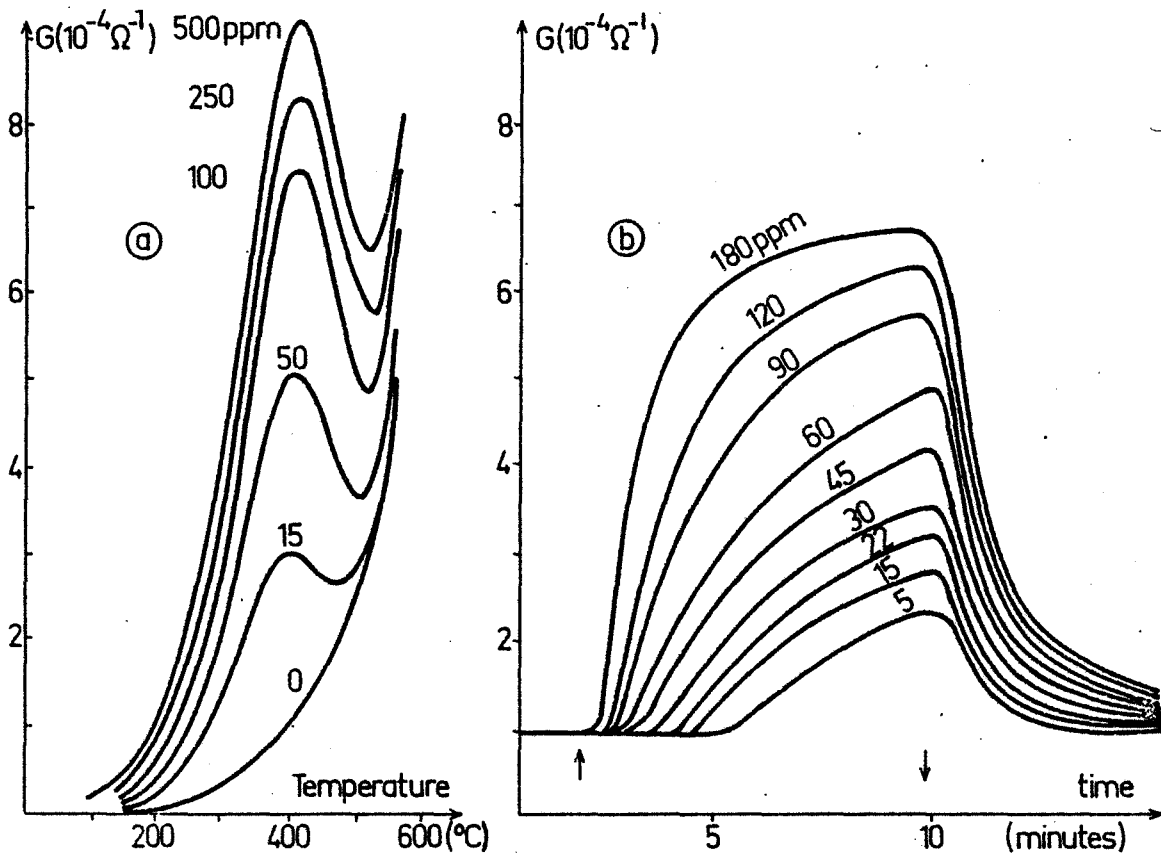


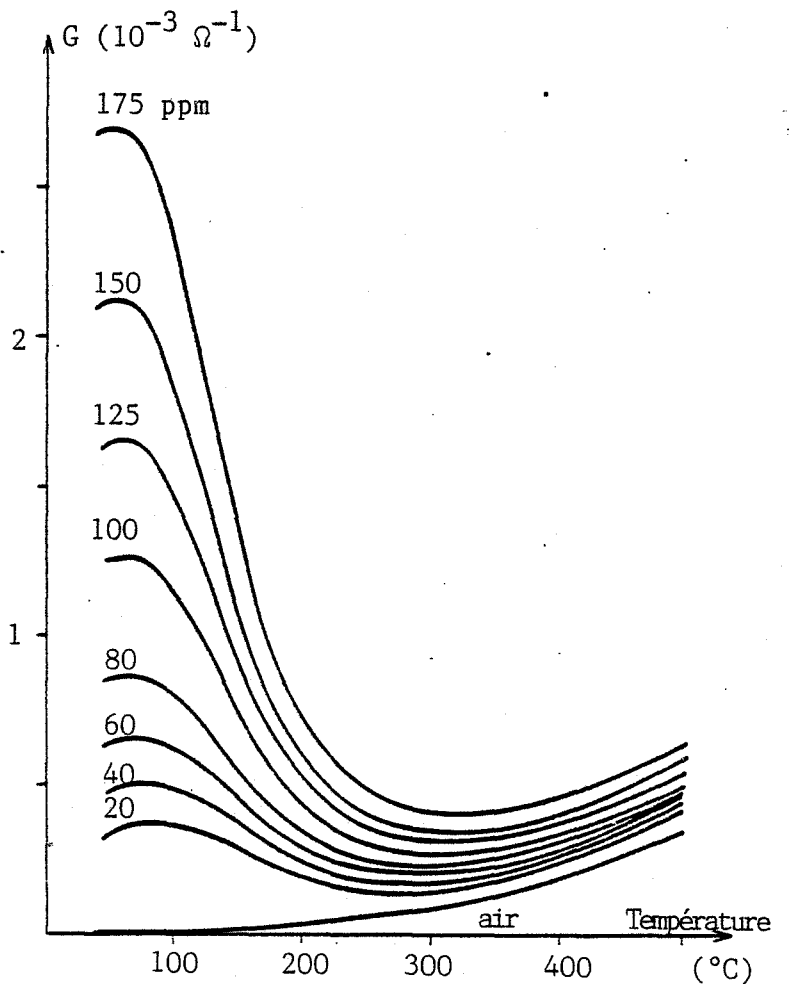
Figure II.10

Mesures pour différentes concentrations de benzène

- Ⓐ courbes  $G = f(T)$  - Vitesse de refroidissement :  $50^{\circ}\text{C}/\text{mn}$
- Ⓑ Mesures isothermes à  $400^{\circ}\text{C}$

Figure II.11

Courbes  $G = f(T)$  pour différentes concentrations de  $\text{H}_2\text{S}$  (vitesse de refroidissement :  $100^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ )





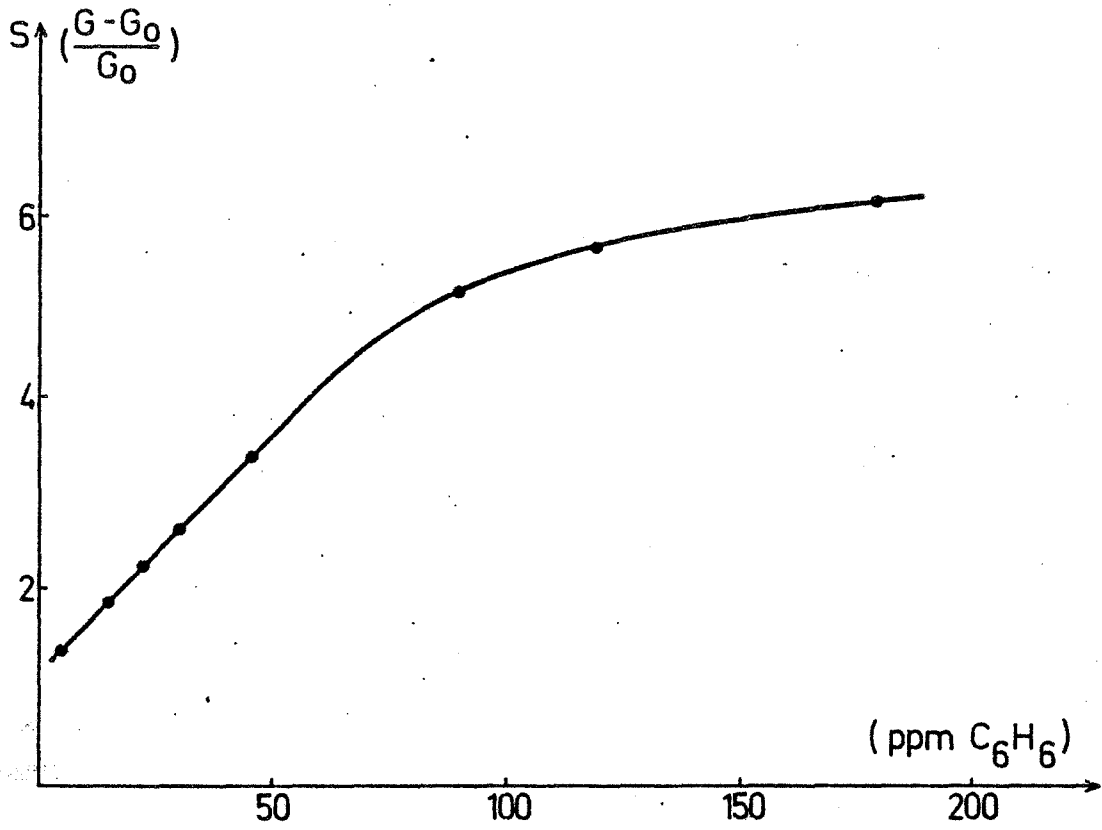


Figure II.12 : Sensibilité en fonction de la concentration pour  $C_6H_6$

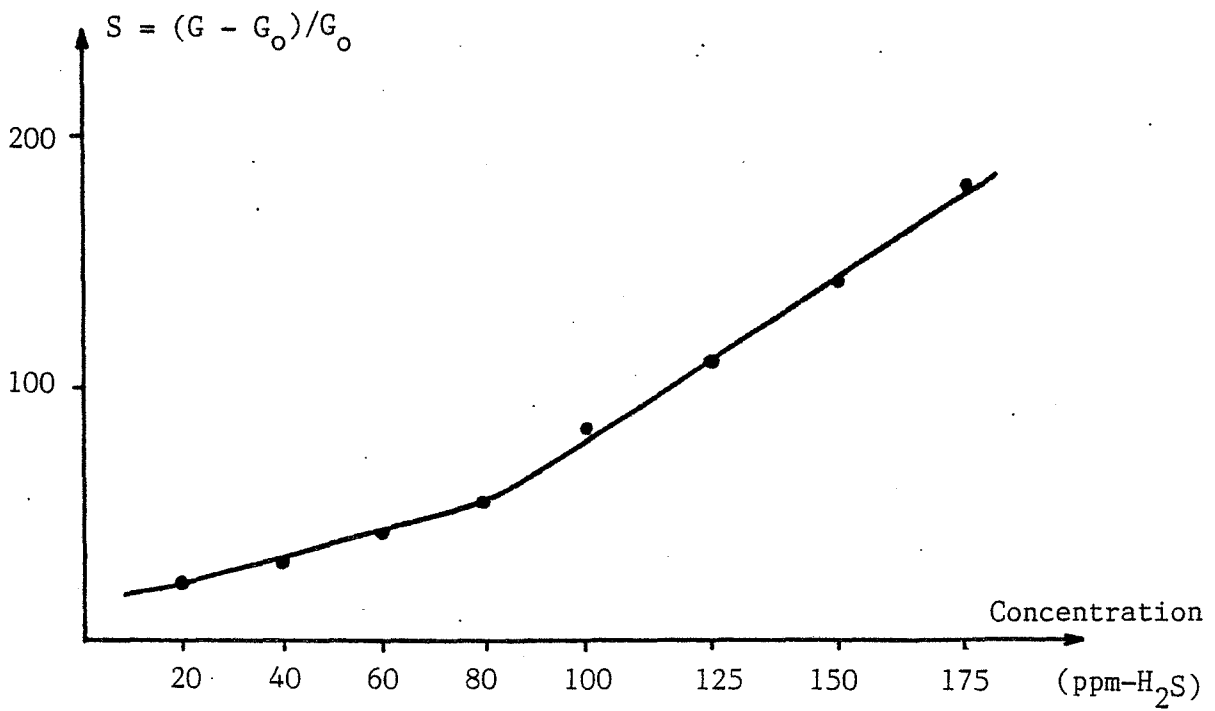


Figure II.13 : Sensibilité en fonction de la concentration pour  $H_2S$

L'amplitude de chacun de ces maximum est reliée directement à la concentration du gaz étudié. Ayant travaillé plus particulièrement sur le benzène (54) et sur l'hydrogène sulfuré (55) nous avons reporté les résultats obtenus avec ces deux gaz en fonction de différentes concentrations sur les figures II.10 et II.11. Il est à noter que dans les deux cas, les courbes n'ont pas été obtenues en faisant varier les concentrations de façon monotone, mais en adoptant un ordre quelconque soit 50 ppm, 100 ppm, 20 ppm, 300 ppm, 10 ppm .... Entre chaque mesure on relève un point sous air pur, et cela afin d'éviter les effets de mémoire.

Si l'on reporte la sensibilité  $S$  de ces échantillons exprimée par  $(G - G_0)/G_0$  ( $G$  et  $G_0$  étant les conductances mesurées sous gaz et sous air) en fonction de la concentration  $C$ , on obtient pour le benzène et pour l'hydrogène sulfuré les courbes tracées sur les figures II.12 et II.13. Ces courbes sont linéaires dans la zone des faibles concentrations et tendent vers une valeur limite pour des concentrations élevées.

Des essais en présence de plusieurs gaz "actifs", c'est-à-dire donnant bien un maximum, ont été réalisés. De façon générale les phénomènes se superposent. Cela est particulièrement bien observé lorsque les différents gaz donnent des pics bien séparés et lorsque leurs concentrations sont du même ordre de grandeur. C'est le cas pour un mélange de 40 ppm de  $H_2S$  et de 1000 ppm de  $SO_2$  (courbe 1, figure II.14), pour un mélange de 40 ppm de  $H_2S$  et de 1000 ppm de benzène (courbe 2, figure II.14), ou pour un mélange de 1000 ppm de benzène et 5 ppm de  $H_2S$  (courbe 3, figure II.14). Inversement il n'est pas possible de distinguer 40 ppm de  $H_2S$  dans 1 % de  $SO_2$ .

Le détail de performances telles que la sensibilité, la réversibilité, la stabilité dans le temps, les temps de réponse, la sélectivité, la reproductibilité ou l'empoisonnement sera évoqué au chapitre relatif à l'exploitation pratique des éléments sensibles.

On peut cependant mentionner ici quelques observations plus marginales : au niveau de la stabilité, elle a été étudiée pendant plus d'un mois en enregistrant régulièrement la courbe  $G = f(T)$  d'un gaz "actif", et les résultats obtenus se sont avérés satisfaisants. Par contre nous avons constaté un léger affaiblissement du signal ainsi qu'un déplacement du pic

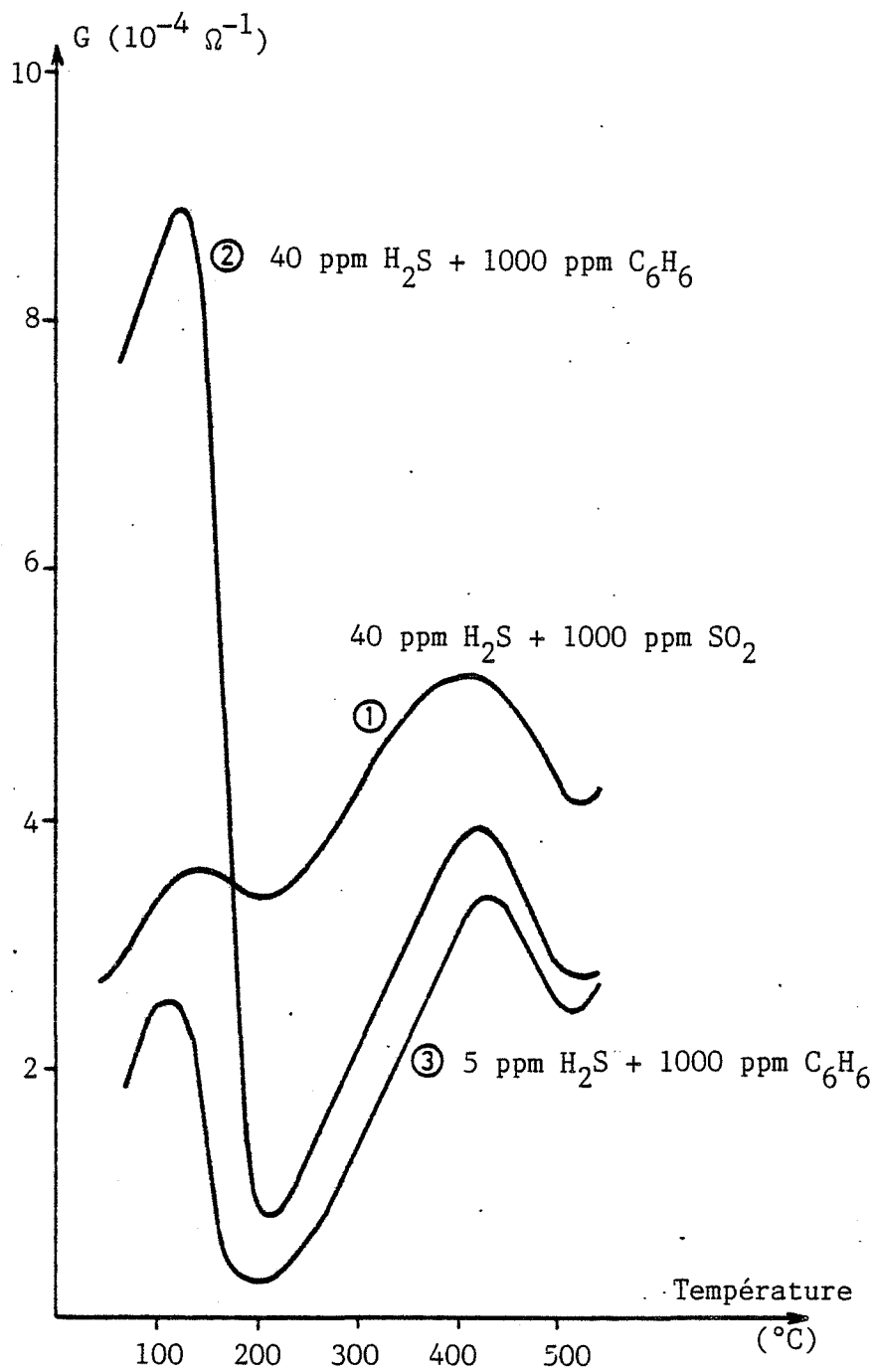


Figure II.14 : Courbes  $G = f(T)$  pour des mélanges de gaz "actifs" dans l'air

vers les hautes températures après lui avoir fait subir de nombreux cycles en température. Parfois certains phénomènes de destruction du traitement ont été enregistrés. C'est le cas obtenu par exemple avec des gaz réducteurs à forte concentration (hydrogène ou CO à 10 %), ou le cas d'expériences à des températures supérieures à 550°C.

Enfin et pour éviter l'influence de certains paramètres encore mal maîtrisés comme la granulométrie, les températures et les temps de frittage et de traitement, nous avons toujours adopté une même procédure de fabrication et de traitement des échantillons assurant ainsi une bonne reproductibilité du phénomène.

### III - APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE D'UN TEL PHENOMENE

Le traitement au dioxyde de soufre a permis d'obtenir des échantillons présentant un comportement électrique très particulier sous de l'action de certains gaz. Parmi les points essentiels on retiendra que :

- le traitement au dioxyde de soufre peut être considéré comme stable dans le temps et qu'il laisse un "effet de mémoire" sur l'échantillon.
- les effets du traitement ne se révèlent qu'en présence de gaz "actifs".
- la réversibilité du phénomène est de deux ordres : celle correspondant à une réponse isotherme de  $\text{SnO}_2$ , et celle correspondant à la caractéristique  $G = f(T)$  obtenue en présence de gaz "actifs" ou en présence d'air pur.

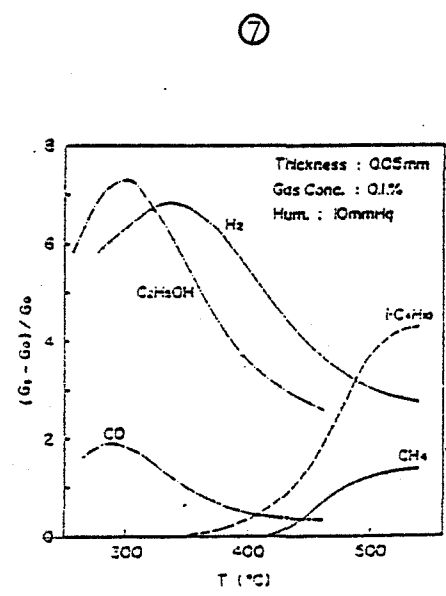
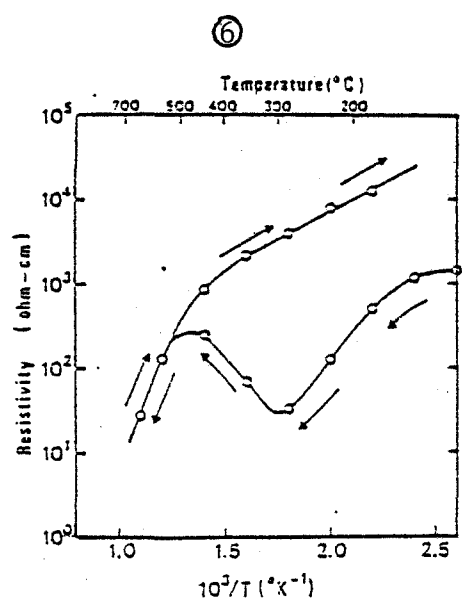
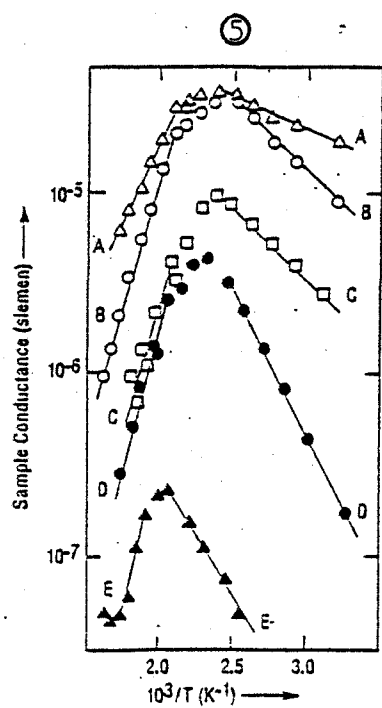
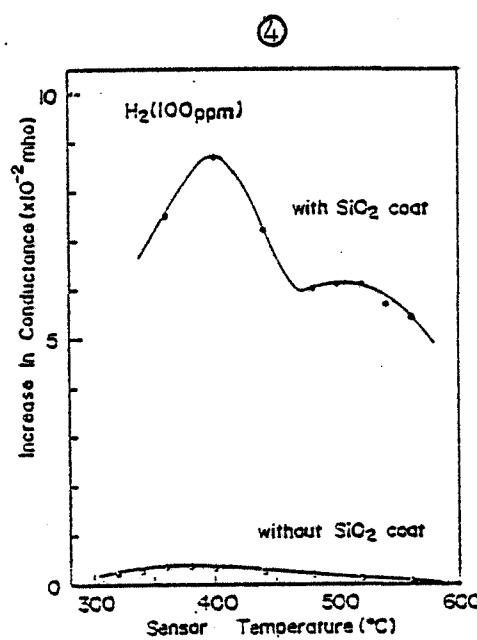
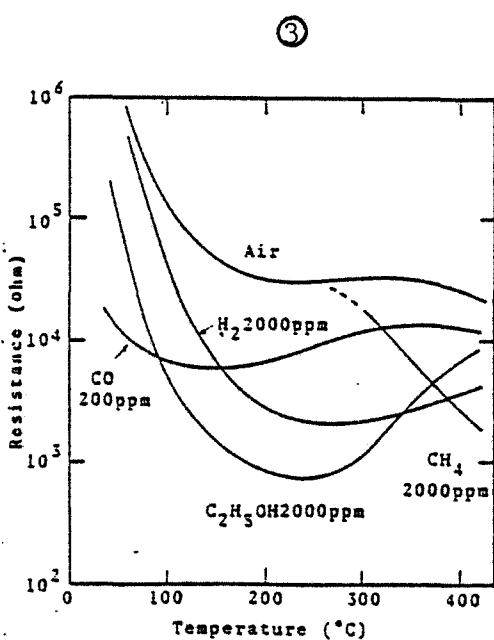
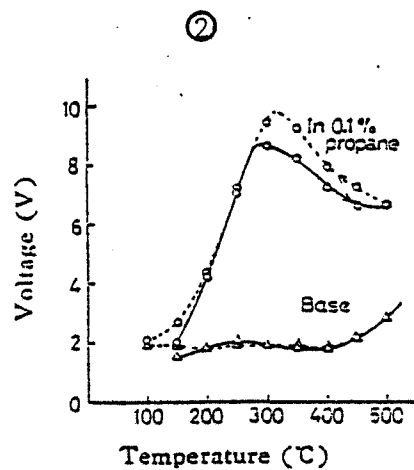
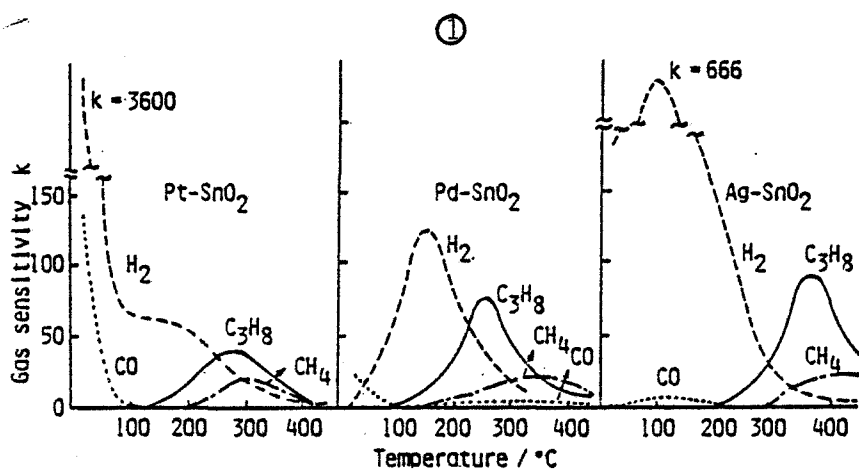
L'existence de courbes  $G = f(T)$  a maximum, dont la position en température dépend de la nature du gaz et dont l'intensité dépend de la concentration de ce gaz est intrinsèquement intéressante. En effet on possède alors un critère de sélectivité pour certains gaz, critère qui, comme nous l'avons vu en introduction de ce chapitre, est très important. Ce comportement, assez remarquable et original nous a permis de déposer un certain nombre de brevets (56) . La sélectivité peut par exemple être partiellement résolue dans notre cas si l'on exploite les résultats précédemment décrits en utilisant des systèmes fonctionnant soit avec plusieurs capteurs chauffés à différentes températures soit avec un capteur utilisé en balayage de température.

Compte tenu de l'importance de ces phénomènes, il était donc très opportun pour nous de mieux les maîtriser et de mieux les comprendre. Au début de cette étude (57), nous n'avons pas trouvé trace de tel phénomène dans la littérature, que ce soit sur le dioxyde d'étain ou d'autres oxydes semi-conducteurs. Depuis, un certain nombre de travaux faisant état de comportements électriques anormaux de certains matériaux en présence de différents gaz ont été publiés. Il est intéressant de noter que ces travaux portent généralement sur la recherche de critères de sélectivité. Si, dans certains cas, l'on observe bien des courbes à maximum, ce sont le plus souvent des courbes exprimant la sensibilité  $S$  en fonction de la température.

Au lieu de décrire précisément ces travaux nous préférons présenter les courbes se rapportant à ces résultats (Figure II.15). Ces figures sont extraites de publications concernant souvent  $\text{SnO}_2$ , parfois d'autres composés tel que  $\text{ZnO}$ . On retiendra plus particulièrement les travaux de Seiyama (58) (35) qui font état de courbes  $\text{Log } R = f(T)$  et ceux de Nagase (59) avec des courbes  $R = f(T)$ . Il est intéressant de noter que ces travaux, assez récents pour la plupart, concernent principalement des résultats expérimentaux. Un certain nombre d'auteurs s'accordent à penser que l'origine de tels phénomènes est due à une modification du pouvoir catalytique du solide en fonction des ajouts métalliques.

L'ensemble de ces publications nous permet de penser que le comportement électrique du dioxyde d'étain en présence de gaz est relativement complexe. Nous allons essayer de mieux comprendre ces interactions et d'étudier en particulier dans le chapitre suivant les effets du traitement au dioxyde de soufre qui conduit à une modification importante du dioxyde d'étain.

Figure II.15



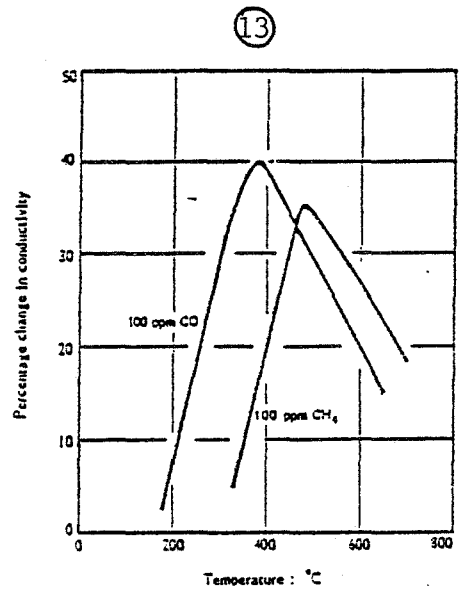
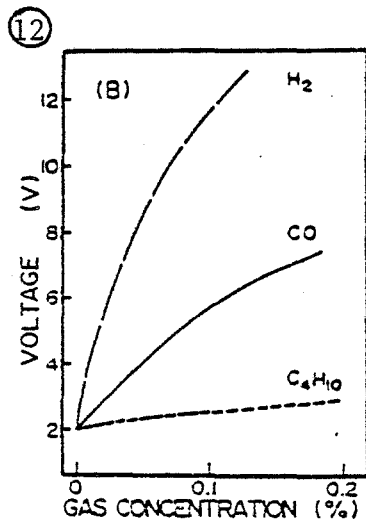
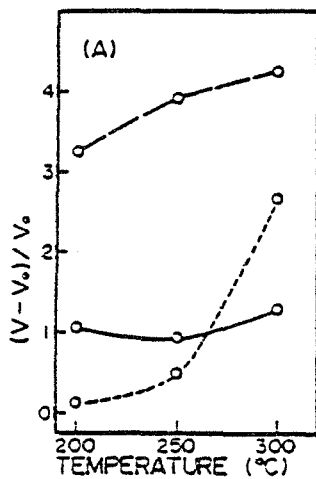
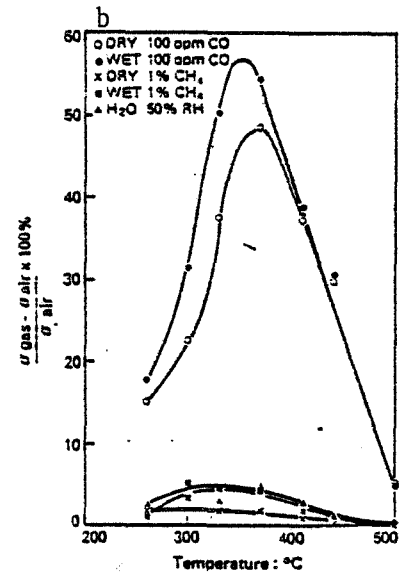
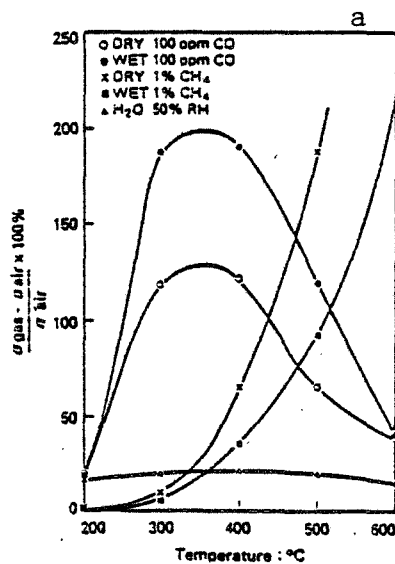
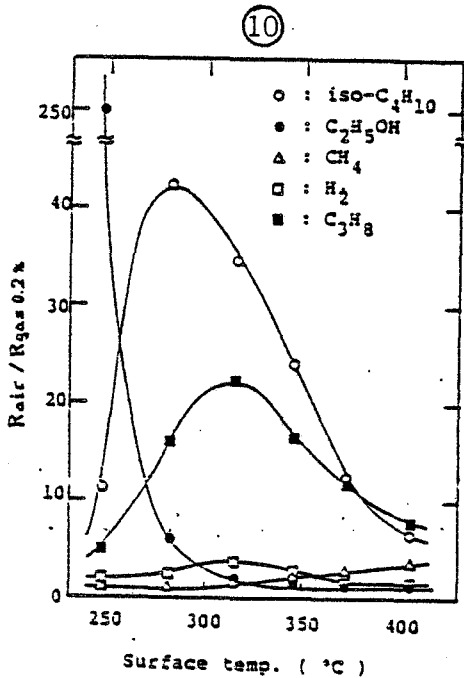
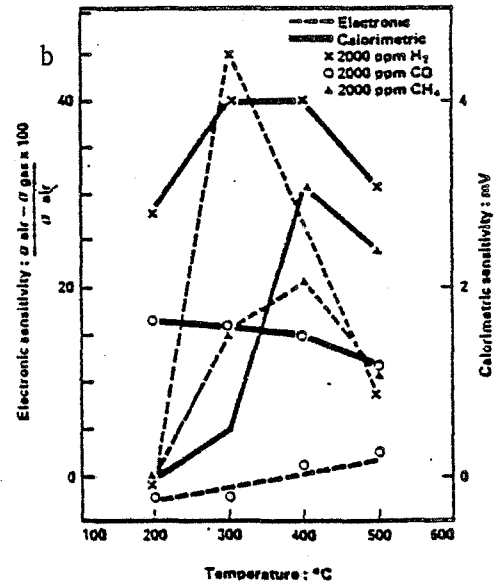
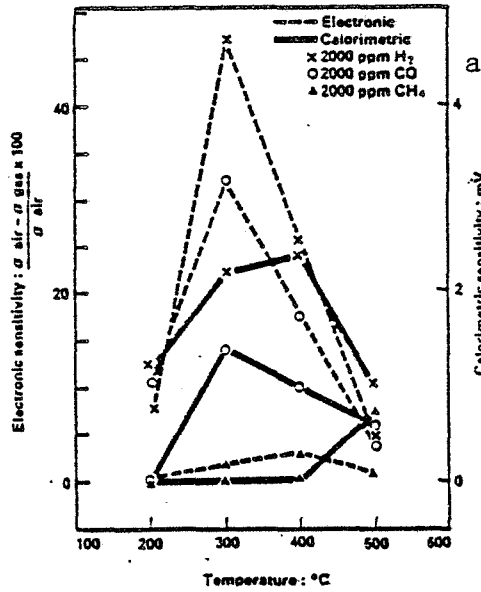
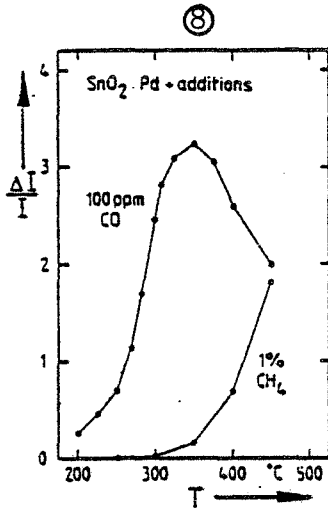


Figure II.15

TRAVAUX EXTRAITS DE LA LITTERATURE

- 1 Sensibilité  $R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}}$  pour  $\text{SnO}_2$  avec ajout de Pt, Pd, Ag (0,5 %) Concentration :  $\text{H}_2$  - 0,8 %,  $\text{CH}_4$  - 0,5 %,  $\text{C}_3\text{H}_8$  - 0,2 % et CO - 0,02 % d'après (35) (60)
- 2 Sensibilité pour  $\text{SnO}_2 + \text{PdCl}_2$  (1,5 %), air et propane (0,1 %) d'après (58)
- 3 Courbes  $R = f(T)$  pour  $\text{SnO}_2 + \text{Pd}$  (1,0 %) d'après (59)
- 4 Courbe  $G = f(T)$  pour  $\text{SnO}_2$  avec et sans couche mince de protection en  $\text{SiO}_2$  d'après (61)
- 5 Courbes  $G = f(T)$  sous  $\text{O}_2$  pour des couches minces de  $\text{SnO}_2$  dopé à l'indium courbes A à E : différentes doses d'implantation d'après (34)
- 6 Hystérésis sur la courbe  $R = f(1/T)$  pour  $\text{ZnO}$  dopé avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sous air d'après (62)
- 7 Courbe  $(G - G_0)/G_0 = f(T)$  pour des couches de  $\text{SnO}_2$  déposées sous forme de pâtes sous différents gaz (concentration : 0,1 %) d'après (63)
- 8 Sensibilité  $\Delta I/I$  pour  $\text{SnO}_2 + \text{Pd}$  pour CO (100 ppm) et  $\text{CH}_4$  (1 %) d'après (64)
- 9 Sensibilité  $(G_{\text{air}} - G_{\text{gaz}})/G_{\text{air}}$  pour CuO a et PdO b pour 2000 ppm de  $\text{H}_2$ , CO et  $\text{CH}_4$  d'après (65)



- 10 Sensibilité ( $R_{\text{air}}/R_{\text{gaz}}$ ) pour ZnO dopé avec  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  avec des concentrations de 0,14 % de différents gaz  
d'après (66)
- 11 Effet de  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sur la sensibilité  $(\sigma_{\text{gaz}} - \sigma_{\text{air}})/\sigma_{\text{air}}$  pour ZnO polycristallin a et monocristallin b  
d'après (67)
- 12 Sensibilité en fonction de la température pour  $\text{SnO}_2$  dopé au  $\text{ThO}_2$  avec des concentrations de 500 ppm de gaz réducteurs ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ )  
d'après (68)
- 13 Variation de la conductivité de  $\text{SnO}_2$  avec 100 ppm de  $\text{CO}$  et de  $\text{CH}_4$   
d'après (69)

## Chapitre III

### ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DES EFFETS DU TRAITEMENT

#### INTRODUCTION

L'ensemble des résultats présentés dans le chapitre précédent constitue certainement sur le plan des applications pratiques une base essentielle pour le développement d'un certain type de capteurs. Il n'en reste pas moins vrai que l'ensemble des phénomènes observés est relativement complexe et qu'il importe d'en rechercher les origines.

Pour cela un certain nombre de moyens physico-chimiques d'analyse ont été utilisés. Leur exploitation ou leur mise en oeuvre est souvent le résultat d'une réflexion qui s'est faite au fur et à mesure de nos investigations. Toutefois un certain nombre de lignes directrices avait été adopté dès le départ de cette étude. La première a pour objectif d'expliquer la présence du maximum sur la courbe  $G = f(T)$  en considérant que l'interaction entre le gaz et le solide est liée à la valeur de la température de travail, et qu'il existe une valeur optimale de cette température, ces interactions pouvant être représentées par des phénomènes de type catalytique par exemple. La deuxième ligne directrice s'attache à analyser plus précisément la modification des états de surface.

Jusqu'à présent, la nature et les effets du traitement n'ont pu être observés que par une méthode indirecte à savoir les propriétés électriques du matériau. Dans une première approche, il nous a donc paru intéressant de voir s'il était possible de suivre un tel phénomène par des moyens physico-chimiques. Pour cela nous avons utilisé une technique sensible à l'évolution de la masse de l'échantillon : la thermogravimétrie, et une technique sensible à l'évolution de la phase gazeuse : la chromatographie en phase gazeuse.

## I - EVALUATION DU PHENOMENE PAR DES METHODES PHYSICO-CHIMIQUES

### I.1. Analyse par thermogravimétrie

#### I.1.1. Le dispositif expérimental

L'analyse thermogravimétrique a été largement utilisée pour suivre de façon directe les phénomènes d'adsorption. Dans notre cas il s'agit d'une thermo-balance MTB  $10^{-8}$  fabriquée par la société SETARAM, et les expériences ont été réalisées sous circulation gazeuse. Un ensemble de vannes et de rotamètres permet d'établir une circulation d'air sec ou humide, ou de 1000 ppm de  $SO_2$  dans l'air.

Pour éviter un certain nombre d'inconvénients (comme les vibrations de la balance) liés à cette circulation de gaz, nous avons adopté de travailler à de faibles débits ( $50 \text{ cm}^3/\text{minute}$ ) et sur des systèmes à forte inertie, c'est-à-dire avec des masses de produits de l'ordre de 1 g.

#### I.1.2. Résultat concernant l'adsorption de $SO_2$ sur un échantillon non traité

Les résultats présentés sur la figure III.1. concernent des expériences réalisées sous air pur ou sous 1000 ppm de  $SO_2$ , en isotherme à 50 - 250 - 500°C. La prise de masse à 500°C est de l'ordre de 2,4 mg/g. Une telle adsorption est quasiment irréversible et de nouvelles introductions de  $SO_2$  ne donnent lieu qu'à une très légère variation de masse. Ces résultats sont à rapprocher de ceux observés en conductivité électrique (figure II.5) et pour lesquels nous avons déjà distingué la première adsorption de  $SO_2$  des suivantes. Il est enfin intéressant de remarquer que la prise de masse à 250°C est inférieure à celle obtenue à 500°C. Si l'on se souvient que 250°C représente la température du maximum sur la courbe  $G = f(T)$  d'un échantillon traité et en présence de  $SO_2$ , ce résultat permet de montrer que la loi de variation de la conductance du dioxyde d'étain ne peut en aucun cas être interprétée sur la base d'une adsorption préférentielle à cette température.

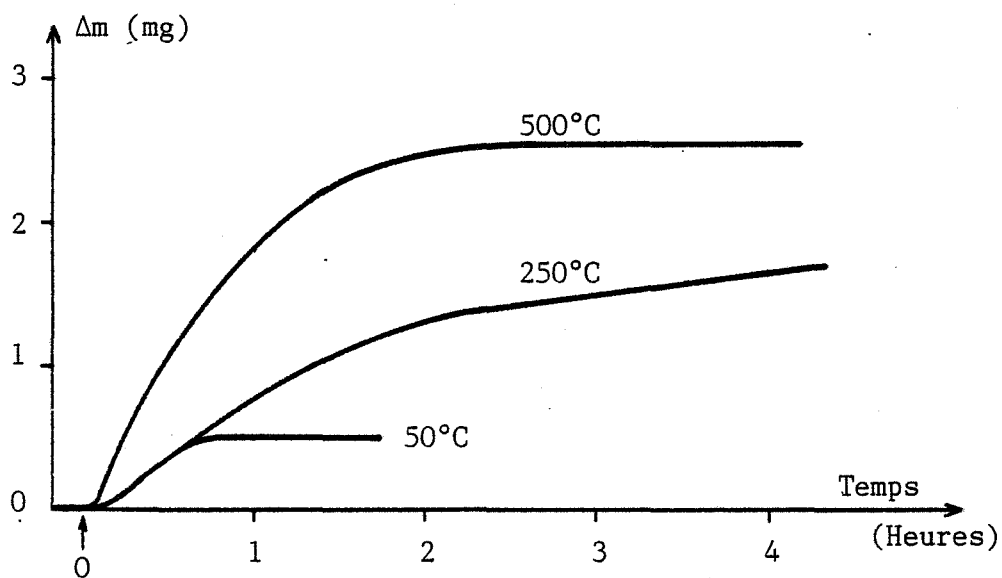
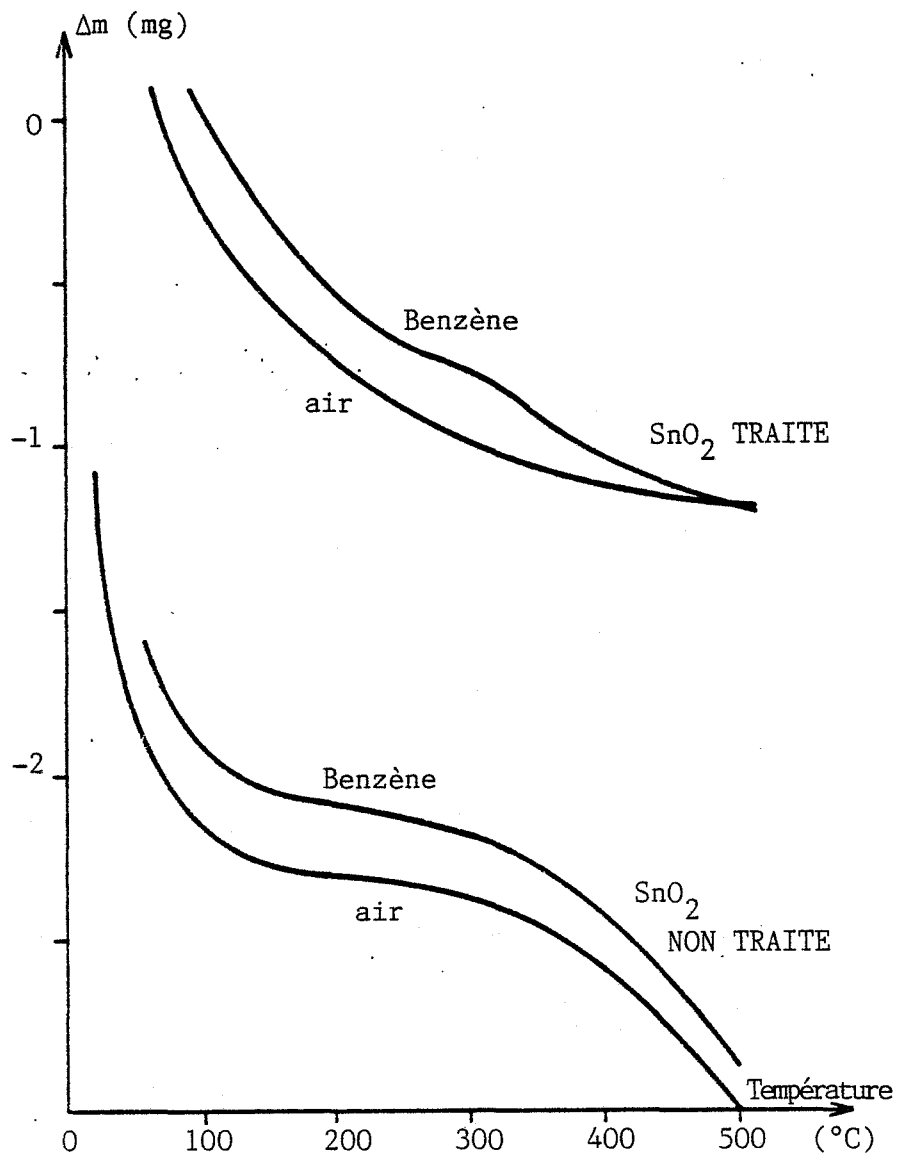


Figure III.1 : Etude thermogravimétrique de l'adsorption de  $\text{SO}_2$  (1000 ppm dans l'air) sur un échantillon de  $\text{SnO}_2$  (1,1 g)

Figure III.2

Evolution de la masse d'un échantillon (1 g) traité et non traité ( $\text{SO}_2$ ) en présence d'air et de benzène (1000 ppm dans l'air)



### I.1.3. Adsorption du benzène et de l'hydrogène sulfuré avant et après traitement

Les conclusions précédentes s'appliquent à un certain nombre d'expériences relatives à l'action de gaz "actifs" tels que le benzène et l'hydrogène sulfuré. Ces résultats sont consignés dans la thèse de D.N. BUI (70) et les plus représentatifs dans le cas du benzène sont reportés dans la figure III.2. Ils concernent essentiellement la prise de masse  $\Delta m$  relevée sur un échantillon au cours de descentes en température. On notera :

- l'évolution des courbes obtenues sous air avant et après traitement.
- la forte prise de masse entre 100°C et la température ambiante, qui peut être attribuée à la fixation d'eau physisorbée.
- la perte de masse à partir de 350°C, et cela uniquement sur un échantillon non traité.

Une telle variation sera interprétée dans le paragraphe concernant l'étude des états de surface ; elle peut être attribuée à la présence de groupements hydroxyles qui se désorbent à partir de 350°C.

Le même type de variations a été observé avec l'hydrogène sulfuré (55) (71).

Ainsi avec ces deux gaz, comme avec  $SO_2$ , aucune corrélation ne peut être établie entre la présence d'un maximum sur les courbes  $G = f(T)$ , et les quantités de gaz adsorbés à la surface du dioxyde d'étain, ces quantités étant par ailleurs du même ordre de grandeur avant et après traitement.

### I.2. Etude de la phase gazeuse par chromatographie

Le dioxyde d'étain est connu pour ses propriétés catalytiques, notamment au niveau des réactions de décomposition ou de "craquage" de certains hydrocarbures. Il était donc intéressant de suivre une telle activité en analysant les produits gazeux en sortie de réacteur, après leur passage sur le dioxyde d'étain. On pouvait en effet suspecter une modification de cette activité catalytique avec le traitement et envisager alors un rendement maximum pour la température du pic sur la courbe de la conductance en fonction de la température.

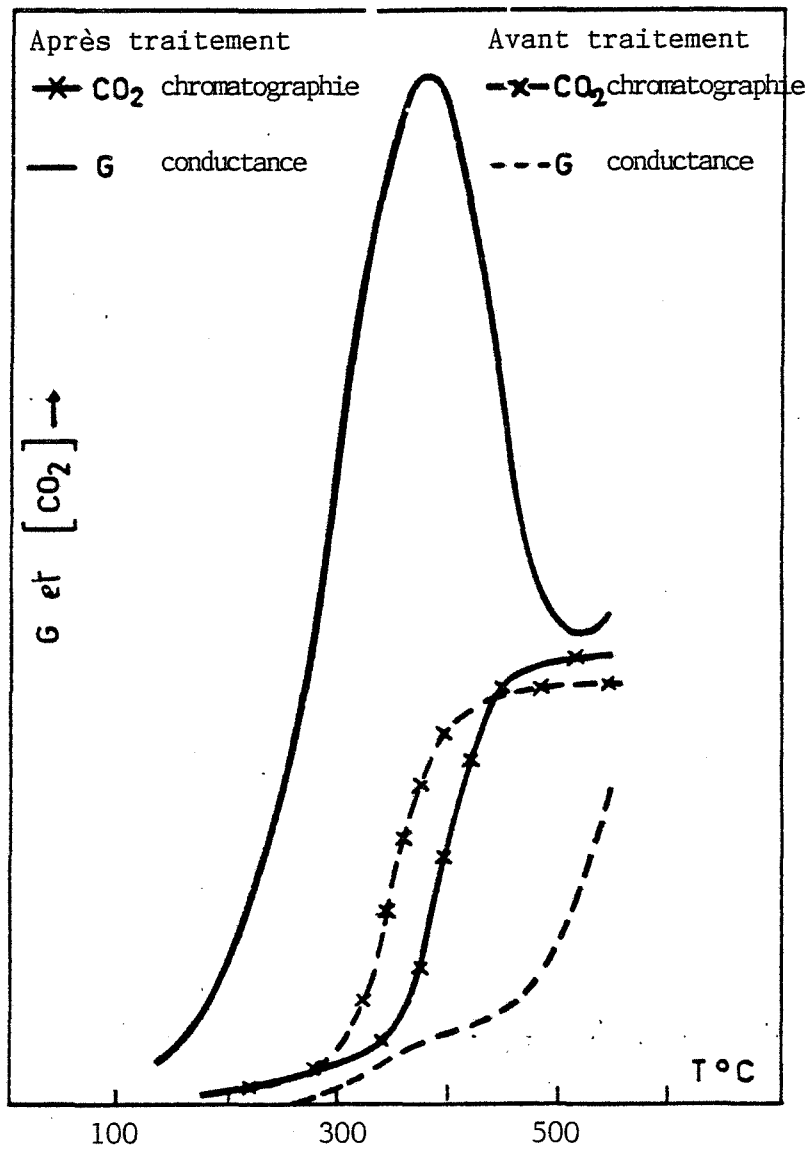


Figure III.3 : Comparaison entre la conductance et le signal chromatographie (suivi du pic CO<sub>2</sub>) pour des descentes en température sous benzène (1000 ppm dans l'air) avant et après traitement SO<sub>2</sub>

### I.2.1. Dispositif expérimental

L'analyse des gaz en sortie de réacteur est réalisée à partir d'un chromatographe "CARLE 111" qui comporte une vanne manuelle d'injection. Les deux colonnes de travail et de référence de 1 m de longueur et de 1/8" de diamètre sont garnies de Porapake Q ou R. le gaz vecteur est de l'hélium (pression 1,2 bar).

Les détecteurs utilisés sont soit des thermistances, soit des filaments, placés en opposition dans un pont de Weastone. La température des colonnes ainsi que celle des détecteurs est réglée entre 45 et 60°C. Tous ces paramètres ont été choisis de façon à obtenir un compromis entre une bonne séparation des pics de chromatographie et des temps de rétention suffisamment courts. Dans ces conditions, ces temps sont de l'ordre de 5 s, 30 s, 2 et 4 minutes pour CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O et SO<sub>2</sub> respectivement. La sensibilité est assez faible de l'ordre de 1000 ppm pour SO<sub>2</sub> et d'environ 100 ppm pour les produits issus de la décomposition des produits organiques et qui sont généralement le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. Lors des expériences, il a donc été nécessaire de travailler avec de l'air exempt de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O.

### I.2.2. Résultats

L'activité catalytique du dioxyde d'étain a été essentiellement suivie sur des composés organiques qui de façon générale conduisent à la formation de CO<sub>2</sub> et de vapeur d'eau. Deux types de gaz ont été testés : ceux qui sont à l'origine d'un maximum sur les courbes  $G = f(T)$ , et ceux qui n'en donnent pas. Parmi ces derniers, nous avons étudié le méthane et l'éthane, et observé qu'ils ne se décomposaient pas au contact de SnO<sub>2</sub> avant et après traitement.

Nous avons également étudié un certain nombre de gaz "actifs", et la figure III.3 représente les résultats obtenus pour le benzène. Les variations de la concentration en CO<sub>2</sub> sont tracées en fonction de la température avant et après traitement, les échantillons pouvant être sous forme pulvérulente ou sous la forme de pastilles frittées. On constate que les résultats obtenus dans les différents cas avant et après traitement sont sensiblement identiques. Afin d'analyser une éventuelle influence des métaux nobles comme l'or ou le platine, des tests ont été effectués sur des pastilles comportant leurs électrodes de mesure, et ils se sont avérés négatifs.

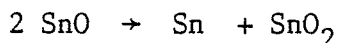
Nous pouvons ainsi conclure que l'activité du dioxyde d'étain pour la décomposition du benzène décroît avec la température avec une brusque variation aux alentours de 400°C, et que ce comportement n'est pas affecté par le traitement au dioxyde de soufre. C'est là un point important au niveau de nos investigations.

### I.3. Caractérisation du solide

A l'issu des expériences précédentes qui se sont avérées partiellement négatives sur le plan de l'interprétation des phénomènes, il paraissait naturel d'étudier les états de surface de SnO<sub>2</sub>, et plus particulièrement ceux qui étaient liés à la nature même du traitement. Il faut entendre par évolution d'état de surface les éventuels changements de phase, ou la réduction de l'oxyde, ou la formation de nouvelles phases, ou enfin la création d'espèces adsorbées caractérisées par leur nature, leur concentration et leur énergie de liaison.

On peut penser en effet que l'action du dioxyde de soufre sur SnO<sub>2</sub> puisse conduire à la formation de nouveaux composés comme SnSO<sub>4</sub> mais aussi à une réduction de l'oxyde. Cette dernière hypothèse est d'autant plus vraisemblable que le dioxyde de soufre peut avoir des propriétés réductrices, que l'oxyde d'étain peut exister sous la forme de monoxyde de forme SnO, et qu'un certain nombre de propriétés associées à ce composé sont compatibles avec nos résultats et nos observations :

- à la température ordinaire, nos échantillons de couleur blanche au départ deviennent gris après traitement, or la littérature (72) fait état de mélanges de SnO et SnO<sub>2</sub> de couleur grise dans des composés appelés "potée d'étain".
- entre 350 et 550°C, il existe une dismutation de SnO suivant une réaction du type :



qui pourrait expliquer partiellement certains de nos résultats si l'on tient compte que SnO est meilleur conducteur que SnO<sub>2</sub>.

C'est l'ensemble de ces considérations qui a motivé un certain nombre d'investigations au niveau d'une éventuelle réduction ou modification chimique des échantillons, et nous avons dans un premier temps utilisé des méthodes



telles que la diffraction de rayons X, l'analyse thermique différentielle (A.T.D.), ainsi que la spectroscopie Mössbauer.

L'étude par rayons X conduit à un spectre représentatif de  $\text{SnO}_2$  qui exclut toute présence de composés nouveaux comme  $\text{SnO}$  ou  $\text{SnSO}_4$  dans les limites de détection de cette technique d'analyse.

De même les analyses thermiques (A.T.D.) ont donné des résultats identiques pour les échantillons traités et non traités. Nous avons vérifié par ailleurs que aussi bien pour les spectres de diffraction de rayons X que d'A.T.D., il était impossible de détecter la présence de  $\text{SnO}$  à une teneur inférieure à 3 % (massique) dans  $\text{SnO}_2$ .

Nous avons ensuite tenté de caractériser nos échantillons par une technique particulièrement bien adaptée à l'étude des composés de l'étain : la spectroscopie Mössbauer. Cette technique, basée sur l'absorption résonnante d'un rayonnement  $\gamma$  correspondant à une transition nucléaire de l'élément analysé, permet de distinguer les différents degrés d'oxydation, ceci par l'intermédiaire du déplacement isomérique. Les expériences ont été réalisées à l'Institut de Recherches sur la Catalyse (Lyon) sur des échantillons préparés à partir de poudre de  $\text{SnO}_2$  traité et non traité. Là encore aucune différence n'a été constatée sur les spectres.

Les techniques exposées précédemment permettent en fait de caractériser un échantillon de façon volumique ; donc s'il y a une (des) modification du dioxyde d'étain lors du traitement par  $\text{SO}_2$ , il ne peut s'agir que d'un phénomène spécifique à la surface. Aussi nous nous sommes orientés vers des méthodes bien adaptées à la caractérisation de surfaces, telles que la spectroscopie E.S.C.A., et la spectroscopie infra-rouge, qui sont décrites ci-dessous.

### I.3.1. Analyse par E.S.C.A. (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

Avant de présenter nos résultats nous rappellerons le principe de la méthode.

I.3.1.1. Rappels sur le principe de la spectroscopie E.S.C.A.

Lorsqu'un solide est soumis à un bombardement d'électrons, d'ions ou de rayons X, les électrons des couches internes d'un atome peuvent être éjectés. Le principe de la spectroscopie E.S.C.A. consiste à analyser l'énergie cinétique  $E_c$  de ces électrons à partir de l'énergie d'excitation  $E_e$  et de l'énergie de liaison  $E_1$  soit  $E_c = E_e - E_1$ . Suivant la source d'excitation on distingue deux types de spectroscopies : l'U.P.S. qui résulte d'une excitation par rayonnement ultra-violet, et l'X.P.S. qui résulte d'une excitation par rayons X.

