



HAL
open science

Réalisation d'un dispositif de mesure du travail de sortie des électrons. Application à l'étude des systèmes dioxyde d'étain-oxygène et dioxyde d'étain-dioxyde de soufre

Jean-Paul Couput

► To cite this version:

Jean-Paul Couput. Réalisation d'un dispositif de mesure du travail de sortie des électrons. Application à l'étude des systèmes dioxyde d'étain-oxygène et dioxyde d'étain-dioxyde de soufre. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1982. Français. NNT: . tel-00879730

HAL Id: tel-00879730

<https://theses.hal.science/tel-00879730>

Submitted on 4 Nov 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.

THÈSE

présentée par

Jean-Paul COUPUT

Ingénieur Civil des Mines

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR
SPÉCIALITÉ CHIMIE MINÉRALE PHYSIQUE

**REALISATION D'UN DISPOSITIF DE MESURE
DU TRAVAIL DE SORTIE DES ELECTRONS**

**APPLICATION A L'ETUDE DES SYSTEMES
DIOXYDE D'ETAIN-OXYGENE ET DIOXYDE
D'ETAIN-DIOXYDE DE SOUFRE**

Soutenue à St-Etienne, le 7 Mai 1982 devant la Commission d'examen

MM. M. SOUSTELLE

Président

J.P. BONNELLE

R. LALAUZE

L. LASSABATERE

B. LOUVEL

}
Examineurs

THÈSE

présentée par

Jean-Paul COUPUT

Ingénieur Civil des Mines

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR
SPECIALITÉ CHIMIE MINÉRALE PHYSIQUE

**REALISATION D'UN DISPOSITIF DE MESURE
DU TRAVAIL DE SORTIE DES ELECTRONS**

**APPLICATION A L'ETUDE DES SYSTEMES
DIOXYDE D'ETAIN-OXYGENE ET DIOXYDE
D'ETAIN-DIOXYDE DE SOUFRE**

Soutenu à St-Etienne, le 7 Mai 1982 devant la Commission d'examen

MM. M. SOUSTELLE

Président

J.P. BONNELLE

R. LALAUZE

L. LASSABATERE

B. LOUVEL

Examineurs

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

Directeur : M. M. MERMET
Directeur des Etudes et de la Formation : M. J. LEVASSEUR
Directeur des Recherches : M. J. LEVY
Directeur Administratif et Financier : M. A. COINDE

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM. COINDE	Alexandre	Gestion
GOUX	Claude	Métallurgie
LEVY	Jacques	Métallurgie
LOWYS	Jean-Pierre	Physique
RIEU	Jean	Mécanique - Résistance des Matériaux
SOUSTELLE	Michel	Chimie
FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées

PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

MM. GUIBOUD-RIBAUD	Serge	Informatique
TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

DIRECTEUR DE RECHERCHE

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

MAITRES DE RECHERCHE

MM. BISCONDI	Michel	Métallurgie
COUEIGNOUX	Philippe	Informatique
DAVOINE	Philippe	Géologie
Mle FOURDEUX	Angeline	Métallurgie
MM. KOBYLANSKI	André	Métallurgie
LALAUZE	René	Chimie
LANCELOT	Francis	Chimie
LE COZE	Jean	Métallurgie
MATHON	Albert	Gestion
PERRIN	Michel	Géologie
THEVENOT	François	Chimie
TRAN MINH	Canh	Chimie

PERSONNALITES HABILITEES A DIRIGER DES TRAVAUX DE RECHERCHE

MM. DRIVER	Julian	Métallurgie
GUILHOT	Bernard	Chimie
THOMAS	Gérard	Chimie



Ce mémoire rend compte d'un travail effectué au Laboratoire de Chimie Physique des Processus Industriels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines.

Je tiens à remercier son directeur, Monsieur le Professeur SOUSTELLE, pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et pour l'intérêt qu'il a constamment porté à ce travail.