L'excitation qui est à l'origine de l'électron éjecté est suivie d'un réarrangement électronique au cours duquel un électron plus externe vient occuper la place vacante sur la couche interne (voir figure III.4). L'énergie libérée,  $E_K - E_{L_1}$  est soit émise sous forme de rayons X, soit utilisée pour l'éjection d'un autre électron d'énergie  $E_{L_2}$ , et on a alors émission d'électrons Auger  $E_{KL_1L_2}$ . Si on utilise des électrons comme mode d'excitation, on a alors affaire à la spectroscopie Auger.

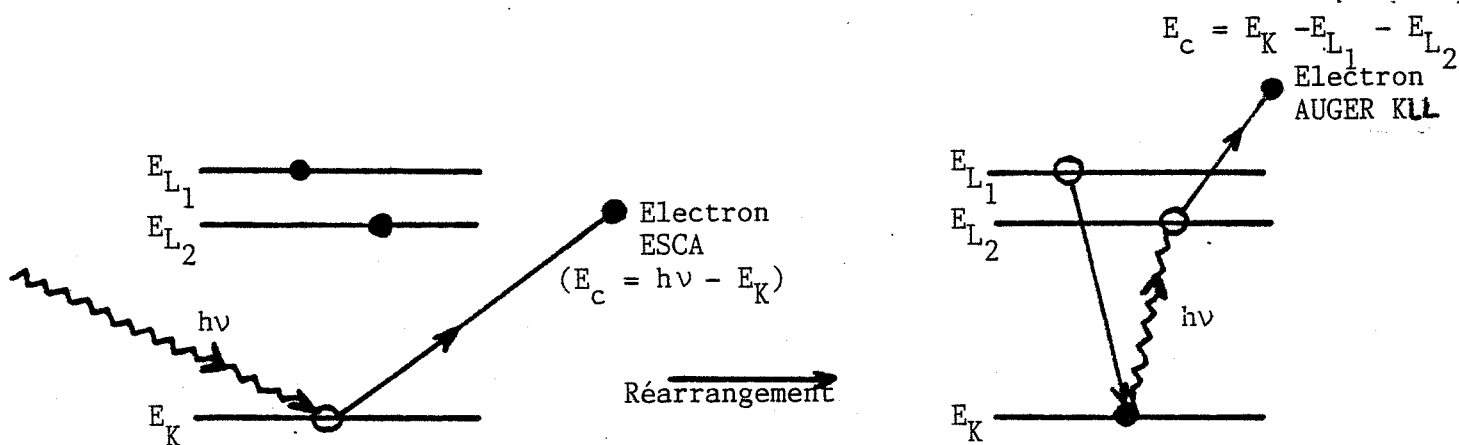


Figure III.4 : Principe ESCA et AUGER

En spectroscopie E.S.C.A., l'énergie des électrons est analysée au moyen d'un spectromètre généralement de haute résolution, comme les spectromètres cylindriques ou hémisphériques. Les électrons sont ensuite détectés soit par un ensemble de photodiodes, soit par un multiplicateur d'électrons. Les deux rayonnements X les plus souvent utilisés proviennent d'anodes en aluminium ( $AlK\alpha = 1486,6 \text{ eV}$ ) ou en magnésium ( $MgK\alpha = 1253,6 \text{ eV}$ ). La profondeur analysée dépend du libre parcours moyen des électrons dans le solide. Elle est de l'ordre de 5 à 50 Å. On constate donc que l'E.S.C.A. est une méthode d'étude qui concerne les zones les plus superficielles. La sensibilité de détection, indépendamment des conditions expérimentales (source, transmission du spectromètre, ...) est fonction des probabilités de photoionisation. Les sensibilités relatives aux éléments légers (B, C, N, Al, Si, S, ...) sont d'environ 30 fois inférieures à celles relatives aux éléments plus lourds. Pour des atomes superficiels, la sensibilité est de l'ordre de 1 % de monocouche.

L'E.S.C.A. permet l'analyse de tous les éléments, sauf l'hydrogène, mais son attrait majeur réside dans "l'information chimique", renseignement précieux sur l'état chimique d'un atome, son environnement, sa structure électronique, et que l'on peut atteindre par trois voies différentes en exploitant :

- les déplacements chimiques qui correspondent à de légers déplacements en énergie des niveaux de coeur, et qui sont dus à des modifications de l'environnement électronique de l'atome.
- l'existence éventuelle de pics satellites dus à des phénomènes multiélectroniques.
- les bandes de valence qui apparaissent dans les spectres E.S.C.A. sous la forme de massifs larges aux faibles énergies de liaison, et qui reflètent la structure électronique du solide.

On peut quand même avoir accès à des renseignements en profondeur de l'échantillon, par analyse après décapage par bombardement ionique, comme en spectroscopie Auger, mais ce type d'études est parfois sujet à controverses, conséquence de l'existence de phénomènes secondaires liés à l'abrasion ionique.

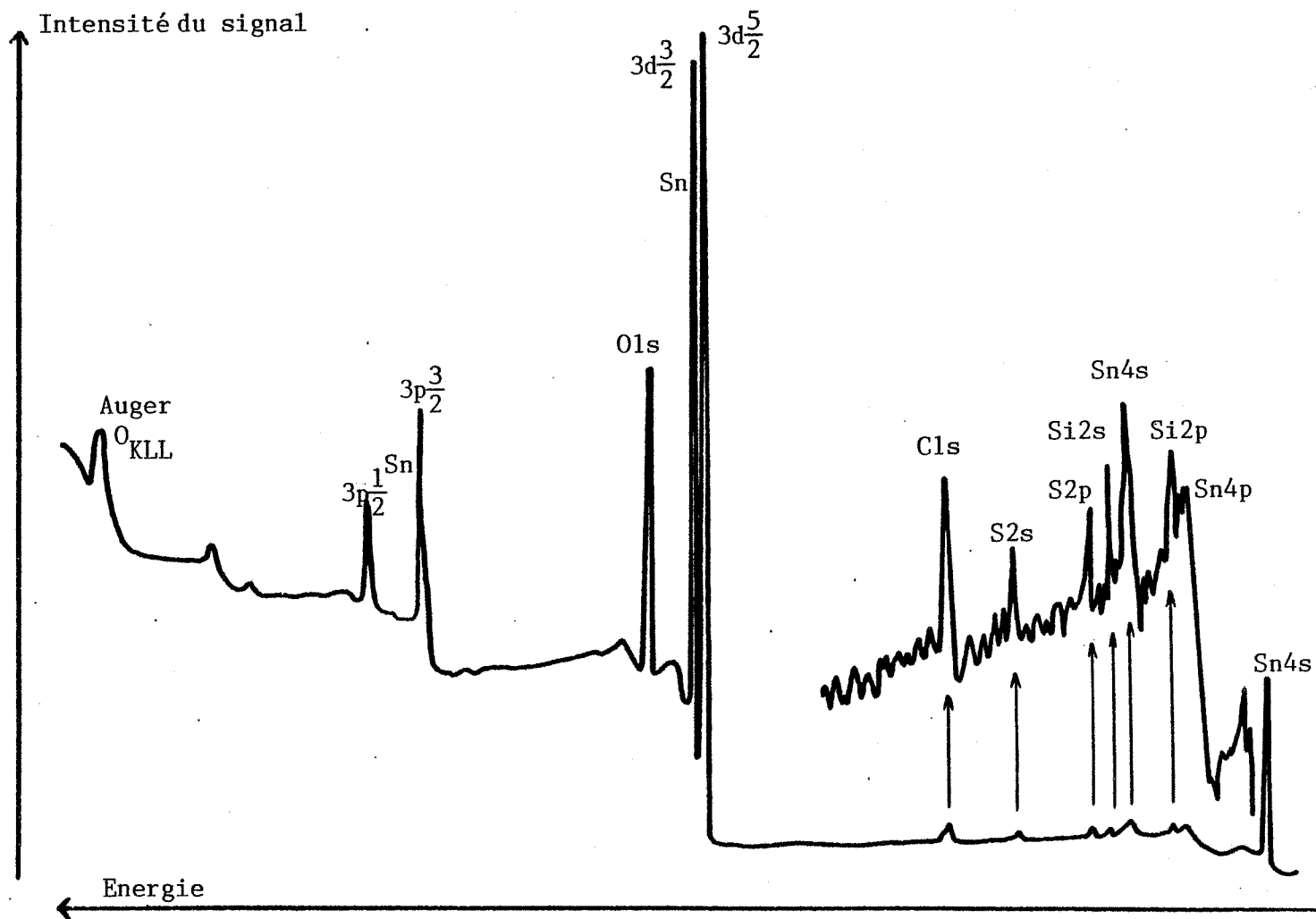


Figure III.5 : Spectre ESCA d'un échantillon de  $SnO_2$  traité

### I.3.1.2. Résultats

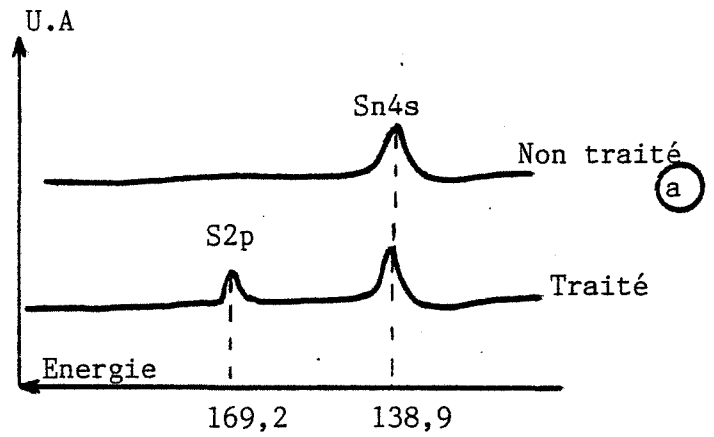
Les expériences ont été réalisées au Centre E.S.C.A. de Lyon en collaboration avec G. Hollinger. L'appareil utilisé est un Hewlet-Packard 5950A. Plusieurs séries d'analyses ont été conduites sur différents produits, à savoir sur de la poudre, sur des pastilles de dioxyde d'étain traité et non traité, ainsi que sur du monoxyde d'étain et sur du sulfate d'étain.

La figure III.5 représente le spectre global d'un échantillon de  $\text{SnO}_2$  traité. En dehors des pics dus à l'étain et à l'oxygène, on observe des pics de carbone, de soufre et de silicium. Les premières analyses avaient été programmées pour observer d'éventuelles différences sur des échantillons traités et non traités. En fait la comparaison des spectres obtenus sur ces deux types d'échantillons montre que la seule différence se situe au niveau de l'apparition d'un pic de soufre  $\text{S}_{2p}$  sur le produit traité. On notera la présence, qui reste encore inexpliquée, de silice sur le produit traité, et qui pourrait provenir de certains matériaux comme la laine de verre utilisée comme isolant thermique dans nos fours de préparation.

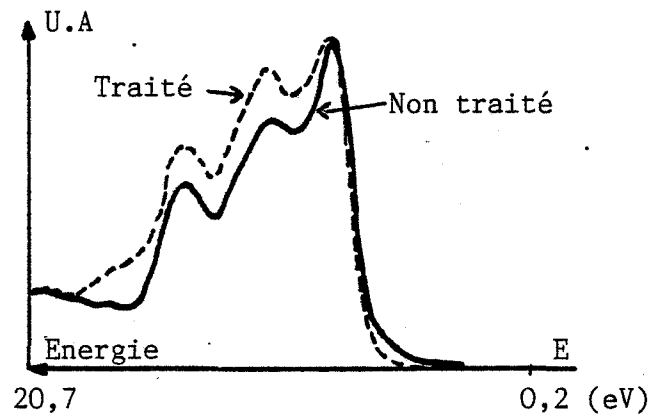
En ce qui concerne le soufre, il était intéressant de savoir sous quelle forme était lié cet élément. L'énergie de liaison relevée, soit 169,2 eV (figure III.6 a) correspond bien d'après la littérature à une forme sulfite ou sulfate ( $\text{SO}_x$  avec  $x > 2$ ). En effet on relève généralement des valeurs proches de 162 eV pour les sulfures et de 169 eV pour les sulfates, à propos d'études relatives à l'adsorption de  $\text{SO}_2$  sur le nickel (73), sur l'oxyde de calcium (74) ou sur le fer (75). Nous avons d'ailleurs confirmé ces valeurs en analysant du sulfate d'étain : sur le produit brut le pic  $\text{S}_{2p}$  se situe à 167,4 eV. Si le produit est recuit à 500°C, le pic se déplace à 169,4 eV, le recuit favorisant une décomposition du sulfate d'étain en dioxyde d'étain (voir tableau III.1). Enfin, différents décapages effectués sur un échantillon traité montrent que le soufre est essentiellement localisé en surface, ce pic disparaissant complètement dès que l'on dépasse la profondeur de 10 Å environ.

Si l'on compare nos résultats avec ceux publiés dans la littérature, on peut penser que le soufre présent à la surface de nos échantillons est dans une coordinance plus proche de celle d'un sulfate (169 eV) que de celle d'un sulfure (167 eV), et cela implique que le dioxyde de soufre a réagi

(a) Mise en évidence de la présence de soufre à la surface après traitement



(b) Bandes de Valence



(c) Pic de l'oxygène 1s avec apparition d'un épaulement après traitement

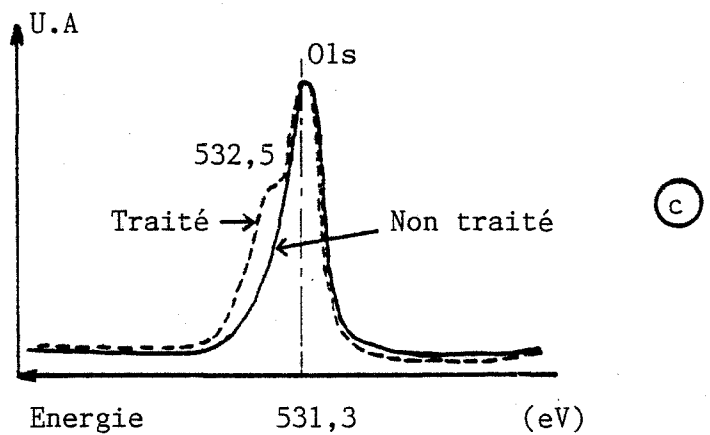


Figure III.6 : Spectre ESCA

avec un oxygène du réseau ou avec de l'oxygène à l'état adsorbé. En ce qui concerne l'identité exacte de l'espèce  $SO_x$ , il apparaît difficile de préciser sa forme exacte (sulfate, sulfite, hydrogénosulfate ou sulfite).

Nous nous sommes ensuite intéressés au degré d'oxydation de l'étain pour détecter une éventuelle réduction. Différents moyens permettent théoriquement d'atteindre cette information en E.S.C.A., et cela à partir soit des déplacements chimiques des pics de l'étain ou de l'oxygène, soit des rapports des aires de ces pics (conduisant à des informations sur la stoechiométrie), soit encore à partir des bandes de valence.

Les travaux relatifs à différents composés de l'étain (76) (77) donnent le plus souvent la valeur des énergies de liaison du pic  $3d_{5/2}$  pour l'étain et du pic  $1s$  pour l'oxygène. Pour  $SnO_2$  ces deux valeurs sont de l'ordre de 486 eV et 530 eV respectivement. Elles sont modifiées suivant le degré d'oxydation de l'étain. Si cette modification est appréciable dans le cas d'une réduction complète qui va jusqu'à l'étain métallique ( $Sn\ 3d_{5/2} = 484\ eV$ ) (78-81), elle est très difficile à distinguer entre  $SnO_2$  et  $SnO$ . On note par exemple pour l'oxygène des valeurs de 529,8 eV avec  $SnO$  et de 530,4 eV avec  $SnO_2$  (82). De même les calculs relatifs à des rapports d'aires ne conduisent à des résultats exploitables que pour une oxydation complète de l'étain en dioxyde d'étain (83).

Toutes nos expériences nous ont fourni pour le pic  $3d_{5/2}$  de l'étain des valeurs voisines de 486 et 487 eV et pour le pic  $1s$  de l'oxygène des valeurs comprises entre 530 et 531 eV, et cela que l'échantillon soit traité ou non traité.

Par l'intermédiaire des déplacements chimiques, on peut simplement affirmer que l'on n'a pas d'étain métallique. Nous avons alors étudié plus en détails les bandes de valence. Ce type d'analyses est plus délicat et les spectres sont assez compliqués à exploiter. Néanmoins on relève dans la littérature des travaux très intéressants dans lesquels les auteurs font état d'une distinction entre  $SnO$  et  $SnO_2$  (84) (85). Sur la figure III.6 b sont reportés les spectres de bandes de valence pour des échantillons non traités et traités avec  $SO_2$ . On ne constate aucune différence significative entre les deux spectres.

Or le front abrupte situé sur la droite des bandes de valence (faible énergie) devrait présenter un épaulement bien visible si l'on était en présence de SnO comme nous avons pu le constater en analysant du SnO pur, bien que celui-ci soit partiellement oxydé en surface. Cela semble indiquer l'absence de traces de SnO à la surface de nos échantillons traités.

Sur l'ensemble de ces spectres on notera un certain nombre d'observations :

- les effets de charge sont nettement moins importants sur les échantillons traités, cela signifie que ces échantillons sont meilleurs conducteurs que les non traités, et ce détail sera confirmé dans les chapitres suivants.
- à propos des groupements hydroxyles on peut noter un épaulement bien marqué vers 532,5 eV sur le pic  $1s$  de l'oxygène d'un échantillon traité par opposition à un pic bien symétrique obtenu sur un échantillon avant traitement (voir figure III.6 c). Cet épaulement généralement attribué à la présence de groupements hydroxyles a été par ailleurs observé sur  $SnO_2$  (86) , ceci confirmant la valeur de 532 eV annoncée pour  $Sn(OH)_4$  (82).
- on note enfin que cet épaulement disparaît en même temps que le pic de soufre lorsque l'on décape la surface. Il ne peut cependant être dû uniquement aux groupements hydroxyles si l'on tient compte que l'adsorption de  $SO_2$  conduisant à l'existence d'une nouvelle forme oxygénée produit un déplacement semblable sur le spectre de l'oxygène  $O_{1s}$  (85).

En ce qui concerne le carbone, généralement présent sur tout échantillon, on note que le pic  $C_{1s}$  semble être légèrement plus important avant traitement, et qu'il augmente après adsorption d'un hydrocarbure tel que le benzène, résultat qui paraît logique si l'on tient compte des phénomènes de craquage.

Parmi les travaux concernant les capteurs à base de  $SnO_2$ , deux publications font état d'expériences E.S.C.A.. Capehart (87) montre qu'il y a formation d'étain métallique après action de  $H_2S$  à  $500^\circ C$ , et Yamazoe (35) rapporte des valeurs de déplacements chimiques très faibles (0,5 eV) sur des



Tableau III.1

## Résultats des expériences ESCA

Caractéristique de l'échantillon	Pics ESCA	Sn 3d	O <sub>1s</sub>	S <sub>2p</sub>	C <sub>1s</sub>	$\frac{O_{1s}}{Sn\ 3d\ 5/2}$	Effet de charge
SnO <sub>2</sub> pur recuit 500°C		487,4	531,3		285,5	0,33	OUI
SnO <sub>2</sub> traité SO <sub>2</sub>		487,2	531,2 épaulement à 532,7	169,7	285,1 épaulement à 287	0,44	NON
idem + benzène		486,9	530,9 épaulement à 532,9	169,1	284,7 épaulement à 286,6 et 288,9	0,47	NON
idem après décapage		486,8	530,8		284,9	0,28	OUI
SnO <sub>2</sub> traite SO <sub>2</sub> (sortie à température ambiante sous SO <sub>2</sub> )		487,3	531,4 épaulement à 532,5	169,3	284,8	0,53 ↓ abrasion 0,42	NON
SnO non recuit		486,2	530,2		284,3	0,33	OUI
SnSO <sub>4</sub> non recuit		481,1	530,6	167,4	283,6	0,98	OUI
idem recuit 500°C		487,6	531,5	169,4	285,0	0,40	NON

échantillons de  $\text{SnO}_2$  dopé (Ag, Pt, Pd), ces déplacements étant interprétés en termes d'états d'oxydation différents.

Nos résultats d'E.S.C.A. sont regroupés sur le tableau III.1. En résumé ces expériences nous ont permis de mettre en évidence un certain nombre de résultats positifs :

- après traitement, du soufre est présent à la surface de l'échantillon sous une forme sulfate ou sulfite, c'est-à-dire que le dioxyde de soufre a réagi chimiquement avec des oxygènes de surface.
- aucune réduction n'a été décelée après traitement, de façon certaine sous forme d'étain métallique et probablement aussi sous forme  $\text{SnO}$ .
- après traitement une nouvelle forme oxygénée apparaît et elle peut être attribuée soit à la formation d'un sulfate soit à la présence de groupements hydroxyles.
- les effets du traitement sont superficiels et ne dépassent pas une épaisseur de  $10 \text{ \AA}$ .

A l'issu de ce travail et compte tenu d'un certain nombre d'observations que nous venons d'évoquer il nous est apparu intéressant de poursuivre nos investigations sur la nature des états de surface, et plus particulièrement sur les groupements hydroxyles. Pour cela nous avons utilisé des méthodes de spectroscopie infra-rouge et de thermodésorption.

### I.3.2. Spectroscopie infra-rouge

#### I.3.2.1. Le dispositif expérimental

La spectroscopie infra-rouge n'est pas, dans son utilisation courante, une méthode d'analyse de surface, mais plutôt une méthode volumique où le produit à analyser est mélangé en très faible quantité à un composé peu absorbant tel que NaCl ou KBr. Néanmoins cette technique est de plus en plus employée pour étudier des produits adsorbés à la surface des solides, ainsi que leur évolution en fonction de traitements effectués in situ.

Dans ce dernier cas, l'analyse nécessite l'utilisation de pastilles auto-portantes et de cellules de mesure adaptées pour pouvoir contrôler l'atmosphère gazeuse à différentes températures. Pour cela nous avons utilisé des cellules réalisées au laboratoire par l'équipe de G. Thomas pour des travaux antérieurs concernant le dégazage de zéolithes (88). Les deux cellules utilisées sur le dispositif différentiel sont identiques et mesurent environ 10 cm de long et ont un diamètre intérieur de 4 cm. Réalisées en quartz, elles peuvent être chauffées jusqu'à 500°C environ ; des flasques de refroidissement en acier permettent de refroidir les fenêtres et d'éviter à la fois leur détérioration et les phénomènes de condensation. Le chauffage est assuré par des fours électriques réalisés par bobinage de fil de kanthal sur un réfractaire, le tout étant enrobé de ciment. Un thermocouple interne permet de contrôler la température. Les fenêtres sont en NaCl ou KBr (diamètre = 5 cm, épaisseur = 0,7 cm). Deux orifices sur chaque cellule permettent soit de se connecter à un système de pompage, soit d'introduire un gaz à une pression donnée, soit encore de travailler en circulation de gaz.

Pour les échantillons, plusieurs techniques peuvent être utilisées dans ce type d'étude : soit déposer une fine couche du produit à analyser sur un disque de KBr, soit de fabriquer une pastille auto-portante en utilisant seulement le produit à analyser. C'est cette deuxième solution qui a été choisie. En effet en voulant suivre les produits adsorbés et l'eau en particulier à la surface du SnO<sub>2</sub>, il faut trouver le meilleur compromis entre une grande surface spécifique de contact avec le gaz et une bonne transmission. Les pastilles sont alors préparées à partir de 10 à 20 mg de poudre de SnO<sub>2</sub> pressée sous quelques tonnes/cm<sup>2</sup> ; elles sont ensuite placées dans la zone de focalisation du faisceau infra-rouge.

Le spectromètre utilisé est un Perkin-Elmer 683 connecté à un ordinateur permettant le traitement des spectres. Nous avons travaillé en différentiel en plaçant deux cellules sur les faisceaux de mesure et de référence, seule la cellule de mesure contient une pastille auto-portante de  $\text{SnO}_2$ . Les spectres ainsi obtenus dépendent uniquement de la nature de l'échantillon, la symétrie de l'appareillage annulant les effets de l'atmosphère gazeuse environnante et de l'adsorption de l'eau sur les fenêtres. Tous les spectres ont été enregistrés à la température ambiante et sous circulation d'air sec. Nous avons choisi de travailler sous circulation pour se rapprocher des conditions d'étude, notamment de celles concernant les mesures électriques. Le banc d'essai mobile pour la circulation d'air ainsi que les traitements à  $\text{SO}_2$  est celui utilisé en thermogravimétrie.

Afin de se prémunir d'une évolution de notre produit durant les différents cycles thermiques que nous aurons à lui faire subir, les pastilles auto-portantes sont préparées à partir d'une poudre initialement chauffée à  $600^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes. Cette opération a pour but d'éviter une dégradation de la transmission des pastilles au moment du chauffage. Une fois la mise en place de l'échantillon réalisée, tous les traitements thermiques et gazeux se font in situ, et c'est là l'intérêt d'utiliser de telles cellules chauffantes.

### I.3.2.2. Résultats

Les spectres obtenus représentent la variation de la transmission en fonction du nombre d'onde (exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ ) de la radiation infrarouge incidente.

Le spectre d'une pastille auto-portante de  $\text{SnO}_2$  enregistré entre  $4000$  et  $200 \text{ cm}^{-1}$  est représenté sur la figure III.7. Les deux grandes bandes qui apparaissent entre  $200$  et  $800 \text{ cm}^{-1}$  sont représentatives des vibrations du réseau de  $\text{SnO}_2$  et elles ne présentent pas d'intérêt particulier pour cette étude. La zone  $800-1600 \text{ cm}^{-1}$  est généralement riche en informations notamment au niveau de l'adsorption des gaz. En fait cette zone est très délicate à exploiter et nécessite souvent de disposer d'échantillons possédant une bonne transmission, ce qui n'est pas spécialement le cas pour nos produits.

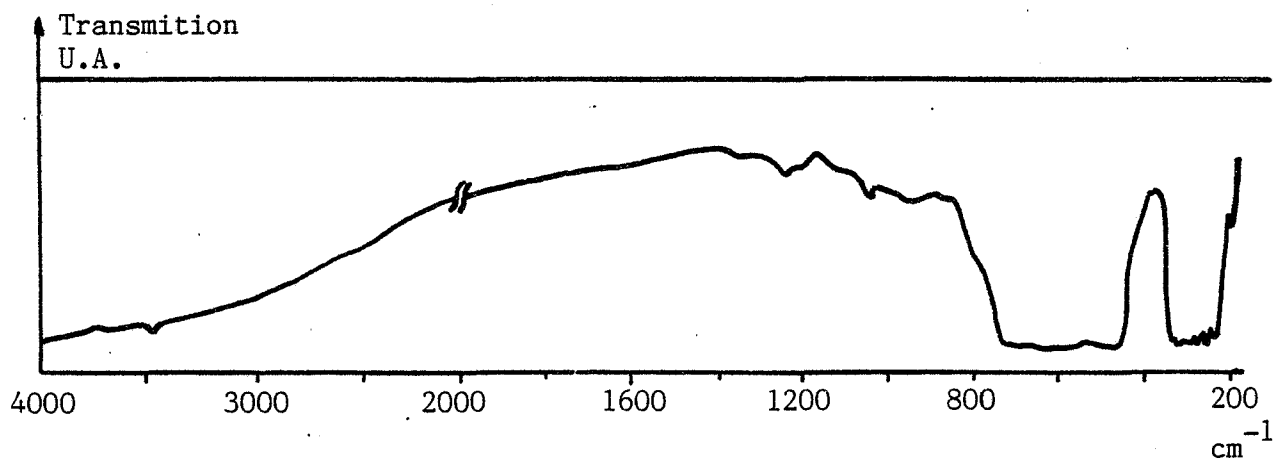


Figure III.7 : Spectre général d'une pastille auto-portante  
de 20 mg de  $\text{SnO}_2$

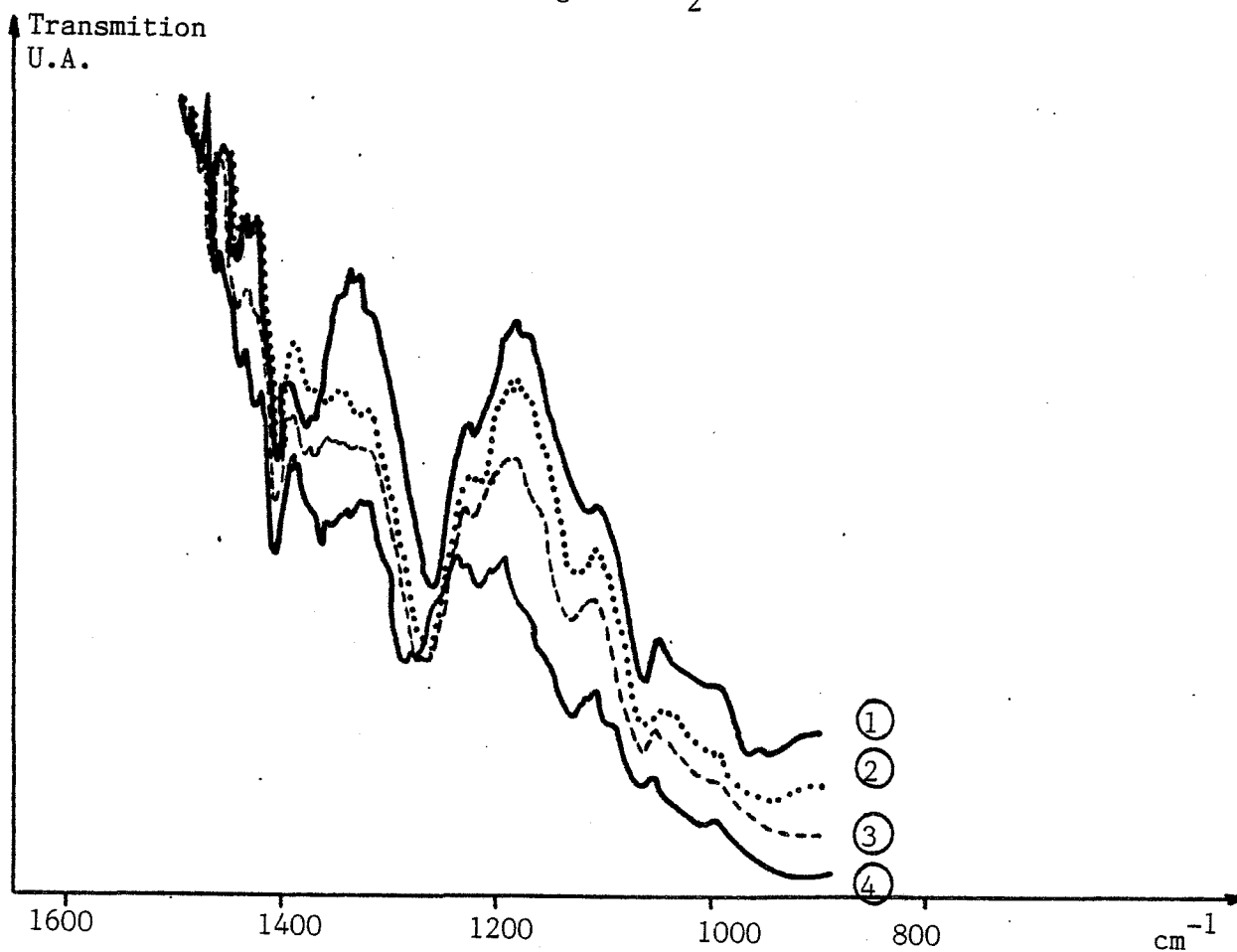


Figure III.8 : Spectres Infra-Rouge dans la zone  $800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$

- ① Avant recuit à  $350^\circ\text{C}$       ② Après  $\frac{1}{2}$  heure de chauffage à  $350^\circ\text{C}$   
 ③ Après 10 minutes de traitement  $\text{SO}_2$  à  $200^\circ\text{C}$       ④ Idem à  $300^\circ\text{C}$

Enfin, la zone  $2500-4000\text{ cm}^{-1}$  est généralement intéressante car elle correspond aux longueurs d'ondes d'absorption de l'eau et des espèces hydroxylées en général. De plus, peu d'autres espèces adsorbées interfèrent dans cette zone. C'est pourquoi la spectroscopie infra-rouge a été largement utilisée pour l'étude de l'hydratation d'oxydes.

On peut citer les travaux de Peri (89) concernant  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de Deane (90) vis-à-vis de  $\text{MgO}$ , ou encore de Atherton (91) relatifs à  $\text{ZnO}$ . De façon très résumée, ces travaux font généralement état de larges bandes d'absorption dans la zone  $3500-3700\text{ cm}^{-1}$ . Au cours de la déshydratation ces bandes évoluent vers des raies plus fines, et cela semble pouvoir s'interpréter sur la base d'une diminution du nombre de liaisons hydrogène en fonction de la diminution du degré de recouvrement en eau.

Au départ, cette étude était programmée pour visualiser d'éventuelles modifications du dioxyde d'étain après traitement au dioxyde de soufre. Il était donc intéressant d'étudier quel type de liaison  $\text{SO}_2$  établissait avec la surface du  $\text{SnO}_2$ . La littérature fait état de nombreuses études relatives à l'action de  $\text{SO}_2$  sur l'alumine. L'adsorption de  $\text{SO}_2$  conduit généralement à l'apparition de deux raies à  $1150$  et  $1360\text{ cm}^{-1}$  (92), mais on note la présence d'une autre raie à  $1060\text{ cm}^{-1}$  quand  $\text{SO}_2$  est plus fortement lié (93)(94). D'autres travaux montrent l'apparition de deux nouvelles raies à  $1290$  et  $1080\text{ cm}^{-1}$  lorsqu'il y a formation de sulfate (95) (96).

Nous avons donc étudié en détails la zone  $800-1600\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres obtenus avant recuit, après recuit sous air à  $350^\circ\text{C}$ , et après traitement à  $\text{SO}_2$  à  $200$  et  $300^\circ\text{C}$  sont portés sur la figure III.8. Comme on peut le constater aucune différence notable n'apparaît entre ces spectres. On peut juste noter la présence d'un pic très faible vers  $1360\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre correspondant à l'échantillon traité à  $300^\circ\text{C}$ . Cette difficulté à visualiser les raies correspondant à  $\text{SO}_2$  ou au sulfure est certainement liée à la complexité du spectre de  $\text{SnO}_2$  dans cette zone.

En fait, cette étude n'a pas été entièrement négative car parallèlement à l'analyse de la zone  $800-1600\text{ cm}^{-1}$ , nous avons suivi l'évolution du spectre dans la zone  $2500-4000\text{ cm}^{-1}$  et nous y avons effectivement observé une importante modification après traitement (voir figure III.9) : la raie à  $3480\text{ cm}^{-1}$  que l'on attribue à la présence d'un groupement hydroxyle disparaît

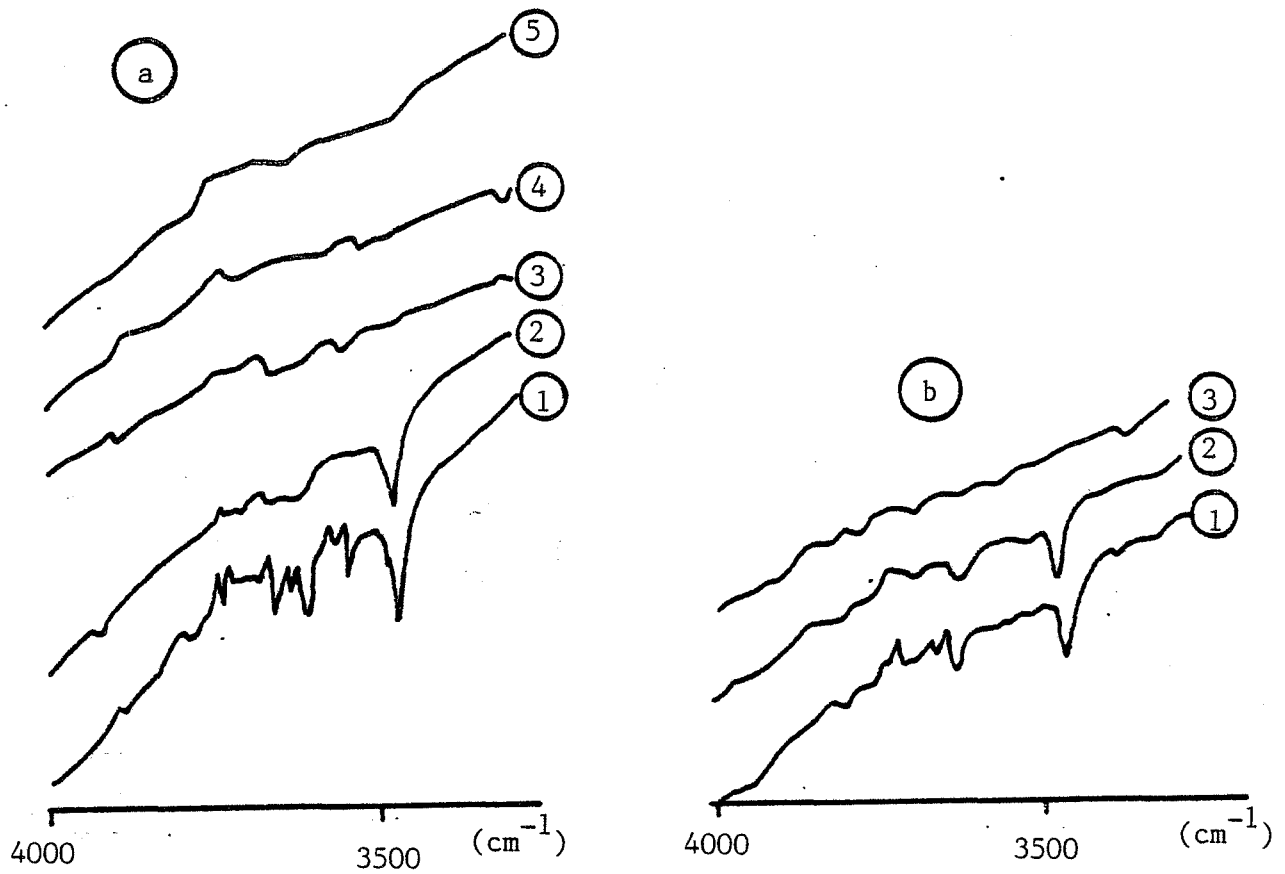


Figure III.9 : Spectres Infra-Rouge

- Séquence (a) : ① Avant recuit ② Après recuit 400°C ③ Après SO<sub>2</sub> à 400°C  
 ④ Après une nuit à température ambiante ⑤ Après recuit à 400°C
- Séquence (b) : ① Après recuit 400°C mais avant traitement  
 ② Après 5 minutes de traitement SO<sub>2</sub> à 200°C  
 ③ après 5 minutes de traitement SO<sub>2</sub> à 300°C

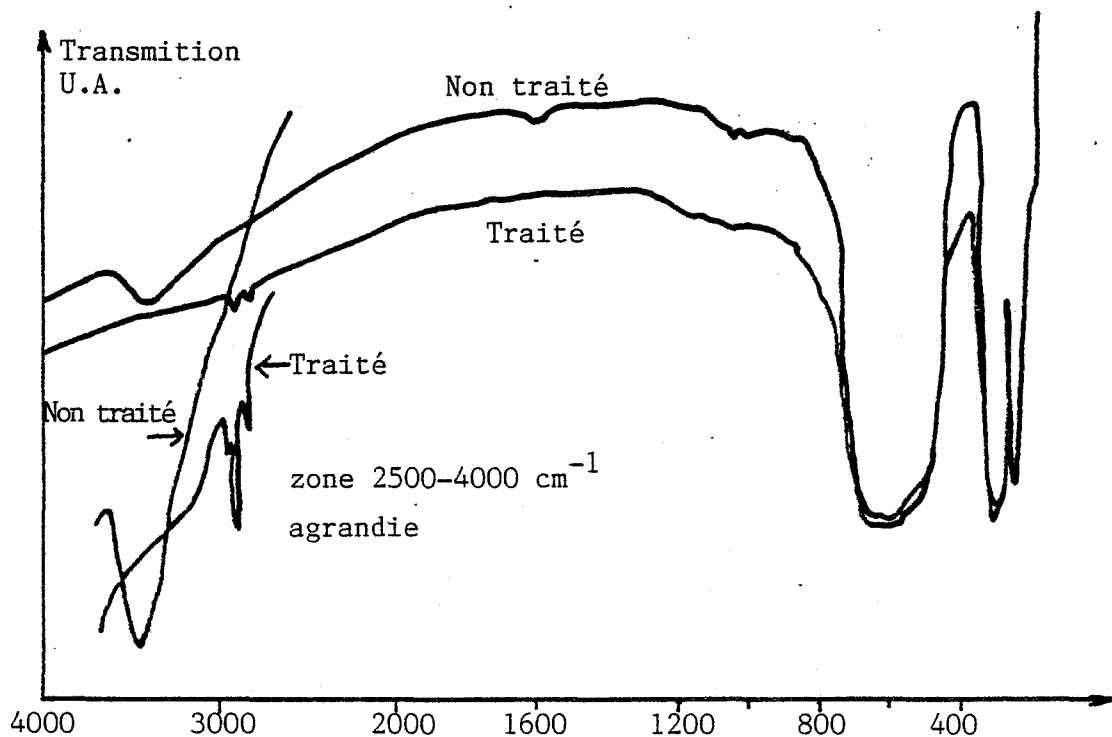


Figure III.10 : Spectre Infra-Rouge d'une pastille de 150 mg de KBr contenant 3 mg de SnO<sub>2</sub> (Référence : 150 mg KBr)

après traitement à  $\text{SO}_2$ , et ceci de façon irréversible. Le détail d'une telle expérience est décrit ci-dessous.

Avant recuit, le spectre de  $\text{SnO}_2$  comporte un massif important s'étendant de 3400 à 3700  $\text{cm}^{-1}$  (courbe 1, figure III.9 a). Ce massif disparaît après recuit (courbe 2) en ne laissant subsister qu'une raie fine à 3480  $\text{cm}^{-1}$ . Ceci est certainement le résultat d'une désorption d'eau physisorbée. Après action de  $\text{SO}_2$  à 400°C on constate que la raie à 3480  $\text{cm}^{-1}$  a complètement disparu (courbe 3) et qu'il est impossible de la régénérer, soit par circulation d'air humide à température ambiante (courbe 4, enregistrée après 18 heures de circulation), soit par recuit à 400°C (courbe 5). Ainsi il semble bien que  $\text{SO}_2$  interagisse avec le dioxyde d'étain par l'intermédiaire de certains groupements hydroxyles. Ce résultat est important, dans la mesure où il constitue un critère chimique du traitement de nos échantillons.

Nous avons alors profité de ces expériences pour observer à partir de quelle température le dioxyde de soufre réagissait à la surface du dioxyde d'étain. On constate sur la figure III.9 b qu'après traitement à 200°C la raie à 3480  $\text{cm}^{-1}$  subsiste encore (courbe 2) alors qu'elle a totalement disparu après traitement à 300°C (courbe 3).

Un certain nombre d'expériences complémentaires ont été réalisées sur des pastilles avec support de KBr ; les résultats (figure III.10) obtenus avec ces produits confirment les observations précédentes et mettent de plus en valeur l'apparition d'un doublet à 2920 et 2840  $\text{cm}^{-1}$  sur l'échantillon traité. Ce phénomène particulièrement évident sur ce type d'échantillons a néanmoins été observé, mais de façon non reproductible, sur les pastilles auto-portantes. De façon générale, ce doublet que l'on attribue souvent à la présence d'eau physisorbée semble dans notre cas disparaître au moment du recuit et réapparaître après traitement à  $\text{SO}_2$ .

### I.3.2.3. Discussion

Le rôle joué par les groupements hydroxyles présents à la surface d'oxydes métalliques a été abondamment étudié en particulier vis-à-vis des propriétés acido-basiques de tels composés (97) . Ces travaux le plus souvent réalisés par spectroscopie infra-rouge utilisent des produits révélateurs



comme la pyridine et l'ammoniac qui s'adsorbent préférentiellement sur des sites basiques et acides. L'importance du caractère amphotère des groupements hydroxyles a été démontrée dans l'étude de l'adsorption de gaz sur des oxydes tels que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{ZnO}$  (89-91) (97) et notamment dans le cas de  $\text{SO}_2$ . On constate alors une modification importante des spectres infra-rouge après adsorption de  $\text{SO}_2$  dans la zone  $3000-4000 \text{ cm}^{-1}$  qui se traduit généralement par la diminution de la large bande due à l'adsorption de l'eau au profit de raies plus fines représentatives de groupements hydroxyles isolés. Ces travaux concernent particulièrement l'adsorption de  $\text{SO}_2$  sur l'alumine (92-94) (98) (99). En fait ces résultats ne sont pas toujours cohérents d'un auteur à l'autre et semblent dépendre de l'origine et de l'histoire de l'échantillon étudié.

Aussi, il n'est pas très étonnant que nos propres résultats, qui peuvent être décrits par l'évolution d'une large bande entre  $3400$  et  $3700 \text{ cm}^{-1}$  vers une raie fine à  $3480 \text{ cm}^{-1}$  après recuit, puis sa disparition au profit de l'apparition d'un doublet vers  $2900 \text{ cm}^{-1}$  après traitement à  $\text{SO}_2$ , ne coïncident pas nécessairement avec ceux que l'on peut relever dans la littérature concernant le dioxyde d'étain non traité. En effet Lepatey (100) attribue une raie assez importante centrée vers  $3460 \text{ cm}^{-1}$  à la présence d'espèces hydroxyles alors que Thornton et Harisson (101) présentent des résultats faisant état d'une très large bande centrée vers  $3200 \text{ cm}^{-1}$  et qui laisse apparaître une raie plus fine à  $3640 \text{ cm}^{-1}$  en fonction de différentes températures de recuit. On notera que ces derniers auteurs ont largement étudié  $\text{SnO}_2$  par infra-rouge notamment par l'intermédiaire de nombreux révélateurs (101-104).

Pour conclure, on peut dire que cette étude par infra-rouge a permis de mettre en évidence une évolution des groupements hydroxyles à la surface de  $\text{SnO}_2$  au cours du mécanisme d'interaction avec le dioxyde de soufre. Ce résultat, qui est conforme à un grand nombre d'observations sur les oxydes métalliques, constitue un pas important pour notre étude car il montre de façon concrète le rôle joué par l'eau au cours de telles interactions. Aussi, nous avons décidé de suivre plus en détails les différentes espèces hydroxylées présentes à la surface du dioxyde d'étain, et ceci par thermodésorption, objet du paragraphe suivant.

## II - ETUDE DES ETATS DE SURFACE PAR THERMODESORPTION

Cette technique consiste à analyser à l'aide d'un spectromètre de masse ou d'un chromatographe les espèces désorbées par un échantillon lorsqu'on élève sa température. Cette méthode est particulièrement bien adaptée à l'étude des gaz chimisorbés à la surface des solides.

De par sa facilité d'emploi et de par la richesse des informations qu'elle fournit sur la nature des espèces adsorbées et sur leur énergie de liaison, cette technique a servi de support à de nombreuses études effectuées dans notre laboratoire. On peut se référer aux travaux de I. Guillemin (105) concernant le dégazage de poudres d'aluminium, de N.D. Bui (70) pour l'étude du dioxyde d'étain, et surtout de J.C. Le Thiesse (51). Ce dernier au cours de son travail de thèse relatif à l'étude des interactions  $O_2/SO_2/NiO$ , a particulièrement décrit le montage expérimental, le fonctionnement d'un tel analyseur, l'interprétation des spectres de thermodésorption, ainsi qu'une méthode permettant par déconvolution empirique des spectres, de calculer les valeurs des énergies d'activation des espèces adsorbées.

### II.1. Description de la technique d'analyse par thermodésorption

#### II.1.1. Dispositif expérimental

Nos expériences ont été réalisées indifféremment sur les deux types d'appareillage existant au laboratoire et qui sont respectivement équipés d'un spectromètre "Balzers QMG-111 A" et d'un spectromètre "Balzers QMG-64". Nous décrirons ici l'installation qui a été la plus utilisée au cours de cette étude, à savoir celle qui est équipée de spectromètre QMG-111A, le plus performant.

L'ensemble de l'installation est représenté sur la figure III.11. Il comprend trois parties : une enceinte ultra-vide pour le spectromètre de masse, un réacteur pour des expériences sous vide statique avec son four et son groupe de pompage, un réacteur pour des expériences sous circulation de gaz avec son four et son capillaire.

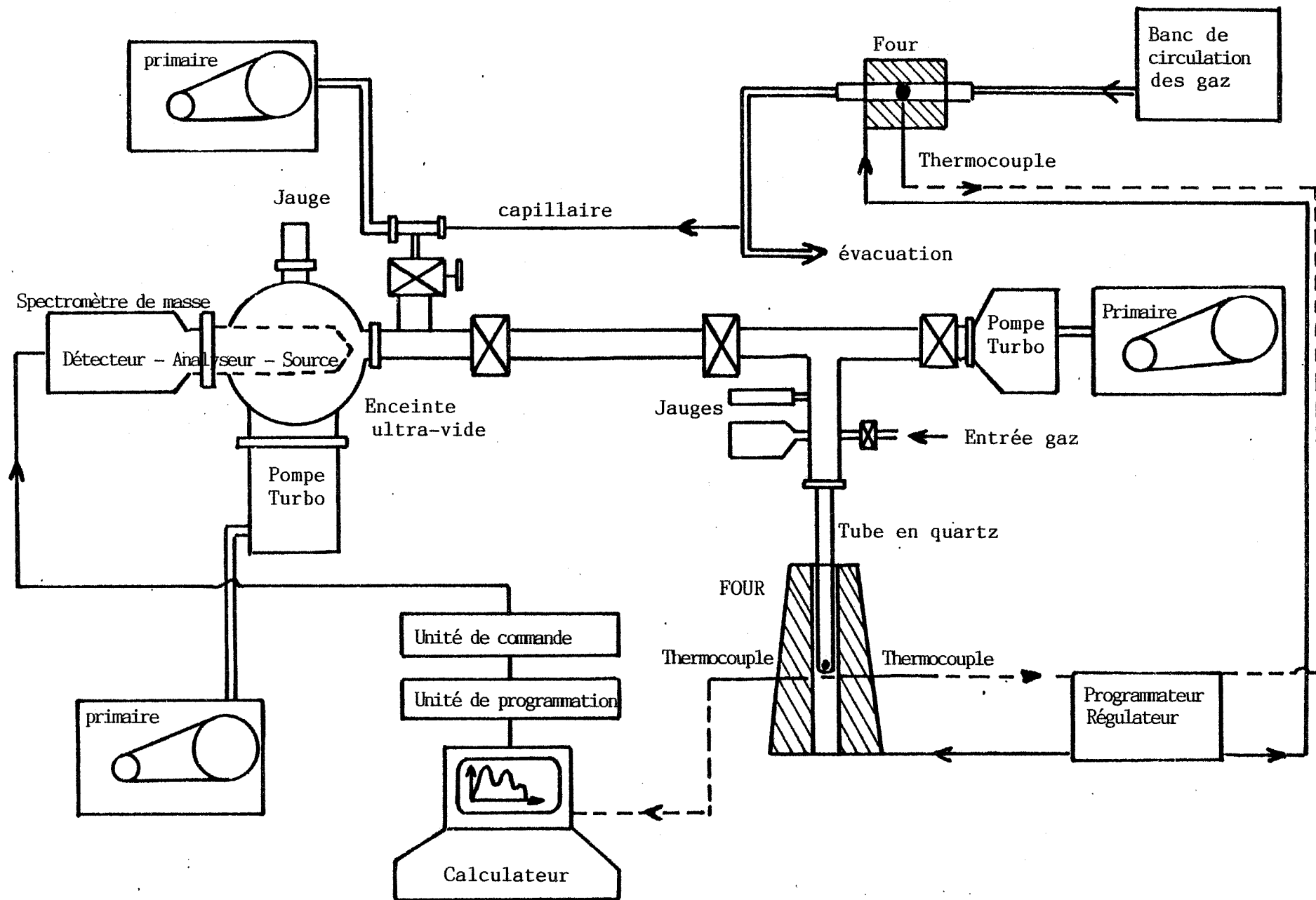


Figure III.11 : Installation de thermodésorption

Le spectromètre de masse est monté sur une enceinte ultra-vide où le pompage est assuré par un groupe turbomoléculaire (150 litres/s) associé à une pompe primaire à palettes. Cette enceinte comporte des brides de raccordement pour une jauge secondaire et pour l'entrée des gaz à analyser. La tête de détection est placée de telle façon que les molécules analysées traversent obligatoirement la chambre d'ionisation du spectromètre avant d'être évacuées par le groupe de pompage. L'ensemble muni de joints métalliques peut être étuvé jusqu'à 300-350°C, ce qui permet de maintenir l'enceinte sous une pression résiduelle meilleure que  $10^{-8}$  torr lorsqu'elle est fermée sur elle-même, et de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  torr pendant les analyses.

Généralement les analyses sont effectuées sous vide. Pour cela, l'échantillon est placé dans un tube en quartz et porté sous vide à l'aide d'un deuxième groupe de pompage turbomoléculaire (120 litres/s). Un ensemble de jauges primaires et secondaires permet de contrôler la pression. Quand on a atteint un vide de l'ordre de  $10^{-6}$  torr (ce qui nécessite une heure de pompage environ), le réacteur contenant l'échantillon est isolé de ce groupe de pompage, et il est alors mis en communication avec l'enceinte du spectromètre. La connexion de cet ensemble est optimisée de façon à éviter le plus possible les "volumes morts", tout en conservant une bonne conductance. Cette partie est régulièrement étuvée (150°C), et les remises à l'air sont effectuées le plus rapidement possible surtout lorsqu'on veut suivre l'eau ou les espèces hydroxylées. Un four vertical assure le chauffage (jusqu'à 1000°C). Un ensemble programmeur-régulateur de température permet de monter en température de façon linéaire avec des vitesses variant de 1 à 30°C/minute, ou de travailler en isotherme.

Dans certains cas, il est souhaitable de pouvoir travailler à pression atmosphérique. Bien que ce type d'analyses soit délicat, car généralement moins sensible que le précédent, il présente l'avantage de se rapprocher des conditions réelles d'utilisation du matériau. Pour cela, on utilise un capillaire de 1 m de longueur (diamètre intérieur 0,15 mm) qui permet de passer de la pression atmosphérique à 1 torr par perte de charge et par pompage primaire. Par intermédiaire d'une vanne à diaphragme, le gaz est ensuite détendu de 1 torr à la pression d'analyse choisie. Le capillaire et la vanne sont constamment étuvés à 150°C. Pour atteindre une bonne sensibilité, on travaille à des pressions assez élevées, de l'ordre de  $10^{-5}$  torr, la pression

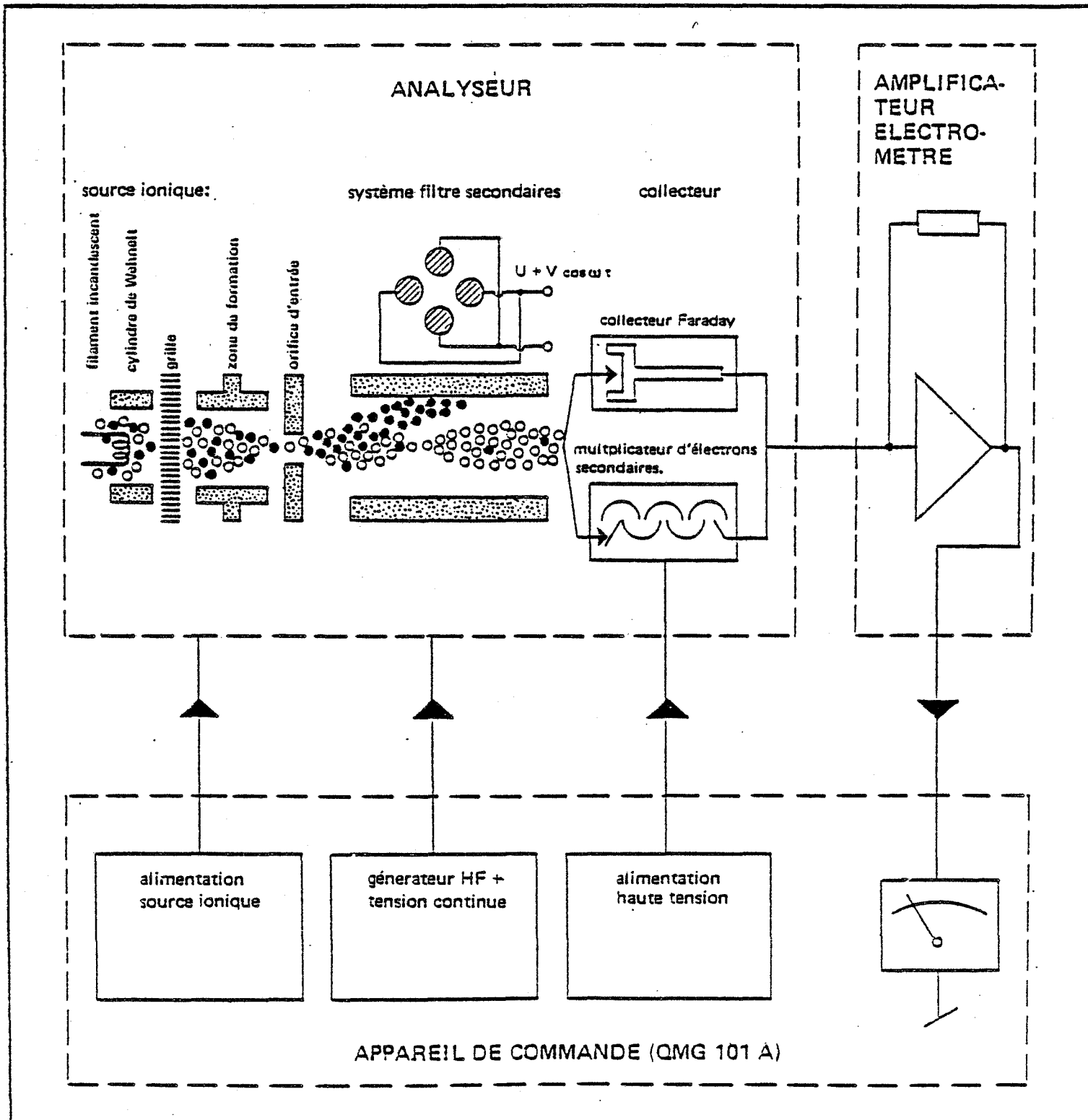


Figure III.12 : Principe de fonctionnement du spectromètre de masse

limite de travail du spectromètre se situant vers  $5 \cdot 10^{-4}$  torr. L'installation doit comporter le moins possible de "volumes morts". Pour cela le réacteur est constitué d'un tube en quartz de faibles dimensions (longueur = 20 cm, diamètre intérieur = 20 mm). Le four de petite taille pouvant atteindre  $800^{\circ}\text{C}$  est commandé par le même programmateur-régulateur que précédemment. Un banc de circulation de gaz permet d'effectuer des traitements in situ, mais il permet surtout d'entraîner les espèces thermodésorbées et de favoriser ainsi le transfert de ces espèces vers le piquage du capillaire. La sensibilité de la mesure peut être améliorée en optimisant le débit gazeux et la vitesse de montée en température.