Cette recherche a été réalisée sous la direction de Monsieur LALAUZE, Maître de Recherche à l'Ecole des Mines ; je lui adresse tous mes remerciements pour les conseils qu'il m'a prodigués et pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée au cours de cette étude.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur LASSABATERE et le remercie de nous avoir fait bénéficier de son expérience à laquelle ce travail doit beaucoup.

Monsieur le Professeur BONNELLE me fait également le grand honneur de s'être intéressé à cette étude et d'avoir accepté de participer à ce jury.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur LOUVEL de la Société Nationale ELF Aquitaine pour l'intérêt qu'il a porté à nos travaux et pour la dimension industrielle qu'il apporte à cette étude.

Je ne saurais oublier tous mes camarades du laboratoire, et en particulier, Messieurs PIJOLAT et LE THIESSE, pour leur aide amicale. Que soit également remercié tout le personnel du laboratoire qui a contribué à la réalisation de ce travail, et principalement Madame BLANC, qui a fait preuve de beaucoup de patience tout au long de la réalisation matérielle de ce mémoire.

PLAN DE L'ÉTUDE

INTRODUCTION

Chapitre I

GENERALITES SUR LE MODELE ELECTRIQUE DE LA SURFACE DES SEMI- CONDUCTEURS :

- I - DIAGRAMME DES BANDES ET NIVEAU DE FERMI
- II - ETATS DE SURFACE
- III - REGION DE CHARGE D'ESPACE
- IV - TRAVAIL DE SORTIE DES ELECTRONS
- V - EFFET DE L'ADSORPTION SUR LE TRAVAIL DE SORTIE DES ELECTRONS
 - A. EFFET DE L'ADSORPTION SUR LA BARRIERE DE SURFACE V_S
 - B. INFLUENCE DE L'ADSORPTION SUR LA COMPOSANTE DIPOLAIRE

Chapitre II

LA MESURE DU TRAVAIL DE SORTIE ET LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Première partie : LA MESURE DU TRAVAIL DE SORTIE

- I - METHODES DYNAMIQUES ET LEURS LIMITES
- II - METHODES DU CONDENSATEUR VIBRANT
 - A. DIFFERENCE DE POTENTIEL DE CONTACT
 - B. PRINCIPE DE LA METHODE DU CONDENSATEUR VIBRANT
 - C. LES AVANTAGES DE LA TECHNIQUE DU CONDENSATEUR VIBRANT
 - D. LES CONTRAINTES DE LA METHODE

Deuxième partie : NOTRE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

- I - LA CELLULE DE MESURE
- II - L'ENSEMBLE ELECTRONIQUE DE COMMANDE ET DE MESURE
 - A. ALIMENTATION D'EXCITATION DE LA CERAMIQUE
 - B. TRAITEMENT DU SIGNAL

Chapitre III

INFLUENCE DE L'OXYGENE SUR LE DIOXYDE D'ETAIN

- I - STRUCTURE DES DEFAUTS ET PROPRIETES ELECTRIQUES DU DIOXYDE D'ETAIN
- II - LA PREPARATION DES ECHANTILLONS
- III - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION D'OXYGENE SUR LE TRAVAIL DE SORTIE DU DIOXYDE D'ETAIN
 - A. ACTION DE L'OXYGENE SUR DES ELEMENTS TRAITES A 600°C
 - B. ACTION DE L'OXYGENE SUR DES ECHANTILLONS DE SnO₂ TRAITES A 500°C

CONCLUSION

Chapitre IV

ETUDE DES INTERACTIONS ENTRE LE DIOXYDE D'ETAIN ET LE DIOXYDE DE SOUFRE

- I - INTRODUCTION
- II - ETUDE DE L'ADSORPTION DE SO₂ SUR LE DIOXYDE D'ETAIN SnO₂
- III - ETUDE DE L'ADSORPTION DE SO₂ SUR SnO₂ EN PRESENCE D'OXYGENE

CONCLUSION GENERALE.