### II.1.2. Le spectromètre de masse

Il se compose de trois parties : la source, l'analyseur et le détecteur (figure III.12).

La source est de type à ionisation à cathode chaude. Un filament de rhénium émet par effet thermoélectronique des électrons qui ionisent les molécules à analyser, en donnant alors naissance à un ensemble de fragments ioniques représentatifs de chaque espèce. Par exemple une molécule AB fournit après ionisation les fragments  $\text{AB}^+$  (pic parent),  $\text{A}^+$ ,  $\text{B}^+$ ,  $\text{AB}^{2+}$ ,  $\text{A}^{2+}$ ,  $\text{B}^{2+}$ , etc... L'intensité du courant "filament" est réglée de façon à garder constant le courant électronique, condition essentielle pour assurer la quantitativité de la méthode. Le rendement d'ionisation d'une molécule est alors fonction de nombreux paramètres dont :

- la composition et la pression du gaz dans l'enceinte,
- le potentiel d'ionisation et l'énergie de dissociation de la molécule,
- la valeur du courant électronique (0,1 à 1 mA),
- l'énergie des électrons primaires (70 à 100 eV).

Les ions sont alors accélérés hors de la chambre d'ionisation à l'aide d'une faible tension (-2 à -8V).

L'analyseur est constitué d'un quadrupôle. Depuis l'apparition de ce type d'analyseur, la spectrométrie de masse a considérablement évolué. En effet les analyseurs à secteur magnétique, bien que possédant une haute résolution, étaient encombrants et généralement délicats à l'emploi en particulier

au niveau de la focalisation du faisceau. Par contre les analyseurs quadrupolaires peuvent être de petite taille (barreau d'environ 10 cm de longueur pour le QMA-111A) et leur principe de fonctionnement entièrement électronique permet un balayage rapide des masses avec une bonne résolution, sans nécessiter une optique de source très sophistiquée. Le principe de cet analyseur, basé sur la distribution des particules dans l'espace en fonction des tensions des électrodes, est décrit en détail dans la thèse de J.C. Le Thiesse (51). De façon simplifiée, on peut dire que le filtre quadrupolaire est constitué de deux paires d'électrodes sur lesquelles on applique une tension  $U + V \cos \omega t$  qui est la résultante d'une tension continue  $U$  et d'une tension alternative de fréquence  $\omega$  élevée. Tous les ions propulsés dans le champ quadrupolaire exécutent des mouvements oscillatoires fonction de leur masse, et cela perpendiculairement à l'axe du champ. Seuls les ions dont la masse ( $m$ ) et la charge élémentaire ( $e$ ) remplissant les conditions de filtrage, traversent le champ quadrupolaire, telles que :

$$\frac{m}{e} = \frac{U}{\omega^2}$$

La résolution d'un tel système dépend du nombre d'oscillations dans le filtre, et par conséquent de leur vitesse initiale et de la fréquence du champ. C'est pourquoi on a intérêt à injecter dans le filtre des ions sous faible tension d'accélération et à utiliser une fréquence aussi élevée que possible (2,5 MHz dans notre cas).

Le détecteur qui équipe ce spectromètre est un multiplicateur d'électrons secondaires (MES), système bien plus sensible qu'un détecteur du type "cage de Faraday". Il est constitué de 17 dynodes en cuivre-béryllium. A la sortie du filtre quadrupolaire les ions sont collectés sur la première dynode où ils donnent naissance à un courant amplifié par le MES avec un temps de réponse quasiment nul. Le gain, et par conséquent la sensibilité du système de détection, est fonction de la tension de polarisation appliquée aux dynodes (1 à 3 KV). Pour une tension de 3 KV, le gain est de l'ordre de  $10^5$  et la sensibilité de  $10^{-4}$  A/torr, c'est-à-dire qu'un courant ionique de  $10^{-16}$  A reçu sur la première dynode (soit un flux de 600 ions/seconde) correspond à une pression de  $10^{-12}$  torr. Le courant est alors amplifié et converti en tension par un amplificateur du type électromètre qui délivre 10 V pleine échelle pour chaque gamme de mesure ( $10^{-6}$  A à  $10^{-12}$  A). Ainsi la plus petite pression

Tableau III.2

Etalonnage du spectromètre de masse - Rendement d'ionisation

m/e \ gaz	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub>	vide résiduel	air atmospherique circulation P = 5 x 10 <sup>-6</sup>
7		0,3					
8	0,4						
12			19				
13			0,2				
14		21				11	11,5
15							
16	41		33	9	18	5	3,0
17				34		5,5	0,3
18				100		21	1,2
22			1,8				
24					2,5		
28		100	30			100	100
29		0,8	0,3				0,6
32	100				43	18,5	18,8
34	0,4				3		
40							0,6
44			100			2,5	0,2
45			1,1				
46			0,4				
48					100		
50					4,6		
64					61		
66					3		



partielle détectable est  $P_1$  telle que :

$$P_1 = \text{sensibilité maximale de l'électromètre} / \text{sensibilité du détecteur} \times \text{gain}$$
$$P_1 = 10^{-12} / 10^{-4} \times 10^5 = 10^{-13} \text{ torr.}$$

Il est important de noter que le temps de réponse, c'est-à-dire la durée de stabilisation de l'électromètre, augmente avec la sensibilité choisie (0,2 ms pour  $10^{-6}$  A à 200 ms pour  $10^{-12}$  A), et que cela conditionnera le choix de la vitesse de balayage des masses.

### II.1.3. Exploitation des spectres de thermodésorption

Nous avons vu que de nombreux paramètres intervenant soit au niveau de la source (conditions d'ionisation), soit du filtre quadrupolaire, soit du système de détection (multiplicateur et électromètre) vont jouer un rôle important sur la sensibilité, la résolution, et les rapports d'intensité obtenus pour différentes molécules selon leur fragmentation. En ce qui concerne les rapports d'intensité, il existe des tables (106) qui permettent l'identification des composés à partir de leurs pics de fragmentation. Mais les intensités relatives de ces pics ne sont données qu'à titre indicatif car elles varient dans une large proportion en fonction des appareils utilisés. Ainsi des étalonnages sont absolument nécessaires et les résultats concernant les gaz étudiés dans ce travail sont présentés dans le tableau III.2. Les mesures concernant l'analyse du vide résiduel et celles de l'air atmosphérique à partir du capillaire sont effectuées régulièrement pour contrôler d'une part une éventuelle contamination par la vapeur d'eau ou par les hydrocarbures, et d'autre part l'efficacité de détection (pollution progressive de la source). Enfin, nous ajouterons que les "blancs" sont généralement enregistrés avant toute introduction d'échantillon.

Lors du processus de thermodésorption, qui peut être assimilé à un acte élémentaire, les particules adsorbées suivent un chemin réactionnel qui passe par un état activé. Cet état, appelé "complexe activé", a une énergie qui correspond au sommet de la barrière sur le chemin réactionnel. Une méthode statistique, dite "méthode de l'état de transition", permet de calculer la vitesse à laquelle les particules vont franchir cette barrière énergétique. Ce calcul (107) dérive de la thermodynamique statistique, et il

implique trois hypothèses fondamentales :

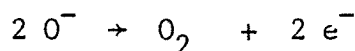
- l'énergie potentielle de la particule désorbée varie de façon continue pendant toute la transition,
- le mouvement des particules obéit aux lois de la mécanique classique,
- le complexe activé est constamment en équilibre avec les réactifs.

Le calcul conduit à l'expression de la vitesse de désorption  $V_d$  :

$$V_d = K_d \cdot e^{-E_d/RT} (X)^n$$

où .  $(X)$  = concentration des particules adsorbées

- .  $n$  est l'ordre de la réaction :  $n = 1$  si la particule adsorbée donne une molécule non dissociée,  $n = 2$  si deux particules adsorbées sont nécessaires pour fournir une molécule de gaz, par exemple :



- .  $E_d$  est l'énergie d'activation du complexe activé, c'est-à-dire l'énergie de désorption
- .  $K_d = \frac{KT}{h} e^{\Delta S^*/R}$  est appelé facteur de fréquence avec  $\Delta S^*$  l'entropie d'activation.

L'enregistrement d'une telle courbe  $V_d = f(T)$  constitue le spectre de thermodésorption d'une espèce donnée, puisqu'on enregistre directement le flux de particules désorbées en fonction de la température. Dans le cas d'une espèce isolée et compte tenu de l'expression de la vitesse, qui met en jeu le produit de deux termes ( $e^{-E_d/RT}$  et  $X^n$ ) qui varient en sens inverse avec la température, la courbe  $V_d = f(T)$  passe par un maximum pour une température  $T_m$  représentative de l'espace analysée.

Pour simplifier l'exploitation de ces spectres, on travaille en programmation linéaire de température.

S'il existe plusieurs espèces, chacune d'elles donne naissance à un pic, et on obtient alors un spectre relativement complexe avec des maxima

plus ou moins bien marqués. L'exploitation quantitative d'un tel spectre nécessite alors un traitement de désommation.

On notera enfin que plus l'espèce adsorbée est stable, c'est-à-dire plus elle est énergétiquement liée au solide ( $E_d$  grand), plus elle se désorbera à haute température ( $T_m$  grand).

## II.2. Résultats expérimentaux

### II.2.1. Comparaison entre $\text{SnO}_2$ traité et non traité

Dans un premier temps, une étude comparative des échantillons de  $\text{SnO}_2$  non traité et traité au dioxyde de soufre (15 minutes à  $500^\circ\text{C}$ ), a été entreprise pour mettre en évidence les modifications des états de surface dues au traitement, et en particulier celles correspondant aux groupements hydroxyles.

Les échantillons frittés et de masse identique (1 g) sont dégazés sous vide jusqu'à  $10^{-6}$  torr, puis soumis à une analyse par thermodésorption en chauffant le réacteur jusqu'à  $900^\circ\text{C}$  à une vitesse de  $20^\circ\text{C}/\text{minute}$ .

Un échantillon de  $\text{SnO}_2$  non traité (voir figure III.13) conduit principalement à une désorption d'eau et d'oxygène ; on note toutefois le départ de faibles quantités de monoxyde et de dioxyde de carbone entre  $200$  et  $400^\circ\text{C}$ . En ce qui concerne l'oxygène, il se désorbe entre  $700$  et  $900^\circ\text{C}$  sous la forme d'un large pic situé vers  $750^\circ\text{C}$ , et qui peut présenter un épaulement vers  $850^\circ\text{C}$ . Le spectre de l'eau est plus intéressant : il présente un très grand pic centré vers  $550^\circ\text{C}$  avec trois épaulements situés vers  $180$ ,  $380$  et  $750^\circ\text{C}$ . Des expériences de thermogravimétrie effectuées dans les mêmes conditions conduisent à des pertes de masse de l'ordre de  $2,5$  mg par gramme dans la même zone de température.

Avec un échantillon traité, on observe comme dans le cas précédent les mêmes espèces qui se désorbent, avec en plus la présence d'espèces soufrées (voir figure III.14). En ce qui concerne les espèces soufrées, elles ont été détectées en suivant les signaux  $m/e = 48$  et  $64$ , qui peuvent être représentatifs des espèces  $\text{SO}^+$  et  $\text{SO}_2^+$ . Le dégazage de ces espèces débute vers  $600^\circ\text{C}$  et conduit à deux spectres parfaitement homothétiques dans un rapport  $I_{64}/I_{48}$  constant, dont le maximum se situe vers  $800^\circ\text{C}$ .

Figure III.13

Spectre de thermodésorption  
des espèces présentes à la  
surface d'un échantillon  
de SnO<sub>2</sub> non traité

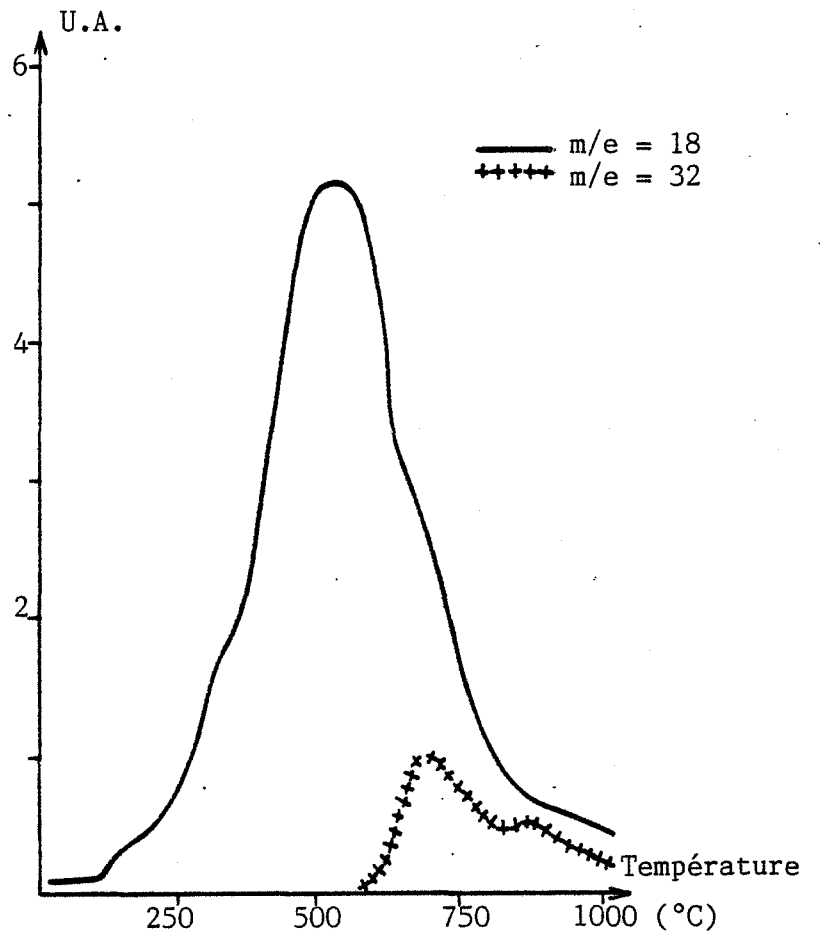
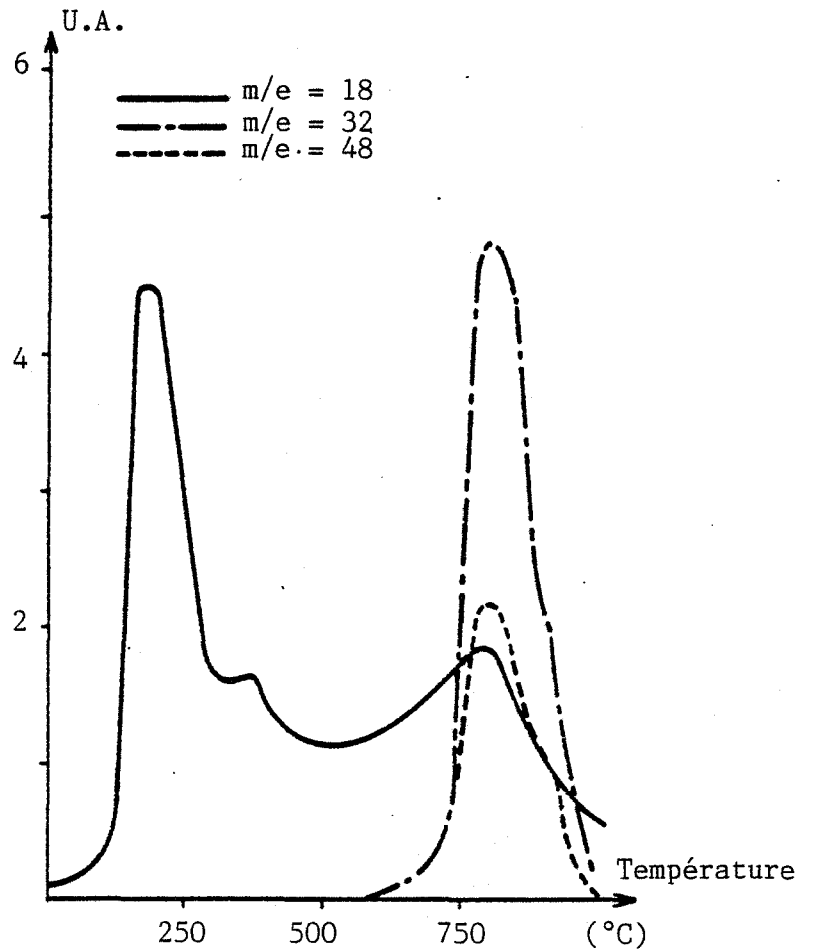


Figure III.14

Spectre de thermodésorption  
des espèces présentes à la  
surface d'un échantillon  
de SnO<sub>2</sub> traité



Le spectre du signal  $m/e = 32$ , qui peut être attribué dans ce cas à la présence d'oxygène et d'espèces soufrées dissociées, présente une modification par rapport à l'échantillon non traité. Il est en effet décalé vers les hautes températures, et parfaitement identique à ceux enregistrés pour les espèces soufrées. Son intensité est deux fois supérieure au spectre  $m/e = 48$ , soit  $I_{32}/I_{48} = 2$ .

Le fait que les éléments relatifs à  $I_{32}$  ou  $I_{48}$  ou  $I_{64}$  donnent des spectres parfaitement identiques semble indiquer qu'il s'agit de la désorption d'une seule espèce. Cette espèce étant représentative du traitement au dioxyde de soufre, il est intéressant de comparer ces informations à celles obtenues avec du  $SO_2$  pur. A partir du tableau III.2, on peut en effet constater que le rapport  $I_{32}/I_{48}$  a été trouvé égal à 0,4, et qu'il est très nettement inférieur à celui observé sur un échantillon traité. Tout cela semble indiquer qu'il ne s'agit pas d'une simple désorption de  $SO_2$ , mais que celui-ci a pu réagir avec des espèces oxygénées à la surface de  $SnO_2$ , et qu'il se trouve alors dans un état  $SO_x$  avec  $x > 2$  au moment de sa désorption. Un tel dégazage implique une plus importante désorption d'oxygène qu'avec  $SO_2$  pur et justifie la valeur des rapports  $I_{32}/I_{48}$  obtenue dans les deux cas.

Les conditions de dégazage de ces différentes espèces indiquent par ailleurs la limite supérieure ( $700^\circ C$ ) de stabilité de notre traitement en fonction de la température.

Un autre résultat important réside dans la modification considérable du spectre de désorption de l'eau après traitement : on constate en effet la quasi-disparition du pic à  $550^\circ C$  et ceci au profit du pic à  $180^\circ C$  ; les pics à  $380$  et  $750^\circ C$ , bien qu'apparaissant de façon plus distincte du fait de la disparition du pic à  $550^\circ C$ , gardent des intensités voisines de celles observées sur l'échantillon non traité. Tout cela implique une profonde modification des états de surface, et confirme ce que la spectroscopie infra-rouge a dévoilé, à savoir que les différents groupements hydroxyles présents à la surface du dioxyde d'étain, sont impliqués dans le mécanisme de traitement de nos échantillons.

Cette dernière remarque est importante car s'il peut apparaître normal de retrouver un composé soufré à la surface de  $SnO_2$ , il était par contre moins évident que le traitement mette en jeu une évolution de la nature des groupements hydroxyles.

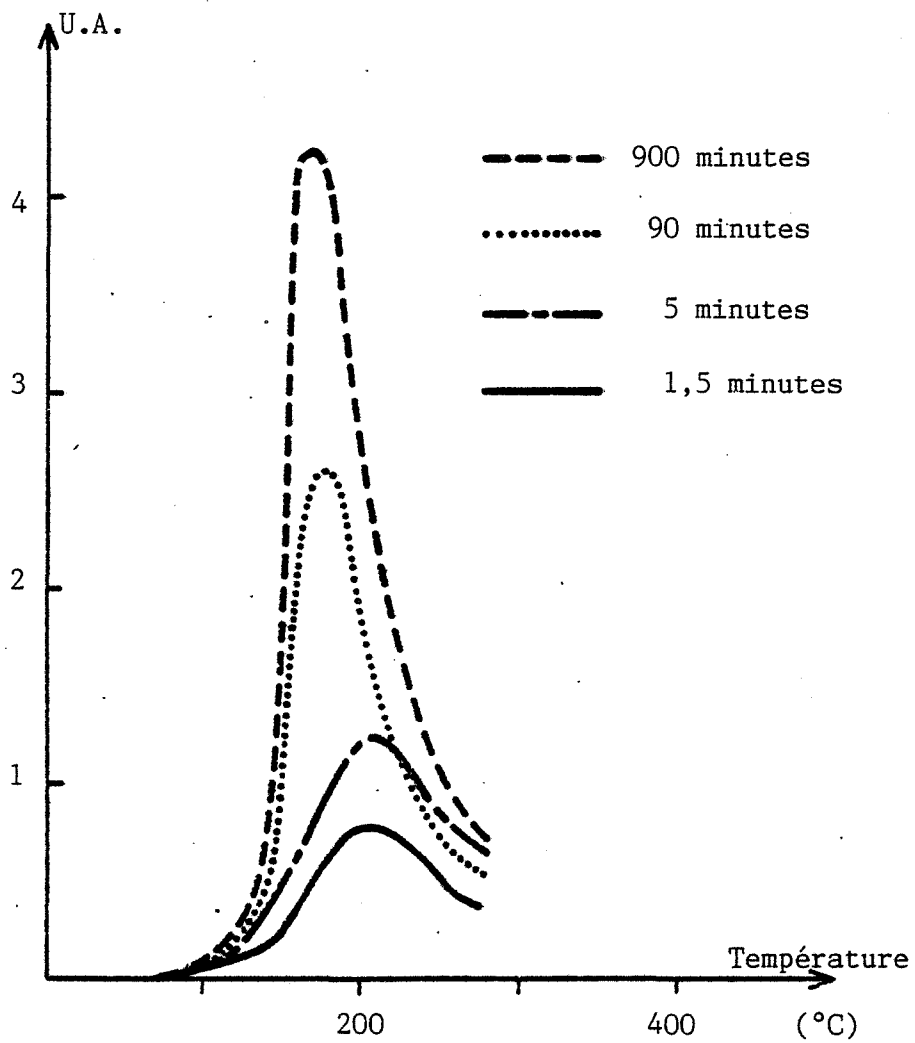


Figure III.15 : Influence du temps de séjour dans l'air d'un échantillon traité sur la concentration des espèces  $\text{OH}_{180}$

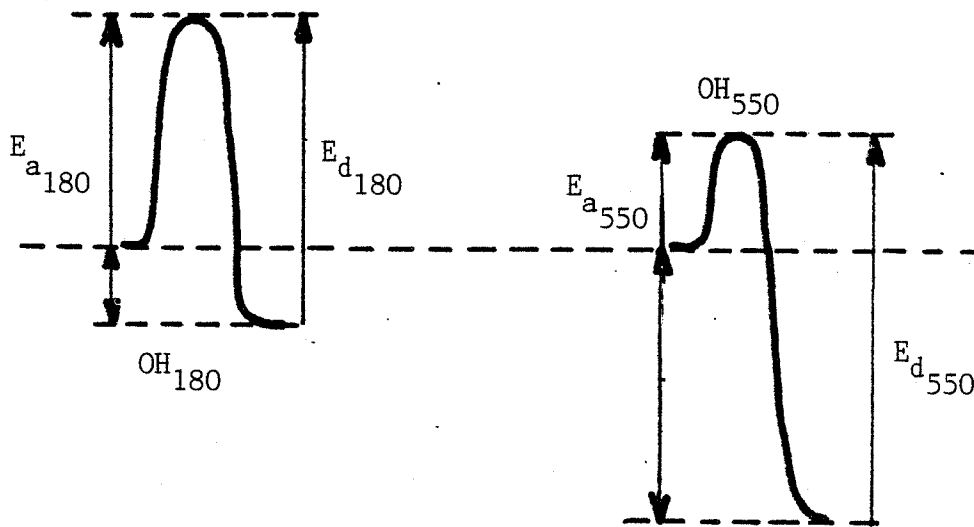


Figure III.16 : Diagramme énergétique des espèces  $\text{OH}_{180}$  et  $\text{OH}_{550}$

Afin d'approfondir les origines et les conséquences d'un tel phénomène, nous avons réalisé un certain nombre d'expériences de thermodésorption complémentaires.

### II.2.2. Evolution des spectres de thermodésorption

Par souci de simplification, nous désignerons par  $\text{OH}_{180}$  et  $\text{OH}_{550}$  les espèces hydroxyles qui se désorbent respectivement à 180 et 550°C.

A l'issue des expériences de thermodésorption précédentes, nous avons avancé l'hypothèse selon laquelle  $\text{SO}_2$  s'adsorbe à la surface du dioxyde d'étain suivant un mécanisme faisant intervenir l'espèce hydroxylée  $\text{OH}_{550}$  pour conduire à un composé soufré riche en oxygène. Il était donc intéressant de suivre d'une part les variations de la concentration de ces différentes espèces en fonction du temps de traitement, et par suite en fonction de la concentration des espèces soufrées adsorbées, et de déterminer d'autre part leurs conditions d'existence et de stabilité.

Avant d'étudier les effets de la durée du traitement à  $\text{SO}_2$ , nous décrirons un certain nombre d'expériences relatives aux conditions de régénération des espèces  $\text{OH}_{550}$  et  $\text{OH}_{180}$ .

L'espèce  $\text{OH}_{550}$  a naturellement été étudiée sur un échantillon non traité, et nous avons toujours constaté qu'une simple remise à l'air à température ambiante pendant des temps très courts inférieurs à la minute étaient suffisants pour régénérer complètement cette espèce. La procédure expérimentale consiste à faire subir à l'échantillon un traitement thermique au-dessus de 550°C sous vide, puis à le refroidir à température ambiante, et à l'analyser par thermodésorption avant et après remise à l'air. Dans le premier cas on obtient un spectre exempt de toute trace d'eau, dans le second cas on retrouve le spectre classique d'un échantillon brut.

A propos de l'espèce  $\text{OH}_{180}$  étudiée sur un échantillon traité, on enregistre une influence notable du temps de remise à l'air sur la régénération de cette espèce. La figure III.15 montre l'évolution du pic  $\text{OH}_{180}$  sur un échantillon traité initialement dégazé à 300°C, et remis à l'air à température

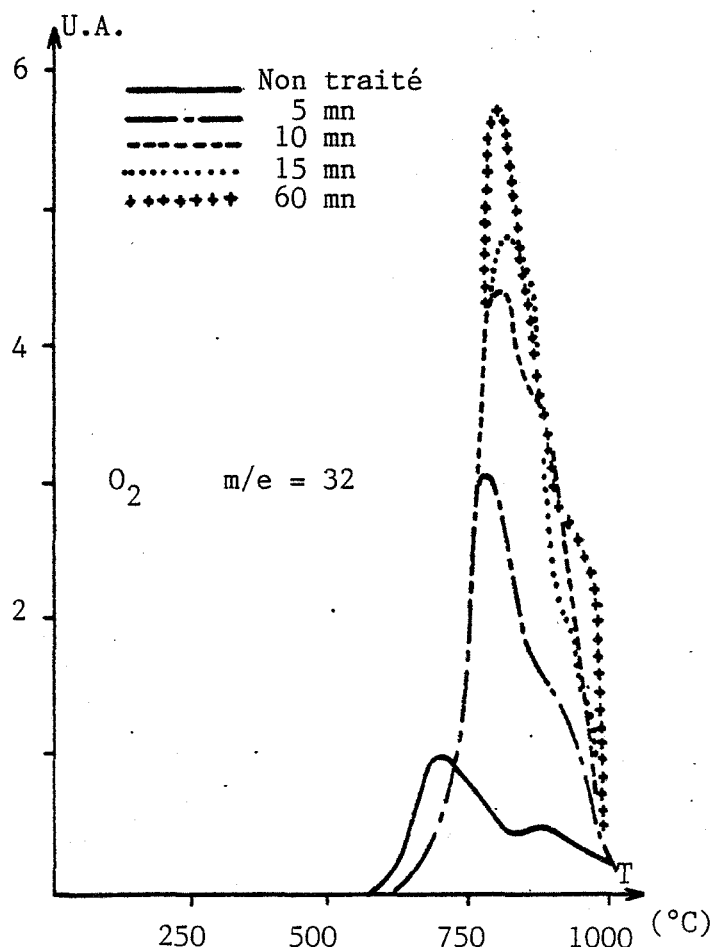
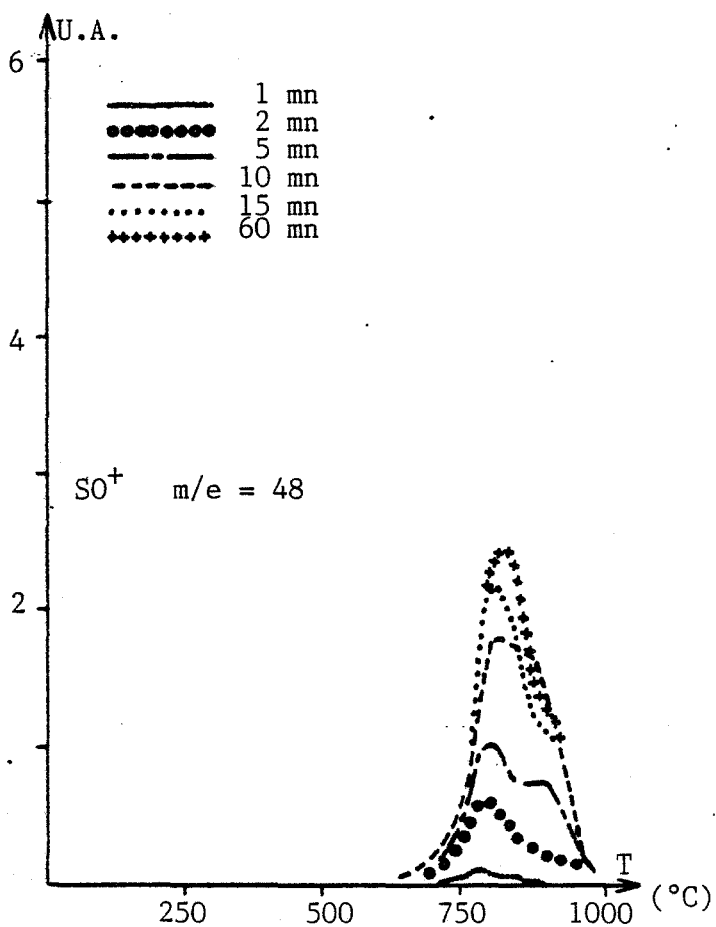
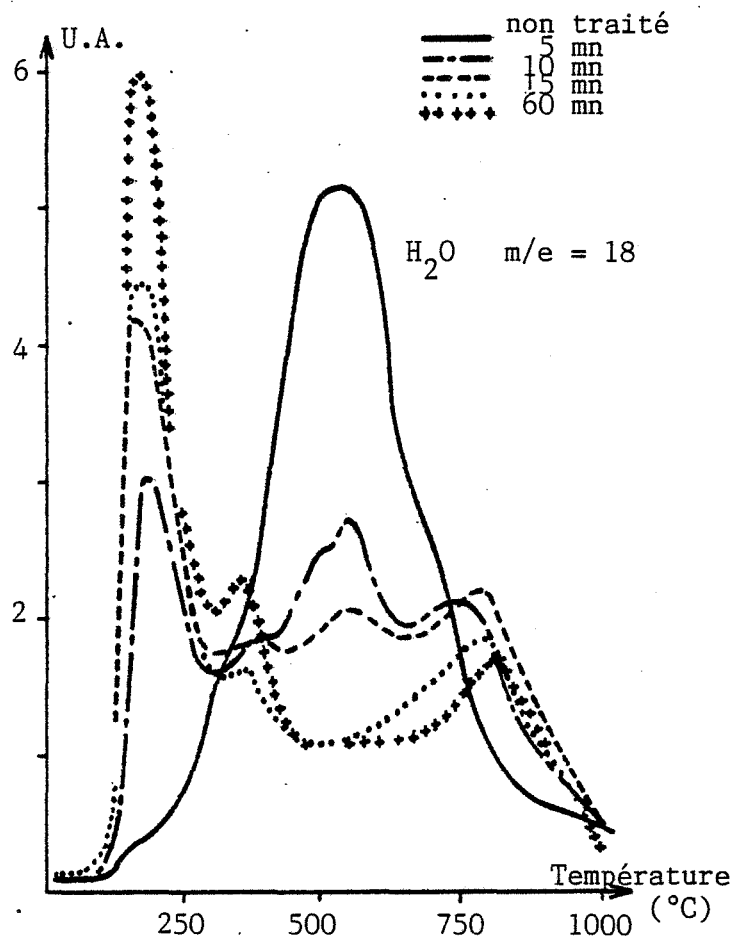
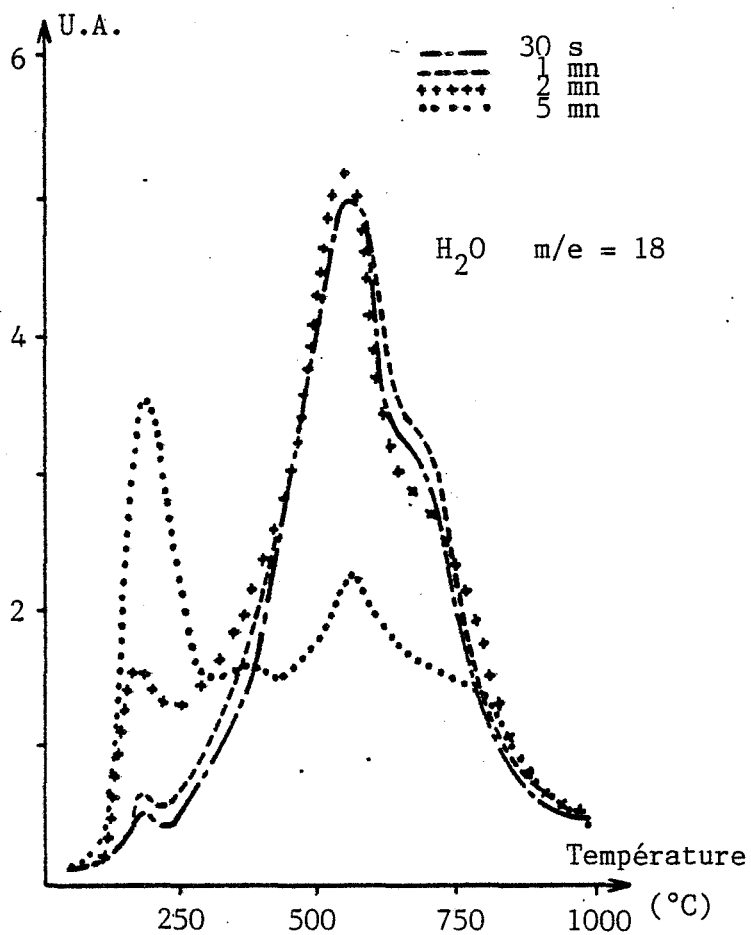


Figure III.17 : Evolution des spectres de thermodésorption en fonction de la durée du traitement  $SO_2$



ambiante pendant des temps différents. On constate que cette réhydratation est relativement lente. Toutefois, nous avons vu que l'espèce  $\text{OH}_{180}$  pouvait être présente sur un échantillon non traité, et que de façon générale l'intensité de son spectre de désorption dépend du temps de réhydratation, c'est-à-dire du traitement antérieur ou de l'histoire des échantillons.

Nous retiendrons de ces expériences que la cinétique d'adsorption de l'espèce  $\text{OH}_{550}$  est beaucoup plus importante que celle de l'espèce  $\text{OH}_{180}$ , c'est-à-dire que l'énergie d'activation  $E_{a550}$  doit être très inférieure à l'énergie d'activation  $E_{a180}$ . Dans l'hypothèse où les deux types de sites d'adsorption sont présents et disponibles à la surface de l'échantillon, on peut concevoir une adsorption sélective de l'espèce  $\text{OH}_{550}$ . Si l'on tient compte que cette espèce admet une énergie de désorption  $E_{d550}$  supérieure à celle de l'espèce  $\text{OH}_{180}$  ( $E_{d180}$ ), on peut proposer pour les deux sites d'adsorption le diagramme énergétique représenté à la figure III.16.

Dans le but de déterminer plus en détail l'action de  $\text{SO}_2$  sur l'évolution des espèces  $\text{OH}_{550}$  et  $\text{OH}_{180}$ , les échantillons ont été soumis à des traitements de durées différentes (de 1 à 60 minutes) à  $500^\circ\text{C}$ . Afin de standardiser cette procédure, tous les échantillons une fois traités, sont exposés 15 heures à température ambiante dans une atmosphère d'air dont la teneur en vapeur d'eau est parfaitement contrôlée.

Les spectres de thermodésorption obtenus pour l'eau ( $m/e = 18$ ), l'oxygène ( $m/e = 32$ ), et le dioxyde de soufre ( $m/e = 48$ ) sont reportés sur la figure III.17.

Les spectres correspondants aux espèces  $\text{SO}^+$  ( $m/e = 48$ ) et  $\text{SO}_2^+$  ( $m/e = 64$ ) croissent de façon analogue en fonction de la durée de traitement. Le rapport  $I_{64}/I_{48}$  restant constant et égal à 1,2, nous n'avons reporté sur la figure que les spectres correspondants à  $\text{SO}^+$ .

Pour l'oxygène, le spectre représentatif d'un échantillon non traité situé entre  $700$  et  $900^\circ\text{C}$ , se déplace brusquement vers de plus hautes températures dès les premiers stades du traitement, et il devient parfaitement identique aux spectres des espèces  $\text{SO}^+$  ou  $\text{SO}_2^+$ , présentant un maximum vers  $800^\circ\text{C}$ . L'intensité du spectre de l'oxygène croît avec le temps de traitement, et

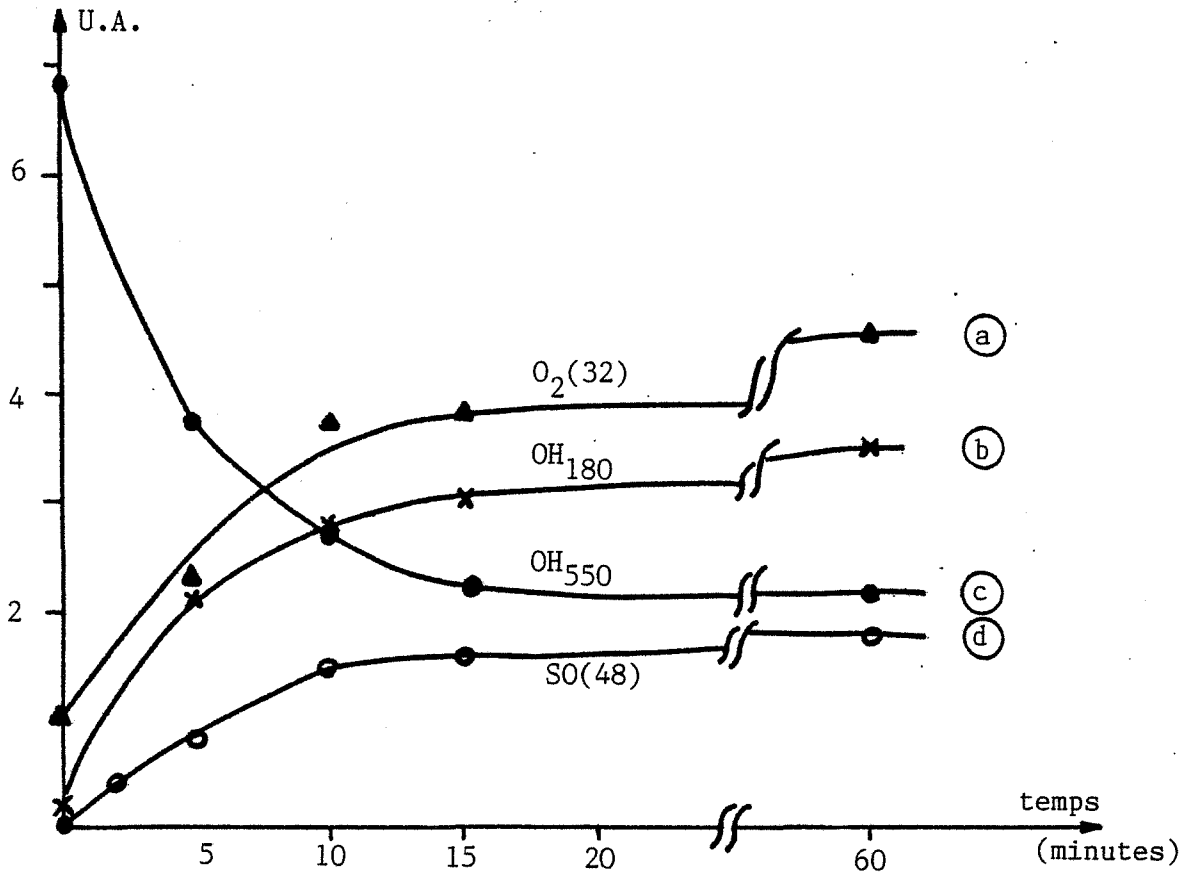


Figure III.18 : Lois d'évolution des différentes espèces en fonction du temps de traitement

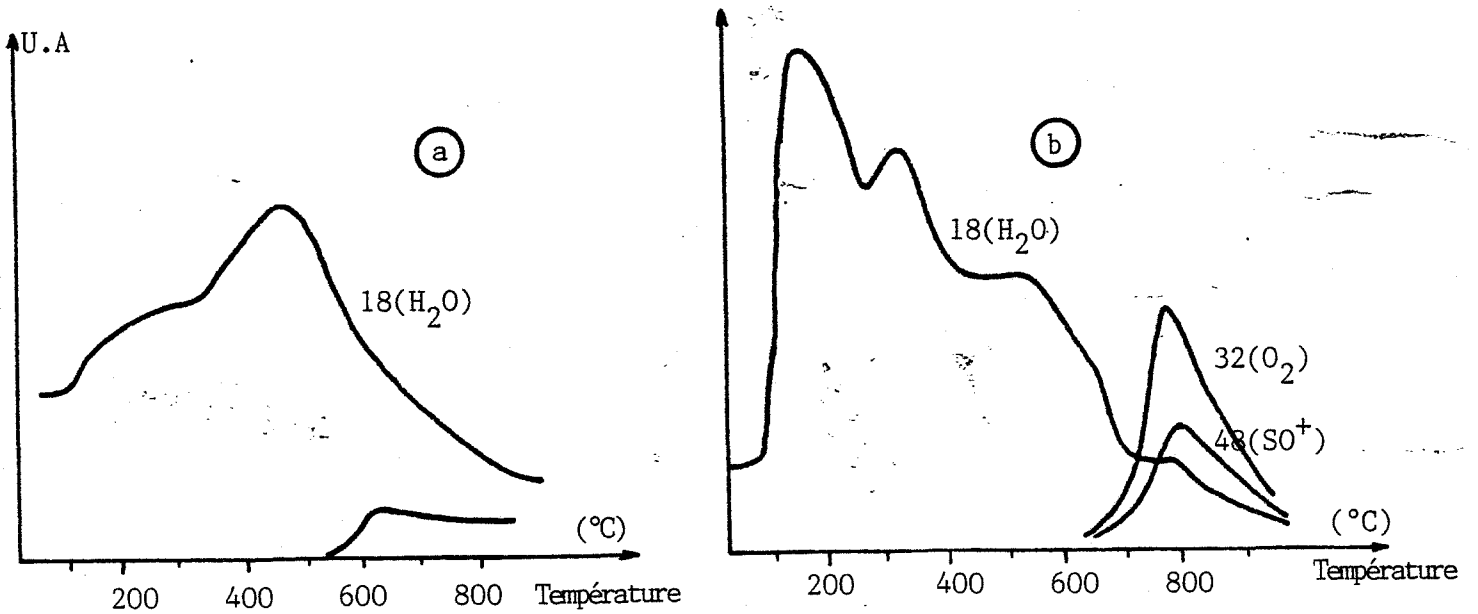


Figure III.19 : Influence du traitement à 350°C

(a) Non traité - Recuit 1 heure à 350°C

(b) Après 20 minutes de traitement  $\text{SO}_2$  à 350°C

pour des temps supérieurs à 5 minutes, la surface du pic est environ deux fois plus grande que celle des spectres relatifs à l'espèce  $SO^+$ .

Que ce soit pour l'oxygène ou les espèces soufrées, l'intensité des spectres augmente rapidement pour des durées de traitement situées entre 2 et 15 minutes, au-delà de cette durée, l'adsorption de  $SO_2$  semble atteindre une saturation et les spectres n'évoluent que très lentement entre 15 et 60 minutes de traitement.

Pour le spectre correspondant à la masse  $m/e = 18$ , on visualise bien la diminution du pic à  $550^\circ C$  au profit du pic à  $180^\circ C$ . Après 5 minutes de traitement, l'intensité du premier est divisée de moitié, alors que le pic à  $180^\circ C$  apparaît déjà de façon conséquente. Il est intéressant de noter qu'entre 15 et 60 minutes de traitement, la quantité des espèces  $OH_{550}$  n'évolue plus, alors que celle des espèces  $OH_{180}$  continue de croître.

Les lois d'évolution sont reportées sur la figure III.18. Si l'on considère qu'au bout de 15 heures les équilibres d'adsorption de ces différentes espèces sont atteints, il est intéressant de remarquer qu'il existe une évolution du nombre de sites d'adsorption potentiels pour l'espèce  $OH_{180}$  en fonction des temps de traitement à  $SO_2$ . Une telle remarque sera reprise dans la discussion.

### II.2.3. Influence de la présence des groupements $OH_{550}$ sur le traitement

Compte tenu de la remarque précédente, il était intéressant d'examiner le rôle exact joué par les espèces  $OH_{550}$  lors du traitement.

Deux questions complémentaires pouvaient alors être posées :

- premièrement, est-il nécessaire d'avoir une surface propre, c'est-à-dire exempte de groupements  $OH_{550}$ , pour que le dioxyde de soufre puisse s'adsorber et assurer le traitement de notre échantillon ?
- deuxièmement, la présence des groupements  $OH_{550}$  est-elle nécessaire pour assurer le traitement ?

Si l'on tient compte que le traitement a été jusqu'à présent effectué vers  $500^\circ C$ , température proche de celle qui correspond à la désorption des

espèces  $\text{OH}_{550}$  ( $550^\circ\text{C}$ ), il était jusqu'à présent difficile de pouvoir répondre sans ambiguïté à ce genre de question. C'est pourquoi nous avons réalisé deux types d'expériences :

a) Etude du traitement à  $350^\circ\text{C}$  : (voir figure III.19)

Pour s'assurer de l'existence des espèces  $\text{OH}_{550}$ , nous avons choisi de réaliser le traitement à  $350^\circ\text{C}$ . Des expériences préliminaires ont en effet permis de vérifier qu'un traitement thermique de nos échantillons à cette température n'altère en aucun cas le spectre de thermodésorption des espèces  $\text{OH}_{550}$ . Après un traitement de 20 minutes au dioxyde de soufre à  $350^\circ\text{C}$ , on constate que le spectre de thermodésorption de l'échantillon est bien représentatif du dioxyde d'étain traité, à savoir un spectre de l'eau modifié et l'apparition d'espèces soufrées vers  $780^\circ\text{C}$  (figure III.19 b)

Un tel résultat montre qu'en aucun cas la présence des espèces  $\text{OH}_{550}$  représente un obstacle à l'adsorption de  $\text{SO}_2$  et par suite au traitement. La question qui reste posée est de savoir si les groupements  $\text{OH}_{550}$  interviennent au niveau des mécanismes réactionnels.

b) Etude du traitement pour des températures supérieures à  $650^\circ\text{C}$  :

Pour pouvoir répondre à la question précédente, il était indispensable d'étudier la réactivité de  $\text{SO}_2$  sur un échantillon exempt de groupements  $\text{OH}_{550}$ , et de réaliser pour cela un traitement à des températures supérieures à  $600^\circ\text{C}$ . Compte tenu de la très grande avidité de  $\text{SnO}_2$  pour  $\text{H}_2\text{O}$  et de la cinétique d'adsorption élevée pour les espèces  $\text{OH}_{550}$ , nous avons dû, pour éviter tout risque de contamination de nos échantillons par la vapeur d'eau, travailler selon une procédure qui permet de réaliser tous les traitements in situ, c'est-à-dire dans le réacteur de thermodésorption (voir figure III.20).

L'échantillon est initialement thermodésorbé jusqu'à  $900^\circ\text{C}$ , puis refroidi sous vide jusqu'à  $650^\circ\text{C}$ . On vérifie alors qu'une introduction d'air à cette température ne permet pas de régénérer les espèces  $\text{OH}_{550}$  (figure III.20 c). On effectue ensuite le traitement avec du  $\text{SO}_2$  à 1 % à  $650^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes, et on constate que l'analyse par thermodésorption (figure III.20 d) donne effectivement les résultats relatifs à un produit traité. Nous avons par ailleurs constaté qu'il est encore possible de traiter les échantillons à un

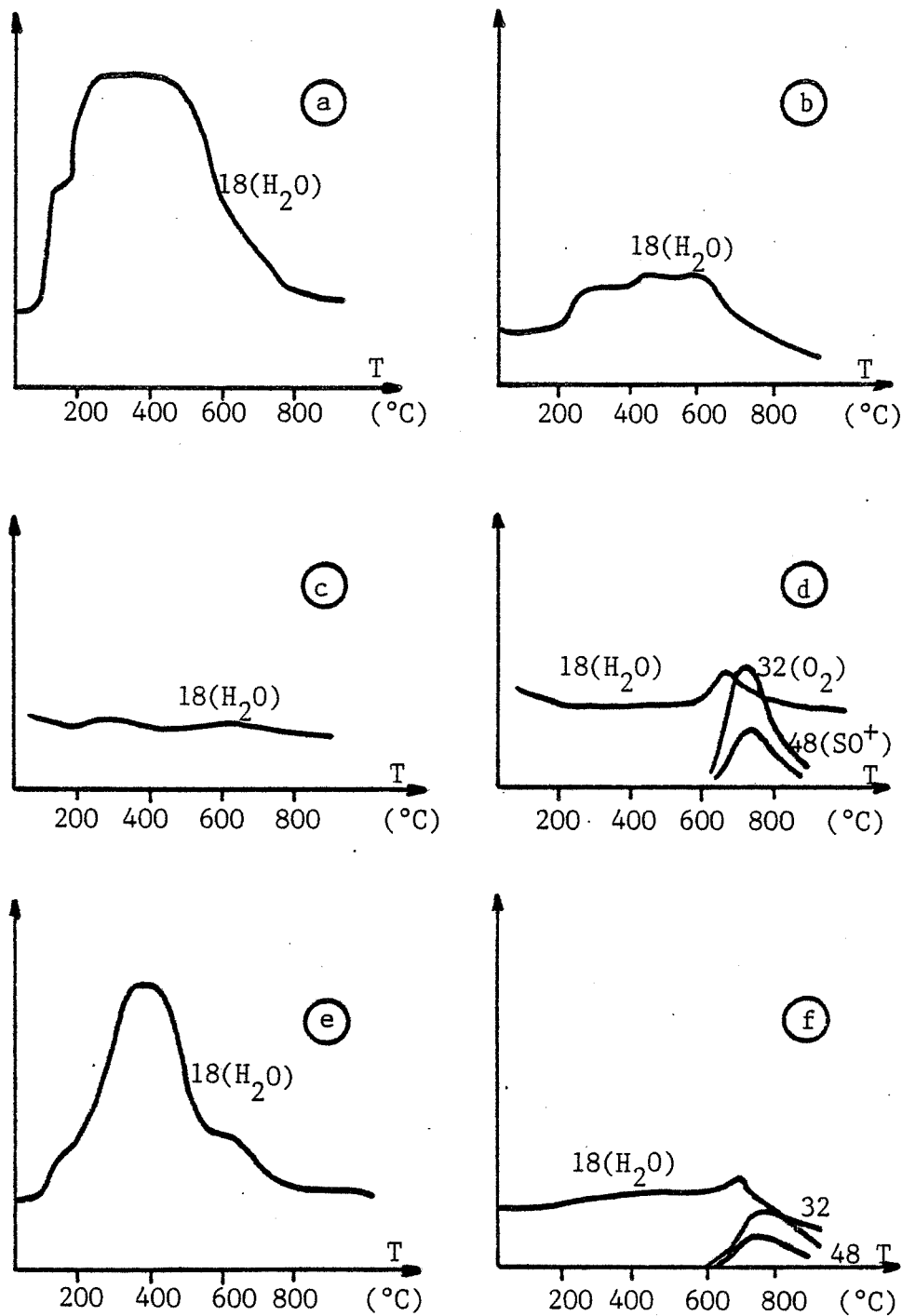


Figure III.20 : Traitement  $\text{SO}_2$  à température élevée (Traitement in situ)

- (a)  $\text{SnO}_2$  traité
- (b)  $\text{SnO}_2$  non traité, recuit 15 mn à  $500^\circ\text{C}$  (persistance du pic  $\text{OH}_{550}$ )
- (c)  $\text{SnO}_2$  non traité, recuit 15 mn à  $650^\circ\text{C}$  (disparition des espèces  $\text{OH}_{550}$ )
- (d)  $\text{SnO}_2$  traité 15 mn à  $650^\circ\text{C}$
- (e)  $\text{SnO}_2$  dont le traitement a été détruit lors de la montée précédente  
 (d) et remis à l'air pendant 12 heures
- (f)  $\text{SnO}_2$  traité 15 mn à  $750^\circ\text{C}$  (effets du traitement encore visibles)

degré moindre lorsque l'on introduit le dioxyde de soufre à 750°C (figure III. 20 f), cette température étant la température limite de stabilité des espèces soufrées à la surface des échantillons.

Il s'ensuit que les groupements  $\text{OH}_{550}$  présents à la surface du dioxyde d'étain ne sont pas directement impliqués dans le mécanisme de l'adsorption du dioxyde de soufre ou de celui de sa réactivité vis-à-vis de  $\text{SnO}_2$ . Toutefois, il n'est pas exclu de penser que les sites d'adsorption de  $\text{SO}_2$  sont les mêmes que ceux des groupements  $\text{OH}_{550}$ , et que dans l'hypothèse où ces derniers sont présents à la surface du solide, il y a substitution de ces espèces au profit des groupements  $\text{SO}_2$ .

Pour tenter d'accréditer une telle hypothèse nous avons reporté sur la figure III.18 les lois d'évolution des groupements  $\text{OH}_{550}$  et des groupements soufrés en fonction des temps de traitement. On constate alors que les deux courbes évoluent au signe près de façon parfaitement analogue, et on est tenté de conclure que la quantité de  $\text{SO}_x$  formée est comparable à la quantité de groupements hydroxyles disparus.

Pour conclure cette étude sur l'évolution de ces spectres en fonction du traitement, nous avons analysé des échantillons traités et non traités ayant été soumis temporairement à un gaz "actif": aucune modification importante n'a été observée si ce n'est une quantité plus grande d'espèces carbonées ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) dans le cas d'un échantillon traité soumis à du benzène, ou la présence de deux composés soufrés de nature différente (900°C et 750°C) dans le cas d'un échantillon non traité selon qu'il a été soumis à de l'hydrogène sulfuré à température ambiante ou à 500°C.

Nous présentons en annexe II quelques expérimentations complémentaires concernant la réhydratation du dioxyde d'étain (figures Annexe II n°1 et n°2).

#### II.2.4. Thermodésorption sous pression atmosphérique

Toutes les analyses de thermodésorption ont été réalisées jusqu'à présent sous une pression résiduelle de  $10^{-6}$  torr environ. Il était important de savoir si des analyses par thermodésorption sous pression atmosphérique

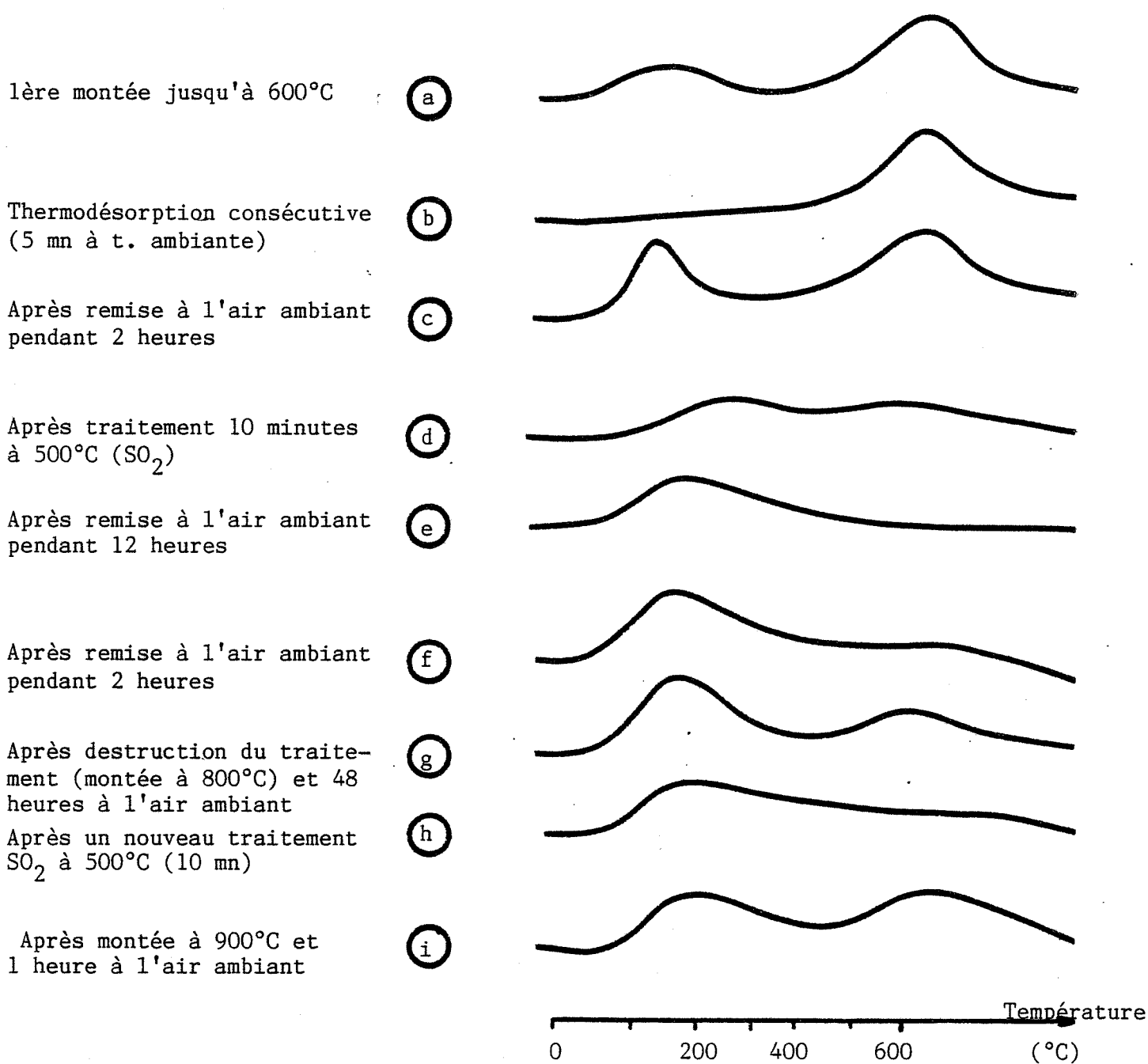


Figure III.21 : Thermodesorption sous pression atmosphérique  
Séquence effectuée sur un même échantillon de SnO<sub>2</sub> (3 g)

conduisaient à des résultats identiques au niveau de la nature, des concentrations et de la température de désorption des espèces soufrées.

La procédure expérimentale d'utilisation du capillaire a été décrite précédemment. Cependant quelques précisions s'imposent : du fait de l'utilisation d'un gaz vecteur pour entraîner les espèces désorbées, la sensibilité d'un tel dispositif est relativement faible, ceci étant dû à l'augmentation globale de la pression dans l'enceinte d'analyse. Le problème est encore plus complexe pour la détection d'espèces que l'on retrouve présentes dans le gaz vecteur. C'est le cas de l'eau qui persiste dans le spectre du gaz vecteur malgré l'utilisation de nombreux desséchants (silicagel, tamis moléculaire, charbon actif, ...). Il s'agit alors de distinguer l'eau provenant de la désorption de l'échantillon par rapport à celle contenue dans l'air de circulation. Aussi, pour augmenter la sensibilité, nous avons travaillé avec des prises d'échantillons élevées (2 à 3 g) et choisi un bon compromis entre le débit d'air vecteur et la vitesse de montée en température (30°C/minute).

Les résultats obtenus sont beaucoup plus qualitatifs que quantitatifs. Une partie est reportée sur la figure III.21 La séquence présentée est effectuée sur un échantillon unique ; les températures maximales atteintes étant de 600°C généralement, sauf quand on veut détruire le traitement (800 et 900°C). On constate que les deux pics relatifs à la thermodésorption d'eau sont sensiblement situés aux mêmes températures que sous vide (150 et 550°C) ; par contre l'échantillon non traité (courbe a) donne ici le pic basse température (150°C) relativement important et comparable en intensité à celui observé pour les espèces OH<sub>550</sub>. Ce résultat peut se justifier si l'on admet que les espèces OH<sub>180</sub>, plus faiblement liées que les espèces OH<sub>550</sub>, peuvent plus facilement se désorber sous vide. Le spectre b est relatif à une deuxième montée après un temps de séjour de 5 minutes à 20°C. Dans ces conditions seul le pic OH<sub>550</sub> apparaît. Par contre, si l'on effectue une troisième montée après un séjour de 2 heures à l'air ambiant et à 20°C, on enregistre la présence des deux pics (courbe c). Un tel résultat permet de conclure que la cinétique d'adsorption des espèces OH<sub>180</sub> est relativement lente et cela quel que soit le traitement de l'échantillon (traité ou non traité).

Après traitement sous SO<sub>2</sub> (10 minutes à 550°C) le pic OH<sub>550</sub> a pratiquement disparu (courbe d), et en ce qui concerne le pic OH<sub>180</sub>, il réapparaît lentement en fonction du temps de séjour à l'air ambiant à 20°C



(courbe e et f). On constate par ailleurs que l'échantillon peut être régénéré vis-à-vis du traitement. En effet, après une montée en température à 800°C, et un séjour de 48 heures à l'air ambiant, on retrouve bien le spectre de thermodésorption d'un échantillon non traité (courbe g).

Ainsi les expériences effectuées sous pression atmosphérique sont globalement comparables à celles effectuées sous vide. On notera cependant une intensité beaucoup plus marquée pour les espèces  $\text{OH}_{180}$  sur un échantillon non traité.

### III - DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

L'ensemble des résultats que nous venons de décrire nous a permis de mettre en évidence le rôle et l'importance des groupements hydroxyles à la surface du dioxyde d'étain. Avant d'aborder une tentative de modélisation de la surface de notre solide, il nous a paru utile de rappeler un certain nombre de travaux et de résultats relatifs aux états de surface du dioxyde d'étain.

#### III.1. Les états de surface du dioxyde d'étain

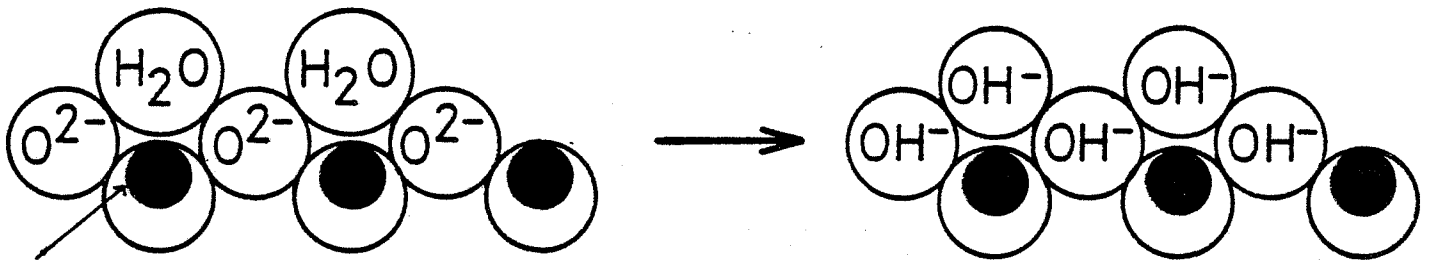
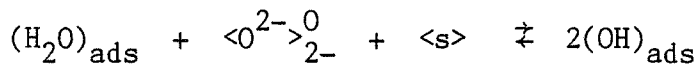
Comme nous l'avons mentionné dans le premier chapitre, le cristal de dioxyde d'étain de type "rutile", présente des états de surface différents selon ses divers plans de clivage. De façon schématique, on peut dire que les atomes d'étain et d'oxygène sont uniformément répartis dans le plan (100), alors que dans le plan (110) deux types d'oxygène émergent par rapport aux atomes d'étain. De plus, dans ce dernier cas, les atomes d'étain n'ont pas tous la même coordinance, qui peut être de 4 ou 5. Tout cela conduit logiquement à penser que la surface du dioxyde d'étain présente de nombreux sites différents d'adsorption.

Il faut aussi remarquer que cette surface est très perturbée du point de vue électrique. Elle laisse apparaître des cations  $\text{Sn}^{4+}$  ou  $\text{Sn}^{5+}$  et des oxygènes chargés négativement. Comme dans le cas de nombreux matériaux, et en particulier des oxydes métalliques, cette surface va se réarranger pour

satisfaisante à la condition d'électroneutralité en fixant notamment certaines espèces. A l'air ambiant, l'oxygène et la vapeur d'eau permettent par leur adsorption ce rééquilibrage électrique en particulier à travers la formation de différents groupements hydroxyles.

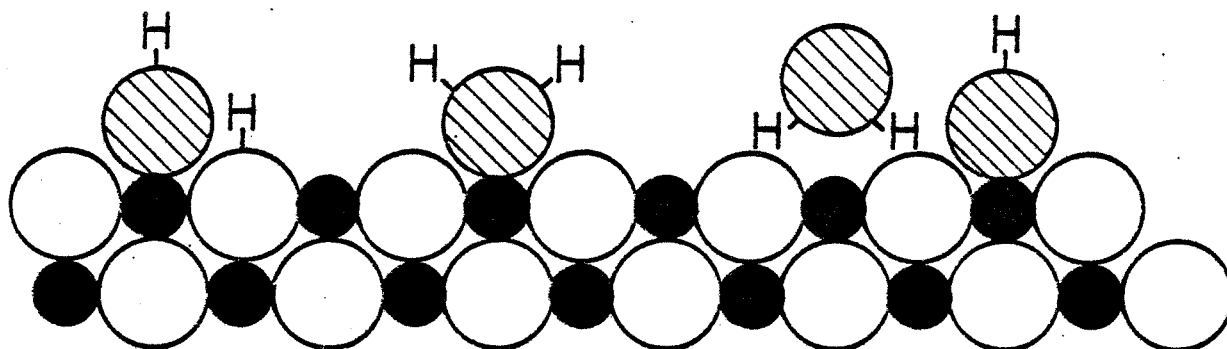
Ce comportement explique la présence quasigénérale de tels groupements hydroxyles qui peut aller jusqu'à la formation d'hydrates sur les oxydes métalliques. La réactivité de ces oxydes dépend alors bien souvent de la présence de ces groupements. A ce propos, on peut citer les travaux de Peri (89) ou de Boehm (97) sur le comportement acido-basique des oxydes.

Les interactions résultant de la présence de tels groupements sont d'autant plus complexes que ceux-ci peuvent exister sous différentes formes à la surface des oxydes. On relève par exemple dans la littérature des travaux sur  $TiO_2$  (97),  $ZnO$  (91),  $MgO$  (90), qui font état de la coexistence de groupements hydroxyles situés sur des sites différents. Il est généralement admis qu'ils résultent souvent de la dissociation de molécules d'eau suivant le mécanisme :



Représentation de la surface de  $TiO_2$  d'après BOEHM (97)

Pour compléter une telle représentation de la surface, il est nécessaire d'envisager la présence de molécules d'eau sous forme physisorbée ou sous forme chimisorbée. Dans ce dernier cas, on note une forme possible par liaison hydrogène telle qu'elle apparaît dans la figure ci-dessous :



Représentation d'après DEANE (90) pour MgO

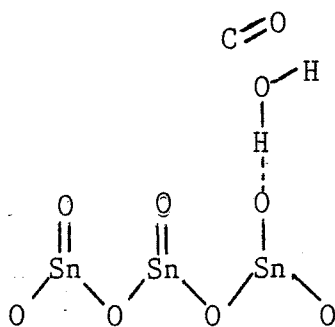
Nous venons de voir que  $\text{SnO}_2$  était susceptible de comporter différents types de groupements, et un certain nombre d'études le confirment. On peut relever les travaux de Thornton et Harrison (101), qui montrent par les études infra-rouge que l'eau moléculaire a complètement disparu après chauffage à  $200^\circ\text{C}$ , alors que des groupements hydroxyles isolés sont encore présents après chauffage à  $500^\circ\text{C}$ . Yamazoe (108) observe des résultats identiques par thermodésorption à savoir le départ d'une espèce à  $150^\circ\text{C}$  attribuée à  $\text{H}_2\text{O}$ , et le départ d'une deuxième espèce entre  $250$  et  $500^\circ\text{C}$  attribuée à des groupements hydroxyles responsables selon cet auteur, d'une importante augmentation de la conductivité de l'échantillon lorsqu'ils sont présents à sa surface. Toujours par thermodésorption, Egashira et ses collaborateurs (37) (109-110) mettent en évidence quatre espèces présentes à la surface du dioxyde d'étain, et ces

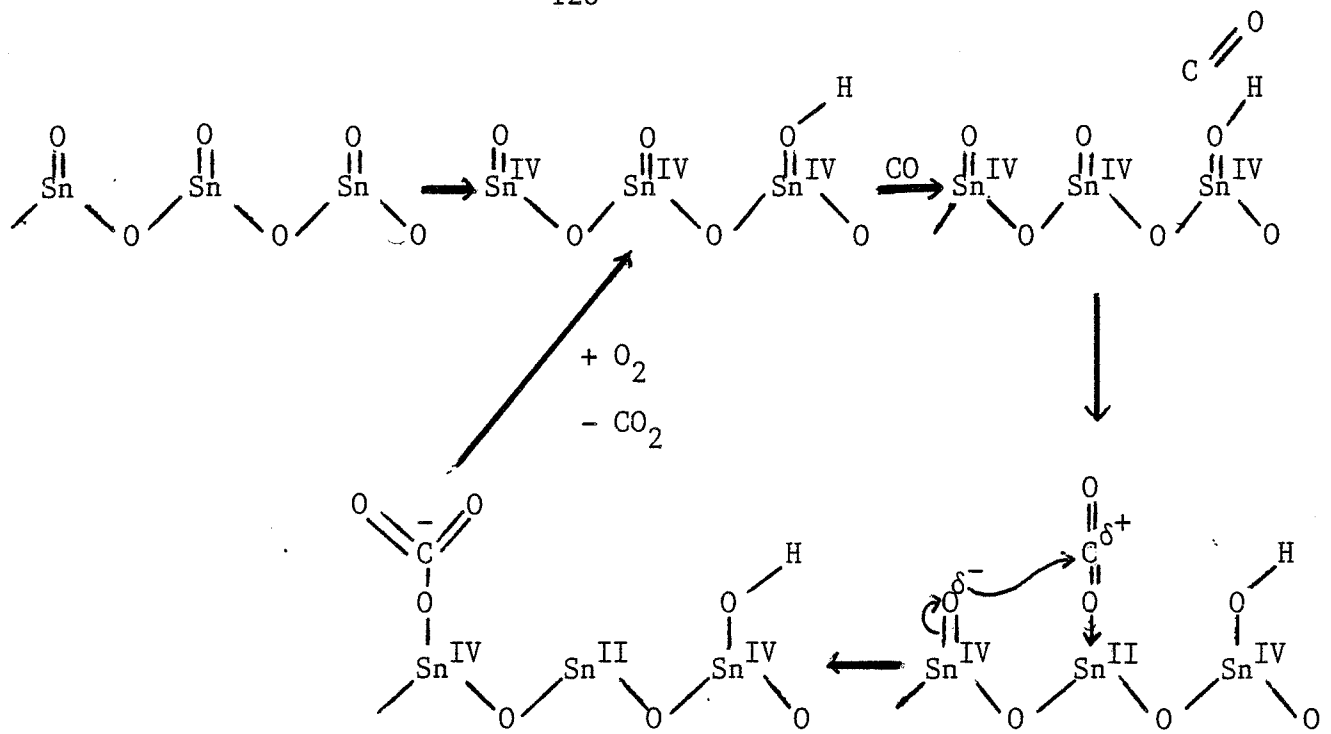
espèces se désorbent respectivement à 160, 250, 490 et 620°C. Le premier pic à 160°C est attribué à de l'eau moléculaire fixée par liaison hydrogène à des ions  $O^{2-}$  du réseau, alors que les trois autres représentent des groupements hydroxyles adsorbés sur différents plans du cristal, l'espèce la plus stable (620°C) impliquant un oxygène du réseau. Ces résultats ont été obtenus avec un échantillon ayant subi un traitement sous oxygène. Par contre en l'absence de ce prétraitement (dégazage sous hydrogène) ces auteurs n'observent que deux pics à 60 et 445°C.

Par ailleurs, certains auteurs pensent que les groupements hydroxyles présents à la surface d'un matériau peuvent intervenir dans le mécanisme d'adsorption de la vapeur d'eau elle-même. C'est ce qu'ont montré Morishige, Kittaka et Morimoto (38) (111-113). Lors de travaux concernant une adsorption anormale d'eau sur des échantillons d'oxyde d'étain hydroxylés. Par thermodésorption, ils trouvent deux espèces hydroxylées qui désorbent à 240 et 300°C, et qui semblent provenir respectivement des plans (100) et (110). Dans ce cas, l'eau moléculaire est liée à deux groupements hydroxyles par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Ces auteurs notent des variations sur la quantité d'eau adsorbée selon les conditions de traitement et de calcination des échantillons.

On peut enfin signaler un certain nombre de résultats concernant l'influence des groupements hydroxyles ou celle de l'eau présents à la surface de  $SnO_2$ , sur l'adsorption d'autres molécules de gaz (114). Certains modèles proposés mettent en jeu l'influence des moments dipolaires des différentes espèces concernées. A cet effet, on peut citer l'adsorption de CO sur  $SnO_2$ . Les mécanismes présentés respectivement par Thornton (101) et Boyle (39) sont décrits ci-dessous, et se différencient par la nature de l'espèce adsorbée réagissant, à savoir un groupement OH dans le modèle de Thornton, une molécule d'eau liée par liaison hydrogène dans le modèle de Boyle.

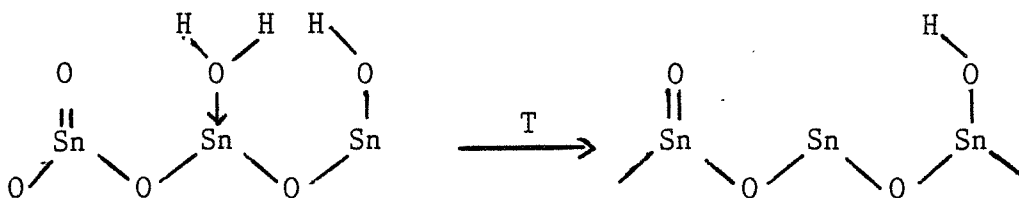
D'après Boyle (39)





D'après Thornton et Harrison (101)

Il est enfin intéressant de noter que Thornton et Harrison proposent à partir d'études infra-rouge un modèle de déshydratation pour l'eau qui se désorbe entre 115 et 235°C selon le schéma du type :

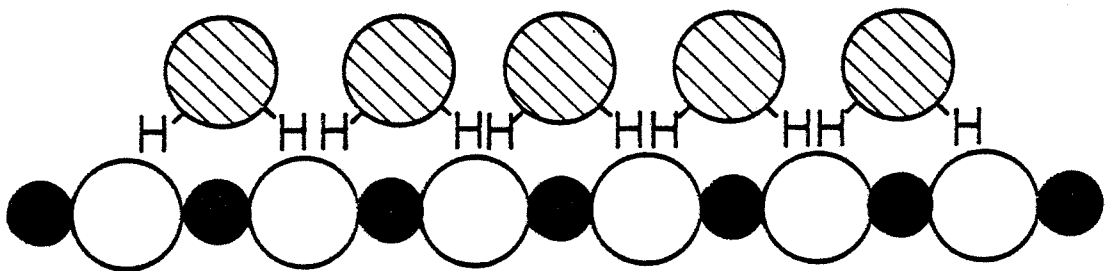


### III.2. Modélisation de la surface de SnO<sub>2</sub> avant et après traitement

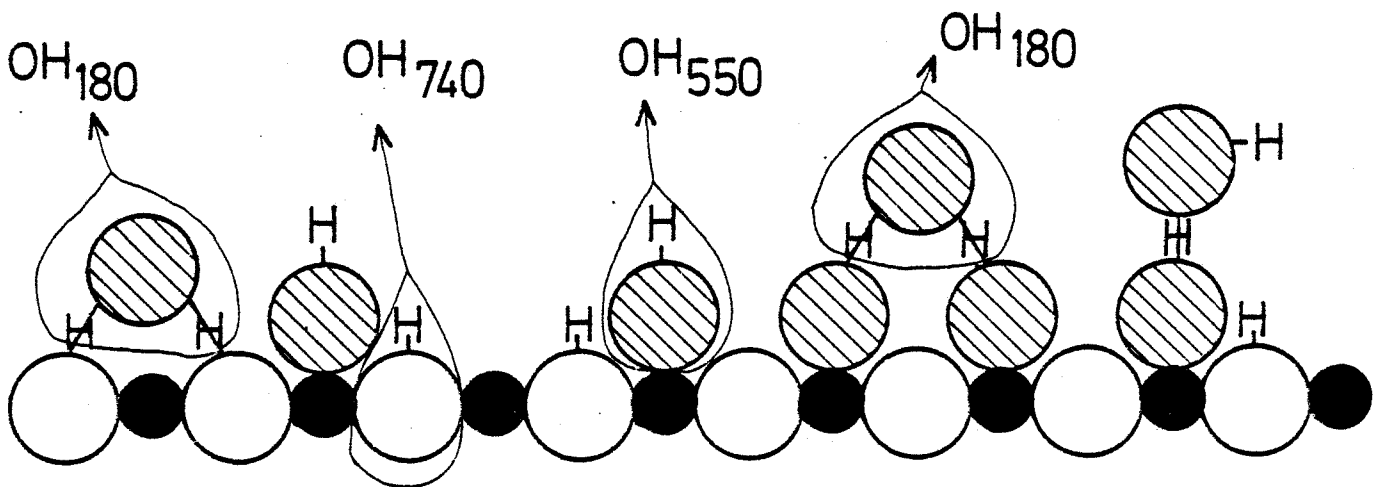
Nos expériences infra-rouge et de thermodésorption nous ont permis d'établir un certain nombre de conclusions qu'il convient d'interpréter sur la base des résultats déjà acquis et que nous venons de décrire ci-dessus.

Dans le but de pouvoir discuter de la façon la plus simple possible les évolutions de la surface de notre échantillon, nous nous sommes donnés un modèle simplifié du cristal, et nous avons tenté d'y schématiser les diverses formes d'espèces hydroxylées. Ce réseau est constitué d'une chaîne d'ions d'étain et d'ions oxygène. L'adsorption de l'eau peut être décrite par un certain nombre d'étapes :

- une étape qui correspond à la physisorption :



- une étape qui correspond à la dissociation de ces molécules d'eau en différents groupements hydroxyles, puis au réarrangement proposé sur le schéma ci-dessous.

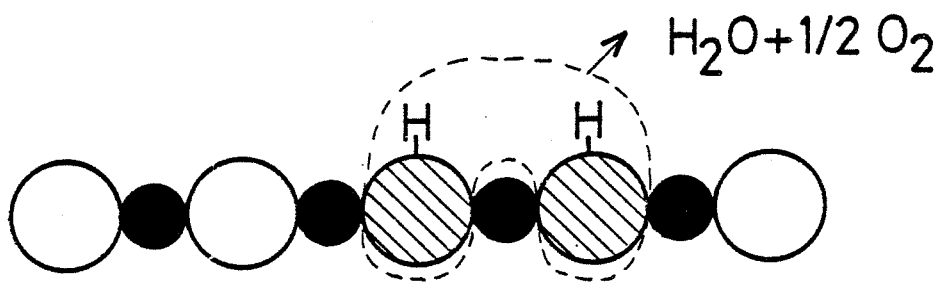
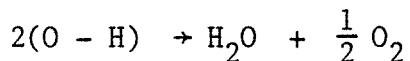


Il est important de rappeler que nous avons mis en évidence quatre espèces hydroxylées différentes qui se désorbent respectivement à 180, 380, 550 et 740°C, et que ce résultat est en bon accord avec celui publié par Igashira (37).

En ce qui concerne l'attribution de ces différentes espèces, nous avons essayé de l'établir en nous basant sur un certain nombre d'observations expérimentales ou de considérations énergétiques.

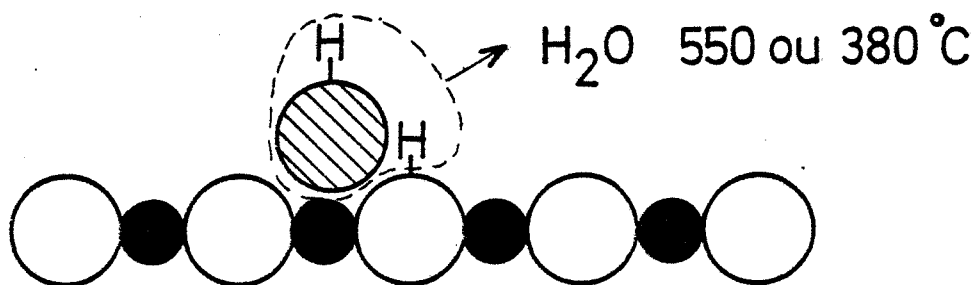
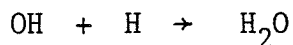
C'est le cas en particulier pour l'espèce qui se désorbe à 180°C, et que l'on peut représenter fixée à la surface de SnO<sub>2</sub> par deux liaisons hydrogène sur des oxygènes du réseau, ou des oxygènes de différentes espèces préadsorbées à la surface. Cette hypothèse se justifie si l'on tient compte que de telles énergies de liaison sont de l'ordre de 5 kcal/mole, et que cette valeur se situe entre celle mesurée pour une simple physisorption, et celle mesurée pour une chimisorption forte.

Pour ce qui est de l'espèce la plus stable à 740°C, il est intéressant de remarquer que les expériences de thermodésorption ont montré qu'elle se désorbait simultanément avec de l'oxygène. On peut alors penser à un mécanisme du type :



et dans ce cas, il y a départ d'un oxygène du réseau. Une telle désorption implique alors un apport d'énergie important et justifie le fait que cette espèce se désorbe à haute température.

Les espèces qui se désorbent à 380 et 550°C peuvent être représentées par les groupements OH fixés sur les atomes d'étain du réseau. Cette désorption se fait en emportant un hydrogène adjacent fixé sur un oxygène suivant la réaction :



et cela sans dégagement d'oxygène.

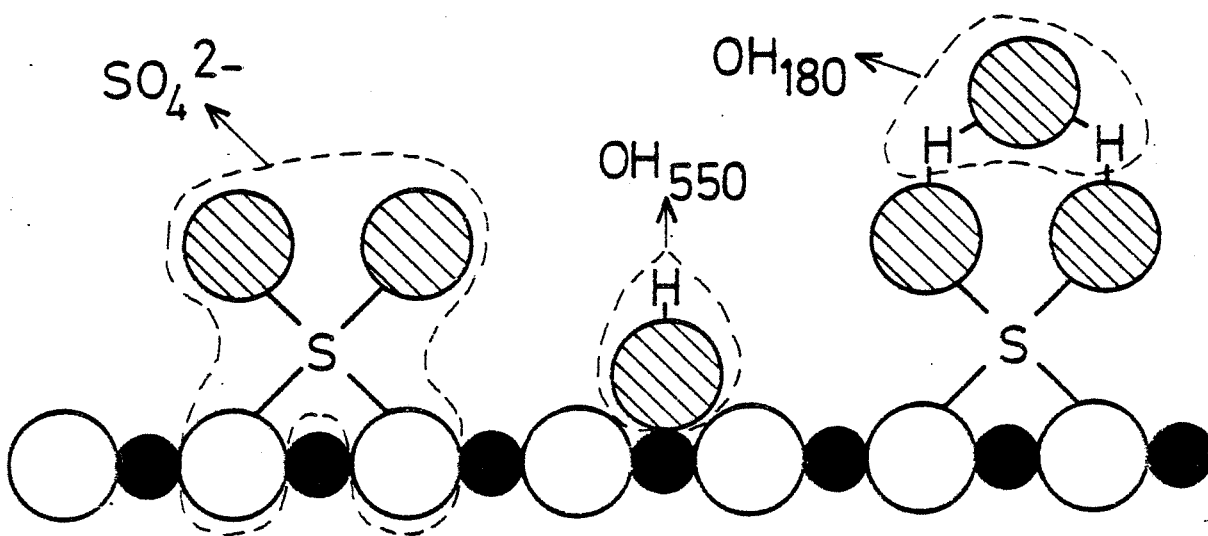
Si l'on tient compte que deux types d'étain peuvent être présents à la surface de  $\text{SnO}_2$ , il est encore possible de distinguer deux types d'espèces hydroxylées différentes qui se désorbent respectivement à 380 et 550°C.

Au moment de la mise en équilibre du solide avec la vapeur d'eau, nous savons que la vitesse de formation des  $\text{OH}_{550}$  est beaucoup plus rapide que celle des  $\text{OH}_{180}$ . Dans l'hypothèse où les sites d'adsorption pour ces deux espèces seraient identiques, l'effet de compétition jouerait en faveur des espèces  $\text{OH}_{550}$  ; or il n'en est rien, et nous avons montré que sur des périodes de remise à l'air suffisamment longues il y avait bien régénération des espèces  $\text{OH}_{180}$ . Cela implique donc que les sites d'adsorption sont parfaitement distincts ou que les espèces  $\text{OH}_{550}$  constituent à leur tour des sites d'adsorption efficaces pour ces espèces. Cette hypothèse peut être émise en supposant que les molécules d'eau fixées par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène sur les  $\text{OH}_{550}$  se trouvent dans un état énergétique proche de celui des espèces  $\text{OH}_{180}$  supposées liées par deux liaisons hydrogène.

Lorsque l'on chauffe l'échantillon vers 500°C, on peut alors supposer que la surface du solide est pratiquement exempte de toutes traces de groupements hydroxyles, et l'on peut alors envisager un mode d'adsorption pour  $\text{SO}_2$  au moment du traitement. Il est alors important de rappeler que ce gaz réagit avec



la surface pour donner des groupements  $SO_x$  et que la désorption de ces composés soufrés s'accompagne d'une importante désorption d'oxygène, ce qui laisse supposer qu'il ne s'agit pas d'une simple désorption de  $SO_2$ , mais d'un groupement plus riche en oxygène du type  $SO_3$  ou  $SO_4$ . Cela implique donc une intervention des oxygènes du réseau. On peut alors penser que  $SO_2$  est lié au solide par l'intermédiaire de deux oxygènes du réseau de l'oxyde. Il est intéressant de noter que le départ d'un tel composé à  $800^\circ C$  impose celui d'un ou de deux oxygènes du réseau, et que l'on se retrouve dans une situation analogue à celle qui a été décrite pour les espèces hydroxylées  $OH_{740}$  :



Dans ces conditions, on peut penser que l'adsorption de  $SO_2$  bloque ou empêche l'accès des sites actifs pour la formation des espèces  $OH_{550}$ , et qu'il existe une loi de corrélation simple entre l'apparition des espèces  $SO_x$  et la diminution des espèces  $OH_{550}$ . Les courbes c et d de la figure III.18 sont en plein accord avec une telle proposition. Le problème apparaît plus complexe pour l'espèce  $OH_{180}$  qui, comme on l'a vu, a une concentration qui croît avec la quantité de  $SO_2$  fixée. Pour expliquer un tel comportement, il est alors à nouveau souhaitable d'introduire l'hypothèse évoquée précédemment, et qui consiste à assimiler les oxygènes d'espèces adsorbées comme de nouveaux sites d'adsorption pour les espèces  $OH_{180}$ . Dans ce cas, ce sont les oxygènes des groupements  $SO_x$  qui pourraient assurer cette fonction.

## Chapitre IV

### ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTRIQUE DE SnO<sub>2</sub> SELON LA NATURE DES CONTACTS ELECTRIQUES

#### INTRODUCTION

Jusqu'à présent, nous avons tenté de relier les phénomènes électriques observés sur les courbes  $G = f(t)$  à un aspect purement physico-chimique dû au traitement de l'échantillon. Si l'ensemble de nos investigations à ce propos se sont révélées riches en informations concernant l'évaluation des états de surface de SnO<sub>2</sub>, elles ne nous ont pas permis pour autant d'interpréter les courbes à maxima. En fait une telle caractéristique électrique peut être sensible à la nature et à la qualité des prises de contact pour la mesure électrique. Les phénomènes de barrière aux interfaces métal-oxyde interviennent de façon non négligeable dans les caractéristiques d'un tel dispositif. Ces propriétés sont toujours prises en compte et parfois exploitées dans les applications en microélectronique. Nous avons vu au chapitre I que les différences de potentiel d'extraction entre le métal et le semiconducteur sont à l'origine d'une telle barrière, qui est par suite fonction de la nature du métal. D'autres facteurs, tels que la présence d'impureté ou la formation de nouvelles phases à cet interface peuvent également intervenir de façon non négligeable. Il y a là encore actuellement un champ d'investigation extrêmement important.

A tension constante, ces effets de barrière sensibles à la température, ont pour effet de modifier l'intensité des courants qui traversent une telle jonction. De façon générale, les physiciens du solide ou les électroniciens tentent de s'affranchir de tels phénomènes en essayant de réaliser des contacts dits contacts ohmiques et pour lesquels on essaye de minimiser les effets de barrière. Le choix du métal et de la méthode d'élaboration du contact sont alors prépondérants.

En ce qui nous concerne, la méthode utilisée est loin d'être satisfaisante puisqu'elle utilise comme jonction une pâte d'or et que les conditions optimales du traitement à SO<sub>2</sub> imposent de travailler à des températures inférieures à

celles préconisées pour le recuit de cette pâte, soit 550°C pour 850°C. Il faut se souvenir que le choix d'une telle méthode utilisant la pâte d'or a été défini en fonction d'un critère de tenu mécanique de nos contacts sur l'échantillon à différentes températures, cette méthode s'avère par ailleurs simple et peu coûteuse à l'utilisation.

C'est donc pour tenter d'appréhender ce type de phénomènes aux interfaces, que nous avons entrepris d'étudier le comportement électrique de nos échantillons en fonction du mode d'élaboration des contacts électriques, et de la nature du métal utilisé. De façon générale, il est à noter que les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus en utilisant une méthode de mesure alternative (1590 Hz). L'utilisation de tensions continues sera précisée dans le texte.

## I - INFLUENCE DE LA NATURE DES CONTACTS ELECTRIQUES

### I.1. Contacts par fils incrustés

Des échantillons ont été préparés en incrustant directement à froid les fils de contacts au cours de la réalisation des pastilles (voir figure IV.1). Pour cela, de petites longueurs de fils métalliques de 0,1 mm de diamètre sont préalablement mis en forme de façon à obtenir de petits enroulements, qui sont placés dans la matrice à pastillage en même temps que la poudre de dioxyde d'étain, l'ensemble étant ensuite comprimé à  $2 \cdot T/cm^2$ . Ce n'est qu'après recuit à 500°C (10 minutes) qu'une partie des fils est extraite de la surface de la pastille pour pouvoir réaliser des microsoudures entre ces fils de contacts et les liaisons de la mesure.

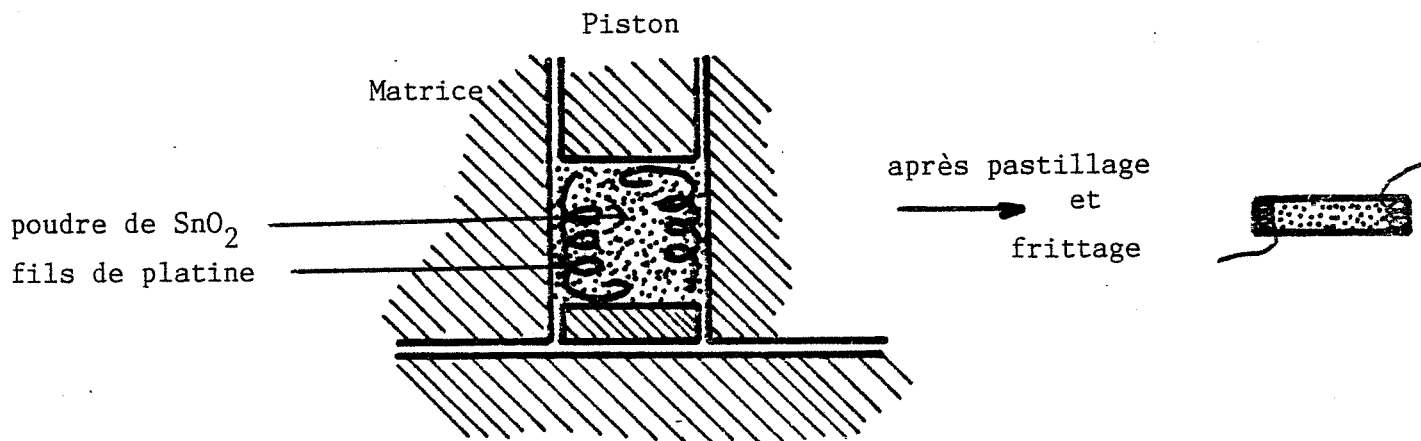


Figure IV.1 : Contacts par fils incrustés

Figure IV.2

Influence de la nature des fils incrustés  
Courbes obtenues sur des échantillons de  $\text{SnO}_2$  traités lors de descentes en température sous 1000 ppm de benzène dans l'air

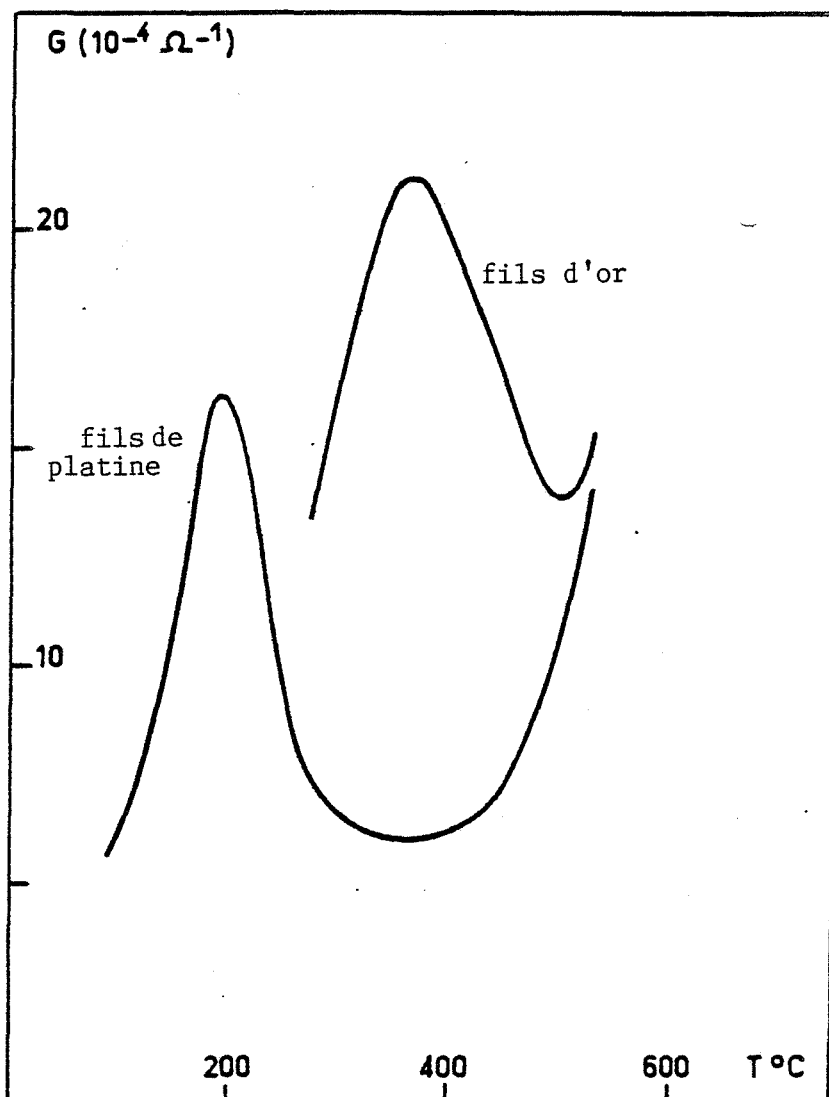
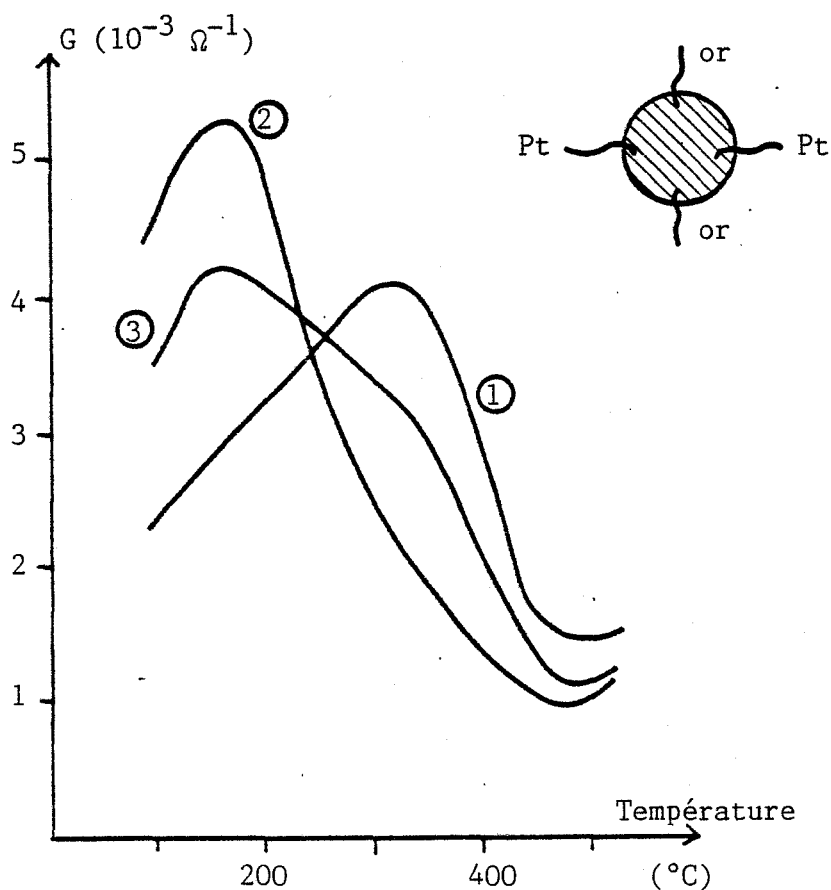


Figure IV.3

Contacts par fils incrustés : (descentes en température sous 1000 ppm de benzène sur un échantillon traité)

- ① Contacts or-or
- ② Contacts platine-platine
- ③ Contacts mixtes or-platine



Les fils métalliques utilisés sont soit des fils d'or, soit des fils de platine, ainsi choisis pour éviter des phénomènes de corrosion. On constate que ces contacts conduisent aux mêmes types de résultats que ceux obtenus avec des contacts à base de pâte d'or, à savoir que les gaz "actifs" induisent une courbe  $G = f(t)$  à maximum sur un échantillon préalablement traité au dioxyde de soufre.

La principale différence réside dans l'allure des courbes  $G = f(t)$  : la température du maximum est alors fonction de la nature des fils incrustés. Comme on peut le constater sur la figure IV 2, on note pour un même gaz et en l'occurrence le benzène, un pic à 400°C avec des contacts à l'or et un pic à 200°C avec des contacts en platine.

Ce résultat, qui fait apparaître un déplacement du pic avec le platine, est très important car il permet de mettre en évidence l'influence du contact électrique sur les caractéristiques  $G = f(t)$ . En fait, il vaut mieux parler de l'influence de la nature du métal intervenant dans la fabrication du contact.

Pour illustrer une telle influence, différents fils métalliques ont été testés. Chaque métal ou chaque type d'alliage semble bien être à l'origine d'une courbe  $G = f(t)$  qui lui est propre. Par exemple, pour un alliage de Kanthal, le maximum se situe vers 375°C avec le benzène. Indépendamment de l'influence que peut jouer la nature du métal sur les propriétés catalytiques ou les propriétés électroniques des jonctions métal-oxyde semiconducteur, nous avons noté que la qualité mécanique de ces contacts, c'est-à-dire l'adhérence entre les fils métalliques et la poudre, pouvait intervenir sur l'allure des courbes  $G = f(t)$ .

Pour bien traduire la complexité et tout l'intérêt de ces phénomènes, nous mentionnons ci-dessous quelques expériences particulières réalisées avec des contacts par incrustation de fils métalliques :

- des pastilles ont été préparées avec quatre contacts, constitués de deux fils d'or et de deux fils de platine incrustés. Ainsi on peut suivre sur la même pastille la conductance, en utilisant, soit deux contacts à base d'or, soit deux contacts à base de platine, soit même deux contacts mixtes du type or-platine. Les résultats obtenus avec du benzène après traitement à  $SO_2$  sont présentés sur la figure IV.3. On retrouve naturellement les courbes déjà présentées pour les contacts or-or et platine-platine.

Figure IV.4

Influence du type de mesure :  
(descentes sous 1000 ppm de  
benzène sur des échantillons  
traités)

- (a) Mesure en alternatif :
  - ① Contacts or-or
  - ② Contacts Pt-Pt
- (b) Mesure en continu (E = 2,5 V)
  - ① Contacts or-or
  - ② Contacts Pt-Pt

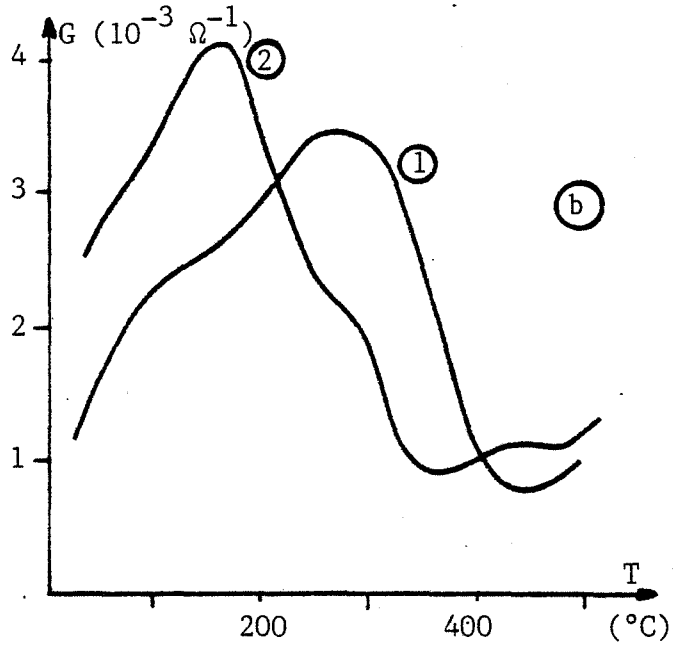
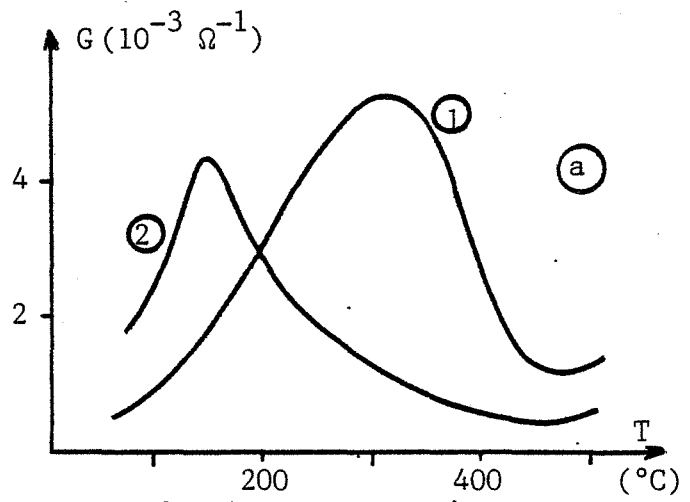


Figure IV.5

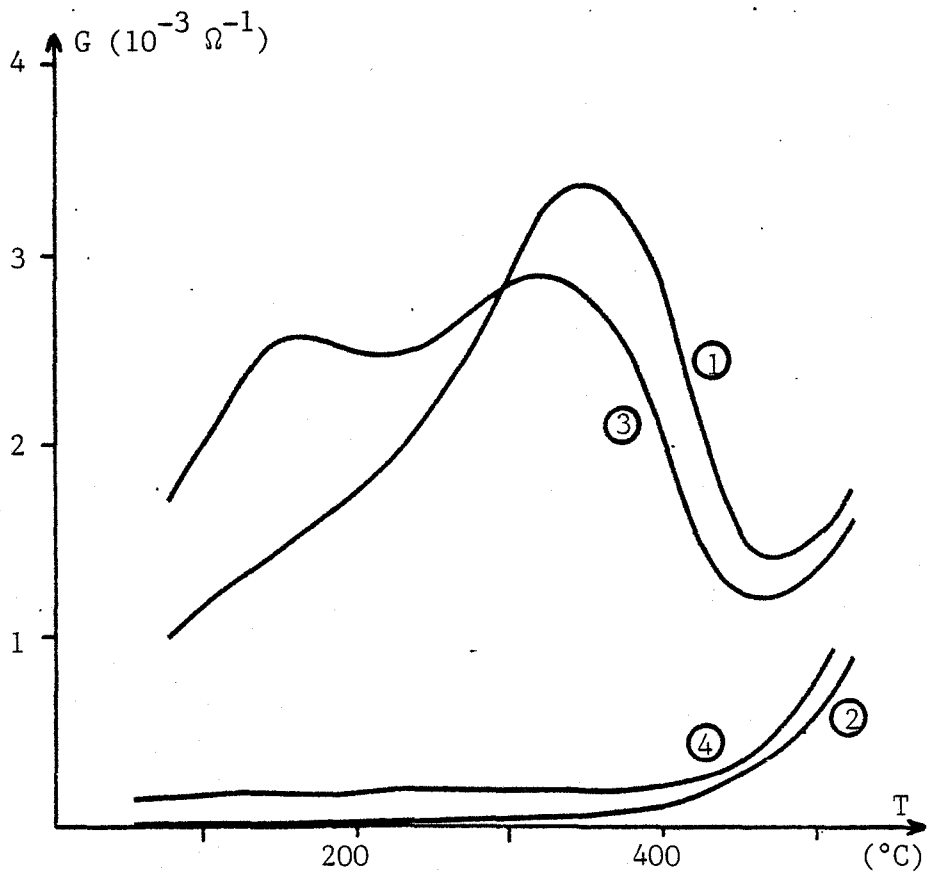
Contacts or-or

. Mesures alternatifs

- ① 1000 ppm de benzène
- ② air

. Mesures en continu

- ③ 1000 ppm de benzène
- ④ air



En ce qui concerne les contacts mixtes or-platine, le résultat reporté sur la courbe 3 apparaît comme un compromis entre les deux précédents. On observe en effet, un pic très large laissant apparaître deux maxima situés à 150 et 375°C, températures correspondantes aux maxima relevés sur les courbes 1 et 2 relatives aux contacts or-or et platine-platine.

- toujours avec ce même type de pastilles à quatre contacts, nous avons contrôlé l'influence de la méthode de mesure en utilisant une méthode continue ( $E = 2,5$  Volts) ou une méthode alternative (pont Wayne-Kerr). Les résultats présentés sur la figure IV 4 sont relatifs à des contacts monométalliques or-or ou platine-platine. Ils ont été obtenus en utilisant simultanément les deux types de mesures : tension continue placée sur le couple or-or et tension alternative placée sur le couple platine - platine, et inversement. Pour les enregistrements sous tension continue, on n'observe plus un seul maximum, représentatif de la nature des électrodes utilisées, mais une courbe qui semble tenir compte de la présence des deux types de métaux présents à la surface du  $\text{SnO}_2$ . Avec un contact platine-platine par exemple, on note un pic bien marqué vers 200°C, ainsi qu'un épaulement vers 400°C, c'est-à-dire à la même position que le pic obtenu avec des électrodes en or.

C'est là un comportement particulièrement curieux, qui reste inexplicable mais qui pourrait être relié, soit à des problèmes de polarisation d'électrodes, soit à des phénomènes de type catalytique.

Pour examiner le rôle catalytique joué par les électrodes, deux types d'expériences ont été réalisées :

- des fils de liaisons de longueurs importantes soit en platine, soit en or, ont été utilisés ; aucune modification n'a alors été observée sur les courbes  $G = f(t)$  en fonction des différents fils de liaison.
- des mesures en continu ou en alternatif ont été effectuées sur une pastille ne comportant que deux contacts or-or. Les courbes sous air et sous benzène sont présentées sur la figure IV 5. On constate qu'il existe bien une nette différence entre les deux types de mesures, et ceci en l'absence de platine.

Il est enfin intéressant de remarquer, que les valeurs de conductance électrique obtenue sous gaz et sous air sont généralement élevées, du moins par rapport aux résultats obtenus avec des contacts à base de pâte d'or. Ceci est particulièrement observable sous air (voir par exemple la figure IV 5). Les conductances mesurées à température ambiante sont de l'ordre de  $10^{-4} \Omega^{-1}$ , donc environ cent fois supérieures à celles obtenues avec les anciens contacts. On note par ailleurs que les courbes obtenues avec des fils de platine présentent généralement des conductances inférieures à celles obtenues avec du fil d'or.

L'ensemble des résultats présentés dans ce paragraphe nous a conduit à penser que les modifications observées sur les caractéristiques  $G = f(t)$  en fonction de la nature des contacts (pâte d'or, fil d'or ou fil de platine incrustés) étaient particulièrement complexes et par suite, que la compréhension des phénomènes chimiques passait nécessairement par l'utilisation de contacts électriques à caractères ohmiques, permettant de s'affranchir des phénomènes aux interfaces.

C'est pour ces raisons, que nous nous sommes orientés vers un nouveau type de contacts, à savoir des couches minces métalliques déposées sous vide, qui doivent en principe assurer des contacts à comportement ohmique.

### I.2. Contacts par couches minces d'or

Ces contacts ont été préparés par dépôt de couches minces d'or dont l'épaisseur peut varier entre 2000 et 5000 Å. Ce dépôt est réalisé par évaporation thermique sous une pression résiduelle de  $10^{-5}$  torr à partir d'un appareil du type JEOL (JEEC - 4C). De petites quantités d'or (50 à 100 mg) sont disposées dans un filament de tungstène placé à 3 ou 4 cm des pastilles de  $\text{SnO}_2$  qui ont été préalablement frittées à  $500^\circ\text{C}$ . L'évaporation est effectuée assez rapidement dès que l'on a atteint une pression résiduelle de  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  torr. Un système de caches permet de recouvrir partiellement les pastilles. L'épaisseur déposée dépend principalement de la quantité d'or placé dans le filament et de la distance pastille-filament. Les pastilles sont ensuite recuites pendant 10 minutes à  $500^\circ\text{C}$  pour éliminer d'éventuelles pollutions dues notamment au carbone.



Les contacts électriques sont alors réalisés par pression mécanique d'un élément de platine sur ces couches. Les pinces qui assurent cette pression sont en acier "ressort" de façon à garder de bonnes propriétés élastiques, même à 500°C et sous gaz corrosifs. Les liaisons électriques sont assurées par des fils de platine. Les liaisons électriques sont assurées par des fils de platine. L'ensemble est représenté sur la figure IV 6.

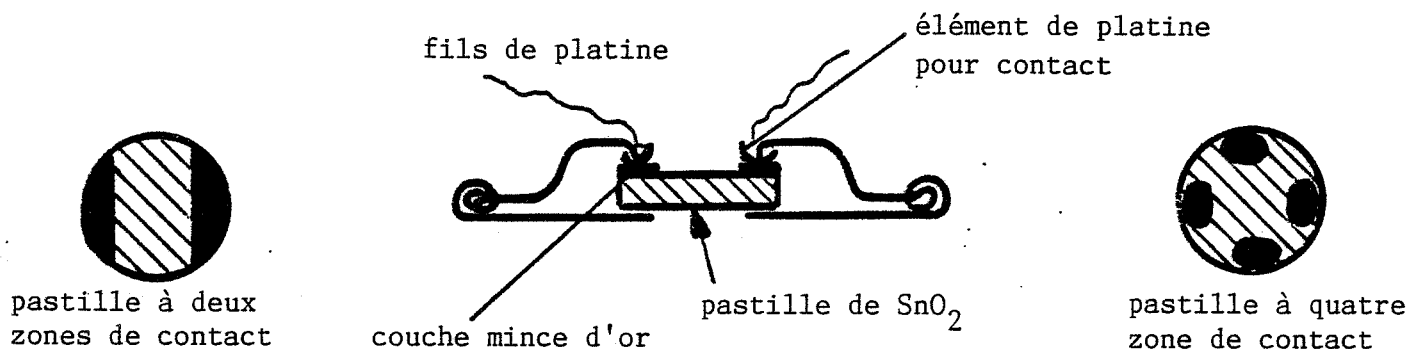


Figure IV.6 : Contacts par couches mince d'or

Les résultats présentés ci-dessous concernent des courbes  $G = f(t)$  toujours enregistrées au cours d'une descente en température. Les courbes  $G = f(t)$  obtenues sous  $SO_2$  à 1 % dans l'air et sous air pur sont présentées sur la figure IV 7.

Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus au moyen de contacts à base de pâte d'or, on constate que l'allure de la caractéristique  $G = f(t)$ , sous air pur n'a pratiquement pas évolué bien que l'on ait une valeur de la conductance sensiblement plus élevée avec les couches minces. La courbe 1 de la figure IV 7 est à comparer avec celle de la figure II. 8 (chapitre II) qui présente alors un maximum très marqué vers 250°C et une très faible valeur de conductance à température ambiante. On se souviendra à cet effet, que le dioxyde de soufre qui est à l'origine du traitement, peut également agir comme gaz "actif". On

Figure IV.7

Contacts par couches minces d'or

- ① Descente sous  $\text{SO}_2$  1 % dans l'air
- ② Descente sous air

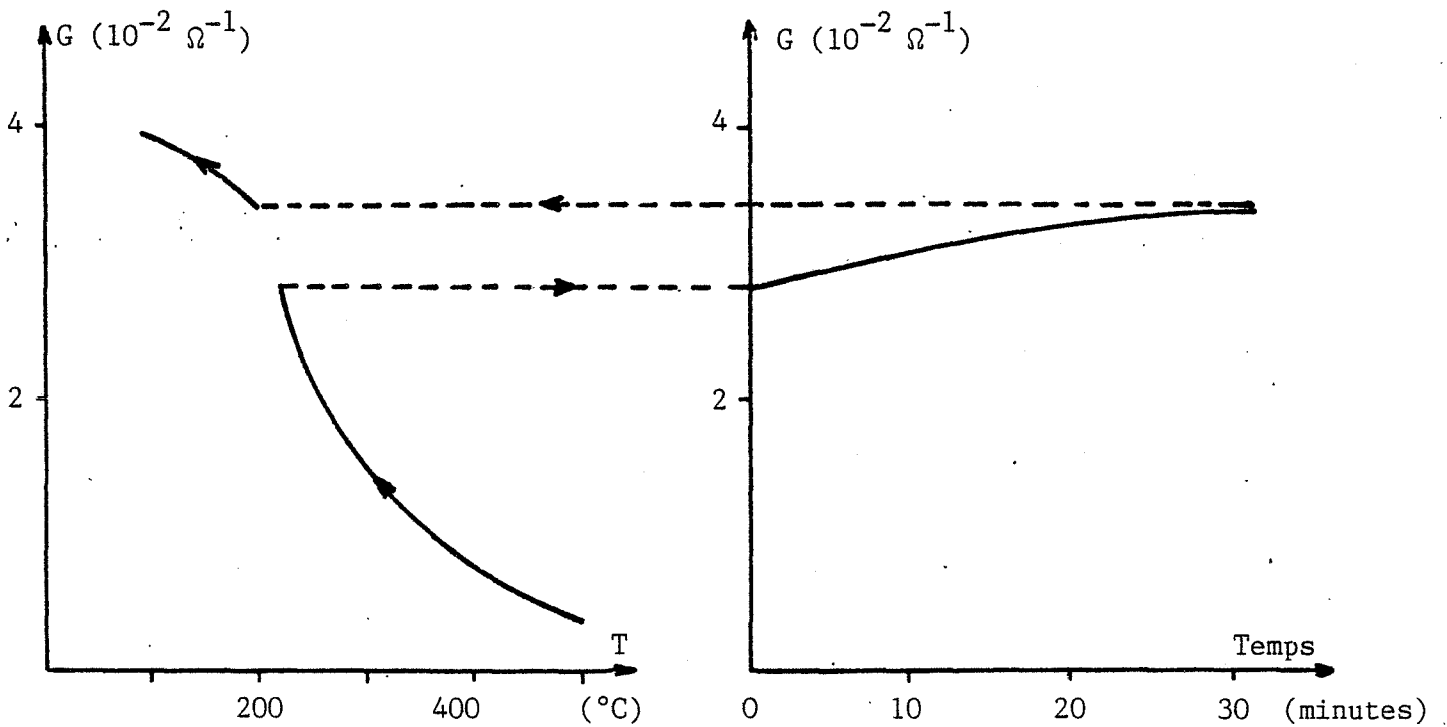
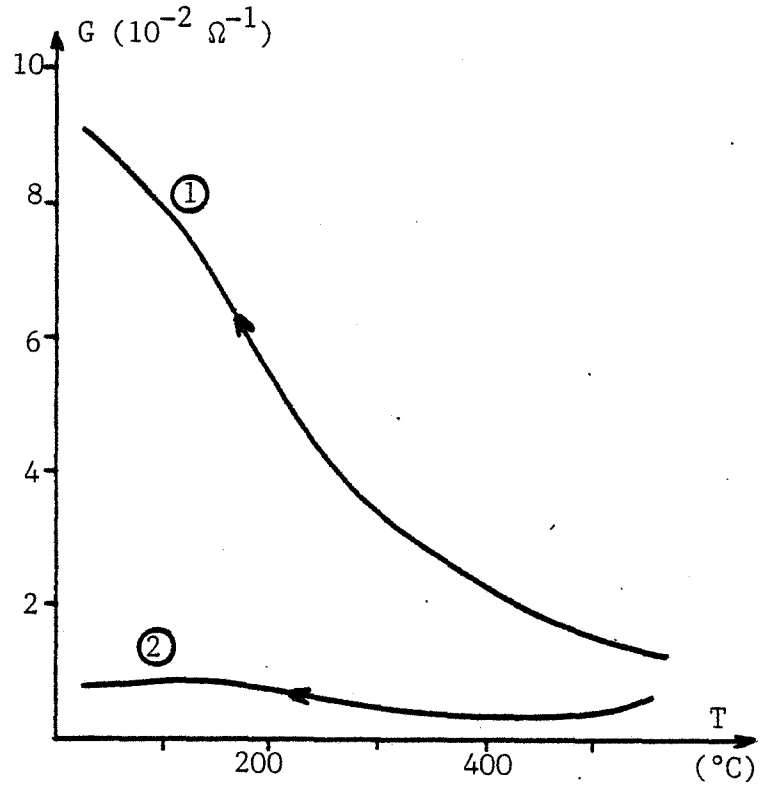


Figure IV.8 : Descente en température sous  $\text{SO}_2$  (1 % dans l'air) avec maintien en isotherme à  $250^{\circ}\text{C}$  pendant 30 minutes (Contacts par couches minces d'or)

note ainsi la profonde modification qui existe entre les deux types de courbes. L'utilisation de couches minces d'or conduit à l'obtention d'une courbe monotone croissante lorsque la température diminue et la valeur de la conductance à 20°C devient très élevée, soit  $\approx 10^{-1} \Omega^{-1}$  dans le cas de l'expérience reportée sur la figure IV 7.