R E S U M É

Ce travail comprend la réalisation et la mise au point d'un dispositif expérimental de condensateur vibrant permettant de mesurer les variations du travail d'extraction électronique de solides dans un vaste domaine de températures et de pressions.

Cette technique appliquée dans un premier temps au système oxygène-dioxyde d'étain, permet de préciser l'état électrique de la surface et son évolution, en fonction du temps.

Enfin, en relation avec le développement de nouveaux capteurs de gaz, l'interaction dioxyde de soufre-SnO₂ est étudiée du point de vue de son influence sur les propriétés électriques du solide.

MOTS-CLES :

- ADSORPTION
- POTENTIEL DE SURFACE
- CONDENSATEUR VIBRANT
- DIOXYDE D'ETAIN
- DIOXYDE DE SOUFRE

INTRODUCTION

L'adsorption d'espèces gazeuses à la surface d'un oxyde métallique semi-conducteur se traduit par une modification des propriétés électriques du solide. C'est ce principe physicochimique simple qui est utilisé dans l'utilisation de capteurs à l'état solide sensibles aux gaz.

Parmi les études conduites au Laboratoire de l'ENSMSE, des expériences relatives aux systèmes dioxyde d'étain SnO_2 - anhydride sulfureux SO_2 et SnO_2 -benzène, ont pu mettre en évidence des phénomènes électriques originaux exploitables dans la réalisation de capteurs spécifiques à certains gaz.

Afin d'acquérir une meilleure connaissance des phénomènes mis en jeu à la surface du dioxyde d'étain et de leur influence sur les propriétés électriques du solide, nous avons abordé une étude plus systématique de l'adsorption d'espèces gazeuses à la surface du SnO_2 , en développant une technique d'investigation qui nous permette d'avoir accès aux propriétés électriques de la surface.

C'est dans ces conditions que nous avons choisi de mesurer les variations du travail de sortie des électrons par la méthode du condensateur vibrant de KELVIN-ZISMAN, en réalisant au laboratoire un ensemble expérimental complet.

Dans une première étape, nous avons appliqué cette technique à l'étude d'un système simple a priori : le système oxygène - SnO_2 .

La dernière partie de ce travail a été consacrée à l'étude des phénomènes électriques relatifs à des interactions entre le dioxyde d'étain et le dioxyde de soufre, SO_2 ayant été choisi en raison de son action spécifique sur des capteurs à gaz.

Notre mémoire s'articule de la façon suivante :

- dans un *premier chapitre*, nous avons fait quelques rappels théoriques sur les propriétés électriques de la surface d'un semi-conducteur en insistant plus particulièrement sur l'influence de l'adsorption.

- le *deuxième chapitre* est consacré à la description du dispositif expérimental. Nous y exposons également les raisons du choix de la méthode utilisée et son principe.

- l'étude du système $\text{SnO}_2\text{-O}_2$ constitue le *chapitre III*.

- puis, dans un *dernier chapitre*, nous examinons l'influence du dioxyde de soufre SO_2 sur les propriétés électriques du SnO_2 (travail de sortie et conductivité électrique).

GENERALITES SUR LE MODELE ELECTRIQUE DE LA SURFACE DES
SEMI-CONDUCTEURS

Pour mieux comprendre les relations qu'il y a entre les propriétés électriques d'un semi-conducteur et l'adsorption d'espèces étrangères à sa surface, nous rappelons quelques notions théoriques sur le modèle électrique de la surface des semi-conducteurs.

I. - DIAGRAMME DES BANDES ET NIVEAU DE FERMI. (1) (2) (3)

La mécanique quantique oblige les électrons d'un atome isolé à occuper certains niveaux énergétiques discrets. Dans un solide comportant N atomes, chaque niveau atomique donne naissance à une bande d'énergie constituée de N niveaux discrets très rapprochés. Pour les électrons des couches internes, qui sont fortement liés à leurs atomes, la bande correspondante est très étroite et peut être assimilée aux niveaux discrets de l'atome isolé. Les électrons les plus externes, qui ne sont pas liés à des atomes déterminés, se regroupent en bandes de N niveaux beaucoup plus larges.