En ce qui concerne ces courbes sans maximum, nous verrons dans la deuxième partie de ce chapitre leur importance au niveau de l'interprétation du phénomène.

Pour être complet du point de vue de la description de ce phénomène nous décrivons ci-dessous quelques expériences complémentaires menées avec ce type de contacts :

- 1) La première expérience consiste à vérifier que ces courbes sont bien représentatives d'un état d'équilibre et non d'un phénomène cinétique. Pour cela et au cours d'une descente en température sous  $\text{SO}_2$ , nous avons stabilisé la température d'un échantillon vers 250°C et nous avons suivi la conductance en fonction du temps (figure IV 8). On constate qu'elle ne varie que très peu pendant 30 mn. La descente en température est ensuite relancée jusqu'à température ambiante. Dans ces conditions, la conductance continue à augmenter.
- 2) Le deuxième type d'expérience s'attache à montrer que d'autres gaz "actifs" peuvent avoir un comportement analogue à celui observé avec  $\text{SO}_2$  au cours d'une descente en température. Les résultats obtenus avec différentes concentrations de benzène sont reportés sur la figure IV 9, et l'on obtient encore des courbes monotones croissantes. Le réseau de courbes montre l'influence de la concentration sur l'amplitude du signal et en particulier que la valeur atteinte à température ambiante augmente avec la concentration du gaz.
- 3) Le troisième type de manipulations concerne les effets de polarisation : comme nous l'avons fait pour des contacts réalisés avec du fil incrusté, nous avons étudié l'influence des moyens de mesures. Dans ce cas, on ne constate aucune modification des courbes selon que l'on travaille en alternatif avec le pont Wayne-Kerr ou en tension continue.

Figure IV.9

Contacts par couches minces  
d'or. Echantillon traité.  
Descente en température sous  
benzène :

- ① 100 ppm
- ② 250 ppm
- ③ 500 ppm

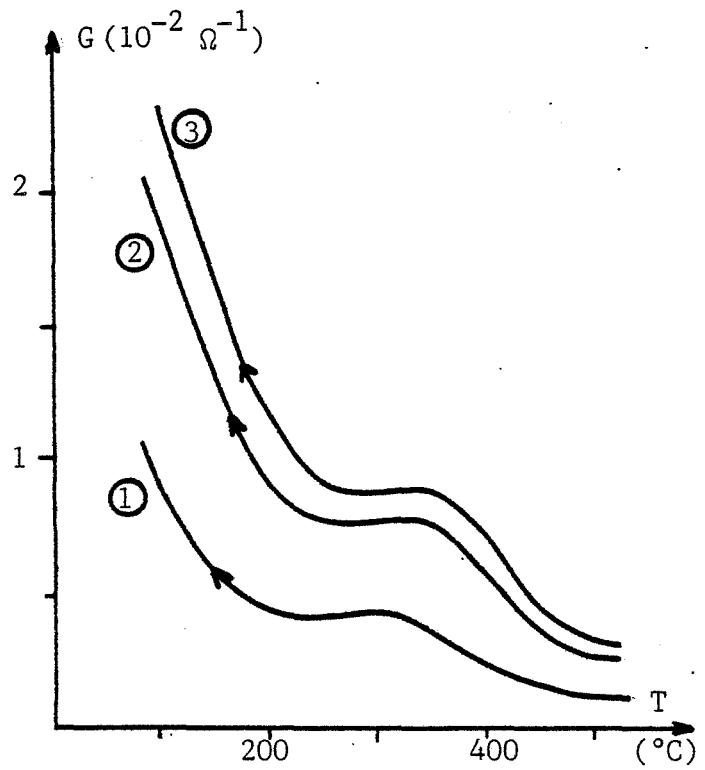
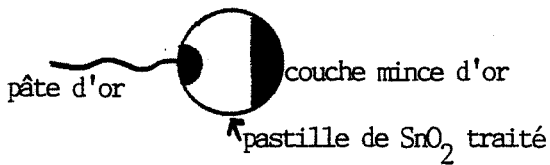


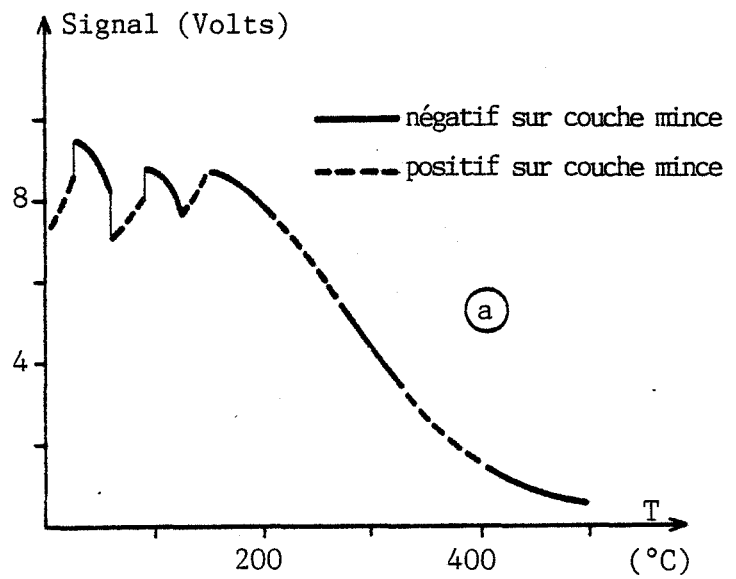
Figure IV.10

Structure disymétrique

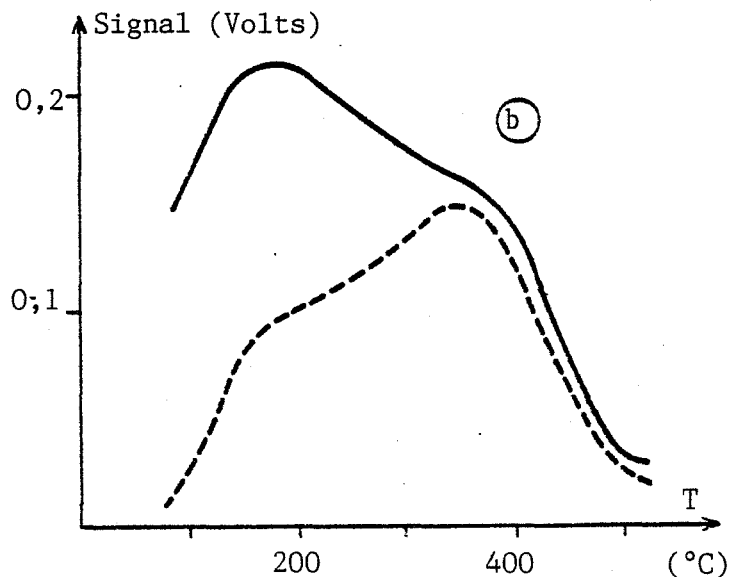


Mesure :  $E = 5 \text{ Volts} - r = 10 \Omega$

- (a) Plusieurs changements de polarisation au cours d'une même descente en température sous 1000 ppm de  $\text{SO}_2$



- (b) Descentes sous 1000 ppm de benzène pour les deux sens de polarisation



Par contre, nous avons réalisé un échantillon présentant une structure disymétrique au niveau des contacts : l'un est réalisé à l'aide de pâte d'or, l'autre à partir d'une couche mince d'or. On constate (figure IV 10) alors que le sens de polarisation de la tension continue modifie l'allure de la courbe, ce qui confirme l'effet de polarisation en présence d'un contact à base de pâte d'or.

## II.- INTERPRETATION DU MAXIMUM SUR LES COURBES $G = f(T)$

Les résultats précédents montrent que la nature des contacts utilisés jouent un rôle prépondérant sur la forme de la caractéristique  $G = f(T)$ . En présence d'un gaz "actif", toutes choses égales par ailleurs, on observe un maximum avec des contacts à base de pâte d'or ; ce maximum est modifié en intensité et en position quand on utilise des contacts par incrustation de fils métalliques, et il disparaît complètement pour conduire à des courbes monotones avec des contacts à l'aide de couches minces.

Cette très nette amélioration de la conductance de notre matériau observée à basse température, implique la disparition de certains phénomènes limitants au niveau des transferts de charges et on peut alors penser que les interfaces métal-oxyde ont un caractère plus ohmique dans le cas des contacts par couches minces d'or, ce qui semble parfaitement justifié.

### II.1 Mise en évidence d'une barrière de potentiel à l'interface oxyde-métal

La remarque précédente nous incite à penser que l'importance de la barrière de potentiel est liée à la nature de nos contacts électriques.

Dans les travaux précédemment exposés et concernant des échantillons dont les contacts sont réalisés avec de la pâte d'or, nous avons toujours signalé qu'il ne fallait pas dépasser la température de 550°C sous peine de voir disparaître l'allure caractéristique des courbes à maxima en présence de gaz "actifs".

Or ce phénomène peut difficilement s'interpréter sur la base d'une détérioration de l'effet chimique du traitement, qui, comme on l'a vu au chapitre III, est parfaitement stable jusqu'à 700°C. A ce propos, nous avons donc vérifié qu'un échantillon qui possède des contacts du type couches minces, peut être chauffé jusqu'à 700°C sans aucune altération et que ce même échantillon, chauffé au-delà de 800°C, c'est-à-dire ayant perdu les caractéristiques électriques du traitement, peut être parfaitement régénéré par un nouveau traitement à  $\text{SO}_2$  à 500°C.

Dans le cas des échantillons avec contacts à pâte d'or, cette régénération s'avère impossible à réaliser une fois que l'échantillon a été chauffé au-delà de 550°C : les courbes  $G = f(T)$  sont alors semblables quel que soit le gaz, de forme exponentielle croissante avec la température, et de valeur très faible ( $10^{-6}$  vers 500°C). Par contre, si l'on réalise sur ce type d'échantillon, deux nouveaux contacts à base de pâte d'or à des emplacements différents du premier, on constate que l'on peut retrouver après traitement à 500°C des courbes  $G = f(T)$  présentant des maxima sous gaz "actifs".

Tout cela semble confirmer que la pâte d'or utilisée pour les contacts est à l'origine d'un phénomène sensible à la température et à caractère irréversible au-delà de 550°C. Cela nous a amenés à suspecter l'interface pâte d'or -  $\text{SnO}_2$ .

Après chauffage à 800°C, on constate que l'accrochage mécanique de la pâte d'or, sur nos pastilles de dioxyde d'étain, est relativement fragile et qu'après décollement de celle-ci, il subsiste à la surface du  $\text{SnO}_2$  une trace colorée violette. Une analyse par fluorescence - X de ce composé a montré qu'il s'agissait d'oxyde de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). La présence de ce composé dans la pâte d'or nous a été confirmée par le fabricant. Ces pâtes, vendues pour la microélectronique, contiennent en effet des fondants et des liants, comme  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , qui doivent en particulier assurer un bon accrochage de ces pâtes sur les substrats céramiques sur lesquels elles sont généralement employées.

L'oxyde de bismuth présent dans la pâte d'or diffuse lors du recuit et vient former une couche à l'interface or- $\text{SnO}_2$ . L'épaisseur de cette couche est d'autant plus importante que la température de recuit est élevée et on peut alors penser que, s'il existe une corrélation entre la création d'une barrière

de potentiel au niveau du contact et la présence de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , l'importance de cette barrière est fonction de la température de recuit.

## II.2. Elaboration d'une barrière de potentiel par réalisation d'une couche mince de $\text{Bi}_2\text{O}_3$

L'hypothèse qui consiste à relier les effets de barrières à la présence de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  n'est pas nécessairement originale. Cet oxyde est en effet reconnu pour être un composé particulièrement actif au niveau de la création d'hétérojonctions (18) (115) (116).

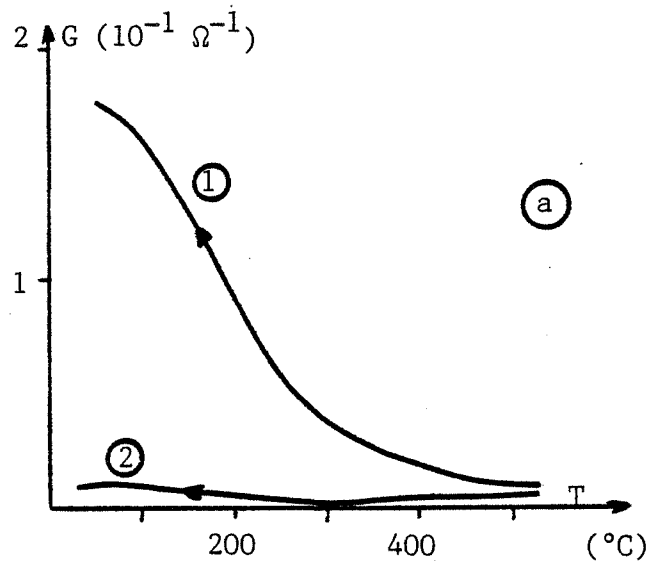
Dès lors, il était intéressant de pouvoir recréer artificiellement une telle barrière et d'en contrôler ses effets. Pour cela, nous avons réalisé des couches minces d'oxyde de bismuth (couleur jaune) par la même technique d'évaporation thermique sous vide utilisée pour les couches minces d'or.

La poudre de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Merck) est comprimée de façon à obtenir de petits échantillons solides que l'on place dans un creuset en alumine. Un fil de molybdène ( $\varnothing = 2$  mm) bobiné autour du creuset permet d'atteindre la température élevée nécessaire à l'évaporation de l'oxyde de bismuth. Comme dans le cas de l'or, les pastilles sont ensuite recuites à  $500^\circ\text{C}$ . Les contacts électriques sont alors pris par pression mécanique sur ces couches minces de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  par l'intermédiaire d'un élément de platine.

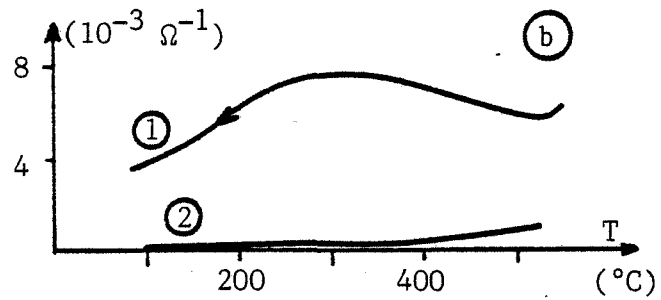
Les résultats électriques ont conduit à des courbes décroissantes avec la température pour un échantillon traité, et en présence d'un gaz "actif". Un tel résultat n'apporte pas d'informations supplémentaires si l'on compte que l'on obtient le même genre de courbes avec des contacts par pression pris directement sur le dioxyde d'étain, en l'absence de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . On peut simplement conclure que la prise de contacts par pression mécanique d'un élément directement sur un matériau à caractère pulvérulent conduit à la formation d'une importante barrière de potentiel préjudiciable à la mesure.

Pour s'affranchir de ces problèmes, nous avons réalisé les contacts de nos échantillons en superposant une couche mince d'or à la couche de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Les pastilles ont été préparées de telle façon que l'on puisse étudier à la

Structure  
or/SnO<sub>2</sub>/or  
① SO<sub>2</sub>  
② air



Structure  
or/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/or  
① SO<sub>2</sub>  
② air



Descente sous air  
① contacts avec Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
② contacts sans Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

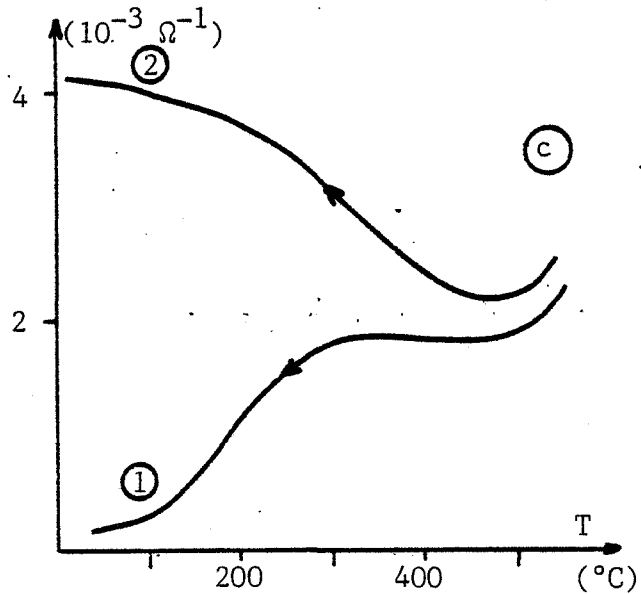


Figure IV.12 : Influence de la présence d'une couche mince de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Descentes en température sous air et sous SO<sub>2</sub> (1 % dans l'air) sur un même échantillon présentant 4 contacts (deux sans Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, deux avec Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



fois des structures du type  $\text{or}/\text{SnO}_2/\text{or}$  et du type  $\text{or}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{or}$  (voir figure IV 11).

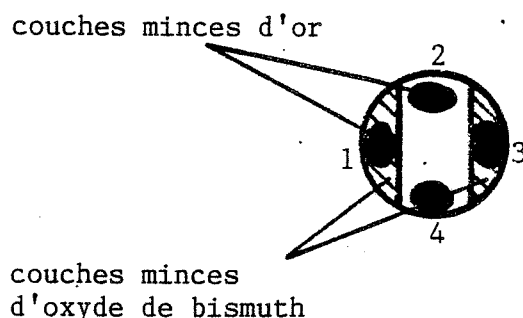


Figure IV.11 : Contacts par couches minces

- Entre 1 et 3 : Etude d'une structure du type  $\text{or}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{or}$
- Entre 2 et 4 : Etude d'une structure du type  $\text{or}/\text{SnO}_2/\text{or}$

On obtient alors les résultats présentés sur la figure IV 12. On constate la nette différence entre les deux structures en présence de  $\text{SO}_2$  ou sous air. Au cours de différentes expériences de ce type, nous avons obtenu avec l'oxyde de bismuth des courbes d'allures parfois différentes, et ceci étant semble-t-il, relié à l'épaisseur de la couche de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  déposée. Pour une couche assez mince (5000 Å), on obtient sous benzène une courbe avec maximum (voir figure IV.13), alors que si la couche est plus épaisse (1 à 2  $\mu\text{m}$ ), la courbe est décroissante monotone.

On notera, pour les structures du type  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , une valeur de nos conductances nettement inférieure (facteur 10 à 100) selon les cas et la valeur de la température, à celle relative à des structures  $\text{or}/\text{SnO}_2/\text{or}$ .

Ces expériences nous ont permis de recréer artificiellement une barrière de potentiel que l'on peut attribuer à la présence de l'oxyde de bismuth. Le contrôle de l'épaisseur de cette couche permet par ailleurs de retrouver des courbes  $G = f(T)$  à maxima et parfaitement comparables à celles obtenues avec la pâte d'or. Cette étude est aussi intéressante dans l'optique future

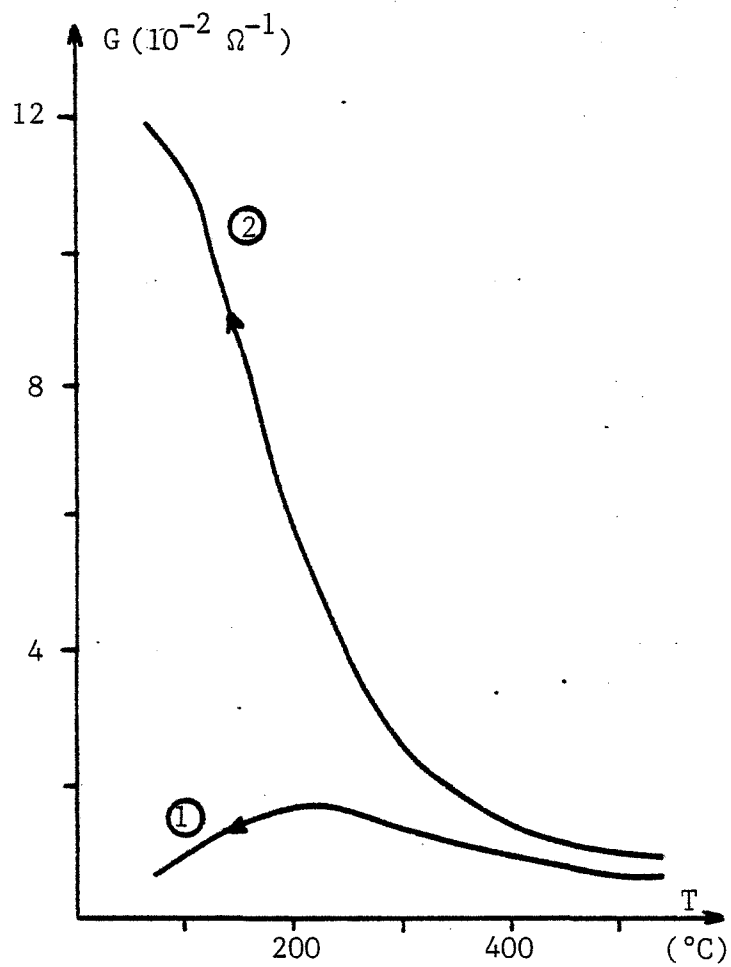


Figure IV.13 : Descente en température sur un échantillon traité à  $\text{SO}_2$ ,  
sous 1000 ppm de benzène

- ① Structure or/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ / $\text{SnO}_2$ / $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /or
- ② Structure or/ $\text{SnO}_2$ /or

de la réalisation industrielle de ces éléments détecteurs ; notamment dans une technologie où le capteur et les contacts seraient préparés en couches minces. Le contrôle de la barrière de potentiel aux interfaces peut alors être considéré comme un paramètre important au niveau des performances de ces capteurs.

### II.3. Discussion des résultats

Les résultats précédents montrent que, dans certains cas, des effets de barrière de potentiel peuvent se manifester à l'interface métal-oxyde.

Dans ce cas, le caractère ohmique du contact disparaît au profit d'une barrière de type Schottky, caractérisée, comme on l'a vu dans le chapitre I, par un courant thermoionique de la forme :

$$J = AT^2 e^{-Ea/KT} (e^{+qV/KT} - 1)$$

$Ea$  et  $V$  représentant respectivement la hauteur de barrière et la tension appliquée à cette barrière. Cette expression s'écrit aussi :

$$J = AT^2 (e^{qV-Ea/KT} - e^{-Ea/KT})$$

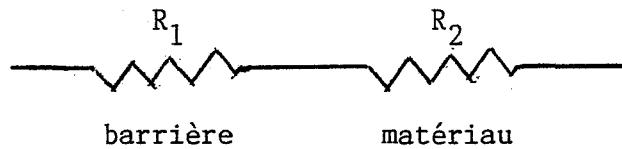
Dans l'hypothèse où l'effet de barrière se manifeste, comme c'est ici le cas, on doit nécessairement avoir  $qV < Ea$ , ce qui implique que :  $e^{qV-Ea/KT} > e^{-Ea/KT}$  et que, en première approximation  $J$  peut se mettre sous la forme :  $J = AT^2 e^{qV-Ea/KT}$  avec  $qV - Ea < 0$ . Nous verrons plus loin que ceci est parfaitement justifié.

Dans ces conditions, il est clair qu'une augmentation de la température augmentera la valeur de  $J$  et que les effets de barrières seront alors atténués. Il s'en suit, que la résistance électrique  $R_1$  correspondant aux effets de barrières diminue lorsque la température augmente.

Inversement, dans le cas de contacts par évaporation d'or, les mesures électriques qui semblent être représentatives de la conductance intrinsèque

du matériau montrent que la résistance  $R_2$  de notre échantillon traité en présence d'un gaz "actif" augmente lorsque la température croît.

Il s'en suit qu'un échantillon traité, en présence de gaz "actif" et possédant une barrière de potentiel aux électrodes, peut être décrit par deux résistances  $R_1$  et  $R_2$  en séries :



La conductance  $G = \frac{1}{R} = \frac{1}{R_1 + R_2}$  de l'échantillon peut s'exprimer par :

$$G = \frac{G_1 G_2}{G_1 + G_2}$$

avec  $G_1 = 1/R_1$  et  $G_2 = 1/R_2$

On peut déjà implicitement penser qu'une telle fonction passera nécessairement par un maximum puisqu'à basse température  $G$  tend vers zéro avec  $G_1$  et que pour les hautes températures, on aura encore  $G$  qui tend vers zéro, cette fois-ci avec  $G_2$ .

On sait que  $G_1 = \frac{J}{V} = \frac{AT^2}{V} e^{-Ea/KT} (e^{qV/KT} - 1)$

En ce qui concerne  $G_2$ , qui est représentatif de la conductance intrinsèque du matériau, elle peut s'exprimer approximativement à partir des résultats expérimentaux sous une forme linéaire du type :  $G_2 = \alpha - \beta T$

La fonction  $G$  passera par un maximum pour une température telle que la dérivée  $G'$  de  $G$  s'annule ( $\frac{dG}{dT} = 0$ ). Ceci se traduit par la condition :

$$G_1' G_2^2 + G_1^2 G_2' = 0$$

qui devient en remplaçant  $G_1$  et  $G_2$  par leur expression :

$$\beta \left( \frac{A}{V} T^4 e^{-Ea/KT} (e^{qV/KT} - 1) \right) = (\alpha - \beta T)^2 \left( 2T + \frac{Ea}{K} - \frac{qV}{K} \left( \frac{e^{qV/KT}}{e^{qV/KT} - 1} \right) \right)$$

Il aurait été intéressant de pouvoir résoudre cette équation et de montrer qu'elle admettait bien une solution finie  $T_M$  pour des valeurs de  $Ea$  et  $V$  correctement choisies. Cette équation étant particulièrement complexe il nous a paru plus simple d'utiliser une méthode graphique et de tracer les fonctions

$$G = \frac{G_1 G_2}{G_1 + G_2} \text{ pour différentes valeurs de } Ea \text{ et } V.$$

#### Approche graphique des fonctions $G = f(T)$

Il faut d'abord, à partir des résultats expérimentaux, déterminer la valeur de  $E_a$ . En se reportant à la figure IV 13, on obtient pour une même concentration de gaz "actif", la valeur  $G$  de la conductance de l'échantillon possédant une barrière de potentiel (contacts comportant des couches minces de  $Bi_2O_3$ ) et la valeur  $G_1$  de la conductance de l'échantillon sans barrière (contacts pour couches minces d'or uniquement). A la température du maximum ( $200^\circ C$ ) on relève les valeurs :  $G = 1,6 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$  et  $G_1 = 4,8 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ .

$$\text{De la relation } G = \frac{G_1 G_2}{G_1 + G_2} \text{ on tire } G_2 = \frac{G G_1}{G_1 - G} = 2,4 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$$

A partir de  $G_2 = \frac{AT^2}{V} e^{-Ea/KT} (e^{qV/KT} - 1)$  on obtient pour  $Ea$  :

$$Ea = -KT \text{ Log } \frac{G_2 V}{AT^2 (e^{qV/KT} - 1)}$$

Pour la tension appliquée,  $V$ , nous avons utilisé des valeurs de 1 à 5 Volts pour les mesures en continu et de 0,01 V à 1 Volt pour les mesures en alternatif, la tension appliquée dépendant alors de la gamme de mesure choisie sur le pont Wayne-Kerr (voir annexe III).

En fait, ces valeurs n'influent que très peu sur les valeurs de  $Ea$ . On trouve en effet pour  $G_2 = 2,4 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$  et  $T = 473^\circ K$  :

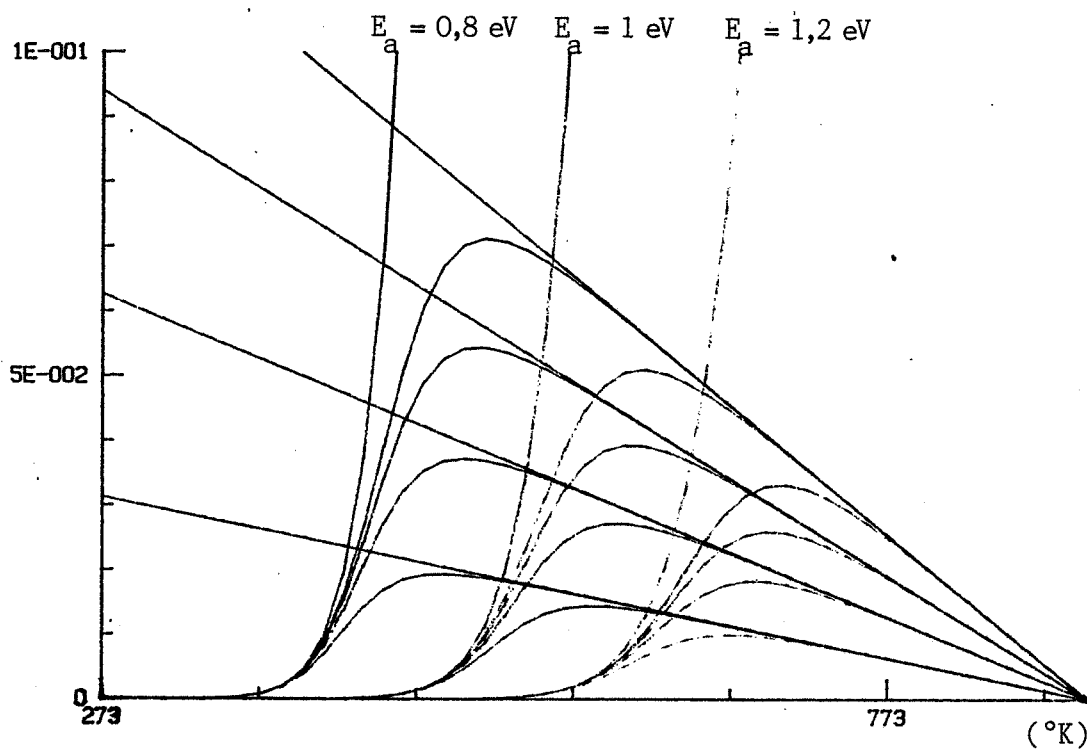


Figure IV.14 : Reconstitution graphique des courbes  $G_1$  (exponentielles croissantes)  $G_2$  (droite) et  $G$  (courbes à maxima) pour  $qV = 0,01$  eV et trois valeurs différentes de  $E_a$

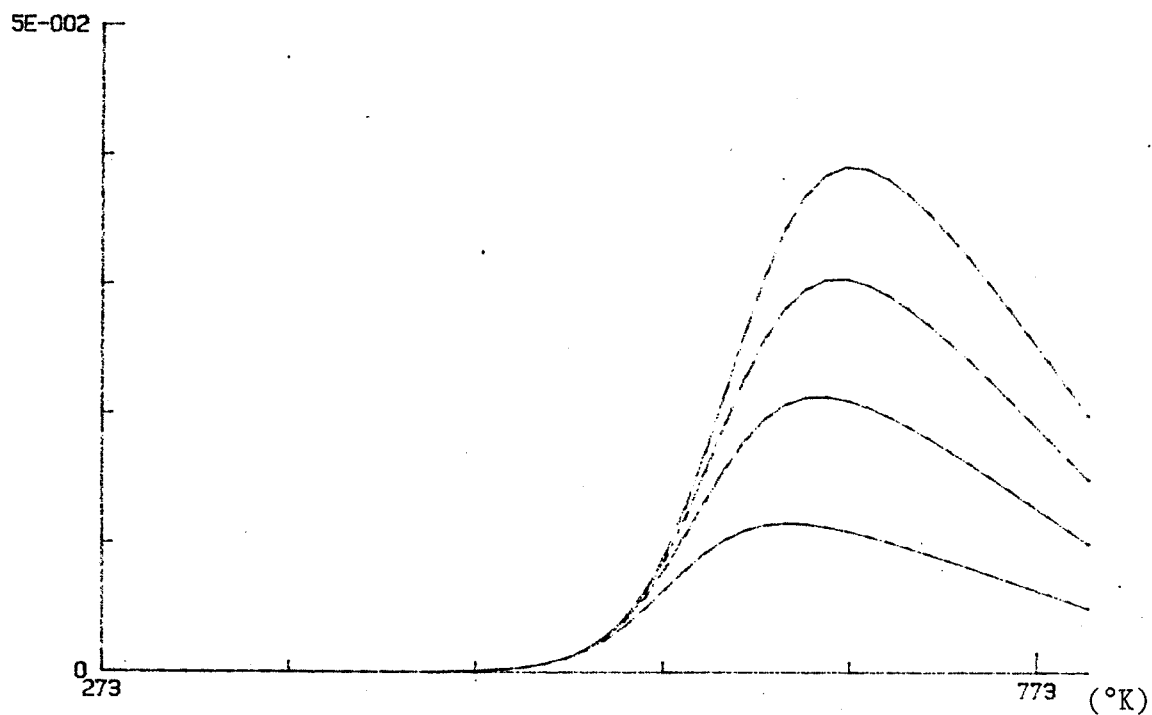


Figure IV.15 : Reconstitution graphique des courbes  $G = f(T)$  avec  $E_a = 1,5$  eV et  $qV = 0,5$  eV et les quatre droites choisies pour la fonction  $G_2$  (voir annexe III)

si V = 1 Volt	Ea = 1,75 eV
V = 0,1 Volt	Ea = 0,93 eV
V = 0,01 Volt	Ea = 0,88 eV

D'autres calculs sont développés en Annexe III, pour différentes valeurs de G, G<sub>1</sub> et V et on trouve toujours pour Ea des valeurs proches de l'électron-Volt. Il est intéressant de remarquer que ces valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que le gap de SnO<sub>2</sub> (3,7 eV) et peuvent apparaître comme des valeurs réalistes pour ce type de matériau.

Nous avons alors tracé différents réseaux de courbes  $G = f(T) = \frac{G_1 G_2}{G_1 + G_2}$  en tenant compte des observations faites ci-dessus, à savoir que :

$$G_1 = \frac{AT^2}{V} e^{-Ea/KT} (e^{+qV/KT} - 1)$$

avec Ea de l'ordre de l'électron-volt, V variant entre 0,01 et 1 Volt. De plus, lorsque le courant J est exprimé en A/cm<sup>2</sup>, la constante de Richardson A est généralement prise égale à 120 A/cm<sup>2</sup>. Or nos mesures expérimentales de conductance ayant été effectuées avec des contacts d'environ 8 mm<sup>2</sup> de surface, nous prendrons :

$$G = \frac{J}{V} \times S = \frac{0,08 J}{V} \approx \frac{10}{V} T^2 e^{-Ea/KT} (e^{+qV/KT} - 1)$$

$$G_2 = \alpha - \beta T \quad \text{avec} \quad 0,045 < \alpha < 0,18$$

$$0,5 \times 10^{-4} < \beta < 2 \times 10^{-4}$$

Ces valeurs ayant été choisies, d'une part à partir de la courbe G<sub>2</sub> obtenue sur la figure IV 13, et d'autre part en tenant compte des variations que l'on peut attendre sur de telles courbes en fonction de différentes concentrations, comme l'indiquent les courbes de la figure IV 9. Ainsi quatre droites ont été choisies pour illustrer quatre concentrations fictives (voir les valeurs en annexe III).

On obtient alors les figures IV 14, 15, 16 et 17. Plusieurs remarques s'imposent alors :

- 1) On vérifie bien que les courbes G<sub>1</sub> sont croissantes avec la température et cela dans une large domaine de valeurs pour Ea, mais aussi pour la tension appliquée V. Ceci justifie bien a posteriori, l'hypothèse émise sur le sens de variation de J avec la température.

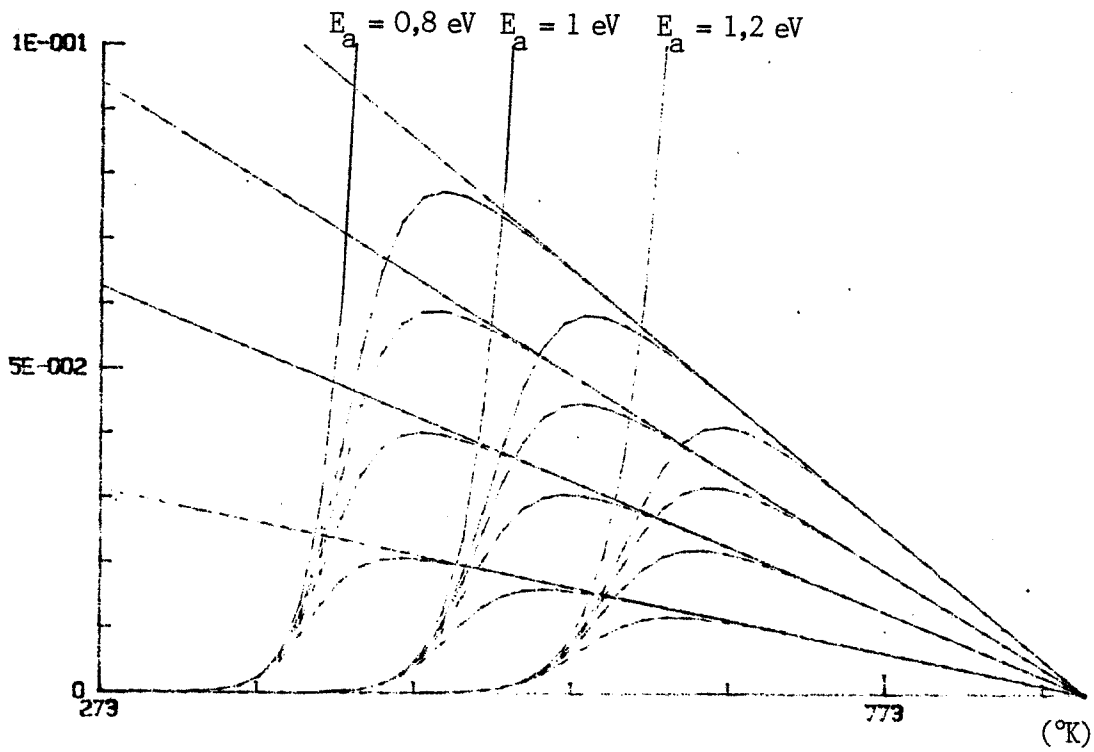


Figure IV.16 : Représentation graphique des courbes  $G_1$ ,  $G_2$  et  $G$  en prenant pour  $G_1$  une expression du type  $10/V T^2 e^{-E_a/KT}$  (avec  $V = 0,01$  Volt)

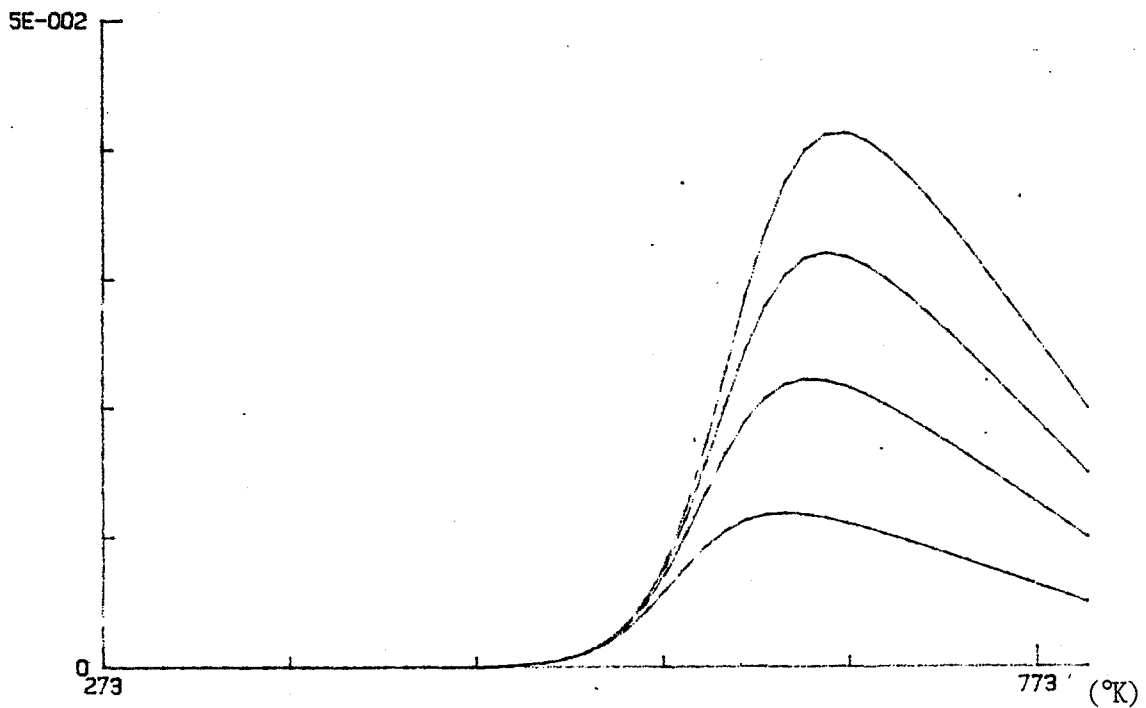


Figure IV.17 : Reconstitution graphique des courbes  $G = f(T)$  avec  $E_a = 1,2$  eV,  $G_1 = 10/V T^2 e^{-E_a/KT}$  ( $V \approx 0,01$  Volt) et les quatre droites choisies pour  $G_2$  (voir annexe III)



- 2) On constate que l'on a bien des courbes à maximum et que celle-ci sont proches des courbes  $G = f(T)$  expérimentales (voir figures IV 15 et 17) et cela, bien que l'on ait pris pour  $G_2$  une forme linéaire qui est certainement assez éloignée de la réalité ; une forme hyperbolique ou exponentielle étant certainement mieux adaptée.
- 3) On peut remarquer que, pour une même fonction  $G_1$ , et pour différentes fonctions  $G_2$ , c'est-à-dire pour différentes concentrations, le maximum reste sensiblement situé à la même température, ceci étant en bon accord avec les résultats expérimentaux.
- 4) On constate que les courbes se déplacent en température lorsque  $E_a$  évolue. Ainsi, le maximum passe de 200°C à 400°C quand  $E_a$  varie de 0,8 à 1,2 eV. Ceci est un résultat intéressant dans la mesure où l'on peut penser que la nature du contact et en particulier celle du métal choisi contrôle la valeur de  $E_a$  et intervient sur la position du pic. Il n'est pas non plus exclu de penser que l'adsorption des gaz sur les éléments métalliques qui assurent les contacts, ait aussi un rôle important à jouer au niveau de la barrière de potentiel.
- 5) On peut enfin remarquer que les courbes IV 16 et 17 ont été obtenues en utilisant pour  $G_1$  une expression du type :

$$G_1 = \frac{AT^2}{V} e^{-E_a/KT}$$

On constate ainsi que le terme  $(e^{qV/KT} - 1)$  n'a pas beaucoup d'influence sur ces courbes et que par conséquent la valeur de la tension appliquée ne semble pas intervenir directement sur ces phénomènes de barrières, du moins si elle demeure assez faible. Ceci est en bon accord avec nos résultats expérimentaux, au cours desquels nous n'avons, par exemple, jamais observé de déplacement des pics selon la tension appliquée.

### Conclusion

Ce chapitre nous a ainsi permis d'évaluer l'aspect compétitif qui existe entre les effets de barrière et les propriétés électriques intrinsèques du

matériau sur la conductance de nos échantillons en fonction de la température.

Une formulation mathématique de cette barrière nous a permis par l'intermédiaire d'une résolution graphique, de retrouver de façon assez précise certains résultats expérimentaux, notamment l'existence de courbes  $G = f(T)$  à maximum.

Nous avons montré par ailleurs que ces effets de barrière qui, lorsqu'ils existent, sont prépondérants à basse température, peuvent être contrôlés et parfois même minimisés en modifiant la nature et les techniques d'élaboration des contacts électriques. Il est alors intéressant de constater que la conductance électrique relevée à partir de couches minces d'or, est alors représentative des propriétés électriques de  $\text{SnO}_2$  en fonction de son traitement de surface.

En ce qui concerne le traitement, nous retiendrons qu'il est à l'origine d'une valeur élevée de la conductance à  $20^\circ\text{C}$  lorsque l'échantillon est en présence de gaz "actifs". C'est ce type de phénomènes que nous allons nous efforcer d'étudier et d'interpréter dans le chapitre suivant.



## Chapitre V

### INTERPRETATION DU COMPORTEMENT ELECTRIQUE DE SnO<sub>2</sub> POLYCRISTALLIN

#### INTRODUCTION

Compte tenu des résultats obtenus dans le chapitre précédent, nous allons essayer de mieux comprendre et d'interpréter l'origine des phénomènes électriques observés sur SnO<sub>2</sub> en présence de dioxyde de soufre et en présence de gaz "actif". Pour cela, nous avons repris un certain nombre d'expériences réalisées sur des échantillons ne comportant que des contacts de type couches minces d'or permettant ainsi de s'affranchir des effets de barrière au niveau des contacts et nous avons tenté de les interpréter sur la base d'un matériau polycristallin en équilibre avec la phase gazeuse environnante.

#### I - EVOLUTION DES PROPRIETES ELECTRIQUES DE SnO<sub>2</sub> POLYCRISTALLIN EN FONCTION DES TRAITEMENTS THERMIQUES ET GAZEUX

##### I.1 Résultats expérimentaux

Les résultats les plus significatifs concernant les propriétés électriques intrinsèques de notre matériau sont reportés sur la figure V.1.

Les courbes a et b obtenues sur un échantillon traité en présence de gaz "actifs", y compris SO<sub>2</sub>, illustrent le phénomène décrit dans le chapitre précédent, à savoir une courbe monotone décroissante lorsque la température augmente et une valeur très élevée de la conductance à température ambiante ( $10^{-1} \Omega^{-1}$ ).

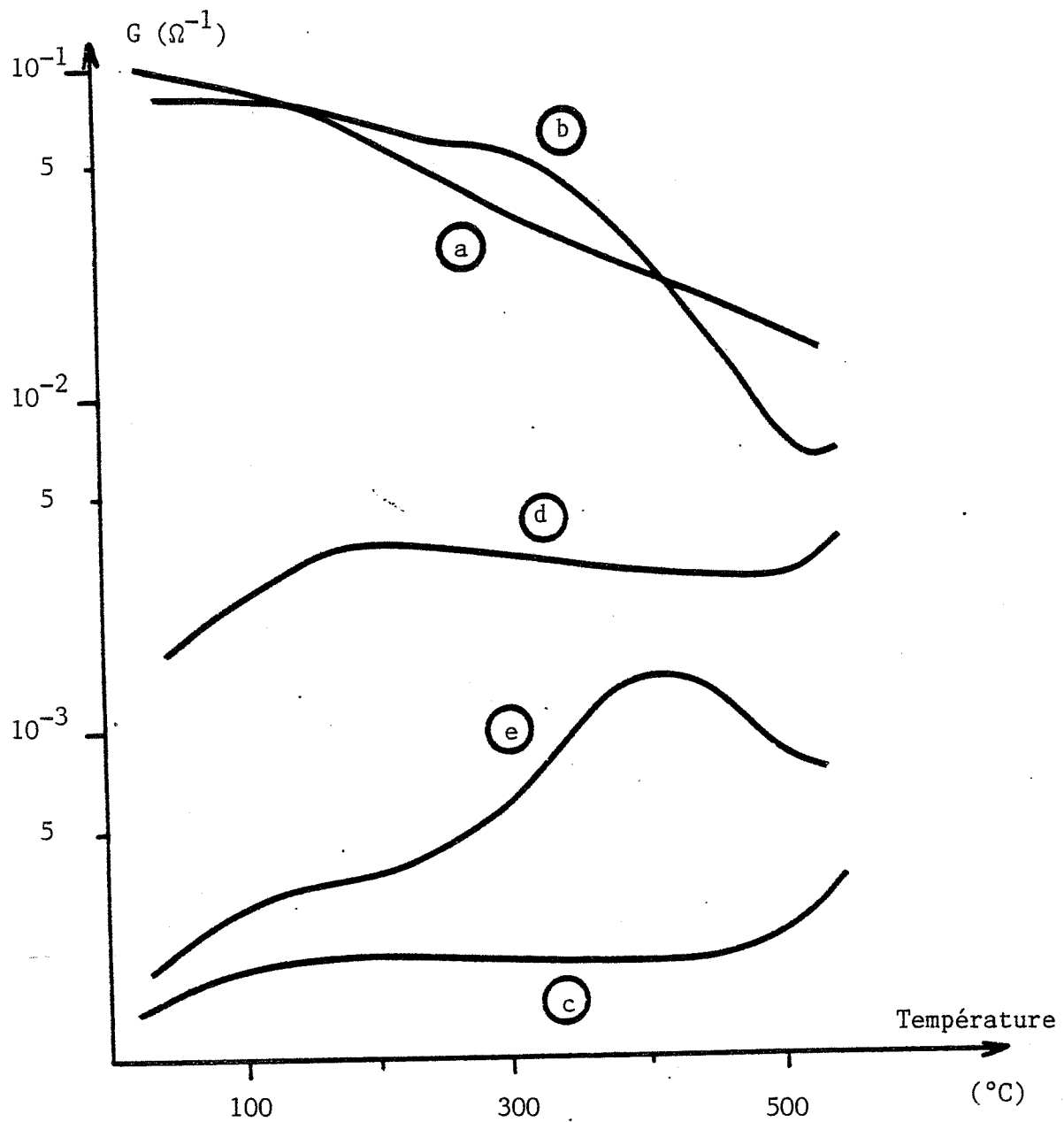


Figure V.1 : Courbes  $G = f(T)$  obtenues avec des contacts par couches minces d'or

- (a)  $\text{SO}_2$  - 1 % dans l'air
- (b)  $\text{C}_6\text{H}_6$  (1000 ppm dans l'air) sur un échantillon traité
- (c) air - échantillon non traité
- (d)  $\text{C}_6\text{H}_6$  (1000 ppm dans l'air) sur un échantillon non traité
- (e) air - échantillon traité

La courbe c obtenue sous air concerne un échantillon non traité. Cette courbe, d'allure monotone croissante avec la température est représentative d'une conductivité beaucoup plus élevée que celle obtenue sur un même échantillon avec des contacts du type "pâte d'or" ( $10^{-4} \Omega^{-1}$  contre  $10^{-6} \Omega^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ ).

Les valeurs enregistrées sont toutefois très inférieures à celles relevées sur les courbes a et b. Cela semble indiquer la très grande influence du traitement chimique ou de la présence de gaz "actifs". Pour analyser séparément ces influences, nous avons enregistré la conductance électrique de notre échantillon en fonction de la température, d'une part avant traitement et en présence d'un gaz "actif", en l'occurrence du benzène (courbe d) et d'autre part après traitement sous air pur (courbe e). Ces courbes sont représentatives d'un échantillon moyennement conducteur ( $\approx 10^{-3} \Omega^{-1}$  pour (e) et  $10^{-4} \Omega^{-1}$  pour (d) à  $20^\circ\text{C}$ ) et en aucun cas, comparables aux courbes (a) et (b).

Il ressort de cette étude, qu'une forte valeur de conductance ne pourra être obtenue à  $20^\circ\text{C}$ , que si les effets du traitement chimique au dioxyde de soufre se conjuguent aux effets d'un gaz "actif".

## I.2 Discussion

Avant de tenter une interprétation de la forte élévation de la conductance électrique de  $\text{SnO}_2$  à température ambiante, il est intéressant de rappeler un certain nombre de points essentiels concernant ce matériau en particulier et les matériaux pulvérulents en général.

Le premier point concerne les propriétés intrinsèques de  $\text{SnO}_2$  et il a été évoqué dans le chapitre I. Il s'agit des propriétés électriques d'un monocristal et nous avons vu que si ce matériau était convenablement dopé, il pouvait présenter, dans le domaine de température  $20-500^\circ\text{C}$ , une caractéristique  $G = f(T)$  comparable aux courbes a et b de la figure V.1, avec une valeur  $G_0$  à  $20^\circ\text{C}$  élevée, de l'ordre de grandeur de  $10^{-1}$  à  $1 \Omega^{-1}$ .

Le deuxième point est relatif à l'aspect pulvérulent du matériau que nous avons employé. On se trouve en effet en présence d'un assemblage de grains, que l'on peut supposer monocristallins, et l'on peut raisonnablement penser que chaque joint de grain constitue une discontinuité dans les propriétés électriques

du matériau. Dans la plupart des cas il y a création d'une barrière de potentiel et les effets qui en résultent ont été largement étudiés, et utilisés en particulier pour la fabrication de varistances avec  $ZnO$  (18) (116) ou la fabrication de condensateurs céramiques avec  $BaTiO_3$  (117).

Depuis quelques années ont parues un certain nombre de publications qui traitent de ce sujet. A ce propos, dans un article de synthèse, Broniatonski (16) note que les joints de grains contribuent dans une mesure importante à déterminer les propriétés de transport dans les semiconducteurs polycristallins ; que ces joints de grains se manifestent par un certain nombre d'effets et en particulier par une conductivité de type non-ohmique, ces effets s'interprétant par l'existence d'états électroniques aux joints de grains.

A partir de ces différentes informations, il est possible d'envisager deux hypothèses en ce qui concerne le comportement électrique de notre matériau :

- la première hypothèse, considérée comme la moins probable, consiste à imaginer que les effets de barrière aux joints de grains sont négligeables et que l'ensemble de notre échantillon se comporte comme un monocristal. Dans ce cas, l'action de  $SO_2$  ou d'un gaz "actif" doit être considérée comme un effet dopant, qui permet d'augmenter la valeur de la conductivité du dioxyde d'étain. Toutefois, il est important de noter que l'action conjuguée du traitement et du gaz "actif" (courbe a et b) n'est en aucun cas comparable à la superposition théorique des deux effets pris séparément (courbes d + e). Ce résultat semble indiquer que le rôle joué par le traitement ou par le gaz "actif" n'est pas nécessairement identique et que l'hypothèse d'un matériau pulvérulent sans barrière n'apparaît pas comme la plus adaptée à nos résultats.
- la deuxième hypothèse fait intervenir une barrière de potentiel aux joints de grains. Dans ces conditions, deux effets limitants peuvent apparaître au niveau de la conductivité électrique de nos échantillons :

a) la conductivité intrinsèque de  $SnO_2$  :

elle peut évoluer par action de dopants. Il n'est pas exclu de penser que le traitement au dioxyde de soufre peut agir comme un dopant favorisant l'augmentation du nombre d'électrons et par suite la conductivité dans un solide de type -n comme c'est le

cas avec  $\text{SnO}_2$ . En effet, la présence de composés soufrés à la surface du solide peut être à l'origine d'une espèce  $\text{S}^{6+}$ . Cet élément de valence supérieure à celle de  $\text{Sn}^{4+}$  dans le réseau de l'oxyde, apparaît comme une impureté de type donneur. La conductivité intrinsèque est par suite directement liée au traitement.

b) La barrière aux joints de grains :

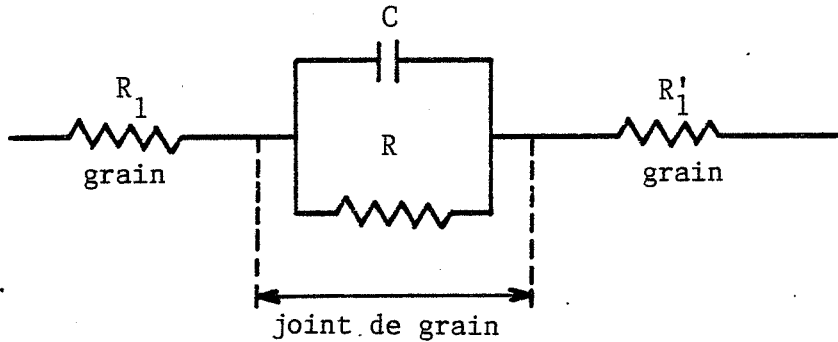
dans ce cas, il n'est pas exclu de penser que la nature de l'atmosphère gazeuse ambiante et par suite, celle des espèces adsorbées, ait à jouer un rôle important au niveau des joints de grains. Ces interfaces sont en effet généralement considérées comme une zone de ségrégation privilégiée de nombreux types de défauts, tels que distorsion du réseau, formation d'une nouvelle phase, à partir d'éléments étrangers (impuretés du solide), évolution de l'écart à la stoechiométrie dans les matériaux à caractère ionique en particulier (17) (118) (119). Ces défauts qui constituent des centres actifs d'adsorption pour les gaz, conditionnent généralement la hauteur de la barrière de potentiel et par suite la conductivité intergranulaire. Ces résultats ont été particulièrement mise en évidence dans le cas du titanate de baryum où l'on constate que des effets de barrière se manifestent sous atmosphère oxydante et qu'ils disparaissent par recuit en atmosphère réductrice (120). On peut aussi noter les travaux concernant le silicium polycristallin dopé à l'hydrogène (121) qui montrent que l'hydrogène incorporé vient compenser les liaisons pendantes présentes aux joints de grain.