Dans l'hypothèse d'une bande incomplète possédant n électrons sur N niveaux énergétiques, se pose le problème de la répartition de ces électrons sur les différents niveaux en fonction de la température.

La probabilité de présence $f(E)$ d'un électron sur un niveau d'énergie E est donnée par la formule de FERMI-DIRAC qui s'écrit :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E - E_F}{kT}}$$

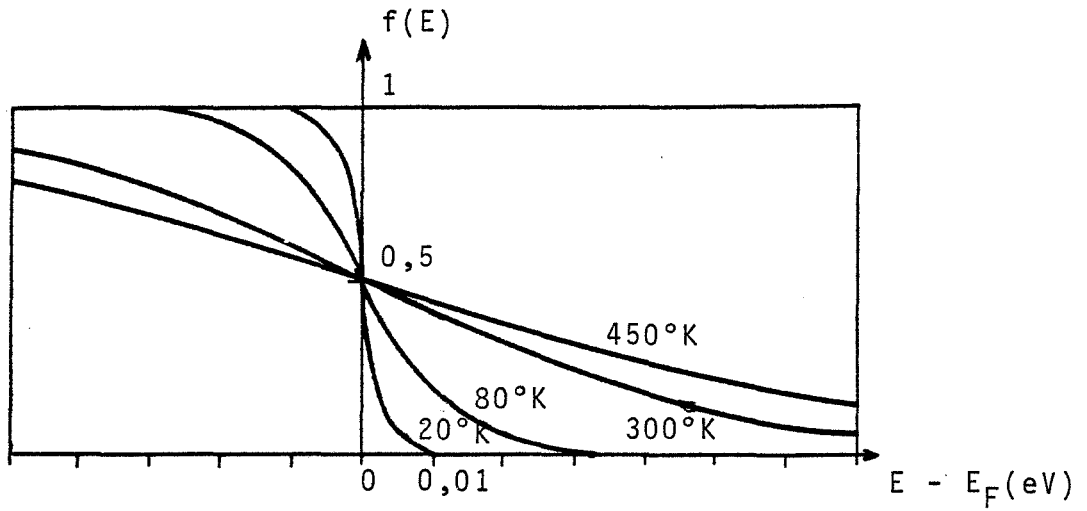


FIGURE I.1. Variation de la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie E en fonction de sa distance au niveau de FERMÍ (d'après VAPAILLE)