Dans cette hypothèse on voit qu'une valeur élevée de la conductance électrique du matériau est liée à la fois à une augmentation du nombre de porteurs par introduction de dopants et à l'abaissement de la hauteur de la barrière de potentiel aux joints de grains par l'action de gaz "actifs". Ce schéma est alors compatible avec nos observations expérimentales, à savoir l'obtention d'une conductivité élevée à température ordinaire lorsqu'il y a action simultanée des effets du traitement et de l'adsorption d'un gaz "actif".

Pour tenter de confirmer la présence d'une barrière de potentiel nous avons entrepris de mesurer l'impédance de notre échantillon en fonction de la fréquence.



Dans l'hypothèse d'une barrière de potentiel, on peut en effet admettre que chaque interface intergranulaire joue un rôle capacitif (C) et un rôle résistif (R) et qu'il est possible de simuler un tel effet par un schéma électrique du type :



$R_1$  et  $R_1'$  représentant les résistances électriques de deux grains adjacents. Dans ces conditions, la réponse électrique du circuit est fonction de la fréquence de travail et il est possible d'obtenir des informations sur les valeurs de  $R_1$ ,  $R$  et  $C$  en mesurant l'impédance complexe du circuit en fonction de la fréquence (122). Dans notre cas, l'impédance complexe peut se mettre sous la forme :  $Z = X - jY$

$$\text{avec } X = R_1 + \frac{R}{1 + (RC\omega)^2} \quad \text{et} \quad Y = \frac{R(RC\omega)}{1 + (RC\omega)^2}$$

On montre que pour différentes valeurs de  $\omega$ , le point de coordonnées  $(X,Y)$  dans un diagramme complexe  $Y = f(X)$  se déplace sur un demi-cercle tel qu'il est représenté sur la figure V.2.

Le détail des calculs est exposé en annexe IV.. On rappellera cependant ici qu'une résistance pure est représentée par un point unique  $X = R$  quelle que soit la valeur de  $\omega$ .

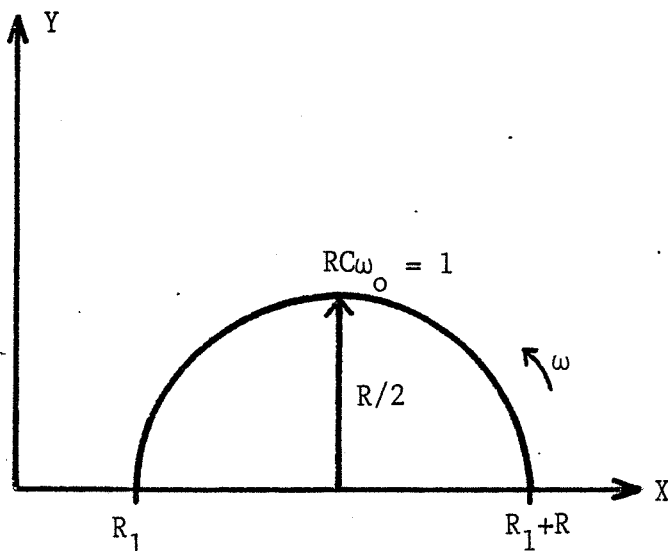
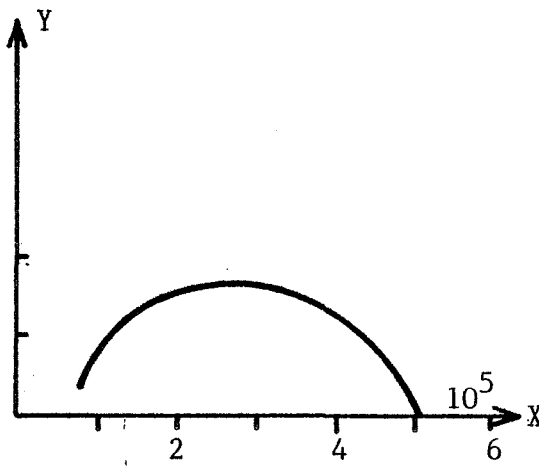
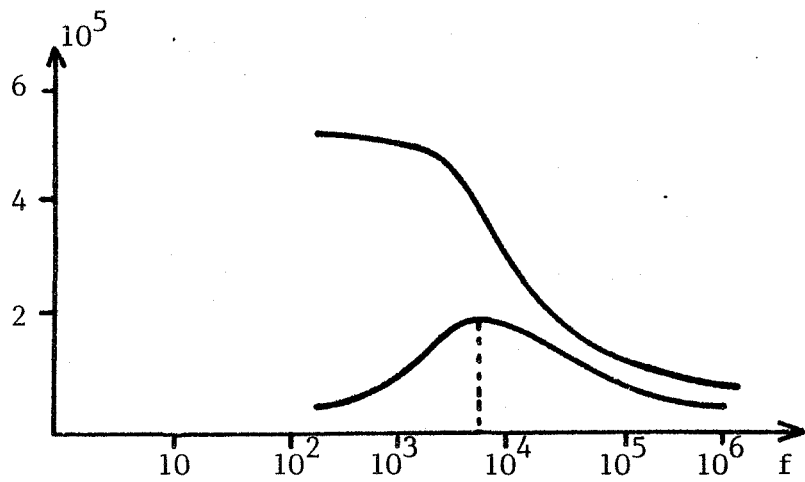


figure V.2 : Diagramme complexe pour un circuit série-parallèle  $R_1$ , C, R

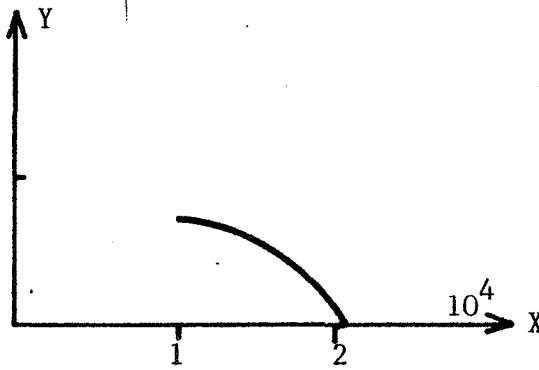
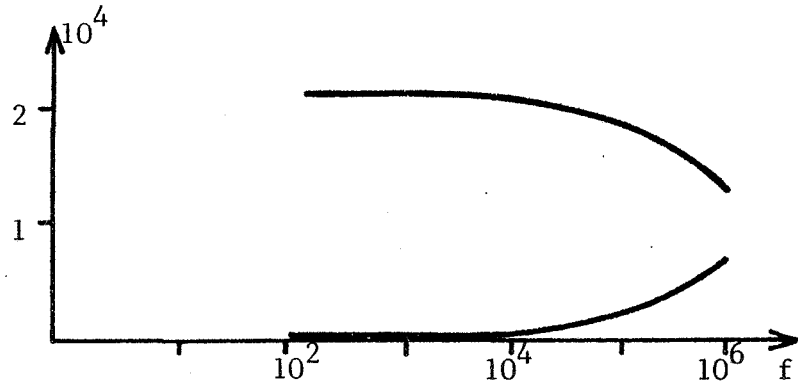
Les résultats présentés sur la figure V.3 ont été obtenus à l'aide d'un analyseur d'impédance Hewlett Packard 4192 A travaillant de 5 Hz à 13 MHz. Nous avons travaillé avec une méthode de mesure à quatre points pour supprimer les effets des contacts électriques. On enregistre d'abord les variations des parties réelles et imaginaires en fonction de  $\omega$  soient  $X = f(\omega)$  et  $Y = f(\omega)$  puis on trace  $Y = f(X)$ .

Le comportement électrique d'un échantillon a été enregistré à basse température ( $150^\circ\text{C}$ ) avant traitement à  $\text{SO}_2$  sous air pur (courbe a), après traitement à  $\text{SO}_2$  sous benzène (courbe c) et sous air pur (courbe b).

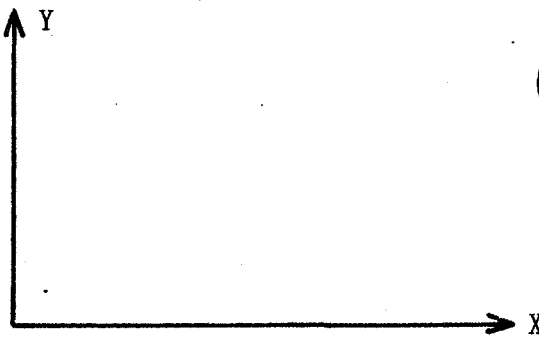
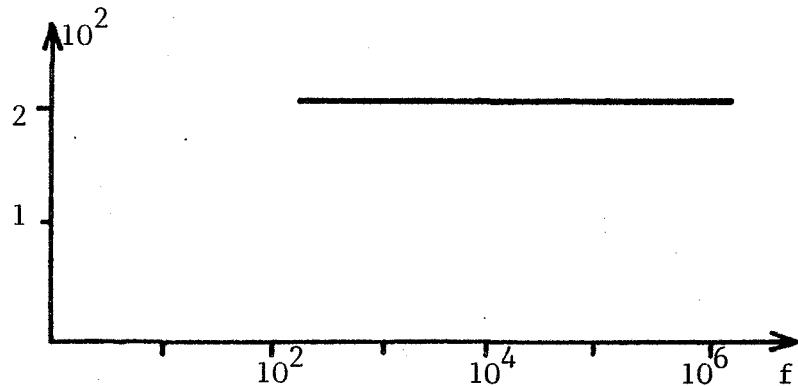
On notera l'importante évolution des courbes  $Y = f(X)$  en fonction des différents traitements. La courbe (a) est caractéristique d'un effet capacitif qui correspond bien à un schéma du type représenté ci-dessus et ce résultat semble confirmer la présence de barrières de potentiel aux joints de grains. En ce qui concerne le traitement, on peut noter qu'il se traduit essentiellement par un effet de dopage du matériau, puisque  $R_1$  diminue de façon importante et que les effets de barrières subsistent aux joints de grains. Il est enfin intéressant de noter que la présence d'un gaz "actif" (benzène) sur un échantillon traité annule cette fois-ci totalement les effets de barrière et que l'on se



(a) air pur avant traitement  
 $R_1 \approx 1 \cdot 10^5 \Omega$   
 $R \approx 4 \cdot 10^5 \Omega$   
 $C \approx 5 \cdot 10^{-11} F$



(b) air pur après traitement  
 $R_1 \approx 5 \cdot 10^3 \Omega$   
 $R \approx 1,5 \cdot 10^4 \Omega$   
 $C \approx 1 \cdot 10^{-11} F$



(c) benzène (1000 ppm) après traitement  
 $R_1 \approx 2 \cdot 10^2 \Omega$   
 $R \approx 0$   
 $C \approx \text{indéterminée}$

Figure V.3 : Diagrammes d'impédance complexe pour un échantillon de  $\text{SnO}_2$  polycristallin (poudre fritté à  $500^\circ\text{C}$ ) Mesures à  $150^\circ\text{C}$

retrouve dans le cas d'une résistance pure de valeur relativement faible et conforme aux valeurs des conductances observées à basse température. En fait, si, dans ce dernier cas, la résistance R a beaucoup diminué, la capacité C peut très bien demeurer inchangée, mais compte tenu de la faible valeur de R, son influence ne se manifeste alors qu'à très haute fréquence. On se retrouve alors dans une situation où, effectivement, l'effet capacitif est quasiment nul dans la gamme de fréquence explorée (1 à  $10^6$  Hz) et l'échantillon est alors bien représentatif d'un ensemble de contacts ohmiques (absence de barrière).

Cet ensemble de résultats ne fait que renforcer notre hypothèse concernant l'action du traitement sur les propriétés intrinsèques du matériau et l'action des gaz "actifs" au niveau des barrières de potentiel.

Cet aspect relativement conducteur du dioxyde d'étain a été par ailleurs observé sur les échantillons non traités au cours de leur première montée en température. La courbe  $G = f(T)$  présente en effet un maximum qui se situe aux alentours de  $200^\circ\text{C}$  et la valeur de la conductance obtenue pour le maximum est de l'ordre de  $10^{-2} \Omega^{-1}$ . Analysé par chromatographie ou par thermodésorption ce maximum peut être corrélé à un départ d'eau qui se situe dans le même domaine de température. Pour mieux cerner ce phénomène nous avons envisagé d'étudier le rôle de l'eau sur la conductivité de  $\text{SnO}_2$  à la température ambiante.

## II - INFLUENCE DE L'EAU ADSORBÉE SUR LA CONDUCTANCE DE $\text{SnO}_2$ A TEMPÉRATURE AMBIANTE

Ces expériences ont été réalisées sur des échantillons non traités à  $20^\circ\text{C}$  sous air et avec une pression partielle de vapeur d'eau parfaitement contrôlée à l'aide d'un point froid. La valeur de la tension de vapeur saturante de l'eau est alors fonction de la température choisie pour réguler le point froid. Les contacts électriques sont toujours obtenus par pression mécanique sur des couches minces d'or évaporées.

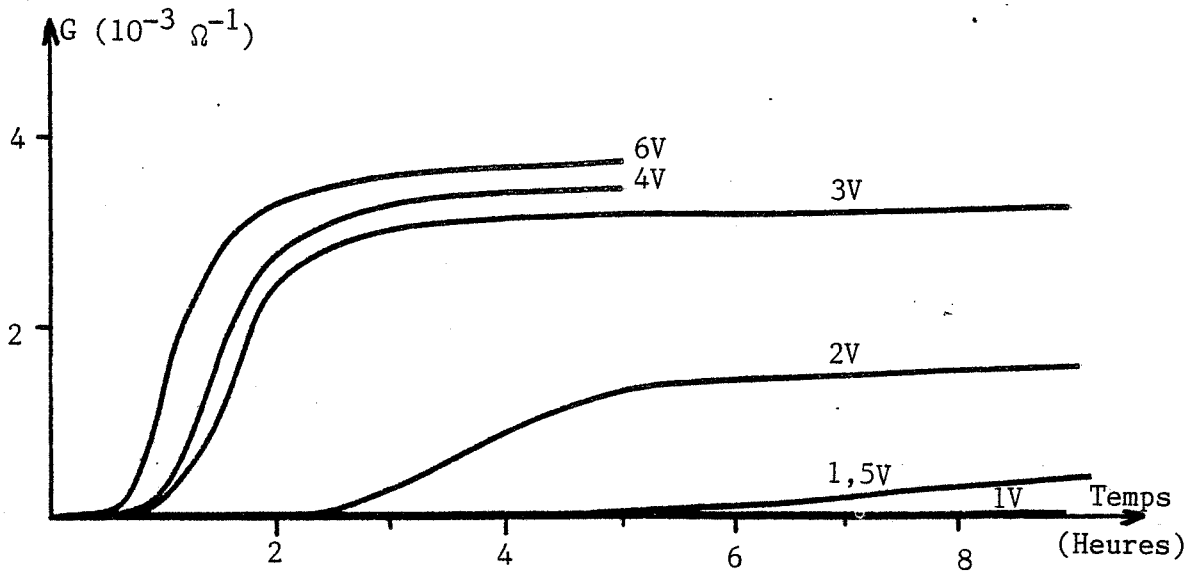
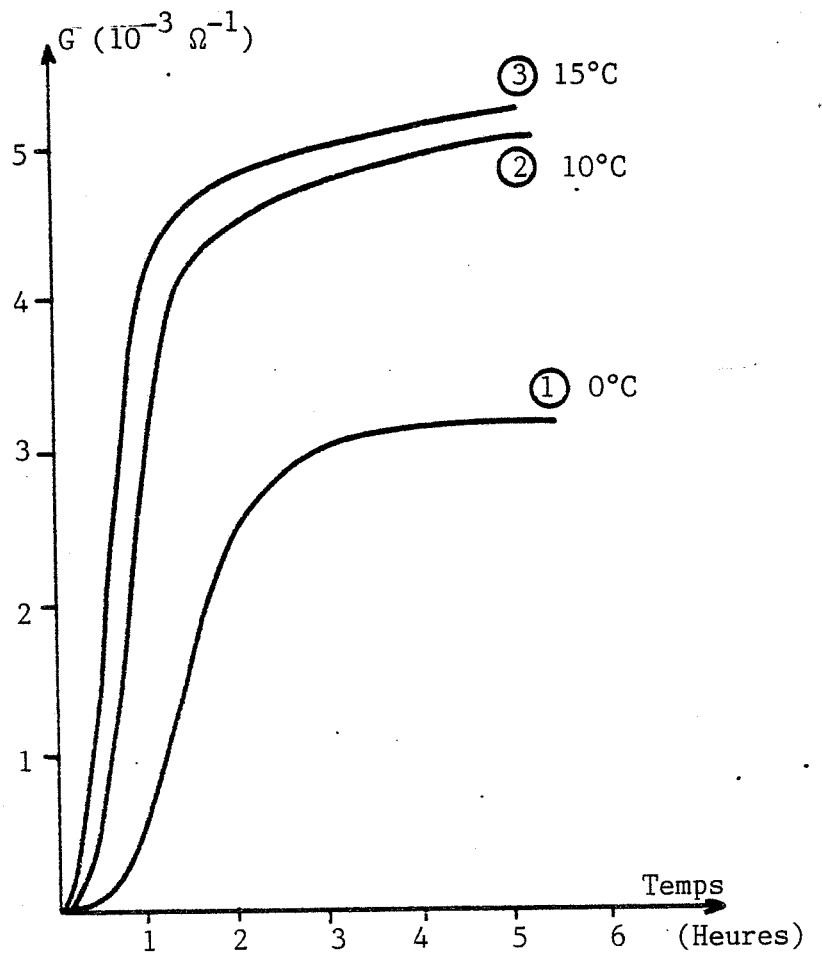


Figure V.4 : Influence de la tension (de 1 à 6 Volts) sur la conductance à température ambiante -  $P_{H_2O}$  constante (contacts par couches minces d'or)

Figure V.5

Influence de la pression partielle de vapeur d'eau ( $P_{H_2O}$ ) sur la conductance à température ambiante  
 Tension de mesure : 5 Volts  
 Contacts par couches minces d'or -  $P_{H_2O}$  contrôlée par un point froid



## II.1 Résultats expérimentaux

### II.1.1 $P_{H_2O} = \text{constante}$

Un certain nombre d'expériences réalisées sous pression de vapeur d'eau constante nous ont permis de montrer la très forte influence de la valeur de tension de mesure sur l'évolution de la conductance de notre échantillon en fonction du temps.

Ces courbes reportées sur la figure V.4 correspondent à des résultats obtenus pour des tensions comprises entre 1 et 6 Volts. Il est intéressant de constater d'une part qu'il existe un seuil de polarisation situé aux environs de 1 Volt au-dessous duquel on n'observe aucun phénomène électrique, et que d'autre part les effets n'évoluent pratiquement plus pour des tensions supérieures à 3 Volts.

### II.1.2 Tension constante (V = 5 Volt)

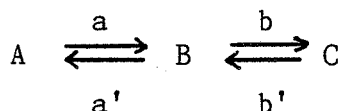
Afin de pouvoir identifier l'origine de ces phénomènes, nous avons étudié l'influence de la pression partielle de vapeur d'eau. Les résultats sont reportés sur la figure V.5 et l'on peut vérifier que  $P_{H_2O}$  influe à la fois sur la vitesse du phénomène et sur sa valeur à l'équilibre. On peut donc logiquement penser que l'adsorption de l'eau à 20°C est responsable d'une telle évolution de la conductance électrique de nos échantillons. L'allure sigmoïde des courbes enregistrées laisse supposer un mécanisme réactionnel d'adsorption en plusieurs étapes.

## II.2 Aspect cinétique de l'adsorption de l'eau

De façon générale toutes les théories classiques de l'adsorption (Langmuir, Elovich, Temkin) (123) prévoient que la vitesse initiale d'adsorption prend une valeur finie différente de zéro et que les courbes cinétiques monotones croissantes avec le temps ne sont jamais d'allure sigmoïde. Toutefois ces résultats

ont été obtenus dans l'hypothèse d'un processus se limitant à une seule étape d'adsorption.

Compte tenu de nos résultats il semble donc que le mécanisme réactionnel mis en jeu ne se limite pas à une simple étape d'adsorption, mais qu'il fait intervenir plusieurs étapes successives que l'on peut décrire par un modèle du type :

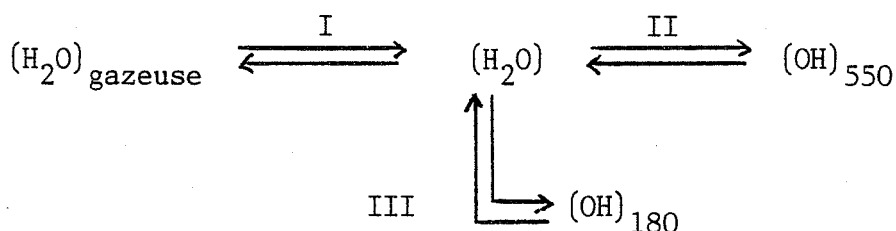


Si on adopte l'hypothèse d'un régime cinétique mixte impliquant une valeur finie pour chaque constante cinétique, on montre en effet (51) qu'il est possible d'obtenir des courbes d'allure sigmoïde pour les variations de la concentration de l'espèce C en fonction du temps et cela pour différentes combinaisons de la valeur des constantes cinétiques a, a', b et b'.

Avant d'élaborer un modèle plus complet en ce qui concerne l'adsorption de l'eau à la surface de SnO<sub>2</sub> et de donner une attribution aux espèces A, B et C, il est intéressant de se rappeler un certain nombre de résultats :

- les expériences de thermodésorption ont en effet permis de caractériser essentiellement deux espèces d'eau chimisorbées, à savoir les espèces (OH)<sub>180</sub> et (OH)<sub>550</sub>.
- la vitesse d'adsorption de ces deux espèces est très différente, très rapide pour l'espèce (OH)<sub>550</sub>, relativement lente pour l'espèce (OH)<sub>180</sub>.
- la formation des deux espèces apparaît être dépendante l'une de l'autre.

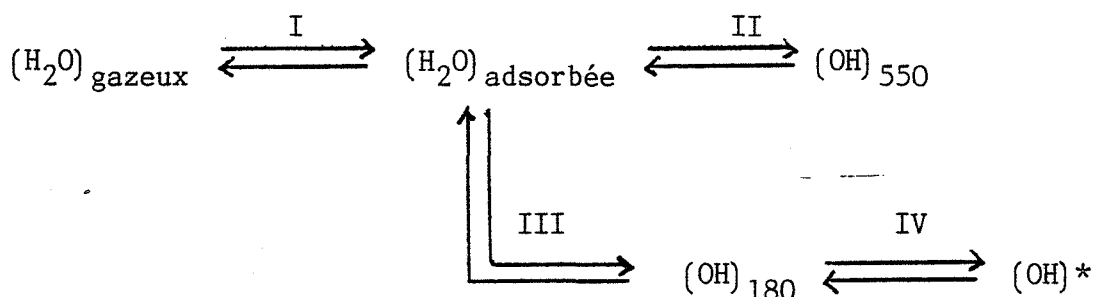
Dans ces conditions la formation des espèces (OH)<sub>550</sub> et la formation des espèces (OH)<sub>180</sub> ne peut se traduire que par un schéma du type :



L'espèce  $(OH)_{550}$  se formant très rapidement, elle ne peut en aucun cas s'identifier à l'espèce responsable des variations de la conductance électrique observées à température ambiante. Par contre, cette formation rapide impose des valeurs de constantes cinétiques élevées pour les étapes I et II, qui peuvent être considérées comme étant toujours à l'équilibre.

Si l'on s'intéresse à l'espèce  $(OH)_{180}$  et si l'on rapproche son schéma réactionnel au schéma théorique  $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ , l'espèce  $(OH)_{180}$  s'identifie à l'espèce C, mais il y a incompatibilité sur le plan cinétique.

Le schéma théorique prévoit deux étapes relativement lentes et du même ordre de grandeur, alors que le schéma ci-dessus ne fait intervenir que l'étape III comme étape limitante. Il semble donc nécessaire d'introduire une étape supplémentaire IV conduisant à partir de l'espèce  $(OH)_{180}$  à la formation d'une espèce  $(OH)^*$  identifiable à l'espèce C et responsable des lois d'évolution de la conductance électrique en fonction du temps à basse température soit :



Les lois cinétiques imposent donc l'existence des espèces  $(OH)_{180}$  et  $(OH)^*$ . Si l'on tient compte que les espèces  $(OH)_{180}$  observées par thermodésorption se forment en l'absence de tout champ appliqué, il est logique de conclure que c'est la quatrième étape qui est conditionnée par la valeur de la tension appliquée aux bornes de notre échantillon et que c'est la présence des espèces  $(OH)^*$  qui est responsable de la forte valeur de la conductance à 20°C.

### III - DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Ce chapitre montre donc toute la complexité des phénomènes électriques de



surface sur le dioxyde d'étain polycristallin et nos derniers résultats permettent de constater que l'eau à l'exemple de certains gaz "actifs" peut induire des propriétés électriques du même ordre de grandeur que celles obtenues sur un monocristal du même matériau.

On peut toutefois noter que l'eau joue un rôle privilégié vis-à-vis des autres gaz, puisqu'elle s'adsorbe à température ordinaire et que certaines espèces comme les  $(OH)_{180}$  peuvent se désorber à partir de  $150^{\circ}C$ . On peut aussi noter que les effets électriques obtenus avec la vapeur d'eau sont relatifs à des échantillons non traités, mais qu'il est par contre nécessaire d'appliquer une valeur minimale de tension continue pour pouvoir les observer. IL semble donc que les effets conjugués de la vapeur d'eau et de la tension appliquée soient comparables à ceux du traitement et du gaz "actif".

En ce qui concerne les effets de la tension, il apparaît difficile de les identifier de façon simple à ceux du traitement chimique. On peut cependant penser que cette action n'est pas sans effets sur l'orientation ou la polarisation des molécules d'eau adsorbées. Nous avons vu en particulier que les espèces  $(OH)_{180}$  qui s'adsorbent par l'intermédiaire de liaisons hydrogène gardaient leur identité de molécules d'eau, et pouvaient donc conserver un moment dipolaire important. L'interaction de ce moment dipolaire avec le champ appliqué pourrait alors conduire à la formation d'une espèce activée  $(OH)^*$  susceptible de très fortement modifier les propriétés électroniques de la surface du dioxyde d'étain.

Pour être complet sur le comportement de l'eau vis-à-vis de  $SnO_2$ , il peut être intéressant de rappeler que dans certains cas, l'effet thermique peut produire les mêmes effets que le champ appliqué. On a vu que sous une tension appliquée de l'ordre de 1 Volt la conductance garde une valeur relativement faible à température ambiante. Pourtant, si l'on chauffe cet échantillon, on enregistre une forte évolution de G en fonction de T et les ordres de grandeurs obtenus pour G sont comparables à ceux obtenus à température ambiante avec une tension appliquée de 5 Volts. Cela traduit bien le caractère activé du passage des espèces  $(OH)_{180}$  aux espèces  $(OH)^*$  et cela confirme une cinétique de transformation relativement lente entre ces deux espèces. Dans ce cas précis, l'énergie fournie au système peut être soit sous forme d'effet inductif soit sous forme d'effet thermique (voir figure V.6).

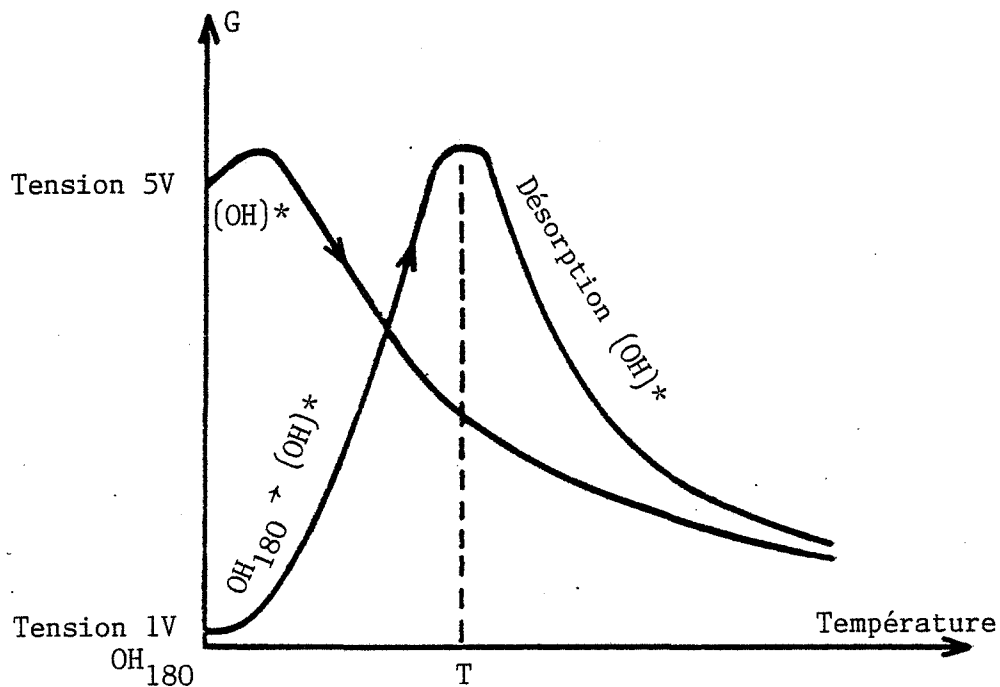


Figure V.6 : Schématisation des courbes  $G = f(T)$  lors de montées en température pour les espèces  $\text{OH}_{180}$  (passage par un maximum) et pour les espèces  $\text{OH}^*$

Quoi qu'il en soit, l'action de l'eau ou des gaz "actifs" doit se traduire par une modification des propriétés du matériau aux joints de grains, puisqu'on a vu en effet que les propriétés intrinsèques du solide et par suite celle du monocristal ne pouvaient être obtenues sur des échantillons polycristallins que si l'on s'affranchissait des effets de barrière aux joints de grains.

La question importante qui reste posée à ce sujet est de connaître le mode d'interaction de ces différents gaz "actifs" au niveau de ces joints de grains. On a vu que ces interfaces étaient susceptibles de ségréger en grand nombre de défauts capables de réagir avec certains gaz.

Dans le cas du dioxyde d'étain polycristallin un modèle précis a été proposé pour expliquer le comportement électrique de poudres très fines en présence de vapeur d'alcool (20). Ce modèle fait intervenir la présence d'oxygène de type  $O^-$  qui génèrent des sphères d'influence répulsives pour les électrons à l'intérieur du matériau et cela dans un rayon défini par la zone de charge d'espace et qui peut être évalué à quelques dizaines d'angströms (longueur de Debye). Au niveau des joints de grains (voir figure V.7) la largeur du col peut être telle que les zones d'influence occupent la plus grande partie du volume. On a alors formation d'une très importante barrière qui s'oppose à la migration des électrons entre grains.

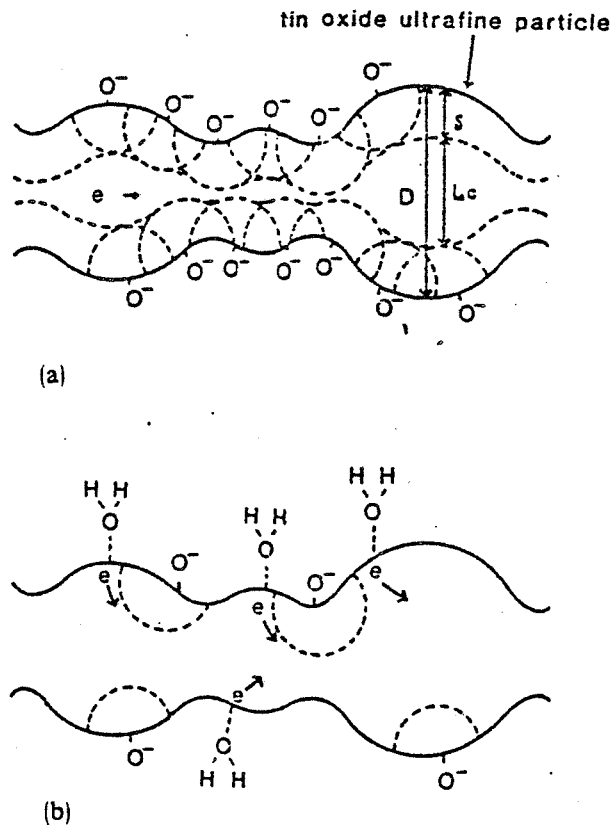
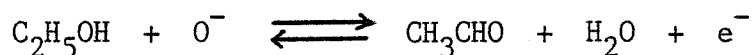


Figure V.7 : Modèle de conduction pour une poudre ultrafine de  $SnO_2$   
Influence de l'adsorption des gaz sur la conductivité . D'après (20)

En présence d'alcool éthylique qui agit comme gaz réducteur, un grand nombre d'espèces  $O^-$  sont neutralisés sous la forme d'espèces  $H_2O$ . Il s'en suit que les effets de barrière sont annihilés et que le matériau retrouve une grande conductivité intrinsèque, d'autant plus que la concentration en électrons libres ( $e^-$ ) est augmentée du fait de la réaction



On peut par ailleurs noter que Yamazoe (124) prend en compte lui aussi l'action des gaz réducteurs au niveau des joints de grains pour expliquer une partie de ses résultats (voir figure V.8).

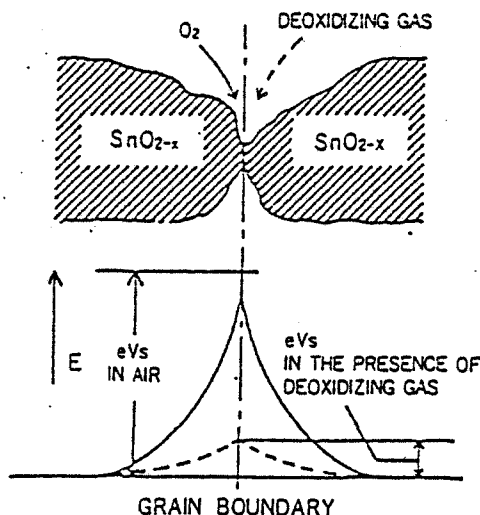
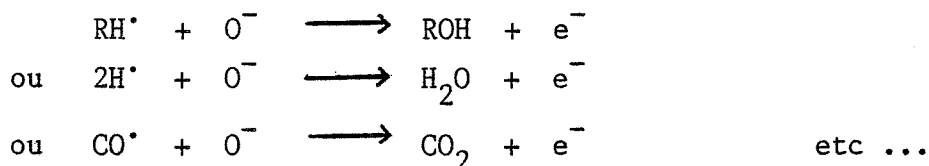


Figure V.8 : Action des gaz au niveau des joints de grains  
Influence sur la hauteur de la barrière de potentiel . D'après (124)

Ce type de modèle nous a paru très intéressant puisqu'il peut répondre au problème posé par l'action de tous les gaz réducteurs. On peut en effet supposer que l'interaction de ces gaz avec le dioxyde d'étain conduit, comme dans le cas exposé ci-dessus, à la formation d'espèces qui tendent à diminuer

les sphères d'influence électronégative qui s'opposent à une bonne conduction dans le matériau. Nous avons vu, en particulier que de nombreux hydrocarbures subissent un phénomène de "cracking" sur le dioxyde d'étain et que l'on a alors formation d'eau et de CO<sub>2</sub>. En fait, on sait que lors de tels phénomènes, on passe par la formation d'espèces intermédiaires, souvent radicalaires, c'est-à-dire électrophiles, donc particulièrement actives vis-à-vis d'oxygène superficiel :



Si l'on se rappelle qu'il faut que deux conditions soient remplies simultanément pour obtenir une forte valeur de conductivité de notre matériau, à savoir l'association du traitement et la présence d'un gaz "actif", on peut schématiser le comportement de notre matériau comme ci-dessous (figure V.9).

Dans ce dernier cas (d), on est alors en présence d'un matériau proche d'un monocristal dopé, dont on a vu que la conductivité varie de façon monotone croissante lorsque la température décroît vers la température ambiante, c'est-à-dire qu'il n'y a plus de barrière entre joints de grains et que le nombre de porteurs est élevé dans le matériau.

A propos de la différence de comportement observée entre l'eau et un gaz "actif", qui tous deux, dans certaines conditions, peuvent conduire à des valeurs élevées de conductivité, on peut remarquer que :

- l'eau ne peut être active qu'à basse température du fait de sa faible adsorption à haute température,
- les gaz "actifs" peuvent agir à partir de températures plus élevées du fait de la création d'espèces stables à ces températures.

Le problème reste par contre posé, sur la nature exacte de ces espèces, et leur mécanisme propre d'interaction avec les autres espèces présentes à la surface du dioxyde d'étain, telles que l'oxygène ou des groupements hydroxyles, et qui peuvent posséder une sphère d'influence électronique.

Ceci constitue une de nos préoccupations actuelles, au même titre que la connaissance plus approfondie du comportement électronique de notre matériau, par exemple par des mesures de concentration de porteurs sur des produits traités et non traités, polycristallins ou proches du monocristal.

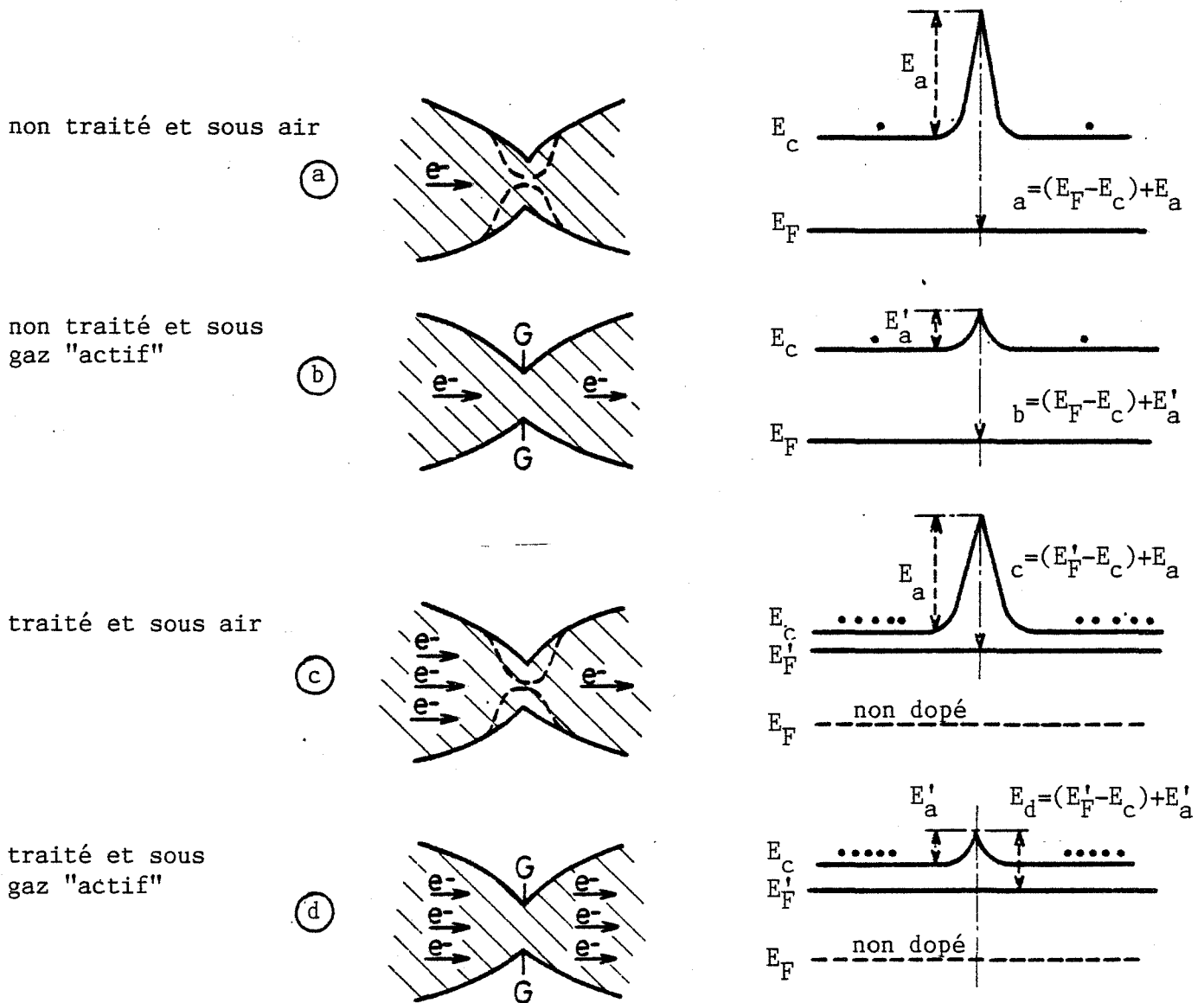


Figure V.9 : Modèle de conduction pour le  $\text{SnO}_2$  polycristallin  
 Schématisation des joints de grains, de l'action des gaz "actifs",  
 du traitement et hauteurs de barrière de potentiel  
 aux joints de grains dans les différents cas .



## Chapitre VI

### APPLICATION A LA DETECTION SELECTIVE DES GAZ

#### INTRODUCTION

Dans le but de développer des capteurs solides à gaz, de nombreuses actions ont été lancées tant en France, qu'à l'Etranger. Les dispositifs à semiconducteurs exploitant des variations de conductivité ont été largement étudiés ces dernières années (24) (30-31) (125-128), en particulier avec des matériaux comme  $\text{SnO}_2$  (33) (42) (129-131) ou  $\text{ZnO}$  (67).

Au niveau des détecteurs à base d'oxyde d'étain, ces études ont conduit à la réalisation pratique de différents types d'éléments sensibles, soit sous forme de couches minces (132-135), soit sous forme de couches épaisses déposées à partir de pâte (136-137), soit encore sous forme de matériaux pulvérulents (44) (137-139). Ces éléments qui travaillent souvent à température élevée (300 à 500°C) impliquent une technologie adaptée en particulier à la conception de moyen de chauffages intégrés de petites dimensions et de faibles puissances.

Il n'en demeure pas moins vrai qu'actuellement la recherche de critère de sélectivité constitue une des préoccupations majeures dans ce domaine. A ce propos, nous avons montré dans les chapitres précédents que, sous certaines conditions, on pouvait obtenir des caractéristiques électriques  $G = f(T)$  présentant un maximum à une température, fonction de la nature du gaz "actif", et que l'intensité de ce maximum était directement reliée à la concentration du gaz.

Parallèlement à notre préoccupation d'interpréter les phénomènes électiques observés, et dans le but de concrétiser les résultats de nos recherches, il nous a paru intéressant de développer un élément sensible (140-142) et d'en relever les caractéristiques essentielles.



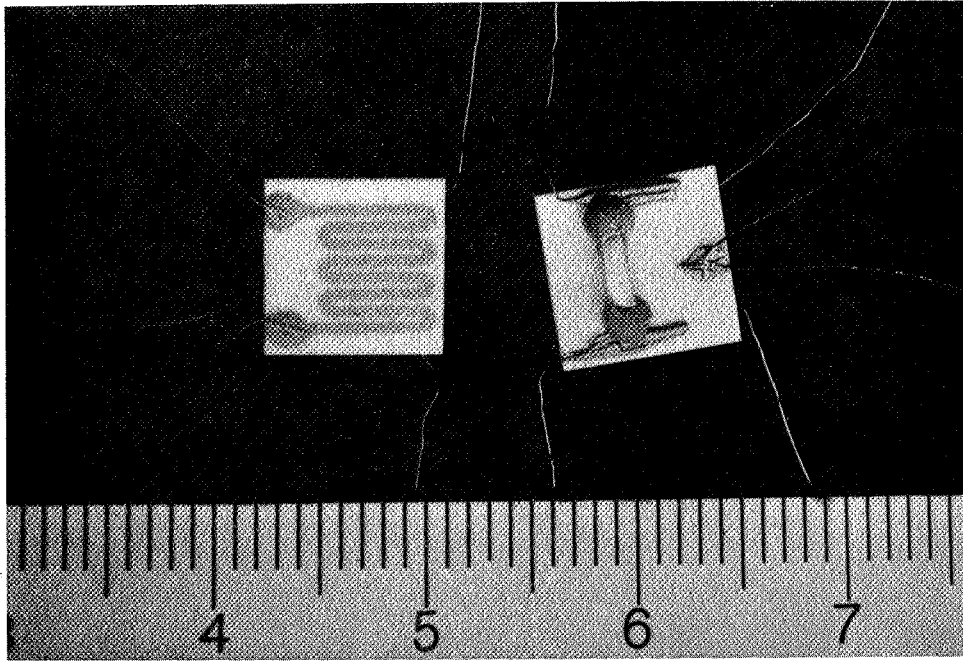


Photo n°1 : Élément sensible et résistance de chauffage

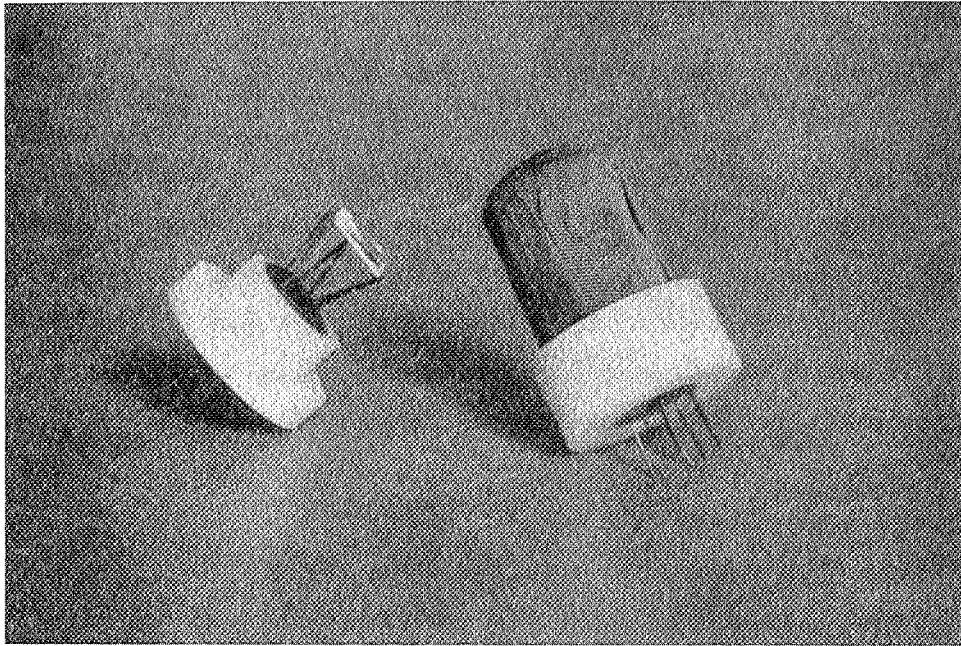


Photo n°2 : Capteur avec support et capot de protection

## I - DEVELOPPEMENT D'UN CAPTEUR A BASE D'OXYDE D'ETAIN

### I.1 Elaboration de l'élément sensible (voir photo n° 1 et n°2)

L'élément sensible se présente sous la forme d'un petit bâtonnet de  $\text{SnO}_2$  (1 x 2 x 5 mm) découpé à l'aide d'une scie diamantée dans une pastille de  $\text{SnO}_2$  du même type que celle utilisée pour les études fondamentales, c'est-à-dire obtenue à partir de poudre comprimée à froid ( $2\text{T/cm}^2$ ) et frittée 10 minutes à  $500^\circ\text{C}$ . Ce barreau est collé sur un substrat d'alumine à l'aide de pâte d'or en deux points qui constituent les contacts électriques. Une résistance électrique est déposée sur l'autre face du substrat d'alumine par sérigraphie en couche épaisse à partir d'une pâte de platine (Réalisation au laboratoire de microélectronique de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon par M. GOYOT). Cette sérigraphie permet le chauffage de l'élément sensible jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ . Les connexions électriques sont réalisées à l'aide de fil de platine de 0,1 mm de diamètre fixé avec de la pâte d'or pour la mesure électrique et avec de la pâte de platine pour l'alimentation de la résistance de chauffage. Un thermocouple Chromel-Alumel ( $\varnothing$  0,1 mm) fixé par une pâte diélectrique permet de contrôler directement la température de l'élément sensible. Toutes ces opérations sont effectuées en plusieurs étapes, compatibles avec les températures de recuit des diverses pâtes (souvent  $800$  à  $900^\circ\text{C}$ ). La fixation du barreau de  $\text{SnO}_2$  constitue la dernière étape et la température de recuit est nécessairement inférieure à  $550^\circ\text{C}$ .

Le traitement au dioxyde de soufre est généralement effectué sur les barreaux avant leur fixation et il consiste à les maintenir 10 minutes à  $500^\circ\text{C}$  sous une atmosphère à 1 % de  $\text{SO}_2$  dans l'air puis 12 heures à  $500^\circ\text{C}$  sous air pur pour les stabiliser.

A ce jour deux types de prototypes ont été testés :

- Les uns sont réalisés avec un substrat de  $1/3'' \times 1/3''$  (environ 8 cm x 8 cm). La résistance de chauffage est d'environ  $20 \Omega$  et pour maintenir le capteur à  $500^\circ\text{C}$  il faut fournir une puissance de 5 Watts (0,5 A sous 10 V). Les six fils de liaison sont microsoudés sur des tiges en acier ( $\varnothing$  0,3 mm) maintenues dans une embase de téflon à l'aide d'une résine polymérisée. Un capot réalisé à base de toile métallique permet de protéger l'élément sensible, tout en gardant une bonne circulation

des gaz à analyser. Les six tiges d'acier sont disposées de façon à respecter des espacements standard, le capteur pouvant ainsi être directement embroché sur une embase de circuit intégré.

- Les autres sont réalisés avec un substrat 1/4" x 1/8" (environ 6 cm x 3 cm). La résistance de chauffage est d'environ 15  $\Omega$  et pour maintenir le capteur à 500°C, il faut fournir une puissance de 1,5 Watts (0,2 A sous 7,5 V). La puissance dissipée étant moindre que dans le premier type de capteur, les fils de connexions (5 mm) sont directement soudés à l'étain sur les broches d'une embase de circuit intégré. Un capot en PVC comportant une grille métallique plane sur sa partie supérieure assure la protection de l'élément sensible et l'ensemble présente alors une faible encombrement, soit un diamètre extérieur de 15 mm pour une hauteur de 10 mm.

On dispose alors d'un capteur de petite taille, de faible consommation, facilement manipulable et dont le brochage permet son montage sans problème sur un support de circuit intégré.

## I.2 Performances intrinsèques des prototypes

Pour pouvoir être utilisé dans le cadre d'une application pratique, un élément sensible doit présenter un certain nombre de qualités essentielles, qu'il nous a paru intéressant d'évaluer.

### I.2.1 Sensibilité et limite de détection

.. Ces résultats ont été partiellement présentés dans le chapitre II pour le benzène et l'hydrogène sulfuré (voir figure II.12 et II.13). De façon générale et dans la limite de nos expériences, le seuil de détection semble se situer aux alentours de quelques ppm et les courbes représentant la sensibilité ( $S = (G - G_0) / G_0$ ) en fonction de la concentration du gaz peuvent être considérées comme linéaires dans la gamme 0-100 ppm puis dans la gamme 100-1000 ppm. Les valeurs des sensibilités obtenues avec 100 ppm de benzène, 100 ppm d'hydrogène sulfuré et 100 ppm d'alcool sont respectivement de 5 ; 80 et 2,5.

Ces valeurs sont tout à fait comparables à celles obtenues avec d'autres appareils de détection.

La détermination des limites de détection nécessite une grande rigueur, notamment au niveau du contrôle de l'air "zéro". Les seules expérimentations poussées que nous avons effectuées dans ce sens concernent la détection de H<sub>2</sub>S (55). On trouve alors un seuil de détection de 0,1 ppm.

### I.2.2 Temps de réponse

Le temps de réponse de l'élément sensible est très rapide. On peut l'évaluer entre 1 et 2 secondes à 90 % du signal maximum. Le temps de retour à la ligne de base est de l'ordre de quelques minutes. Il est en fait difficile de le déterminer précisément car il traduit le temps de désorption d'un capteur remis sous air pur et l'on n'est jamais sûr que cette condition soit toujours parfaitement remplie (persistance de trace de gaz dans le système de test).

On peut ici faire remarquer toute la complexité de l'évaluation des performances des capteurs pour la détection des gaz, et de façon plus générale de la mise en oeuvre des gaz, notamment aux très faibles concentrations. Il est certain que nos bancs de tests, fonctionnant le plus souvent en circulation de gaz, sont souvent mal adaptés à ce type de détermination. Par exemple, les phénomènes d'adsorption-désorption dans les canalisations sont très importants.

### I.2.3 Reproductibilité

Elle dépend du mode d'élaboration du barreau d'oxyde d'étain servant d'élément sensible et à un degré moindre des conditions de traitement :

- Avec des barreaux découpés par nos soins, donc de façon "artisanale" on obtient sur un lot d'une dizaine de capteurs fabriqués et traités simultanément, une dispersion de l'ordre de 30 % environ

sur la sensibilité pour une concentration donnée d'un gaz "actif". La dispersion intrinsèque est plus importante et l'on peut noter par exemple un facteur cinq sur la valeur du rapport des conductances extrêmes relevées sous air à 500°C.

- Avec des barreaux découpés par usinage de précision (éléments sensibles aux dimensions bien calibrées) la dispersion des résultats est nettement moindre. Nous avons, par exemple, effectué une étude sur un lot de 100 capteurs avec ce type de barreaux : on constate une dispersion inférieure à 20 % sur la sensibilité de ces capteurs testés sous 400 ppm d'alcool éthylique et on peut noter d'autre part que le nombre de capteurs défectueux est de l'ordre de 10 %. Ces chiffres sont tout à fait acceptables pour ce type de fabrication, en regard des rebus constatés dans l'industrie des composants électroniques.

Au niveau de la répétabilité de la mesure, c'est-à-dire la reproductibilité des résultats enregistrés sur un même capteur, tous les tests que nous avons effectués, soit sous benzène, soit sous alcool, soit sous hydrogène sulfuré, montrent qu'elle est satisfaisante et qu'elle n'excède jamais plus de 5 %. On peut se référer pour cela aux exemples d'applications cités dans le paragraphe II.

On peut enfin remarquer qu'il n'y a généralement pas "d'effets de mémoire". Ceci a été constaté en effectuant différents tests avec des concentrations soit croissantes, soit décroissantes, soit enfin choisies de façon aléatoires (panachage de faibles et fortes concentrations) sans que l'on puisse noter une quelconque influence.

#### I.2.4 Stabilité

C'est là un point essentiel pour ce type de détecteur à faible coût qui ne doit pas comporter des systèmes de réajustages du zéro ou des étalonnages fréquents. Or, les premiers détecteurs apparus sur le marché ont souvent été critiqués pour leur dérive importante.

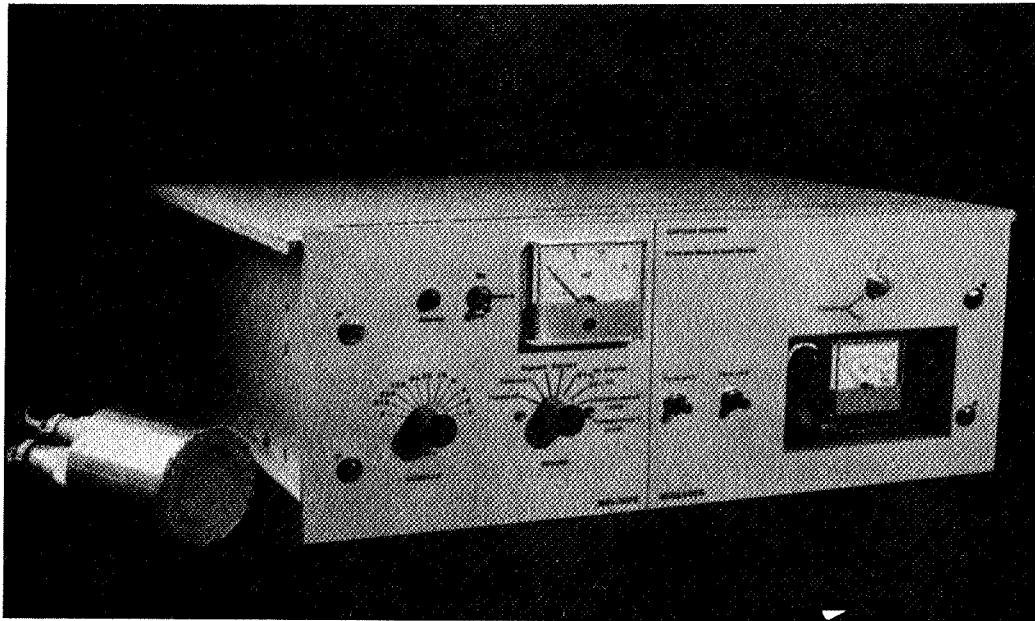
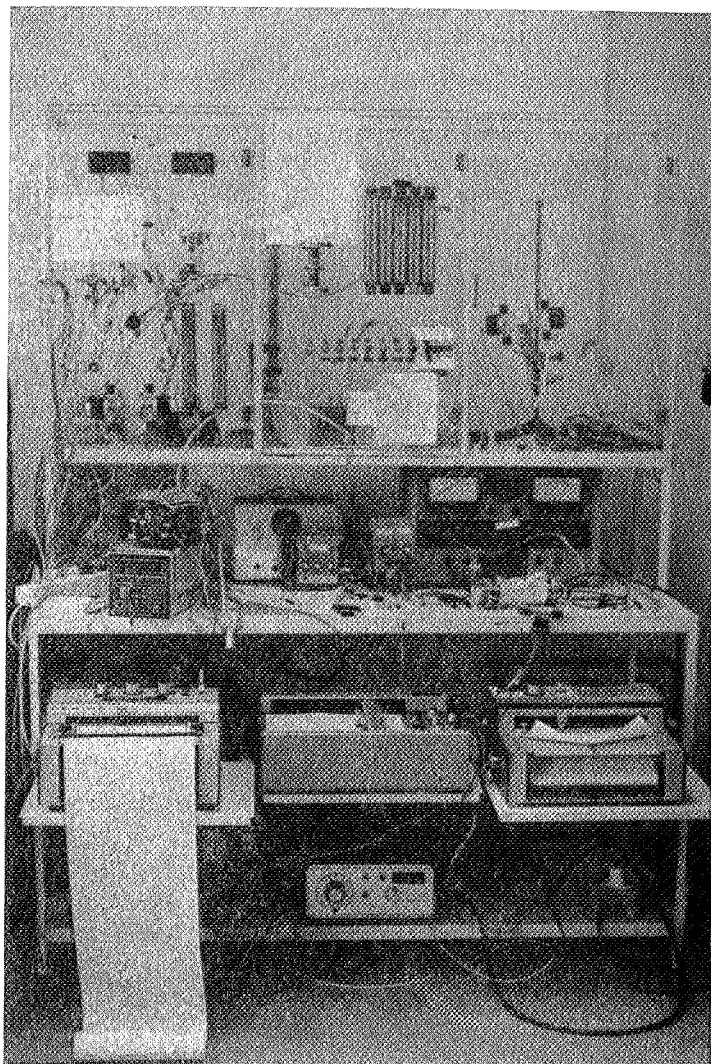


Photo n°3 : Prototype fonctionnant avec deux capteurs maintenus à des températures différentes : application à la détection du benzène

Photo n°4

Banc d'essai auto-  
matisé



a) Etude de la stabilité sous air

En ce qui nous concerne, nous n'avons jamais observé de dérive de nos capteurs placés sous air pur. Certains ont été testés plusieurs mois sans interruption dans des conditions isothermes à 400°C ou à 500°C, et la dérive du signal n'a jamais dépassé 10 % de sa valeur initiale. Ceci est un résultat très important pour l'avenir de tels capteurs. Nous pensons que cette stabilité est certainement liée au traitement que nous faisons subir à l'élément sensible avant son utilisation. Certains auteurs ont notamment remarqué que la dérive de certains capteurs sous air était en partie dépendante du taux d'humidité et que cela pouvait être relié aux effets de l'eau adsorbée sur l'évolution des propriétés électriques des oxydes métalliques. Or on peut rapprocher cela de nos résultats fondamentaux exposés dans les chapitres précédents, et concernant en particulier l'influence du traitement au dioxyde de soufre sur les sites d'adsorption des différentes espèces hydroxylées. On peut ainsi raisonnablement supposer que le traitement stabilise rapidement la surface de l'oxyde en bloquant les sites d'adsorption de l'eau. Il faut signaler que certains constructeurs sont obligés de faire "vieillir" leur capteurs plusieurs mois avant de pouvoir les mettre en vente et que cette opération conduit peut-être au même état de stabilisation que le nôtre mais que cette transformation thermique est très lente, par rapport à l'action instantanée du traitement à SO<sub>2</sub>.

b) Etude de la stabilité en fonction de la nature de l'environnement gazeux et des cycles d'utilisation

A l'heure actuelle, nous n'avons recensé qu'un seul cas de destruction irréversible de l'élément sensible à savoir lors de l'utilisation de fréons (C<sub>x</sub>F<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub>). A l'exception de ce cas, le capteur reste relativement stable en fonction des différents gaz analysés. Par exemple, ses performances ne sont pas altérées s'il est maintenu à 400 ou 500°C plusieurs heures et cela sous des concentrations assez grandes de gaz "actifs" (12 heures sous 1000 ppm de benzène ou de H<sub>2</sub>S). Par contre, il est certain que des concentrations élevées (5 à 10 %) de certains gaz peuvent entraîner une baisse irréversible de la sensibilité.