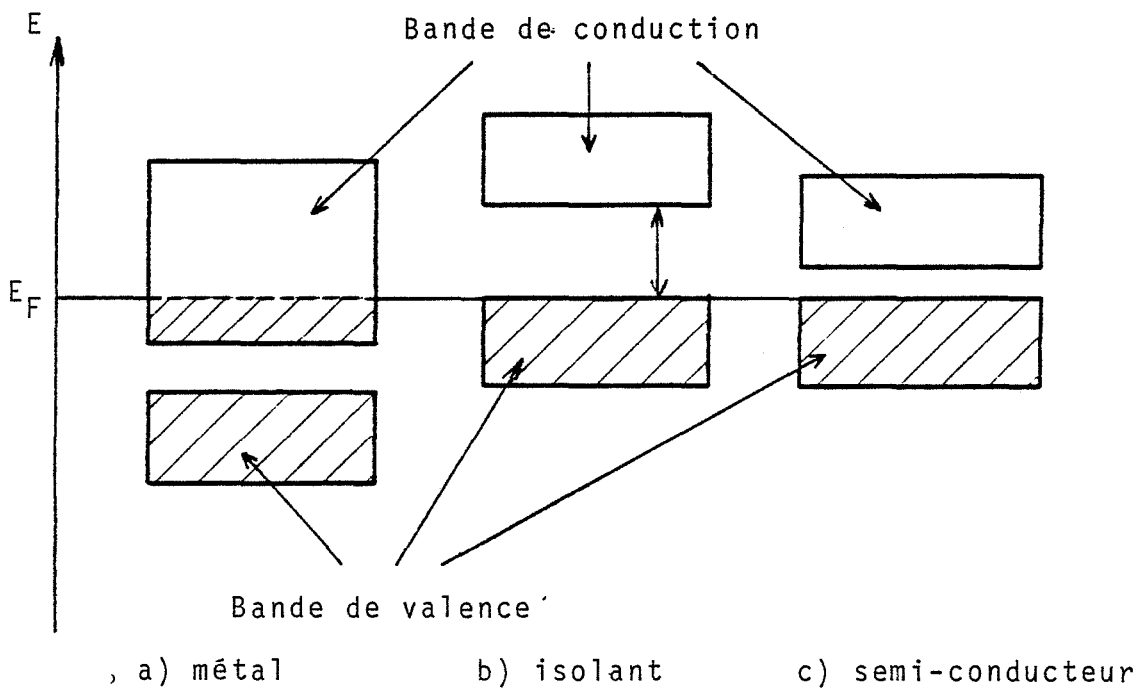


FIGURE I.2. Remplissage des bandes au zéro absolu.

T représente la température absolue.

k est la constante de BOLTZMANN.

La formule fait intervenir le paramètre E_F qui a la dimension d'une énergie : c'est l'énergie de FERMI. Nous désignerons également par E_F le niveau énergétique correspondant au niveau de FERMI.

Les variations de la probabilité d'occupation $f(E)$ d'un niveau d'énergie E en fonction de sa distance au niveau de FERMI soit $E - E_F$ sont représentées sur la figure 1 pour différentes températures.

Au zéro absolu $f(E) = 1$ pour $E < E_F$

et $f(E) = 0$ pour $E > E_F$

c'est à dire qu'à la température du zéro absolu, l'énergie de FERMI E_F représente l'énergie du dernier niveau occupé.

Quand la température augmente, la discontinuité disparaît et la fonction est symétrique par rapport au point $E = E_F$ pour lequel la probabilité d'occupation $f(E_F)$ vaut $\frac{1}{2}$.

On peut admettre d'après certains auteurs (1) qu'on a les conditions suivantes :

$$f(E) \approx 1 \quad \text{si } E - E_F < - 3kT$$

$$\text{et } f(E) \approx 0 \quad \text{si } E - E_F > 3kT$$

ce qui signifie que les niveaux sensiblement inférieurs au niveau de FERMI sont pleins, alors que les niveaux sensiblement supérieurs sont vides.

Si à la température du zéro absolu, le niveau de FERMI E_F est situé à l'intérieur d'une bande permise, nous sommes dans le cas du métal. L'énergie E_F qui représente l'énergie du dernier niveau occupé correspond à l'énergie nécessaire pour extraire un électron du solide.

Dans le cas d'un semi-conducteur ou d'un isolant, la dernière bande occupée est complète à la température du zéro absolu, et le niveau de FERMI est situé au sommet de cette bande, appelée la bande de valence. La bande suivante ou bande de conduction est vide.

La figure 2 donne une représentation schématique du remplissage des bandes au zéro absolu.

Si la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un intervalle d'énergie $E_g = E_c - E_v$ suffisamment faible (de l'ordre de l'électron-volt) et si pour une température différente du zéro absolu, kT est suffisamment grand devant $E_c - E_v$, il peut y avoir transition d'électrons entre la bande de conduction et la bande de valence. Des électrons apparaissent alors dans la bande de conduction et des trous d'électrons dans la bande de valence.

Dans ces conditions, on retrouve deux bandes incomplètes pour lesquelles se repose la notion de répartition.

La probabilité de présence d'un électron dans la bande de conduction notée $f_n(E)$ est donnée par :

$$f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E-E_F}{kT}} \quad (1.1)$$

La probabilité de présence d'un trou dans la bande de valence notée $f_p(E)$ est complémentaire de celle d'un électron dans la même bande

$$f_p(E) = 1 - f_n(E)$$

ce qui donne :

$$f_p(E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E_F-E}{kT}} \quad (1.2)$$

Pour un semi-conducteur non dégénéré dans lequel le nombre d'électrons ou de trous est faible par rapport au nombre de places disponibles dans les bandes de conduction ou de valence, le niveau de FERMI se trouve dans la bande interdite suffisamment éloigné des bandes de conduction et de valence. Dans ce cas les niveaux énergétiques E des bandes sont tels que

$$|E - E_F| \gg kT$$

et les lois de distribution de FERMI-DIRAC, applicables aux électrons et aux trous se réduisent aux statistiques de BOLTZMANN.

Les probabilités de présence des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence deviennent respectivement :

$$f_n(E) = \exp \frac{E_F - E}{kT} \quad (1.3)$$

et

$$f_p(E) = \exp \frac{E - E_F}{kT} \quad (1.4)$$

Les concentrations en porteurs sont obtenues en multipliant les densités d'état dans les bandes par la probabilité d'occupation de ces états. La concentration en électrons libres dans la bande de conduction soit n , s'écrit :

$$n = \int_{E_c}^{\infty} n_c(E) f_n(E) dE \quad (1.5)$$

$n_c(E)$ représente la densité d'états dans la bande de conduction. De façon analogue, la concentration en trous libres dans la bande de valence notée p s'écrit :

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} n_v(E) f_p(E) dE \quad (1.6)$$

$n_v(E)$ représente la densité d'états dans la bande de valence.

- Cas du semi-conducteur intrinsèque :

Un semi-conducteur intrinsèque ne renferme pas d'impuretés. Chaque électron de la bande de valence suffisamment excité pour passer dans la bande de conduction, laisse un trou de charge positive dans la bande de valence : par conséquent, les concentrations en électrons n et en trous p sont égales, ce qui se traduit par la condition suivante :

$$n = p = n_i$$

n_i est la concentration en porteurs intrinsèques.

L'intégration des équations (1.5) et (1.6) donne les relations suivantes pour les concentrations en électrons et en trous :

$$n = N_C \exp \frac{E_F - E_C}{kT} \quad \text{avec } N_C = \frac{2}{h^3} (2\pi m_C kT)^{\frac{3}{2}}$$

m_C : masse effective de densité d'états des électrons

h : constante de PLANCK

et

$$p = N_V \exp \frac{E_V - E_F}{kT} \quad \text{avec } N_V = \frac{2}{h^3} (2\pi m_V kT)^{\frac{3}{2}}$$

m_V : masse effective de densité d'états des trous.

Le niveau de FERMI intrinsèque E_i est donné par :

$$E_i = \frac{1}{2} (E_C + E_V) - \frac{1}{2} kT \quad \text{Log } \frac{N_C}{N_V}$$

Si la masse effective des électrons m_C est égale à celle des trous m_V , alors $N_C = N_V$ et le niveau de FERMI intrinsèque E_i se trouve au milieu de la bande interdite (figure I 3.a). C'est habituellement le cas; en effet, le rapport des masses intervient par son logarithme que l'on peut négliger dans l'expression de E_i et dans ces conditions on a :

$$E_i = \frac{E_C + E_V}{2}$$

- Cas du semi-conducteur extrinsèque :

C'est le cas d'un semi-conducteur dans lequel on trouve des niveaux énergétiques extrinsèques dûs à des impuretés. Les niveaux extrinsèques peuvent se trouver dans les bandes d'énergie permises, mais en raison de la grande densité de niveaux intrinsèques dans ces bandes, leur action est négligeable ; par conséquent, seuls présentent un intérêt, les niveaux extrinsèques situés dans la bande interdite.