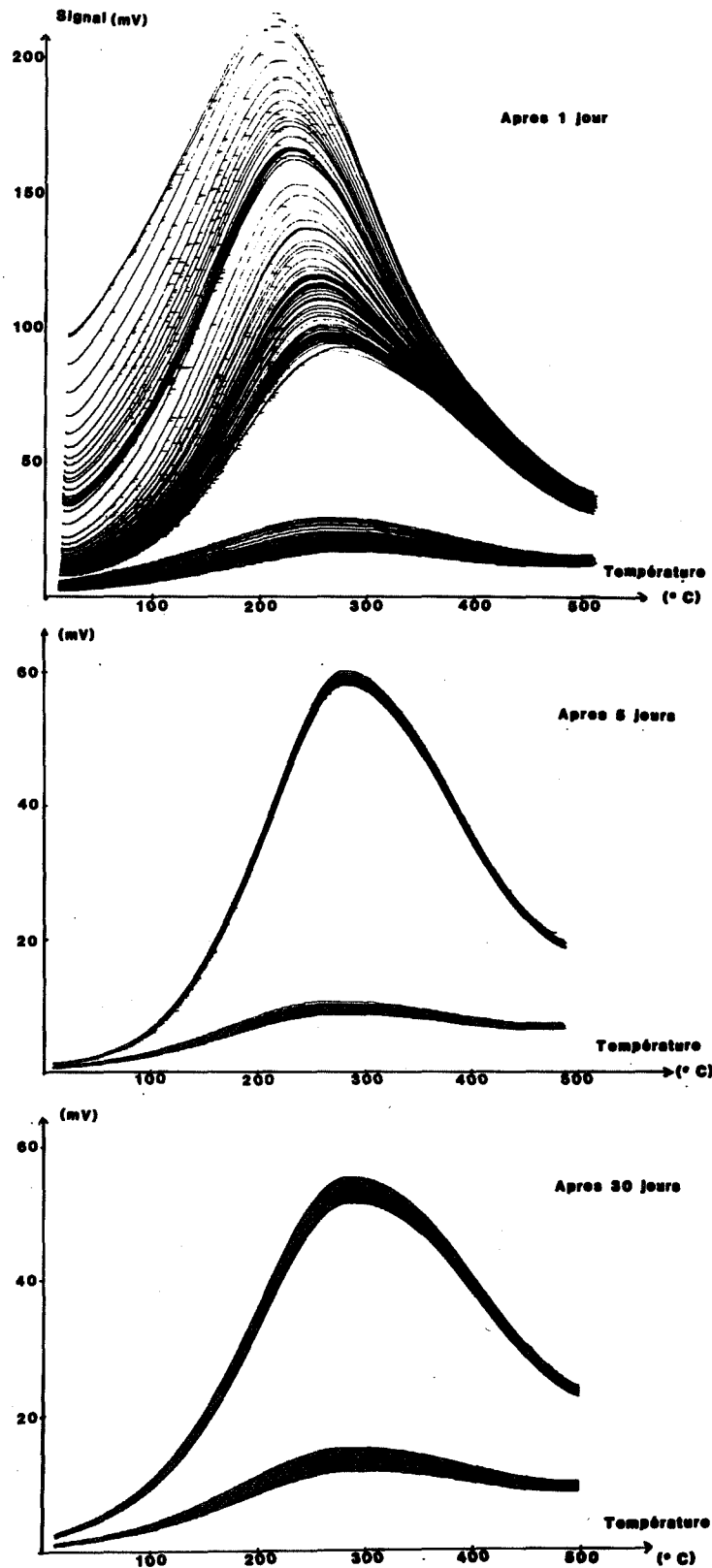


Figure VI.1 : Evolution des courbes  $G = f(T)$  en fonction du temps  
 Descentes en température effectuées en alternance air-400 ppm d'alcool dans l'air .



L'étude de la stabilité des capteurs sur des temps relativement longs nécessite l'utilisation d'un banc d'essai automatisé, surtout si l'on veut se placer en condition réelle d'utilisation, c'est-à-dire, dans notre cas, soit en balayage de température pour visualiser le pic sur les courbes  $G = f(T)$ , soit en isotherme en injectant des créneaux de concentration. Un tel banc automatisé a donc été conçu et réalisé au laboratoire (voir photo n° 3). Il se compose principalement d'un programmateur commandant soit par voies logiques des électrovannes, soit par voies analogiques deux débitmètres massiques. Il permet aussi le pilotage d'une rampe de tension et des différents enregistreurs. La rampe de tension a été conçue de façon à réaliser des balayages en température à différentes vitesses.

Pour les expériences en balayage de température nous avons adopté la procédure suivante :

- 1) capteur en isotherme à 500°C sous air pendant 25 minutes,
- 2) descente sous air de 500°C à l'ambiante en 5 minutes,
- 3) capteur en isotherme à 500°C sous gaz "actif" pendant 25 minutes,
- 4) descente sous gaz "actif" de 500°C à l'ambiante en 5 minutes.

Nous avons alors constaté que dans certains cas, le maximum de la courbe  $G = f(T)$  diminue en intensité et se déplace vers les hautes températures, pour se stabiliser parfois seulement après plusieurs centaines de cycles. Bien que nous n'ayons pas encore entrepris d'études systématiques sur ce problème, il semble qu'il soit dépendant de la pâte d'or et que la barrière de potentiel dont nous avons largement discuté dans le chapitre IV évolue en fonction de ces cycles de température. Ceci n'est pas surprenant et peut être attribué à une évolution de l'interface au niveau du contact. Par ailleurs, nous avons réalisé des contacts où se juxtaposent de la pâte d'or et de l'or sous forme de couches minces. Dans ces conditions on obtient après quelques dizaines de cycles, un capteur parfaitement stable, le maximum ne variant pratiquement plus au cours des deux mois suivants (voir figure VI.1).

Pour les expériences en isotherme, on réalise des créneaux de concentrations en utilisant les phases 1 et 3 de la procédure précédente, les

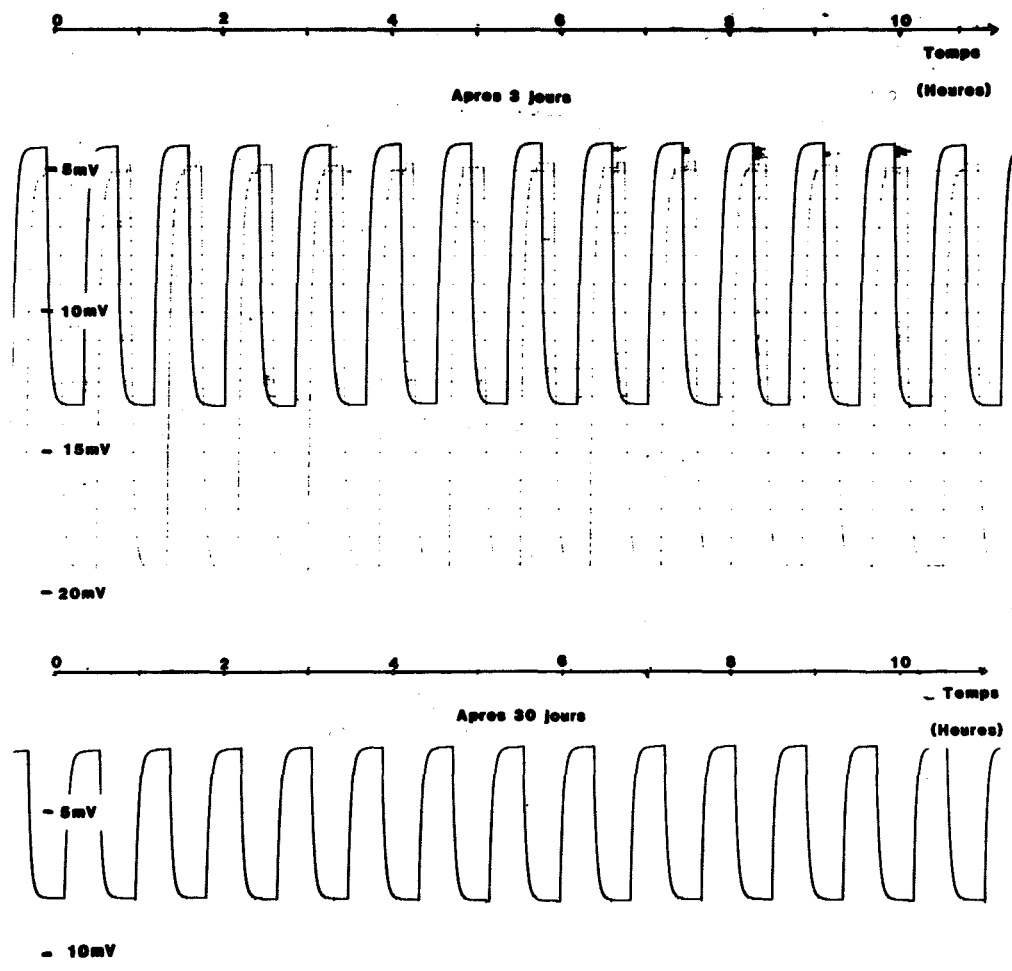


Figure VI.2 : Mesures isothermes à 400°C  
 Injection en alternance d'air et d'alcool (400 ppm dans l'air)

phases 2 et 4 étant affectées d'un temps nul. La température du capteur est réglée en fonction du gaz analysé, par exemple à 400°C pour l'alcool (maximum à 350°C). On constate pour 400 ppm d'alcool (voir figure VI.2) une très bonne stabilité du capteur après un mois de fonctionnement, la sensibilité ( $G-G_0/G_0$ ) étant restée parfaitement constante malgré une légère dérive du signal absolu (de 13 à 8 mV).

### I.2.5 Sélectivité

Comme nous l'avons déjà signalé, nous possédons à l'aide des courbes  $G = f(T)$  à maxima, un critère de sélectivité. De façon théorique, chaque gaz "actif" conduisant à un maximum à une température déterminée fonction de sa nature, devrait pouvoir être détecté de façon sélective. En fait, pour de nombreux gaz, ces maxima sont très proches les uns des autres. Actuellement, nos moyens de traitement du signal, ne nous permettent pas dans de nombreux cas de pouvoir les différencier. Seul, l'hydrogène sulfuré, peut être détecté de façon parfaitement sélective, compte tenu de la position très particulière à basse température (100°C) du maximum relatif à sa présence.

Pour les autres gaz, on peut cependant exploiter les courbes  $G = f(T)$  et obtenir des sensibilités très différentes d'un gaz à l'autre en jouant sur la température du détecteur. Ainsi certains hydrocarbures peuvent être détectés préférentiellement par rapport à d'autres en adoptant certains compromis, tout en remarquant que l'influence des interférents dépend de leur concentration. De plus, compte tenu qu'un grand nombre de gaz sont "inactifs" au sens où ils entraînent des variations de conductance sans pour autant présenter de caractéristiques  $G = f(T)$  avec maximum, on peut détecter en leur présence de façon sélective les gaz "actifs". Par exemple du benzène à faible teneur a été détecté dans des mélanges complexes de  $CO_2$ ,  $NO_x$ ,  $CH_4$  et  $NH_3$ .

Figure VI.3

Point de fonctionnement pour deux capteurs A et B placés en isothermes à 400°C et 500°C

- Ⓐ air pur
- Ⓑ 500 ppm de benzène
- Ⓒ 1000 ppm de méthane

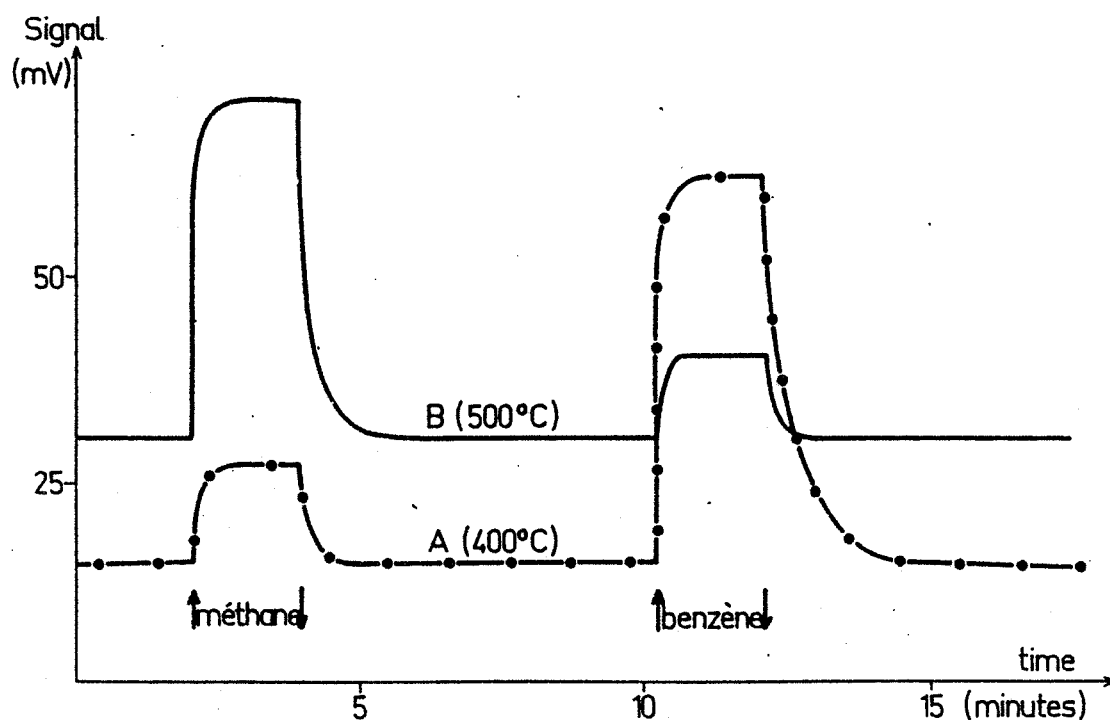
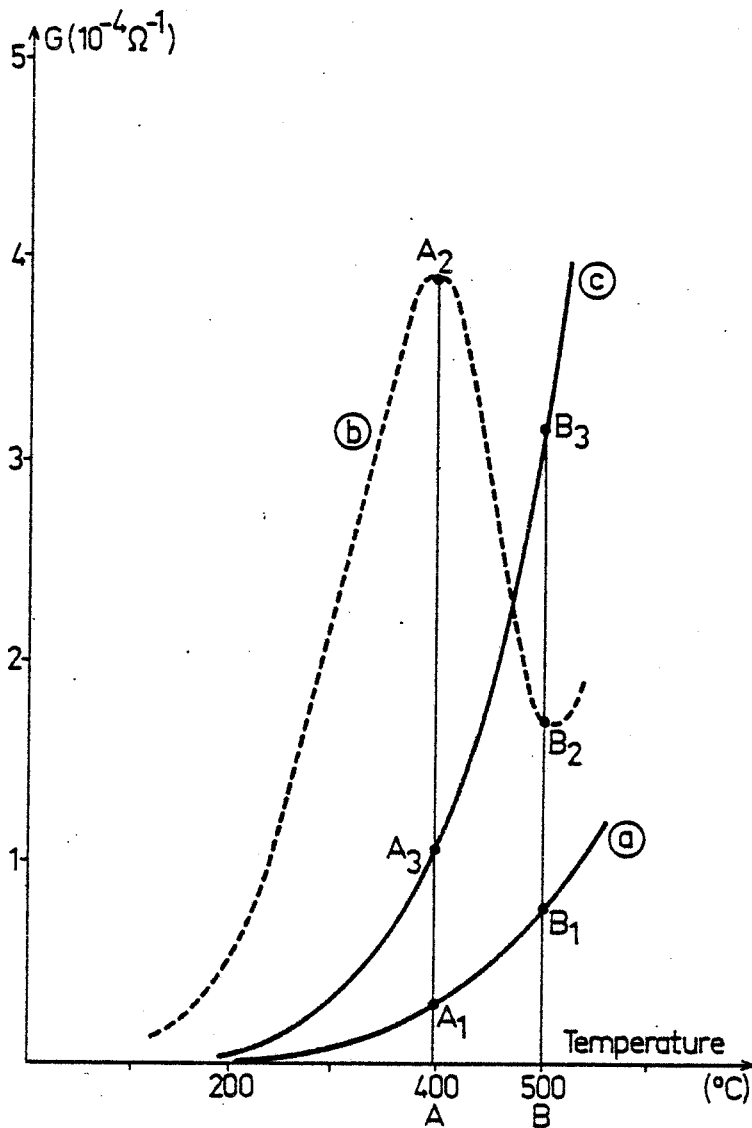


Figure VI.4 : Réponses isothermes des deux capteurs A et B pour des injections de 1000 ppm de méthane et de 500 ppm de benzène (dans l'air)

Il faut admettre que notre capteur n'est pas le capteur idéal, présentant une parfaite sélectivité vis-à-vis de chaque gaz. On peut d'ailleurs se demander s'il sera possible dans un proche avenir de réaliser un tel capteur avec des détecteurs de type semiconducteur. Toutefois, du fait de leur faible coût de revient et de leur facilité d'emploi, les détecteurs semiconducteurs existant actuellement sont appelés à un fort développement. Aussi, il était intéressant de voir dans quelle mesure nos résultats pouvaient être utilisés pour la réalisation de système de détection partiellement sélectif. C'est dans ce cadre que se place notre démarche, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

## II - EXEMPLES D'APPLICATIONS

### II.1 Système de détection à deux capteurs : application à la détection du benzène (54) (57)

Nous avons reporté sur la figure VI.3 les courbes  $G = f(T)$  relatives aux réponses sous air pur, sous gaz "actif" (benzène) et sous gaz "inactif" (méthane). Ces résultats montrent que si l'on suit la conductance électrique de deux capteurs placés à deux températures différentes, en l'occurrence ici 400 et 500°C, on peut détecter sélectivement la présence de benzène dans un mélange contenant du méthane.

Un prototype susceptible de répondre à ce type de problème a été réalisé (voir photo n° 4). Il comprend un tiroir de commande électronique et une cellule de mesure contenant les deux capteurs chauffés à 400 et 500°C. Le tiroir électronique comprend les alimentations de chauffage des deux capteurs ainsi que leurs réglages, les alimentations de mesure des deux signaux ainsi que le réglage des sensibilités, enfin un circuit électronique de comparaison des deux signaux. Celui-ci permet de déclencher une alarme quand il y a présence de benzène, c'est-à-dire lorsqu'il y a inversion du signe de la différence  $\Delta G$  des intensités relatives aux réponses des deux capteurs ( $\Delta G = \Delta_{400} - \Delta_{500}$ ). Différents commutateurs permettent de sélectionner un type de mesure et de la visualiser en face

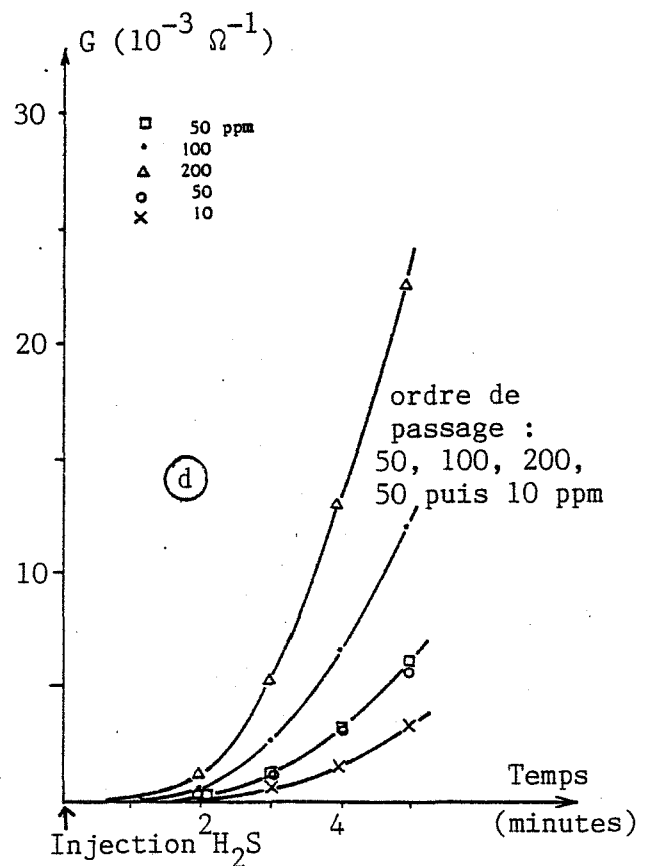
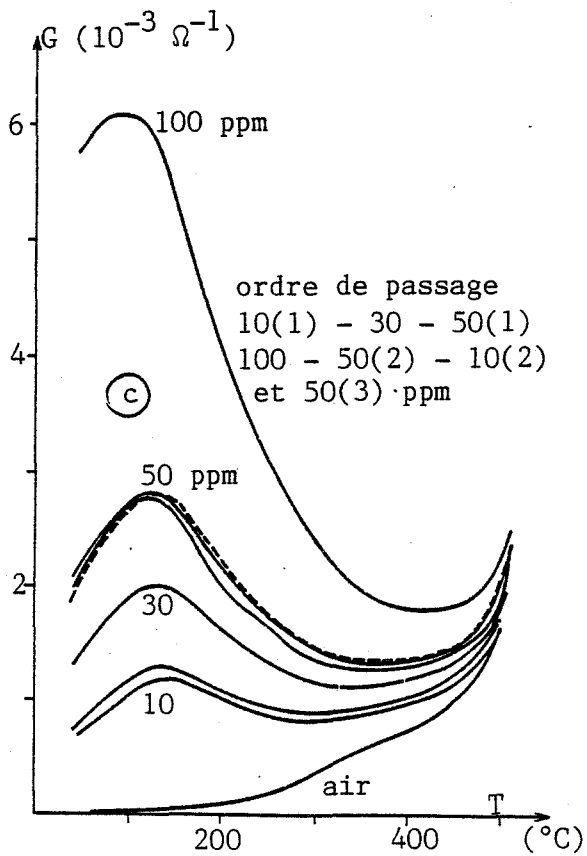
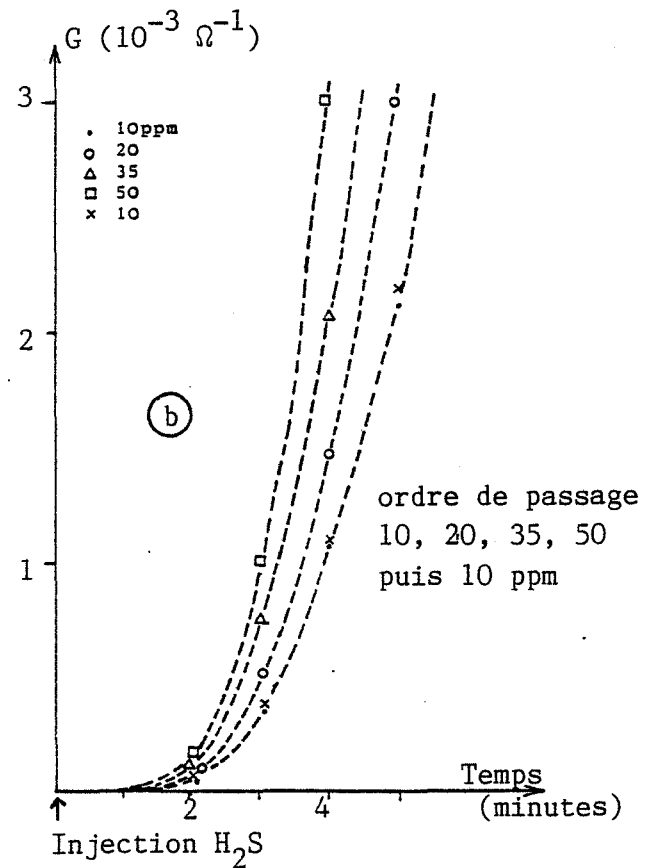
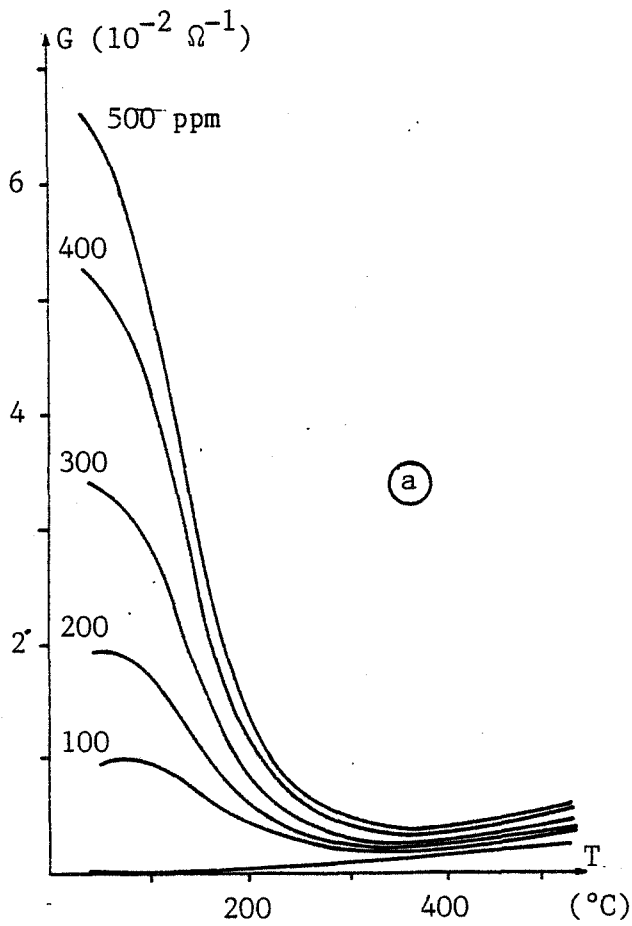


Figure VI.5 : Réponse des capteurs à l'hydrogène sulfuré

(a) et (b) : courbes  $G = f(T)$   
 (b) et (d) : courbes isothermes à  $100^{\circ}\text{C}$

avant. Les variations du signaux  $\Delta_{400}$  et  $\Delta_{500}$  en fonction des gaz analysés sont présentées sur la figure VI.4. Ils concernent des expériences réalisées avec des concentrations de l'ordre de 500 ppm de benzène et 1000 ppm de méthane. Dans ces conditions les résultats sont parfaitement concluants en ce qui concerne la détection sélective.

## II.2 Système de détection fonctionnant en balayage de température. Application à la détection de l'hydrogène sulfuré (55)

Nous avons vu que l'hydrogène sulfuré, gaz "actif", conduit à une caractéristique  $G = f(T)$  possédant un maximum vers  $100^{\circ}\text{C}$ . Ce pic, très isolé est intéressant car il permet d'assurer la détection sélective de  $\text{H}_2\text{S}$  vis-à-vis d'un très grand nombre de gaz "actifs". Par ailleurs, le dioxyde d'étain est pratiquement insensible à l'action de nombreux gaz "inactifs" dans ce domaine de température. Cependant la température de  $100^{\circ}\text{C}$  est trop basse pour qu'il y ait réversibilité du phénomène, et nous avons vérifié que l'hydrogène sulfuré à l'état adsorbé ne commence à se désorber qu'à partir de  $300^{\circ}\text{C}$  environ. C'est pourquoi la détection de  $\text{H}_2\text{S}$  passe nécessairement par la conception d'un système permettant de faire évoluer la température du capteur.

On peut alors travailler de différentes manières :

- en balayage de température ; on visualise ainsi le pic  $\text{H}_2\text{S}$  à  $100^{\circ}\text{C}$ ,
- en isotherme à  $100^{\circ}\text{C}$  ; on prévoit alors un dispositif de chauffage qui permet de désorber le capteur entre chaque analyse.

On peut aussi adopter un compromis qui consiste à utiliser plusieurs capteurs, certains étant en attente à  $100^{\circ}\text{C}$ , d'autres à  $500^{\circ}\text{C}$ . Lorsqu'une pollution de  $\text{H}_2\text{S}$  intervient, le capteur à  $100^{\circ}\text{C}$ , très sensible et sélectif, déclenche le processus de mesure qui consiste à visualiser le pic en faisant subir un balayage de température au capteur placé à  $500^{\circ}\text{C}$ . Pendant ce temps, le premier capteur est désorbé à  $500^{\circ}\text{C}$  puis replacé à  $100^{\circ}\text{C}$  dans l'attente d'une nouvelle analyse à effectuer.

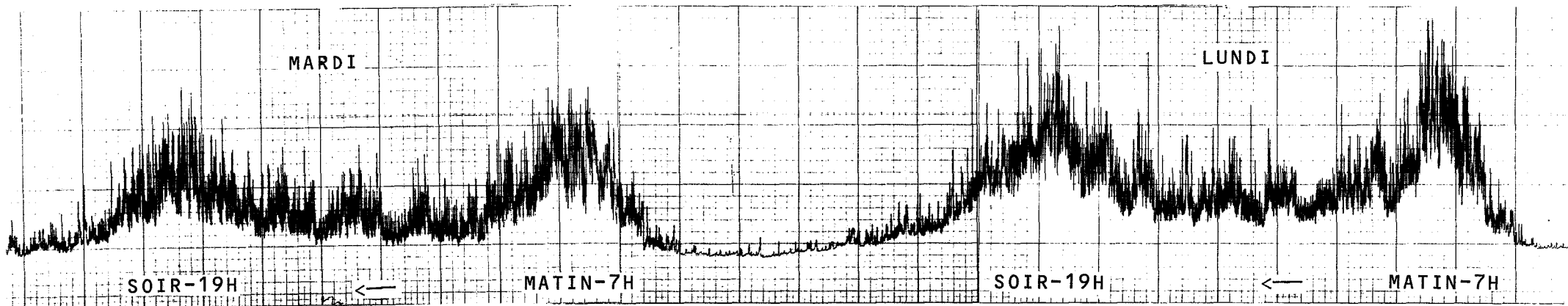


Figure VI.6 : Réponse d'un capteur travaillant en isotherme  
placé sur une voie à circulation rapide



Pour notre part, nous n'avons pas conçu de prototype correspondant à cette configuration, mais nous avons analysé très finement la réponse des capteurs en fonction de différentes concentrations, soit à 100°C, soit en balayage de température (voir figure VI.5). Il est intéressant de noter que la limite de détection est très faible (0,1 ppm), que la sélectivité vis-à-vis de nombreux gaz est quasi-parfaite et que les balayages en température permettent une analyse quantitative de bonne précision, reproductible et sans effet de mémoire (55).

### II.3 Détection à partir d'un capteur placé dans des conditions isothermes

L'exploitation la plus rationnelle des courbes à maxima consiste, comme nous venons de le voir, à utiliser plusieurs capteurs à différentes températures ou à travailler en balayage de température. Cependant il peut être intéressant dans certains cas de suivre uniquement la réponse d'un capteur placé dans des conditions isothermes. C'est ainsi qu'actuellement sont généralement utilisés la majorité des détecteurs semiconducteurs pour un grand nombre d'applications pratiques. Si ces systèmes ne sont que peu (ou pas) sélectifs, ils présentent par contre l'avantage d'être simples d'emploi, et d'un prix de revient extrêmement faible (quelques centaines de francs). Ils peuvent alors être utilisés en particulier pour des applications où l'on souhaite suivre l'évolution de la concentration d'un gaz dans une ambiance bien déterminée, pour laquelle on a, soit une composition sensiblement constante (utilisation en process par exemple), soit une concentration relativement faible en interférents (contrôle de pollution par exemple).

Nous présentons ci-dessous deux applications de ce type, réalisées avec des capteurs initialement réglés sur leur maximum de sensibilité, c'est-à-dire à la température qui correspond au maximum sur la courbe  $G = f(T)$  pour le gaz considéré. Ces applications ont été développées au laboratoire en collaboration avec M. Patissier.

#### II.3.1 Détection du monoxyde de carbone

Ce type de détecteur a été largement étudié car il concerne la pollution induite par les véhicules motorisés. Les constructeurs d'automobiles

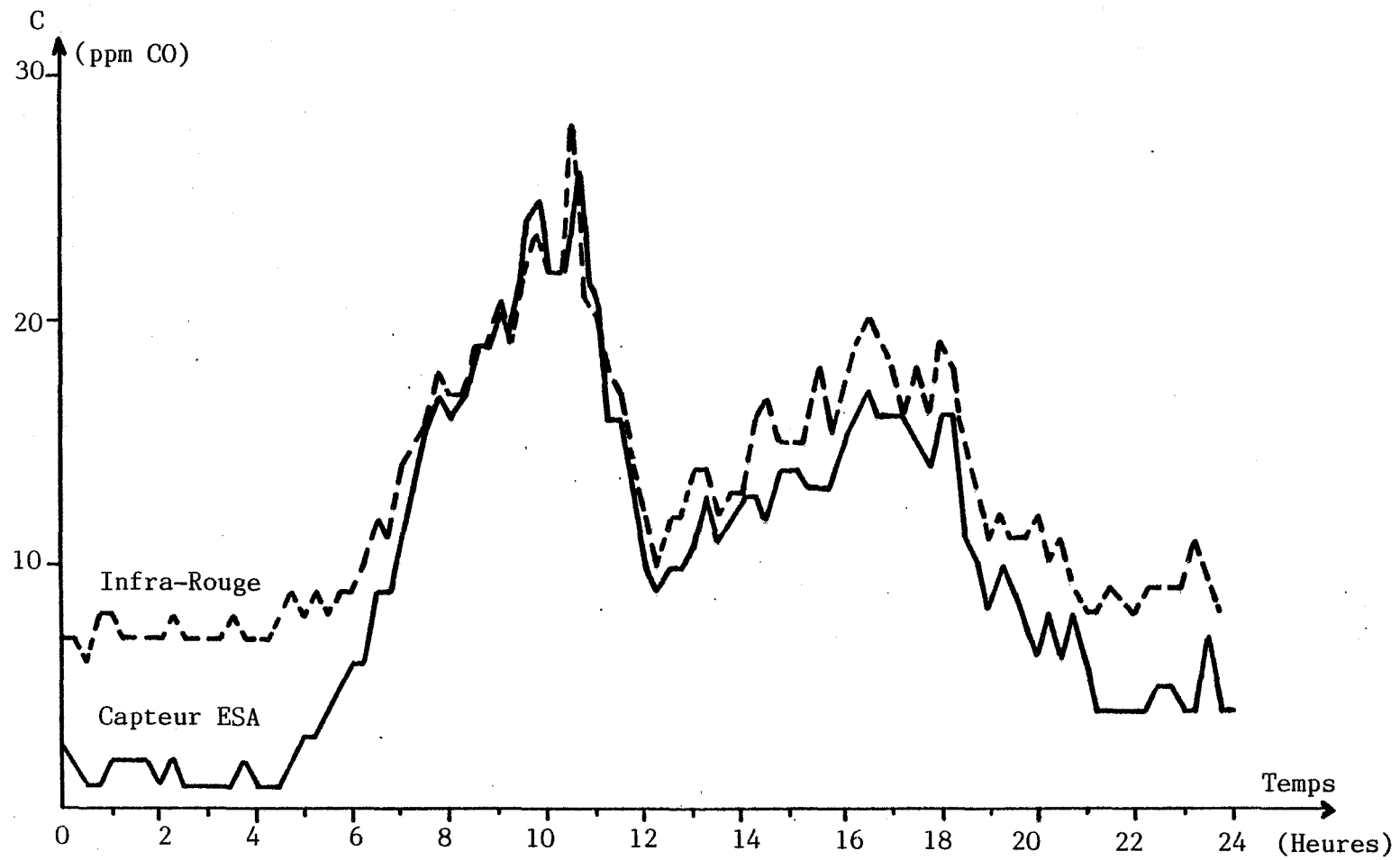


figure VI.7 : Comparaison sur une journée (0 - 24 heures) des signaux délivrés par un analyseur Infra-Rouge et le capteur Ecole des Mines ESA (Intégration 1/4 h par 1/4 heure)

recherchent un capteur CO/CO<sub>2</sub> qui, placé dans les gaz d'échappement, permettrait un réglage automatique optimal du moteur. D'un autre côté, la surveillance de la pollution des villes passe nécessairement par la détection du monoxyde de carbone, gaz extrêmement toxique. Or cette surveillance dépend généralement d'un réseau de mesure, et c'est sur ce point que l'utilisation des capteurs semiconducteurs est particulièrement intéressante. En effet, actuellement chaque point de mesure réalisé à l'aide d'un spectromètre Infra-Rouge, revient à peu près à 100 KF. Il nous a paru intéressant de tester notre capteur en milieu réel et de comparer son signal à celui d'un appareil Infra-Rouge placé au même point de mesure.

Ces analyses ont été effectuées à Lyon, en collaboration avec le service d'analyse de la COURLY dirigé par Madame GALLY : une petite cellule de mesure en verre, dans laquelle est placé le capteur, est insérée dans le système de prélèvement de l'air urbain à analyser en sortie du détecteur Infra-Rouge. Le débit de circulation des gaz est de l'ordre de 1,5 l/mn. Le capteur est maintenu vers 400°C, température proche du pic observé avec CO. Aucun système de régulation n'est utilisé, le chauffage n'étant assuré que par l'alimentation sous tension continue de la résistance de chauffage du capteur. On suit la tension obtenue aux bornes d'une résistance de 10 Ω placée en série avec le capteur et une alimentation stabilisée de 1 Volt.

L'enregistrement présenté sur la figure VI.6 correspond au signal enregistré de façon continue à partir de notre capteur placé sur une voie à circulation rapide. On constate que l'on a bien un reflet de l'importance du trafic, avec notamment des effets de pointes en début de matinée et en fin d'après-midi, ainsi qu'une activité très réduite pendant la nuit. L'analyseur Infra-Rouge travaillant en valeurs discrètes par intégration quart-d'heure par quart-d'heure, nous avons connecté notre signal à un intégrateur du même type. La comparaison des deux mesures est portée sur la figure VI.7. On peut constater la parfaite correspondance des deux signaux.

Ces derniers résultats sont assez remarquables et ils nous ont conduit à poursuivre cette étude de façon plus rigoureuse. C'est ainsi, qu'actuellement plusieurs capteurs sont testés sur différents points de mesures représentatifs et différents régimes de pollution en CO : voie à circulation

rapide, voie à circulation intense mais à vitesse réduite (centre ville), parking pour automobiles et tunnels autoroutiers.

Ce type de détection pouvant déboucher sur la constitution d'un réseau de mesure peu coûteux en regard de l'investissement actuel, nous apparaît comme une solution intéressante, même si l'on n'atteint pas une aussi bonne précision de mesure qu'avec les spectromètres Infra-Rouge.

### II.3.2 Détection de l'alcool éthylique

Dans le cadre de la lutte contre "l'alcool au volant", le Ministère des Transports a lancé un certain nombre d'actions pour la conception et la réalisation d'appareillages permettant un contrôle rapide et fiable du degré d'alcoolémie des conducteurs. Aussi nous avons été amené à étudier le comportement de notre capteur pour ce type d'applications.

Nous avons d'abord réalisé une étude sur la détection de l'alcool éthylique en atmosphère saturée d'eau pour se rapprocher des conditions pratiques d'utilisation de ce dispositif. Dans ce but, les capteurs ont été testés en isotherme à 35°C et sous différentes concentrations d'alcool, allant de 100 à 800 ppm. Les différentes concentrations sont obtenues par barbotage dans des solutions d'eau alcoolisées thermostatées (22°C). La sensibilité de détection est portée sur la figure VI.8. On constate une bonne linéarité des résultats dans ce domaine de concentrations.

Le banc d'essai automatisé nous a servi pour les tests de simulation de fonctionnement en longue durée, ainsi que pour l'étude de reproductibilité effectuée sur une centaine de capteurs. Nous avons déjà donné les résultats de celle-ci dans le paragraphe I.2. Parmi les différents tests "longue-durée", nous présentons celui concernant l'injection répétitive d'alcool sous une concentration de 400 ppm qui correspond approximativement à la limite légale au niveau de l'air pulmonaire expiré. Ce test (figure VI.2) a été poursuivi sur une durée supérieure à un mois et on peut constater que si le signal dérive légèrement, la sensibilité reste par contre parfaitement constante.

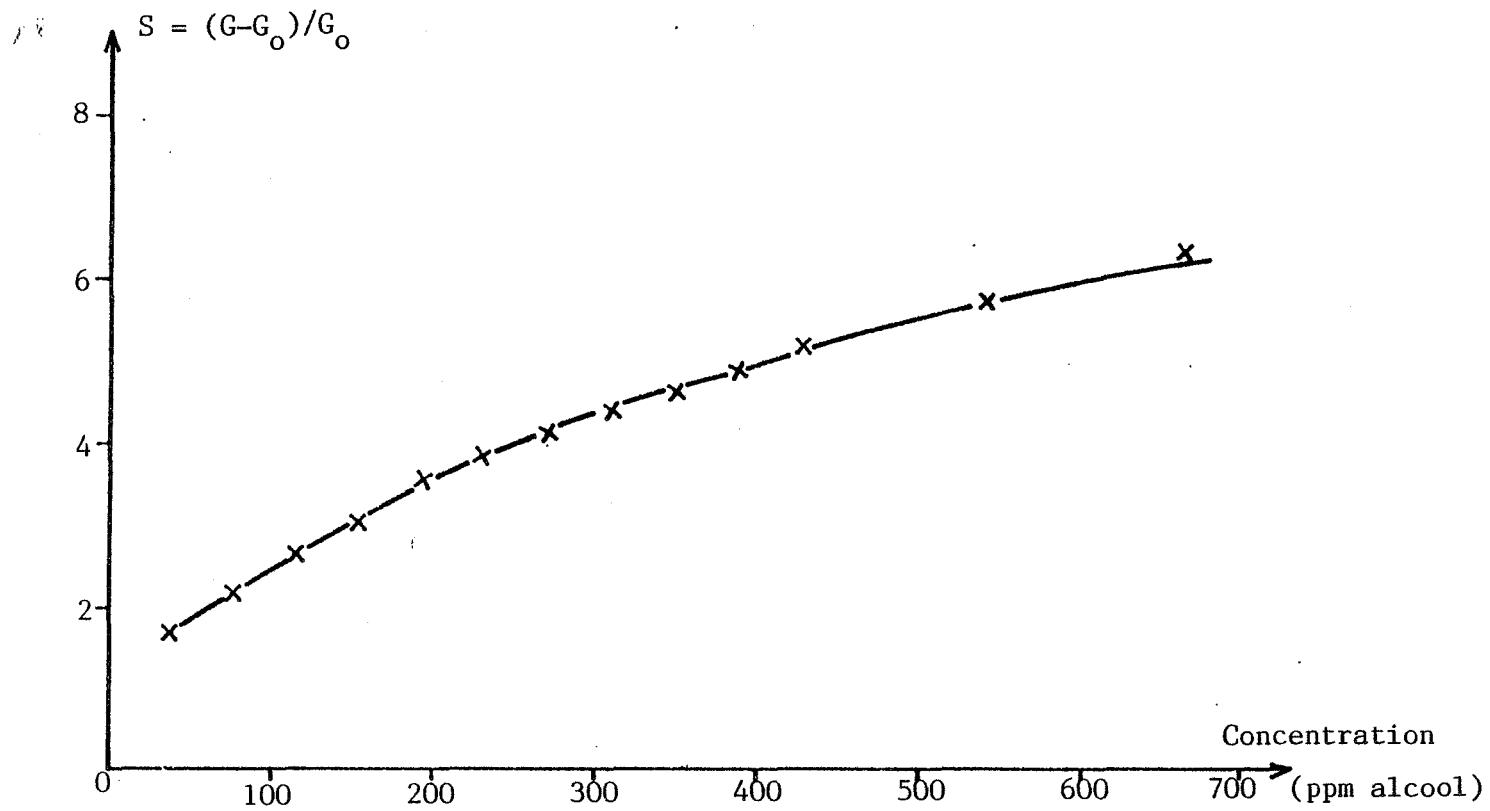


Figure VI.8 : Sensibilité  $S = (G - G_0) / G_0$  pour l'alcool éthylique

$G$  = conductance sous alcool

$G_0$  = conductance sous air

Sur la base de ces résultats, et en collaboration avec un certain nombre de personnes intéressées par ce type d'applications, il a été élaboré un prototype pour le contrôle individuel. Ce dispositif, qui peut être autonome (alimentation 12 Volts) permet la mesure discrète d'une concentration d'alcool variant entre 0 et 800 ppm et cela toutes les 30 secondes environ. Certains de ces prototypes sont testés régulièrement depuis plusieurs mois : ils ne présentent pas d'anomalies et ne nécessitent pas de réétalonnages.

### III - PERSPECTIVES D'AVENIR

Le cahier des charges d'un tel capteur doit tenir compte de certains impératifs qui sont :

- maintien d'un faible coût de revient ; condition primordiale pour les capteurs semiconducteurs,
- facilité de mise en oeuvre, entraînant en particulier des contraintes sur la puissance dissipée, donc sur la miniaturisation,
- respect des performances principales requises pour ce type d'éléments sensibles, à savoir, stabilité, reproductibilité, bonne sensibilité et éventuellement sélectivité.

Par rapport à l'élément que nous avons réalisé, ce cahier des charges impose donc le passage nécessaire par un stade de développement technologique. Il convient notamment de diminuer la puissance dissipée jusqu'à une valeur inférieure au Watt ainsi que l'intensité utile pour pouvoir fonctionner éventuellement sur des batteries. L'abaissement du coût de revient ainsi que l'amélioration de la reproductibilité entre capteurs passe nécessairement par la mise en place d'une chaîne de fabrication pour la production en grande série.

A ce propos, nous avons noté l'influence que pouvaient avoir tous les paramètres intervenant dans l'élaboration de l'élément sensible. Aussi, il conviendra d'être vigilant pour chaque modification technologique apportée, par exemple au niveau du mode d'élaboration et de découpe des barreaux, au niveau de la réalisation des contacts électriques selon les différentes pâtes utilisées,

ou encore au niveau du choix des matériaux constituant l'embase, le brochage, et l'encapsulage de l'élément sensible.

Il est certain qu'à moyen terme, il conviendrait d'adopter une technologie de fabrication type "couches-minces", que ce soit pour l'élaboration de l'élément sensible ou pour la réalisation des contacts électriques. Indépendamment des avantages qu'elle procure au niveau de la fabrication, cette technique permettrait une miniaturisation plus poussée avec la conséquence de pouvoir abaisser d'une part la consommation du capteur, d'autre part son coût de revient.

## CONCLUSION

En conclusion, ce travail nous a permis de mettre en évidence un certain nombre de phénomènes électriques originaux concernant les interactions entre des gaz et le dioxyde d'étain préalablement traité par du dioxyde de soufre gazeux, selon une procédure rigoureuse que nous avons mis au point au Laboratoire.

Ce traitement qui est à l'origine d'une importante modification des états de surface a été analysé de façon systématique. On peut conclure qu'il intervient de façon notable sur la nature et sur la concentration des groupements hydroxyles adsorbés, qu'il est à l'origine d'une formation de groupements sulfates ou sulfites et que le soufre dans un état  $S^{6+}$  peut être considéré comme un agent dopant vis-à-vis de  $Sn^{4+}$ .

Pour traduire les effets électriques observés, nous avons été amenés à considérer notre échantillon solide comme un dispositif électronique complexe qui met en jeu un certain nombre d'effets :

- des effets chimiques de surface liés à l'adsorption des gaz sur le matériau semiconducteur considéré comme parfait et qui peut être assimilé à chaque grain de poudre,
- des effets électriques aux joints de grains,
- des effets électriques aux électrodes de contacts.

En ce qui concerne les effets de barrières aux électrodes ils s'avèrent extrêmement importants et se sont eux qui sont prépondérants dans le domaine des basses températures. Ils conditionnent ainsi l'augmentation de la conductance électrique  $G$  lorsque la température augmente et cela jusqu'à ce que ces effets deviennent négligeables devant les autres phénomènes.



Nous avons en effet montré que ces barrières de potentiels étaient représentatives de contacts électriques de type Schottky et qu'elles pouvaient être attribuées dans notre cas à la qualité de la pâte d'or utilisée pour assurer les contacts. L'oxyde de bismuth présent dans cette pâte conditionne la nature de l'interface métal-oxyde et par suite l'importance des effets de barrières que nous avons pu minimiser en réalisant des contacts par dépôt de couches minces métalliques. Ce travail nous a par conséquent permis de s'affranchir de ces effets de contacts et de pouvoir étudier de façon plus rigoureuse le comportement de notre matériau.

C'est ainsi que nous avons pu mettre en évidence le comportement du matériau pulvérulent traité chimiquement et montrer en particulier que sa conductivité électrique à température ambiante peut être extrêmement élevée en présence de certains gaz que nous avons qualifiés d'"actifs". Par comparaison avec certains résultats obtenus sur des monocristaux, nous avons été amenés à préciser le rôle des joints de grains. Le dioxyde d'étain monocristallin dopé est un très bon conducteur à température ambiante et une telle propriété peut être observée sur le matériau pulvérulent à condition qu'il soit traité et qu'il soit en présence de gaz "actifs". L'analyse de nos résultats nous a alors permis de conclure que la conductivité électrique dans le matériau pulvérulent était liée, d'une part à la concentration en porteurs dans l'oxyde, et par suite à la concentration en dopants  $S^{6+}$ , et d'autre part à des effets de barrières aux joints de grains. Ces joints de grains constituent des centres d'adsorption privilégiés pour les gaz "actifs", lesquels sont capables de modifier les hauteurs de barrières énergétiques lorsqu'ils se fixent sur le matériau.

Cet ensemble d'observations nous a alors permis d'interpréter le comportement électrique de nos échantillons et d'expliquer la présence d'un maximum sur les courbes conductance électrique en fonction de la température lorsque l'on est en présence de certains gaz.

En ce qui concerne l'effet chimique ou physico-chimique de l'action des gaz sur le matériau parfait ou au niveau des joints de grains, il apparaît extrêmement complexe. Cependant, le caractère réducteur de certains gaz "actifs" ou des produits issus de leur décomposition peut être considéré comme à l'origine d'une modification de l'écart à la stoechiométrie de l'oxyde et par suite de sa conductivité. Compte tenu des nombreuses observations ou analyses de

surfaces effectuées, il n'est pas non plus exclu de penser que les groupements hydroxyles aient un rôle important au niveau de cette réactivité. Ainsi, la plupart de nos tentatives de modélisation nous ont conduit à faire intervenir ces groupements comme sites actifs. Nous avons, par ailleurs, montré que selon les conditions de mesure, la vapeur d'eau pouvait être à l'origine de variations importantes de la conductivité à température ambiante.

L'ensemble de ce travail nous a ainsi permis d'étudier et de développer un capteur à gaz original susceptible de connaître un développement industriel. Le cahier des charges d'un tel capteur doit naturellement tenir compte de l'ensemble des résultats que nous venons de présenter et en particulier des effets électriques au niveau des contacts et au niveau des joints de grains. C'est là un aspect important pour l'avenir de ces dispositifs qui, à terme, devraient être fabriqués selon des techniques propres à la microélectronique. Il n'est pas exclu de penser en effet, que des dépôts par couches minces d'oxyde d'étain pour le composant lui-même, d'oxyde de bismuth et d'or pour les contacts, soient des solutions bien adaptées à la fabrication de ces capteurs.

Dans le cas des couches minces de  $\text{SnO}_2$ , il sera alors intéressant de prendre en compte la texture et les dimensions des cristallites formées, ainsi que la qualité des joints entre grains. C'est là un aspect qui intéresse le laboratoire et sur lequel nous poursuivons actuellement notre action.



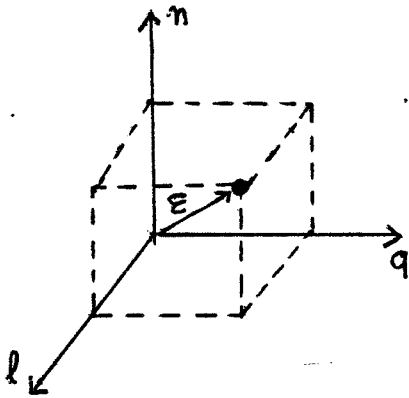
## ANNEXE I

### CALCUL DU COURANT THERMOIONIQUE

Les électrons libres dans un conducteur (c'est-à-dire appartenant à la bande de conduction) peuvent être considéré comme un gaz d'électrons dans une boîte de potentiel de côté  $a$ . Dans ces conditions les états énergétiques des électrons sont définis à partir de la mécanique quantique par la relation :

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2} (l^2 + q^2 + n^2)$$

A chaque état  $(l, q, n)$  correspond deux électrons de spin opposés et  $l, q, n$  ne peuvent d'autre part prendre que des valeurs entières positives.



$$\epsilon^2 = l^2 + q^2 + n^2$$

$$\text{et } E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2} \epsilon^2$$

En remarquant qu'à chaque point de coordonnées  $(l, q, n)$  correspond un état énergétique, le nombre total d'états est  $G(E) = 1/8 (4/3 \pi \epsilon^3)$  or

$$\epsilon^2 = \frac{E}{\hbar^2 \pi^2} (2m a^2) \text{ et } a^3 = V = \text{volume}$$

$$\text{Soit } G(E) = \frac{V}{8} \left( \frac{4}{3} \pi \frac{E^{3/2}}{\hbar^3 \pi^3} \right) (2m)^{3/2}$$

$$G(E) = \frac{V}{6 \hbar^3 \pi^2} (2m E)^{3/2}$$

Le nombre total d'états possibles est donc  $G(E) = \frac{V}{3 \pi^2 \hbar^3} (2m E)^{3/2}$  du fait que chaque état peut être occupé par deux électrons de spins opposés.

La densité d'état par unité d'énergie est égale à :

$$N(E) = \frac{d G(E)}{d(E)} = \frac{mV}{\pi^2 \hbar^3} (2m E)^{1/2}$$

Le nombre d'électrons est alors égal à cette densité multipliée par la probabilité d'occupation et cela intégré sur tous les états possibles, soit :

$$dn = N(E) f(E) dE$$

$$d'où \quad n = \int N(E) f(E) dE$$

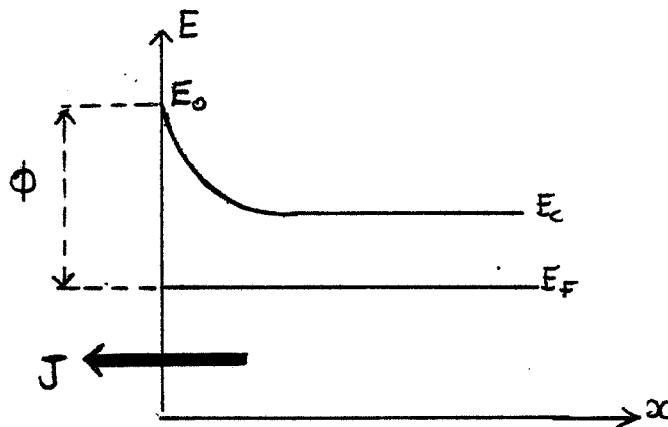
La probabilité d'occupation d'un niveau E est donnée par la formule de Fermi-Dirac :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right)} \quad E_F \text{ étant le niveau de Fermi}$$

$$\text{Soit : } n = \frac{(2m)^{3/2} V}{2 \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{E^{1/2} dE}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right)}$$

Si l'on cherche l'expression du courant thermoionique à travers une barrière de potentiel placée par exemple sur l'axe des x, il faut tenir compte des électrons qui ont une énergie suffisante pour franchir cette barrière. Seuls pourront s'échapper les électrons dont la vitesse suivant cet axe x est telle que :

$$E_x = \frac{1}{2} m v_x^2 \geq E_F + \phi \quad \phi \text{ étant la barrière de potentiel}$$



La composante du courant dû à des électrons dont les vitesses sont comprises entre  $V_x$  et  $V_x + dV_x$  s'écrit :

$$dJ_x = q V_x dn$$

De plus, étant donné qu'il existe une relation entre la vitesse et l'énergie ( $E = \frac{1}{2} m V^2$ ), l'expression  $dn = f(E) N(E) dE$  devient :

$$dn = \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(v) N(v) dv_y dv_z \right) dV_x$$

On peut considérer que  $f(E) \neq \exp\left(\frac{E_F - E}{KT}\right)$  car  $f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right)}$

et  $f(E) \equiv f(v)$ , d'où  $f(v) \neq \exp\left(\frac{E_F - \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{KT}\right)$

Il faut maintenant exprimer  $N(v)$  (espace des vitesses).

Suivant  $x$ , on a :  $E_x = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2} \cdot l^2$  et  $E_x = \frac{1}{2} m v_x^2$  or  $h = 2 \pi \hbar$

donc :  $\frac{h^2 l^2}{4(2m a^2)} = \frac{1}{2} m v_x^2$

d'où :  $v_x^2 = \frac{h^2 l^2}{4m^2 a^2} \Rightarrow v_x = \frac{hl}{2m a}$

soit :  $l = \frac{2m a}{h} |v_x|$ , car  $l$  est positif,  $dl = \frac{2m a}{h} dv_x$

Cette expression doit être en fait divisée par deux car seuls les électrons ayant une vitesse négative nous intéresse, donc :

$$dl = \frac{m a}{h} dv_x$$

De même façon, on a :  $dq = \frac{m a}{h} dv_y$  et  $dn = \frac{m a}{h} dv_z$

Il s'en suit que la densité totale d'états par unité de volume et par unité d'énergie est :

$$N(v) = \frac{1}{V} \frac{dl \cdot dq \cdot dn}{dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z} = \frac{1}{V} \left(\frac{m a}{h}\right)^3 = \frac{m^3}{h^3}$$

Soit en tenant compte du spin :  $N(v) = \frac{2m^3}{h^3}$

On peut alors calculer J, pour les électrons dont la vitesse est comprise entre  $V_x$  et  $V_x + dv_x$  :

$$dn = N(v) f(v) dv = \frac{2m^3}{h^3} \cdot \exp \left[ \frac{E_F - \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{KT} \right] dv_x dv_y dv_z$$

$$dJ = q V_x dn$$

$$J = \frac{2q m}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-V_{ox}}^{-\infty} v_x \cdot \exp \left[ \frac{E_F - \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{KT} \right] dv_y dv_z dv_x$$

$$J = \frac{2q m^3}{h^3} \exp \frac{E_F}{KT} \int_{-V_{ox}}^{-\infty} v_x \exp \left( -\frac{1}{2} \frac{m v_x^2}{KT} \right) dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left( -\frac{1}{2} \frac{m v_y^2}{KT} \right) dv_y$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left( -\frac{1}{2} \frac{m v_z^2}{KT} \right) dv_z$$

A ce propos des vitesses, on peut noter qu'elles doivent être négatives à cause du sens du courant. De plus, seuls les électrons ayant une vitesse en valeur absolue supérieure à la vitesse limite  $v_{ox}$  nous intéressent dans le cadre du calcul du courant thermoionique, c'est pourquoi on intègre entre  $-v_{ox}$  et  $-\infty$ .

Pour les axes y et z, tous les électrons sont pris en compte. Pour ces deux dernières intégrales, on peut remarquer que :



$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-au^2} du = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$$

donc :  $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{-\frac{1}{2} m v_y^2}{KT}\right) dv_y = \left(\frac{2\pi KT}{m}\right)^{1/2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{-\frac{1}{2} m v_z^2}{KT}\right) dv_z$

d'où :  $J = \left(\frac{2q m^3}{h^3}\right) \cdot \left(\frac{2\pi KT}{m}\right) \cdot \exp\left(\frac{E_F}{KT}\right) \int_{-v_{ox}}^{-\infty} v_x \exp\left(\frac{-\frac{1}{2} m v_x^2}{KT}\right) dv_x$

Soit, en posant  $u = \frac{1}{2} \frac{mv^2}{KT}$ , c'est-à-dire  $du = \frac{mv}{KT} dv$ , donc  $vdv = \frac{du}{m} KT$

$$J = \left(\frac{2q m^3}{h^3}\right) \left(\frac{2\pi KT}{m}\right) \exp\left(\frac{E_F}{KT}\right) \int_{-v_{ox}}^{-\infty} \frac{KT}{m} e^{-u} du$$

$$J = \left(\frac{4\pi q m K^2}{h^3}\right) \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{E_F}{KT}\right) \left[ -e^{-\frac{1/2 m v_x^2}{KT}} \right]_{-v_{ox}}^{-\infty}$$

$$J = \left(\frac{4\pi q m K^2}{h^3}\right) \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{E_F}{KT}\right) \left[ e^{-\frac{1/2 m v_{ox}^2}{KT}} \right]$$

Or si on appelle  $E_0$ , l'énergie correspondant aux électrons de vitesses  $v_{ox}$  on a :  $E_0 = 1/2 m v_{ox}^2$ , d'où

$J = \left(\frac{4\pi q m K^2}{h^3}\right) \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{E_F - E_0}{KT}\right)$
---

expression du courant thermoionique correspondant à une barrière de potentiel d'énergie  $E_0$ . Le facteur  $4\pi q m K^2/h^3$  est appelé constante de Richardson.

## ANNEXE II

### REMARQUE CONCERNANT LA REHYDRATATION DU $\text{SnO}_2$

Nous avons observé que la réadsorption des espèces  $\text{OH}_{550}$  est instantanée et qu'il est par conséquent très difficile de s'en affranchir, sauf dans le cas d'expériences in situ. Nous présentons dans ce paragraphe quelques expérimentations complémentaires concernant cette réhydratation.

Dans une première série d'expériences (figure Annexe II.1), les échantillons sont recuits ou traités dans un réacteur différent de celui servant à la thermodésorption, comme c'est le cas pour toutes les expériences autres que celles effectuées in situ. On leur fait ensuite subir une trempe avant de les placer dans le tube de thermodésorption et de les évacuer sous vide. Le temps de séjour de l'air ambiant est évalué à deux minutes environ. On constate que ce temps est pourtant suffisant pour permettre la régénération des espèces  $\text{OH}_{550}$ , soit après un recuit de deux heures à  $650^\circ\text{C}$  (figure Annexe II.1.a), soit après un recuit de 20 minutes à  $500^\circ\text{C}$  après avoir porté l'échantillon 10 minutes à  $700^\circ\text{C}$  (figure Annexe II.1.c). On note d'autre part que dans les deux cas un traitement à  $\text{SO}_2$  effectué dans les mêmes conditions est actif (figure Annexe II.1 b et d).

La deuxième série d'expériences présentée sur la figure Annexe II.2 concerne une séquence effectuée sur un même échantillon. Après traitement à  $500^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes, on obtient le spectre normal d'un échantillon traité (figure Annexe II.2.a). Cet échantillon est ensuite remis à l'air pendant deux jours. L'analyse par thermodésorption précédente ayant détruit le traitement, on observe la réhydratation correspondant à un échantillon non traité (figure Annexe II.2.b). Après une deuxième montée en température pour s'assurer

de la parfaite désorption du  $\text{SnO}_2$  après une analyse sous vide (figure Annexe II.2.c), l'échantillon est sorti rapidement et placé dans le réacteur de traitement à  $500^\circ\text{C}$  sous air, puis de nouveau analysé en thermodésorption. On constate qu'il y a effectivement réhydratation (figure Annexe II.2.d) bien que les temps de séjour à l'air soient les plus courts possibles. Une manipulation identique, mais avec traitement à  $\text{SO}_2$  cette fois-ci, conduit à un échantillon présentant les caractéristiques d'un produit traité (figure Annexe II.2.e). Enfin, après remise à l'air (30 minutes) de cet échantillon, on obtient de nouveau le spectre d'un produit non traité (figure Annexe II.2.f), avec notamment le pic important dû aux espèces  $\text{OH}_{550}$ .

Figure Annexe II.1

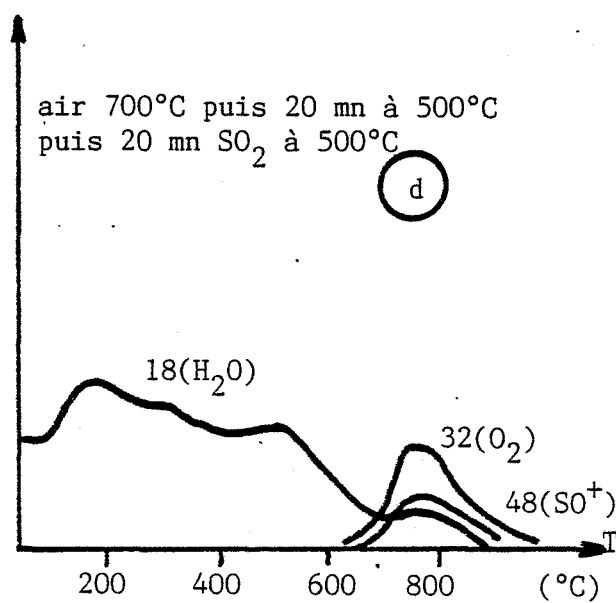
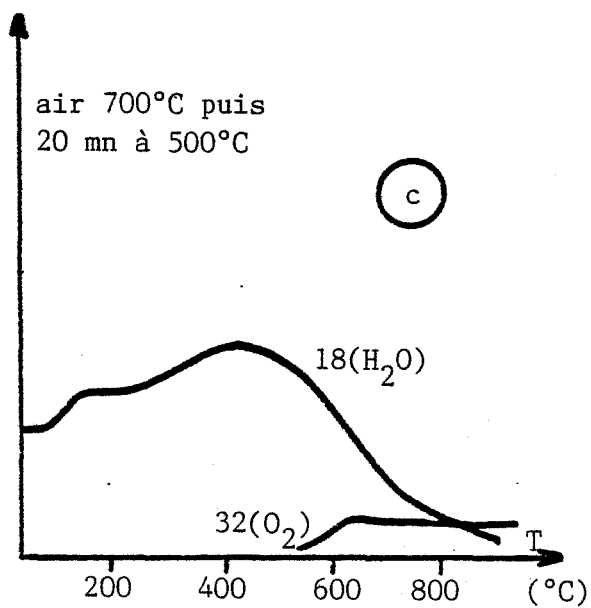
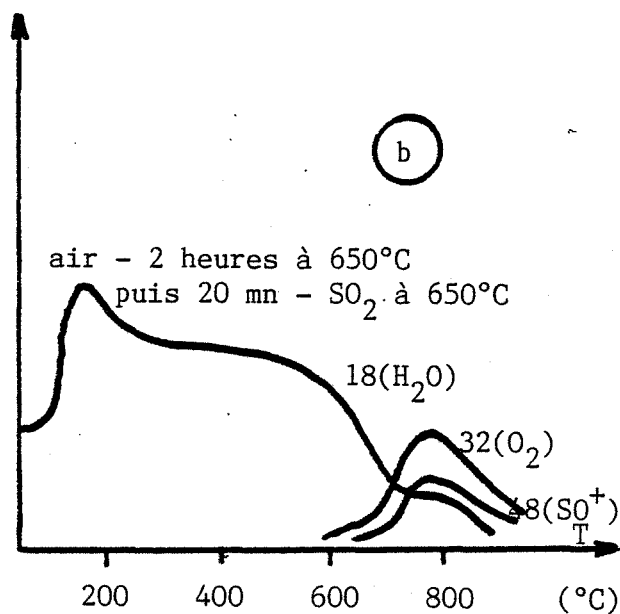
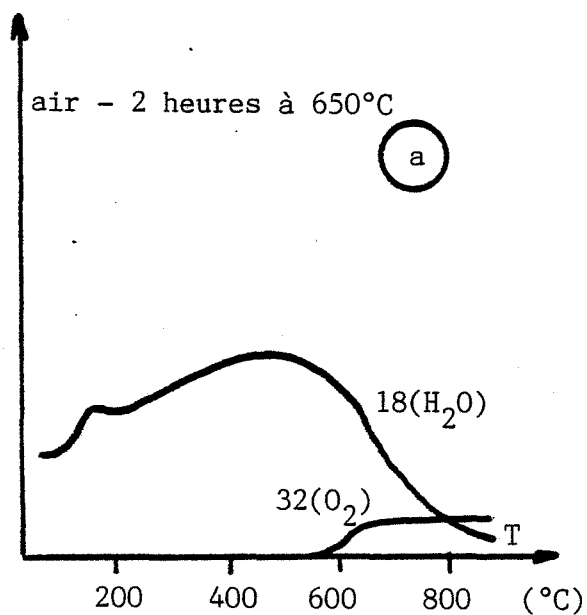
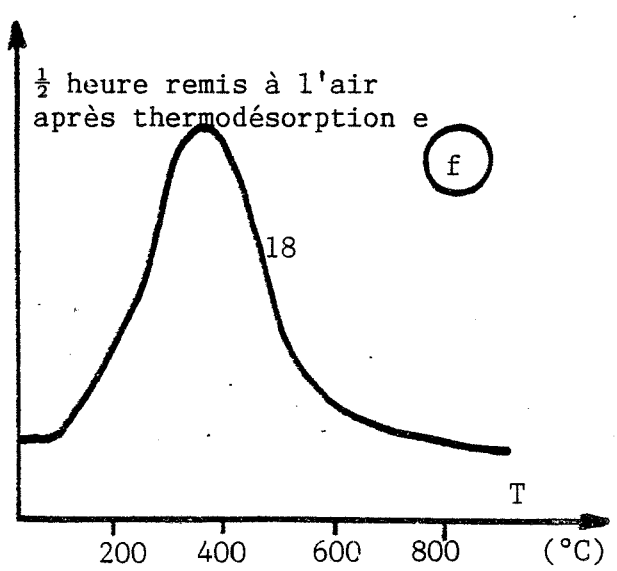
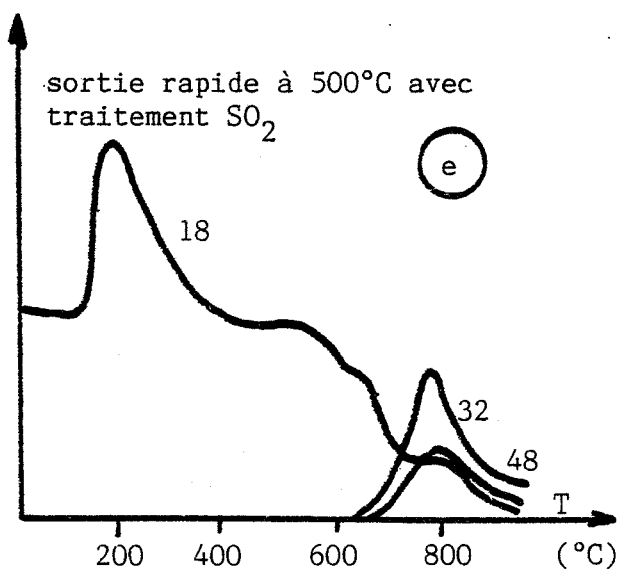
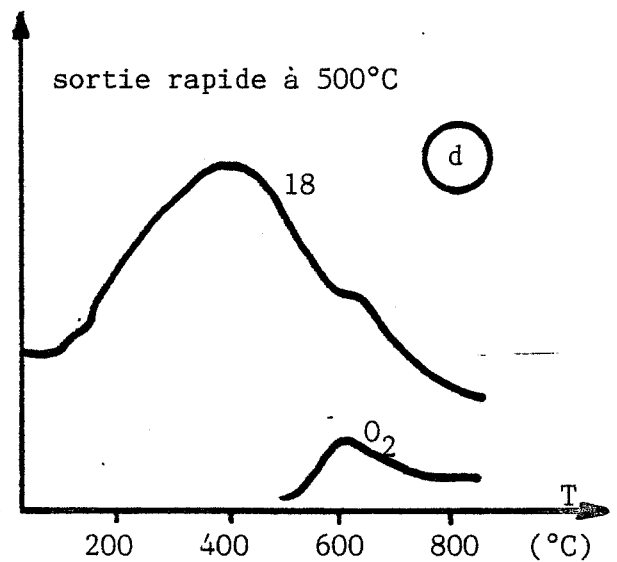
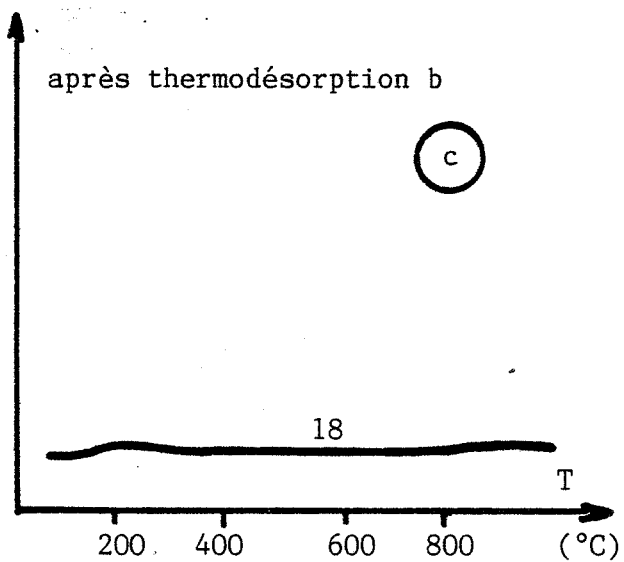
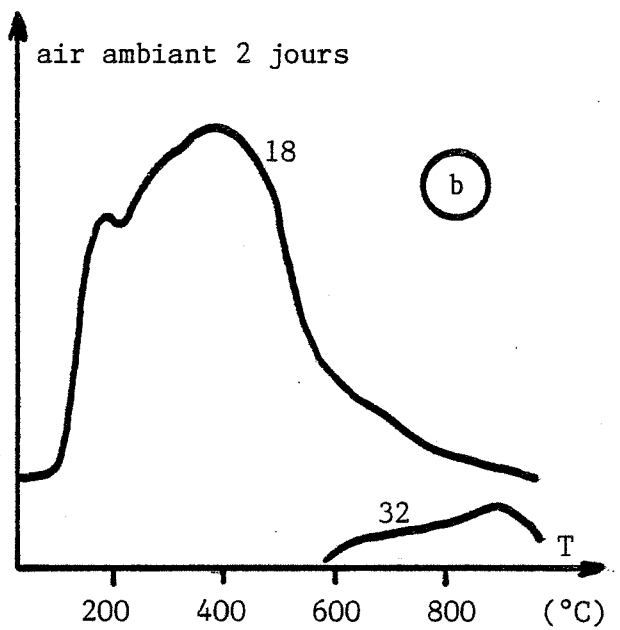
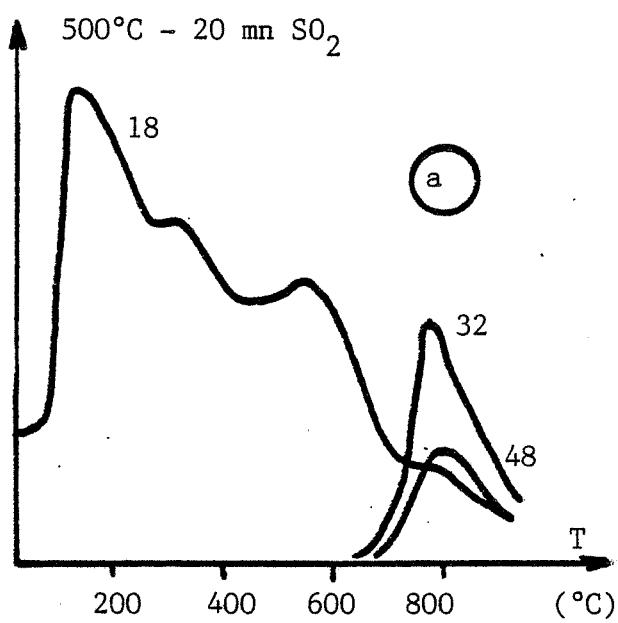


Figure Annexe II.2 : Séquence sur un même échantillon



ANNEXE III

CONCERNANT L'APPROCHE GRAPHIQUE DES COURBES  $G = f(T)$

1) Evaluation de  $E_a$

$$\text{avec } E_a = -KT \text{ Log} \left( \frac{G_2 V}{AT^2 (e^{qV/KT} - 1)} \right) \quad \text{et } A = 10$$

- 1.a) Pour  $\begin{cases} G_1 = 4,8 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \\ G = 1,6 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \end{cases}$  (voir figure IV.13)

on a :  $G_2 = 2,4 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$  (à  $T = 473^\circ\text{K}$ )

donc les valeurs suivantes de  $E_a$  pour chaque valeurs de  $V$  à  $473^\circ\text{K}$  :

V(volts)	5	1	0,5	0,3	0,2	0,1	0,02	0,01
Ea(eV)	5,68	1,75	1,27	1,10	1,01	0,93	0,88	0,88

- 1.b) Pour  $\begin{cases} G_1 = 4,8 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \\ G = 3 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \end{cases}$  (contacts pâte d'or)

on a :  $G_2 = 3 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$  (à  $T = 473^\circ\text{K}$ )

Soit :

V(volts)	1	0,1
Ea(eV)	1,93	1,12

- 1.c) Pour  $\left\{ \begin{array}{l} G_1 = 6 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \\ G = 3 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \end{array} \right.$  (faible concentration de gaz "actif")  
 (contacts pâte d'or)  
 on a  $G_2 = 6 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$  (à  $T = 473^\circ\text{K}$ )

soit :

V (volts)	1	0,1
Ea (eV)	1,89	1,09

2) Tensions appliquées par le pont Wayne-Kerr selon les gammes de mesures

- Pont B642 : gammes  $10^{-2}$  et  $10^{-3}$  : 20 mV  
 gammes  $10^{-4}$  et  $10^{-5}$  : 200 mV  
 gammes  $10^{-6}$  et  $10^{-7}$  : 2 Volts
- Pont B331 : gammes  $10^{-2}$  : 36 mV  
 gammes  $10^{-3}$  : 120 mV  
 gammes  $10^{-4}$  : 360 mV  
 gammes  $10^{-5}$  : 1,2 Volts

3) Tracé de différentes barrières

$$G_2 = \frac{AT^2}{V} e^{- (E_a / KT)} (e^{(qV/KT)} - 1)$$

pour différentes valeurs de  $E_a$  et  $V$ .

Voir figure Annexe III.1

4) Tracé de deux réseaux de courbes

$$G = \frac{G_1 G_2}{G_1 + G_2}$$

pour  $E_a = 1 \text{ eV}$  et  $V = 0,3 \text{ volt}$

et  $E_a = 1 \text{ eV}$  et  $V = 0,01 \text{ volt}$

Voir figure Annexe III.2

5) Tracé d'un réseau de courbes

$$G = f(T) = \frac{G_1 G_2}{G_1 + G_2}$$

avec des courbes  $G_1$  variant de façon parallèle en fonction de la concentration.

Voir figure III.3

6) Equations des droites  $G_2$  utilisées pour les figures :

IV 14, 15, 16, 17 (chapitre IV) et Annexe III.2

$$\begin{aligned} G_2 &= 0,18 - 2 \cdot 10^{-4} T \\ &= 0,135 - 1,5 \cdot 10^{-4} T \\ &= 0,090 - 1,0 \cdot 10^{-4} T \\ &= 0,045 - 0,5 \cdot 10^{-4} T \end{aligned}$$



Figure Annexe III.1

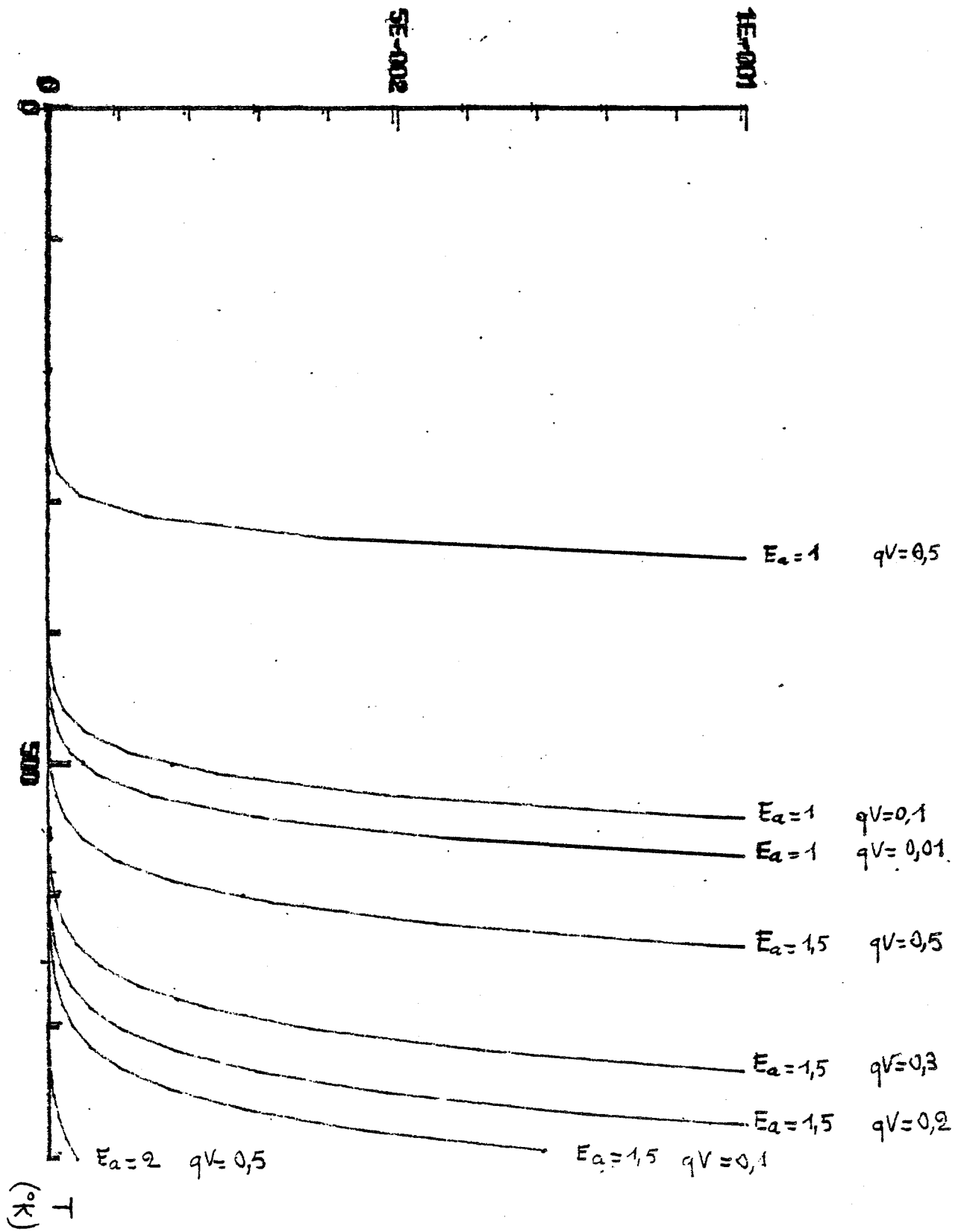


Figure Annexe III.2

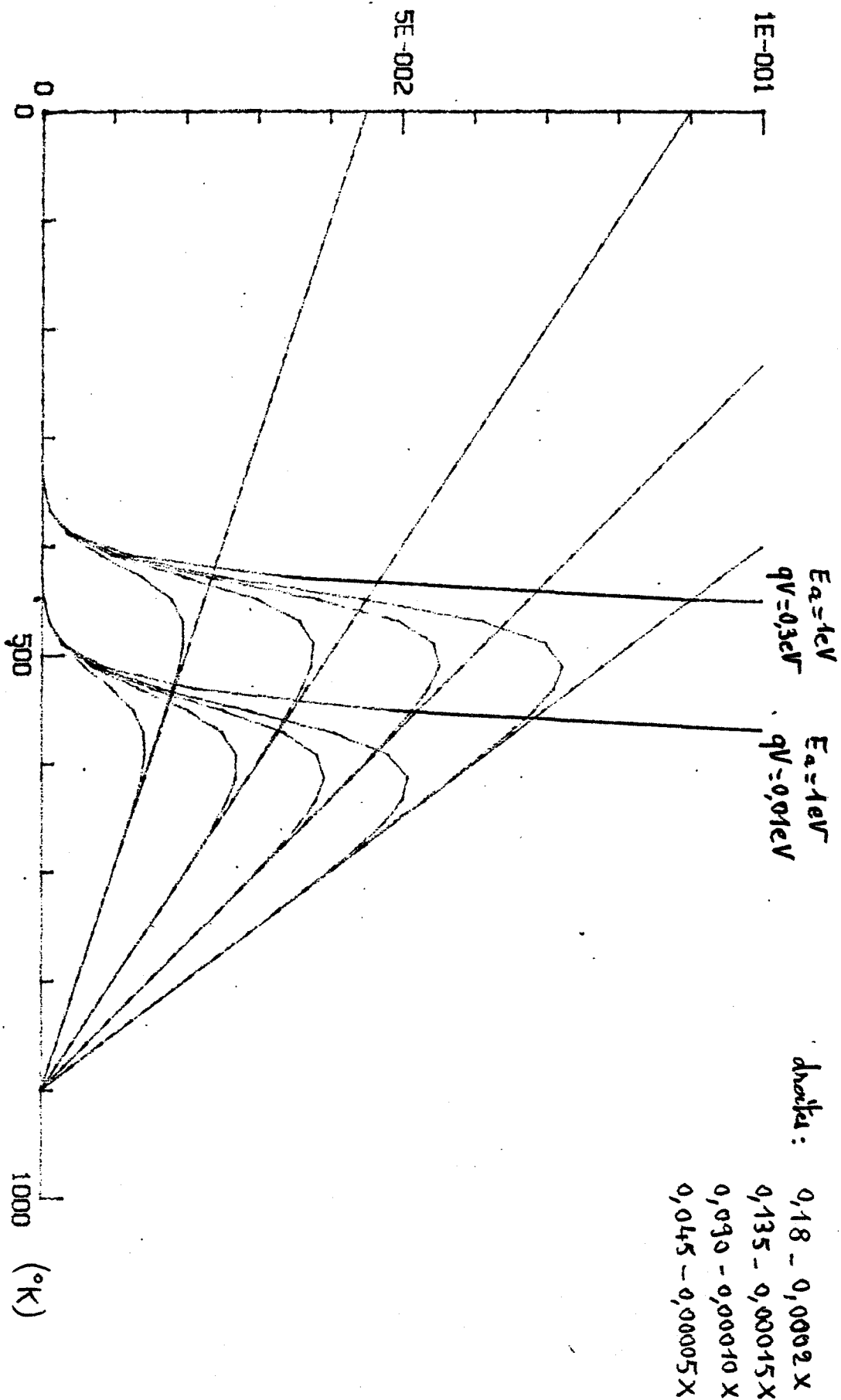
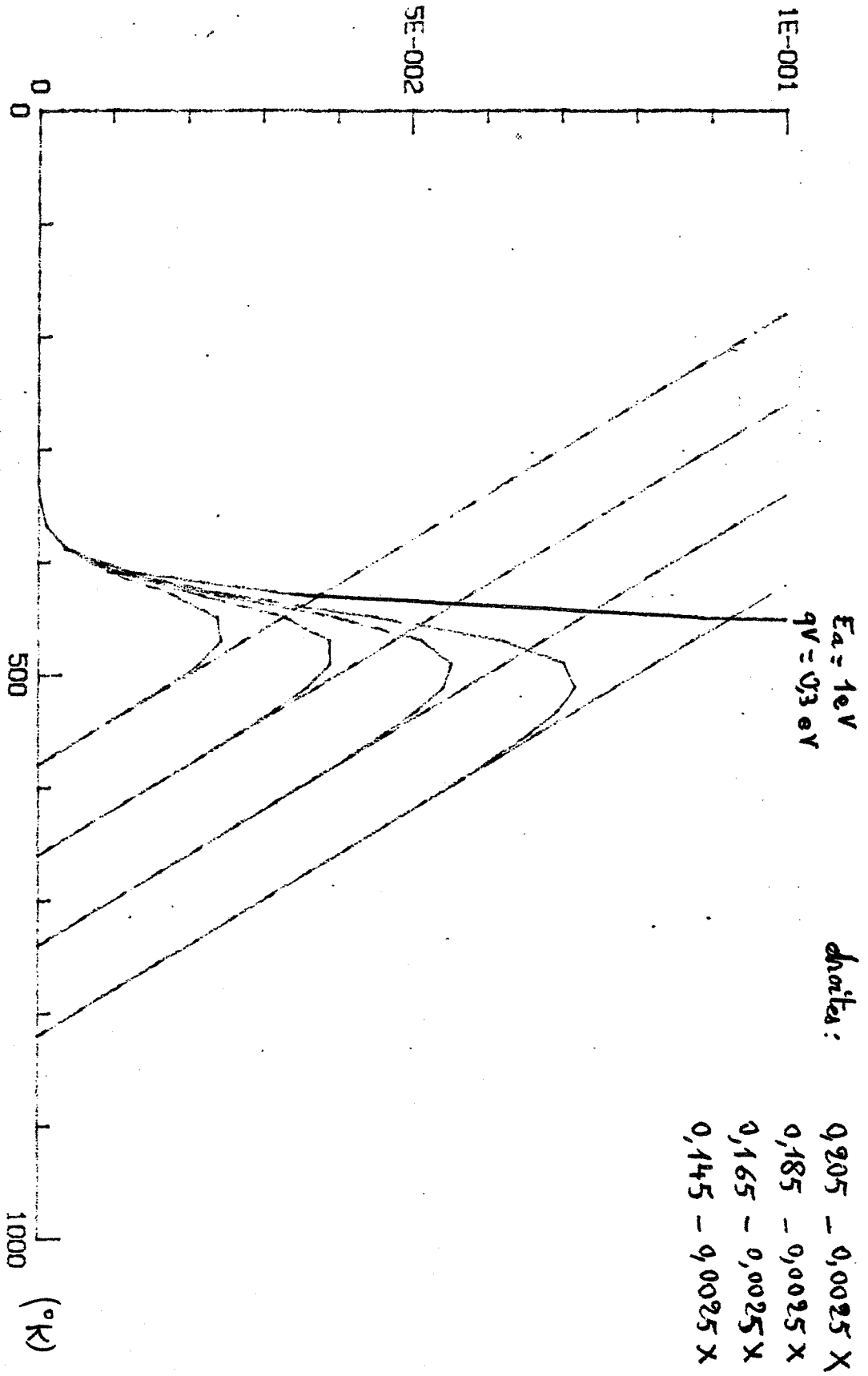


Figure Annexe III.3



## ANNEXE IV

### CONCERNANT LES MESURES D'IMPEDANCES COMPLEXES

- De façon élémentaire on a :

Pour une résistance :  $v = Ri \rightarrow \bar{V} = R\bar{I} \rightarrow \bar{Z} = R$

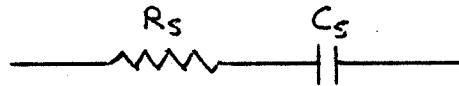
Pour une capacité :  $i = C dv/dt \rightarrow \bar{I} = jC\omega\bar{V} \rightarrow \bar{Z} = 1/jC\omega = -j/C\omega$

Pour une self :  $v = L di/dt \rightarrow \bar{V} = jL\omega\bar{I} \rightarrow \bar{Z} = jL\omega$

- Dans un circuit : en série :  $\bar{Z} = \bar{Z}_1 + \bar{Z}_2 + \dots$

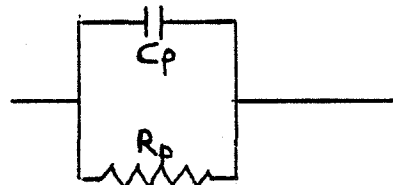
en parallèle :  $\frac{1}{\bar{Z}} = \frac{1}{\bar{Z}_1} + \frac{1}{\bar{Z}_2} + \dots$

- Pour un circuit série du type :



$$\bar{Z} = R_s - j \frac{1}{C_s \omega} = X - jY \quad \text{avec } R_s = X \text{ et } Y = \frac{1}{C_s \omega}$$

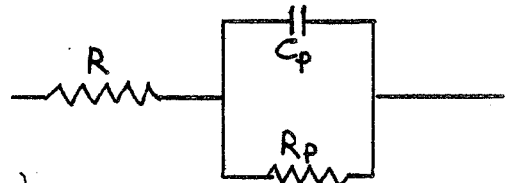
- Pour un circuit parallèle du type :



$$\frac{1}{\bar{Z}} = \frac{1}{R_p} + j C_p \omega$$

$$\bar{Z} = \frac{R_p}{1 + jR_p C_p \omega} = \frac{R_p (1 - jR_p C_p \omega)}{1 + (R_p C_p \omega)^2} = \frac{R_p}{1 + (R_p C_p \omega)^2} - j \frac{R_p^2 C_p \omega}{1 + (R_p C_p \omega)^2}$$

- Pour un circuit série-parallèle du type :



$$\bar{Z} = \left[ R + \frac{R_p}{1 + (R_p C_p \omega)^2} \right] - j \left[ \frac{R_p^2 C_p \omega}{1 + (R_p C_p \omega)^2} \right]$$

- Expérimentalement on détermine  $\bar{Z} = X - jY$

Il convient donc d'exprimer  $R_p$  et  $C_p$  en fonction de  $X$ ,  $Y$  et  $\omega$

Pour un circuit parallèle on a :

$$X = \frac{R_p}{1 + (R_p C_p \omega)^2} \quad \text{et} \quad Y = \frac{R_p^2 C_p \omega}{1 + (R_p C_p \omega)^2}$$

$$\text{d'où : } \frac{R_p}{X} = 1 + (R_p C_p \omega)^2 \quad \text{donc} \quad (R_p C_p \omega)^2 = \frac{R_p}{X} - 1$$

$$Y = \frac{R_p^2 C_p \omega}{1 + \frac{R_p}{X} - 1} = R_p C_p \omega X, \quad \text{d'où} \quad R_p C_p \omega = \frac{Y}{X}$$

Ainsi, on a :

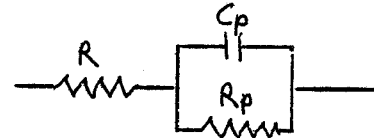
$$R_p = X \left( 1 + \left( \frac{Y}{X} \right)^2 \right)$$

$$\text{et} \quad C_p = \frac{Y}{X R_p \omega} = \frac{Y}{\omega} \cdot \frac{1}{X^2 \left( 1 + \left( \frac{Y}{X} \right)^2 \right)} = \frac{Y}{\omega} = \frac{1}{Y^2 \left( \left( \frac{X}{Y} \right)^2 + 1 \right)}$$

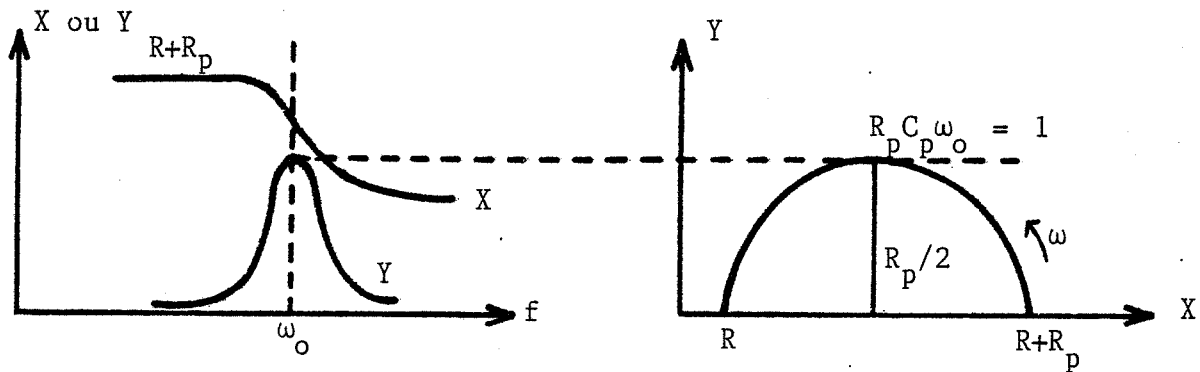
d'où

$$C_p = \frac{1}{Y \omega \left( \left( \frac{X}{Y} \right)^2 + 1 \right)}$$

Pour un circuit série-parallèle  $R, C_p, R_p$



On obtient des courbes expérimentales  $X = f(\omega)$ ,  $Y = f(\omega)$  et  $Y = f(X)$  du type :



On peut alors déterminer  $R, R_p, C_p$  soit par calcul, soit graphiquement.

Exemple : Echantillon de  $\text{SnO}_2$  non traité sous air (voir figure V.3.)

Calcul : pour  $f_0 = 7 \times 10^3$ , soit  $\omega_0 = 2\pi \times 7 \times 10^3$  on a  $X = 3 \times 10^5$ ,  
 $Y = 1,7 \times 10^5$  et  $R + R_p = 5 \times 10^5$

$$\text{d'où } R_p = 3 \times 10^5 \left(1 + \left(\frac{1,7}{3}\right)^2\right) = 3,96 \times 10^5 \approx \underline{4 \times 10^5 \Omega}$$

$$C_p = \frac{1}{1,7 \times 10^5 \times 2\pi \times 7 \times 10^3 \left(1 + \left(\frac{3}{1,7}\right)^2\right)} = \underline{6,5 \times 10^{-11} \text{ F}}$$

$$R = 1 \times 10^5 \Omega$$

- Graphique : \*  $R_p$  déterminé à partir du demi-cercle :  $R_p/2 \approx 2 \times 10^5 \Omega$

d'où  $R_p = \underline{4 \times 10^5 \Omega}$       d'où  $R = \underline{1 \times 10^5 \Omega}$

\*  $\omega_o = 7 \times 10^3$       et       $R_p C_p \omega_o = 1$

d'où  $C_p = \frac{1}{R_p \omega} = \frac{1}{4 \times 10^5 \times 2\pi \times 7 \times 10^3} \approx \underline{5 \times 10^{-11} F}$

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - P. Kofstad  
"Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides" Edited by Wiley (N.Y)
- 2 - M.Z. Jarzebski  
"Oxides Semiconductors" Pergamon Press, Oxford - New-York (1973)
- 3 - J. Besson  
J. Chim. Phys. 62 (1965) 937
- 4 - D. Jousse, C. Constantino et J. Chambouleyron  
J. Appl. Phys. 54 (1983) 431
- 5 - H.E. Matthews et E.E. Kohnke  
J. Phys. Chem. Solids. 29 (1968) 653
- 6 - J.A. Marley et R.C. Dockerty  
Phys. Rev. 140 (1965) A 304
- 7 - C.G. Fonstad et R.H. Rediker  
J. Appl. Phys. 42 (1971) 2911
- 8 - M.Z. Jarzebski et J.P. Marton  
J. Electrochem. Soc. 123 (1976), 199, 299 et 333
- 9 - S. Samson et C.G. Fonstad  
J. Appl. Phys. 44 (1973) 4618
- 10 - J.E. Houston et E.E. Kohnke  
J. Appl. Phys. 36 (1965) 3931
- 11 - P. Türkes, C.H. Puntke et R. Helbig  
J. Phys. C. 13 (1980) 4941
- 12 - H.J. Van Daal  
Solid State Comm. Vol 6 (1968) 5
- 13 - S. Varna, K.V. Rao et S. Kar  
J. Appl. Phys. 56 (1984) 2812
- 14 - A.K. Ghosh, C. Fishman et T. Feng  
J. Appl. Phys. 49 (1978) 3490
- 15 - J.R. Martin et D. Lamouche  
"L'Interface Semiconducteur - Electrolyte" p. 291 Ecole d'Hiver du C.N.R.S.  
Aussois Décembre 1984



- 16 - A. Broniatowski  
"Editions de Physique" Ecole d'Eté Carry-Le-Rouet "Les joints de grains dans les matériaux" p. 409
- 17 - B. Hadjoudja  
Thèse 3ème cycle, Université de Rennes I (Juillet 1985)
- 18 - K. Eda  
"Grain Boundaries in Semiconductors" p. 381 Edité par H.J. Leamy, G.E. Pike et C.H. Seager New-York 1981 Edition North-Holland
- 19 - G.J. Korsh et R.S. Muller  
Solid-State Electronics 21 (1978) 1045
- 20 - H. Ogawa, M. Nishikawa et A. Abe  
J. Appl. Phys. 53 (1982) 4448
- 21 - D. Jousse  
Phys. Rev. B. 31 (1985) 5335
- 22 - T. Wolkenstein  
"Physico Chimie de la surface des semiconducteurs" Edition Mir 1973 (Moscou)  
Traduction Française 1977
- 23 - J.P. Couput  
Thèse Docteur-Ingénieur Saint-Etienne Mai 1982
- 24 - D.E. Williams et P.Mc Geehin  
AERE Harwell R. 11022 (Octobre 1983)
- 25 - J.R. Stetter  
J. of Colloid and Interface Science 65 (1978) 432
- 26 - M. Kleitz  
Thèse d'Etat Grenoble 1968
- 27 - J. Fouletier  
Sensors and Actuators 3 (1983) 295
- 28 - I. Lundström  
Sensors and Actuators 1 (1981) 403
- 29 - S.R. Morrison  
Sensors and Actuators 2 (1982) 329
- 30 - G. Heilland  
Sensors and Actuators 2 (1982) 343
- 31 - T. Seiyama, N. Yamazoe et H. Arai  
Sensors and Actuators 4 (1983) 85
- 32 - S. Strassler et A. Reis  
Sensors and Actuators 4 (1983) 465
- 33 - H. Windischmann et P. Mark  
J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 627

- 34 - S.C. Chang  
J. Vac. Sci. Technol A1 (1983) 296 et 524
- 35 - N. Yamazoe, Y. Kurokawa et T. Seiyama  
Sensors and Actuators 4 (1983) 283
- 36 - P. Tischer, H. Pink et L. Treitinger  
Japan J. Appl. Phys. 19 (1980) Suppl. 19.1 p. 513
- 37 - M. Egashira, M. Nakashima, S. Kawasumi et T. Seiyama  
J. Phys. Chem. 85 (1981) 4125
- 38 - S. Kittaka, K. Morishige et T. Fujimoto  
J. of Colloid and Interface Science 72 (1979) 191
- 39 - J.F. Boyle et K.A. Jones  
J. of Electronic. Materials 6 (1977) 717
- 40 - G.N. Advani et L. Nanis  
Sensors and Actuators 2 (1981-1982) 201
- 41 - M. Nitta, S. Kanefusa et M. Haradome  
J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 1676
- 42 - G.N. Advani, Y. Komen, J. Hasenkopf et A.G. Jordan  
Sensors and Actuators 2 (1981-1982) 139
- 43 - "Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors"  
Fukuoka (Japon Septembre 1983) Seiyama et coll. Kodanska Elsevier p. 18,  
24, 29, 35
- 44 - H. Ogawa, A. Abe, N. Niskikawa et S. Hayakawa  
J. Electrochem Soc. 128 (1981) 2020
- 45 - M.J. Fuller et M.E. Warwick  
J. Catal. 29 (1973) 441
- 46 - M. Kawamura  
Br. Pat. 1474080
- 47 - Y. Matsuura, N. Murakami et K. Ihokura  
Idem référence 43 p. 24
- 48 - J. Meunier  
Thèse d'Etat Grenoble 1979
- 49 - J. Meunier, J.M. Reymond, M. Soustelle et R. Lalauze  
Brevet Français 7828711 (1978)
- 50 - R. Lalauze, J. Meunier, J.M. Reymond et M. Soustelle  
Analysis 7 (1979) 11
- 51 - J.C. Le Thiesse  
Thèse d'Etat Grenoble 1985

- 52 - R. Lalauze, J.C. Le Thiesse, C. Pijolat, M. Soustelle  
J. Phys. Chem 87 (1983) 3405
- 53 - R. Lalauze, J.C. Le Thiesse, C. Pijolat et M. Soustelle  
Solid. State Ionics 12 (1984) 453
- 54 - R. Lalauze, C. Pijolat  
Cont. DGRST n° 81 A 1460 Rapport Juillet 1983
- 55 - R. Lalauze, C. Pijolat, N.D. Bui  
Contrat MIR n° 83 T 0419 Rapport Mai 1985
- 56 - R. Lalauze, C. Pijolat et J.P. Couput  
Brevet Français n° 81 19 536 (1981)  
U.S.A. n° 4 485 667 (1984)  
Europe n° 82 401 872 2  
Japon demande en cours n° 18 0044/82
- 57 - R. Lalauze, C. Pijolat et J.P. Couput  
Contrat DGRST n° 79 7 1274 Rapport Juillet 1981
- 58 - T. Seiyama, H. Futada, F. Era, N. Yamazoe  
Denki Kagaku, 40(3) (1972) 244
- 59 - N. Nagase et H. Futata  
Idem référence 43 p. 67
- 60 - N. Yamazoe  
Kagaku Sosetsu, 37 (1982) 201
- 61 - K. Fukui et K. Komatsu  
Idem référence 43 p. 52
- 62 - M. Takata et H. Yanagida  
J. Ceram. Soc. Japon 87(1) (1979) 13
- 63 - N. Komori, S. Sakai et K. Komatsu  
Idem référence 43 p. 57
- 64 - W. Hagen, R.E. Lambrich et J. Lagois  
Advances in Solid State Physics 23 (1983) 259
- 65 - S.J. Gentry et T.A. Jones  
Sensors and Actuators 4 ( 1983) 581
- 66 - J. Matsuzawa, T. Sugai et A. Okuda  
Idem référence 43 p. 108
- 67 - B. Bott, T.H. Jones et B. Mann  
Sensors and Actuators 5 (1984) 65
- 68 - M. Nitta et M. Haradome  
J. of Electron. Mat. 8(5) (1979) 571

- 69 - J.G. Firth, A. Jones et T.A. Jones  
Ann. Occup. Hyg. 18 (1975) 63
- 70 - D.N. Bui  
Thèse Docteur-Ingénieur Grenoble Juin 1985
- 71 - D.N. Bui, R. Lalauze, C. Pijolat  
Contrat DGRST n° 81 F 1034 Rapport Janvier 1984
- 72 - P. Pascal  
"Nouveau traité de Chimie Minérale" Tome VIII Troisième fascicule  
Edition Masson Paris (1963)
- 73 - C.R. Brundle et A.F. Carley  
Trans. Faraday Soc. (1975) p. 51
- 74 - C.D. Stinespring et J.M. Cook  
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenon. 32 (1983) 113
- 75 - M. Furuyama, K. Kishi et S. Ikeda  
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenon. 13 (1978) 59
- 76 - P.A. Grutsch, M.V. Zeller et T.P. Fehlner  
Inorganic. Chem. 12 (1973) 1431
- 77 - W.E Morgan et J.R. Van Wazer  
J. Phys. Chem. 77 (1973) 964
- 78 - T.L. Barr  
J. Vac. Sci. Technol. 44 (1977) 660
- 79 - J.H. Thomas  
Appl. Phys. Letters 42(9) (1983) 794
- 80 - T. Farrell  
Metal Science Journal Mars 1976 p. 87
- 81 - R.J. Bird  
Metal Science Journal 7 (1973) 109
- 82 - H.A. Laitinen  
Denki Kagaku 50 (1982) 816
- 83 - A.W.C. Lin, N.R. Armstrong et T. Kuwana  
Analy. Chem. 49(8) (1977) 1228
- 84 - C.L. Lau et G.K. Wertheim  
J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 622
- 85 - D.F. Cox, G.B. Hoflund et H.A. Laitinen  
Appl. Surface Science 20 (1984) 30
- 86 - J.H. Thomas et S.P. Sharma  
J. Vac. Sci. Technol. 14 (1977) 1168

- 87 - T.W. Capehart, S.C. Chang  
J. Vac. Sci. Technol. 18 (1981) 393
- 88 - D. Bernache-Assollant  
Thèse d'Etat Grenoble 1978
- 89 - J.P. Peri  
J. Phys. Chem. 69 (1965) 211
- 90 - A.M. Deane, D.L. Griffiths, I.A. Lewis, J.A. Winter et A.J. Tench  
Disc. Farad. Soc. (1974) 1005
- 91 - K. Atherton, G. Newbold et J.A. Hockey  
Disc. Farad. Soc. 52 (1971) 33
- 92 - A.V. Deo, I.G. Dalla-Lana et H.W. Habgood  
J. Catal. 21 (1971) 270
- 93 - H.G. Karge et I.G. Dalla-Lana  
J. Phys. Chem. 88 (1984) 1538
- 94 - C.C. Chang  
J. Catal. 53 (1978) 374
- 95 - H.C. Yao, H.K. Stepien et H.S. Gandhi  
J. Catal. 67 (1981) 231
- 96 - H. Saussey, A. Vallet et J.C. Lavalley  
Materials Chemistry and Physics 9 (1983) 457
- 97 - H.P. Boehm  
J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 52 (1971) 264
- 98 - R. Fiedorow, I.G. Dalla-Lana et S.E. Wanke  
J. Phys. Chem. 82 (1978) 2474
- 99 - J.C. Lavalley, A. Janin, et J. Preud'Homme  
Read. Kinet. Catal. Lett. 18 (1981) 85
- 100 - M. Lepatey, Y. Sauterea et J.M. Bloca  
Compte Rendu C. 273 (1971) 755
- 101 - E.W. Thornton et P.G. Harrison  
J. Chem. Soc. Faraday Trans I 71 (1975) 461
- 102 - P.G. Harrison et E.W. Thonton  
J. Chem. Soc. Faraday Trans I 71 (1975) 1013
- 103 - E.W. Thonton et P.G. Harrison  
J. Chem. Soc. Faraday Trans I 71 (1975) 2468
- 104 - P.G. Harrison et B.M. Maunders  
J. Chem. Soc. Faraday Trans I 80 (1974) 1329, 1341 et 1357

- 105 - I. Guillemin  
Thèse de 3ème cycle Grenoble (1984)
- 106 - A. Cornu  
"Précis de Spectrométrie de Masse Analytique" Presses Universitaires  
de Grenoble (1975)
- 107 - H. Eyring  
J. Chem. Phys. 3 (1937) 107
- ou S. Glasstone, K.J. Laipier et H. Eyring  
"The Theory of Rate Process" Mc Graw-Hill New-York (1941)
- 108 - N. Yamazoe, J. Fuchigami et M. Kishikawa  
Surface Science 86 (1979) 335
- 109 - M. Egashira, M. Nakashima, S. Kawasumi  
Idem référence 43 p. 41
- 110 - M. Egashira, M. Nakashima, S. Kawasumi  
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1981 p. 1048
- 111 - T. Morimoto, Y. Yotoka et S. Kittaka  
J. Phys. Chem. 82 (1978) 1996
- 112 - K. Morishige, S. Kittaka et T. Morimoto  
Bull. Chem. Soc. Jpn. 53 (1980) 2128
- 113 - S. Kittaka, S. Kanemoto et T. Morimoto  
J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, 74 (1978) 676
- 114 - Y. Inoue et H. Yamazaki  
Bull. Chem. Soc. Jpn. 57 (1984) 1534
- 115 - R. Einzinger  
Idem référence 18 p. 343
- 116 - E. Olson, L.K.L. Falk, G.L. Dunlop et R. Osterlund  
J. of Materials Science 20 (1985) 4091
- 117 - J.M. Haussonne et J.Y. Le Traon  
La Recherche 114 (1983) 35
- 118 - W.E. Taylor, N.H. Odell et H.Y. Fan  
Phys. Rev. 88(4) (1952) 867
- 119 - M. Ada-Hanifi  
Thèse d'Etat Montpellier 1985
- 120 - H. Thrig et M. Klerk  
Appl. Phys. Lett. 35 (1979) 307
- 121 - C.H. Seager et D.S. Ginley  
J. Appl. Phys. 52 (1981) 1050

- 122 - E. Schouler  
Thèse Grenoble (1972)
- 123 - M. Soustelle  
Thèse d'Etat Grenoble 1967
- 124 - N. Yamazoe  
Denki Kagaku 50(1) (1982) 29
- 125 - H. Wohltjen  
Analytical Chem. 56(1) (1984) 88A
- 126 - R.S. Muller  
"ESSDERC 81" Toulouse 1981 p. 121 publié aux Editions de Physiques  
Les Uliss France
- 127 - H.P. Hubner et E. Obermeier  
Technisches Messen 52.J097-5 (1985) p. 59
- 128 - W. Göpel  
Technisches Messen 52.J097-4 (1985) p. 47, 92, 175
- 129 - J. Watson  
Sensors and Actuators 5 (1984) 29
- 130 - S.C. Chang  
Idem référence 43 p. 78
- 131 - N. Nitta, S. Kanefusa, S. Ohtani et M. Haradome  
J. Electron. Materials 13(1) (1984) 15
- 132 - G. Rayer  
Information Chimique n° 248 (1983) 237
- 133 - J. Mizsei et J. Harsanki  
Sensors and Actuators 4 (1983) 397
- 134 - T. Sotomura, K. Ariga, S. Sekito  
National Technical Rapport (Japon) 29(1) (1983) 137
- 135 - T. Oyabu  
J. Appl. Phys. 53(4) (1982) 2785
- 136 - J.P. Wagner, A. Fookson et M. May  
J. Fire and Flammability 7 (1976) 71
- 137 - T. Oyabu, T. Osawa, T. Kurobe  
J. Appl. Phys. 53(11) (1982) 7125
- 138 - S. Kanefusa, M. Nitta et H. Haradome  
J. Electrochem. Soc. 132(7) (1985) 1771
- 139 - M. Nitta, S. Kanefusa et H. Haradome  
J. Electrochem. Soc. 125(10) (1978) 1677

- 140 - R. Lalauze et C. Pijolat  
Sensors and Actuators 5 (1984) 55
- 141 - R. Lalauze, N.D. Bui et C. Pijolat  
Sensors and Actuators 6 (1984) 119
- 142 - R. Lalauze, N.D. Bui et C. Pijolat  
Idem référence 43 p. 47





A U T O R I S A T I O N de S O U T E N A N C E

VU les dispositions de l'article 5 de l'arrêté du 16 avril 1974

VU les rapports de présentation de Messieurs

- . R. LALAUZE, Directeur de recherche
- . J. SALARDENNE, Professeur
- . J.L ROBERT, Professeur

**Monsieur Christophe PIJOLAT**

est autorisé à présenter une thèse en soutenance en vue de l'obtention du grade de  
DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES.

Fait à Grenoble, le 13 juin 1986

Le Président de l'U.S.T.M.G

Le Président de l'I.N.P.-G

*Tanche*

Le Président

**M. TANCHE**



**D. BLOCH**

Président

de l'Institut National Polytechnique  
de Grenoble

P.O. le Vice-Président,

*[Handwritten signature]*





## MOTS-CLES :

- Dioxyde d'étain
- Capteur à gaz
- Détection sélective
- Dioxyde de soufre
- Groupements hydroxyles
- Propriétés électriques
- Barrières de potentiel
- Joint de grains
- Adsorption
- Thermodesorption

## RESUME :

Ce travail a permis de mettre en évidence des phénomènes électriques originaux concernant les interactions entre les gaz et le dioxyde d'étain préalablement traité avec du  $\text{SO}_2$ . Les résultats expérimentaux ont conduit à considérer l'échantillon comme un dispositif électronique complexe mettant en jeu des effets électriques aux électrodes de contacts et aux joints de grains, ainsi que des effets chimiques de surface liés à l'adsorption des gaz. Il a été mis en évidence toute l'importance que peut entraîner la présence des barrières de potentiel aux interfaces. L'influence de l'eau ou des groupements hydroxyles sur les mécanismes d'interactions physico-chimiques a été précisée. Cette étude permet par ailleurs de définir sous quelles conditions des gaz qualifiés d'"actifs" peuvent induire des valeurs de conductance très élevées. Ces propriétés particulières ont été utilisées pour développer un capteur solide à gaz présentant des qualités intéressantes notamment au niveau de la sélectivité.