Suivant que ces différents niveaux énergétiques prennent ou cèdent des électrons au semi-conducteur, on parlera de niveaux accepteurs d'électrons E_A ou de niveaux donneurs d'électrons E_D .

Plaçons-nous dans le cas où on a des niveaux accepteurs E_A de concentration totale N_A , pour lesquels il y a deux états électriques possibles :

l'état neutre (charge 0) et l'état chargé (charge -1). Si N_A° et N_A^{-} représentent les concentrations des niveaux à l'état neutre et à l'état chargé, la concentration totale N_A s'écrit :

$$N_A = N_A^{\circ} + N_A^{-}$$

dans l'hypothèse où l'on ne tient pas compte d'une éventuelle dégénérescence des niveaux extrinsèques, les concentrations N_A° et N_A^{-} s'expriment par les relations suivantes :

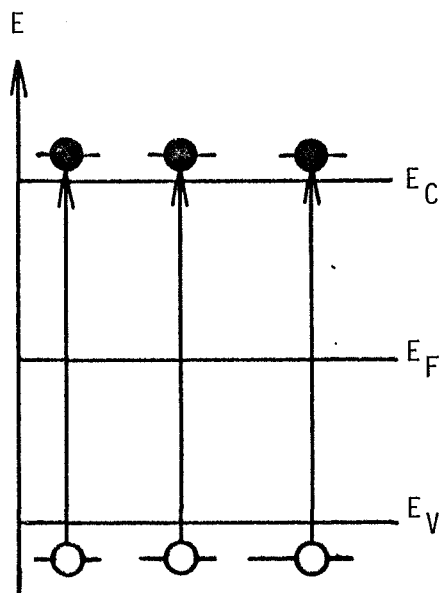
$$N_A^{-} = f_n(E_A) \cdot N_A = \frac{N_A}{1 + \exp \frac{E_A - E_F}{kT}} \quad (1.7)$$

et

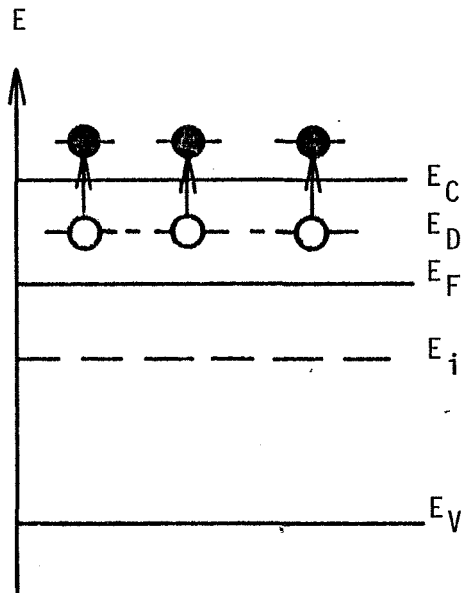
$$N_A^{\circ} = f_p(E_A) \cdot N_A = \frac{N_A}{1 + \exp \frac{E_p - E_A}{kT}}$$

si $E_F < E_A - 3kT$, on peut supposer (1) avec une bonne approximation que tous les niveaux E_A sont dans l'état neutre auquel cas

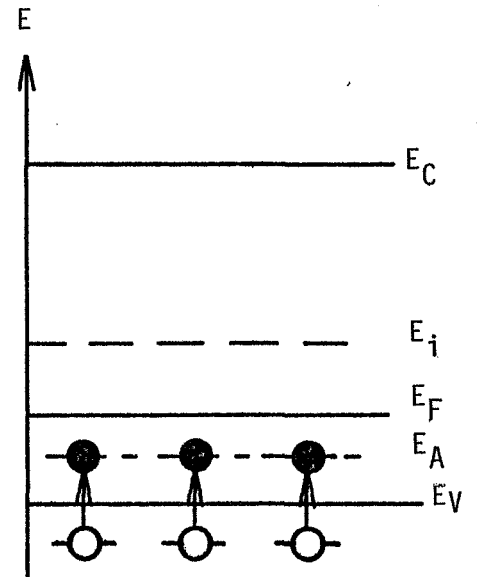
$$N_A \approx N_A^{\circ} \gg N_A^{-}$$



a) semi-conducteur intrinsèque



b) semi-conducteur type n



c) semi-conducteur type p

FIGURE I.3. Diagramme des bandes des semi-conducteurs

○ trous d'électrons

● électrons

Un raisonnement analogue pour les niveaux donneurs E_D de concentration totale N_D nous conduit, pour les concentrations N_D^0 des niveaux à l'état neutre et N_D^+ à l'état chargé, aux expressions suivantes :

$$N_D^0 = f_n (E_D) \cdot N_D = \frac{N_D}{1 + \exp \frac{E_D - E_F}{kT}}$$

et

$$N_D^+ = f_p (E_D) \cdot N_D = \frac{N_D}{1 + \exp \frac{E_F - E_D}{kT}} \quad (1-8)$$

Dans l'hypothèse d'un semi conducteur non dégénéré, les concentrations en électrons n et en trous p découlent comme précédemment de la statistique de BOLTZMANN et s'écrivent :

$$n = N_C \exp \frac{E_F - E_C}{kT} \quad (1-9)$$

$$p = N_V \exp \frac{E_V - E_F}{kT} \quad (1.10)$$

La valeur de l'énergie de FERMI est donnée de manière précise par la résolution de l'équation de neutralité électrique qui dans le cas d'un semi conducteur comportant un seul type de niveaux donneur et accepteur monovalents, s'écrit :

$$n + N_A^- = p + N_D^+$$

De manière qualitative, on peut dire que l'introduction d'impuretés de type donneur correspondant à des niveaux d'énergie situés au dessous de la bande de conduction fait augmenter la concentration en électrons n . Ceci se traduit sur le diagramme des bandes par un rapprochement du niveau de FERMI et du bas de la bande de conduction : c'est le cas d'un semi conducteur de type n pour lequel $n > p$ (figure I 3 b).

De façon opposée, des impuretés de type accepteur, provoquent une augmentation de la concentration en trous positifs dans la bande de valence. Le niveau de FERMI se rapproche du haut de la bande de valence ; nous sommes dans le cas d'un semi conducteur de type p pour lequel $p > n$ (figure I.3 c).

II. - ETATS DE SURFACE (3, 6, 7)

Les états énergétiques que nous venons d'évoquer sont des états relatifs au volume d'un semi-conducteur. Ils sont dûs à des écarts à la stoechiométrie ou à des impuretés introduites par dopage. Dans le cas d'un semi-conducteur fini, la présence de la surface introduit des états énergétiques supplémentaires ou états de surface.

Parmi les états de surface, certains proviennent simplement de la brusque discontinuité du réseau cristallin, ce sont *les états de surface intrinsèques*. Ils sont classés, d'après leur origine en deux catégories : les états de TAMM qui sont attribués à la déformation du réseau et les états de SCHOCKLEY qui sont dûs aux liaisons insaturées de la surface.

Sur les surfaces réelles, apparaissent également des *états de surface extrinsèques* dûs à la présence d'espèces étrangères à la surface du solide qui peuvent être par exemple, des atomes ou des molécules adsorbées en provenance d'une phase gazeuse.

Les états énergétiques de surface notés E_S sont repérés par rapport à l'énergie de FERMI E_F qui constitue l'état de référence du solide.

De façon analogue aux états de volume, chaque état de surface peut être vide ou occupé par un électron. La proportion d'états de surface E_S occupés par les électrons notée $f_E(E_S)$ est donnée par la formule de FERMI-DIRAC

$$f_t(E_S) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E_S - E_F}{kT}}$$

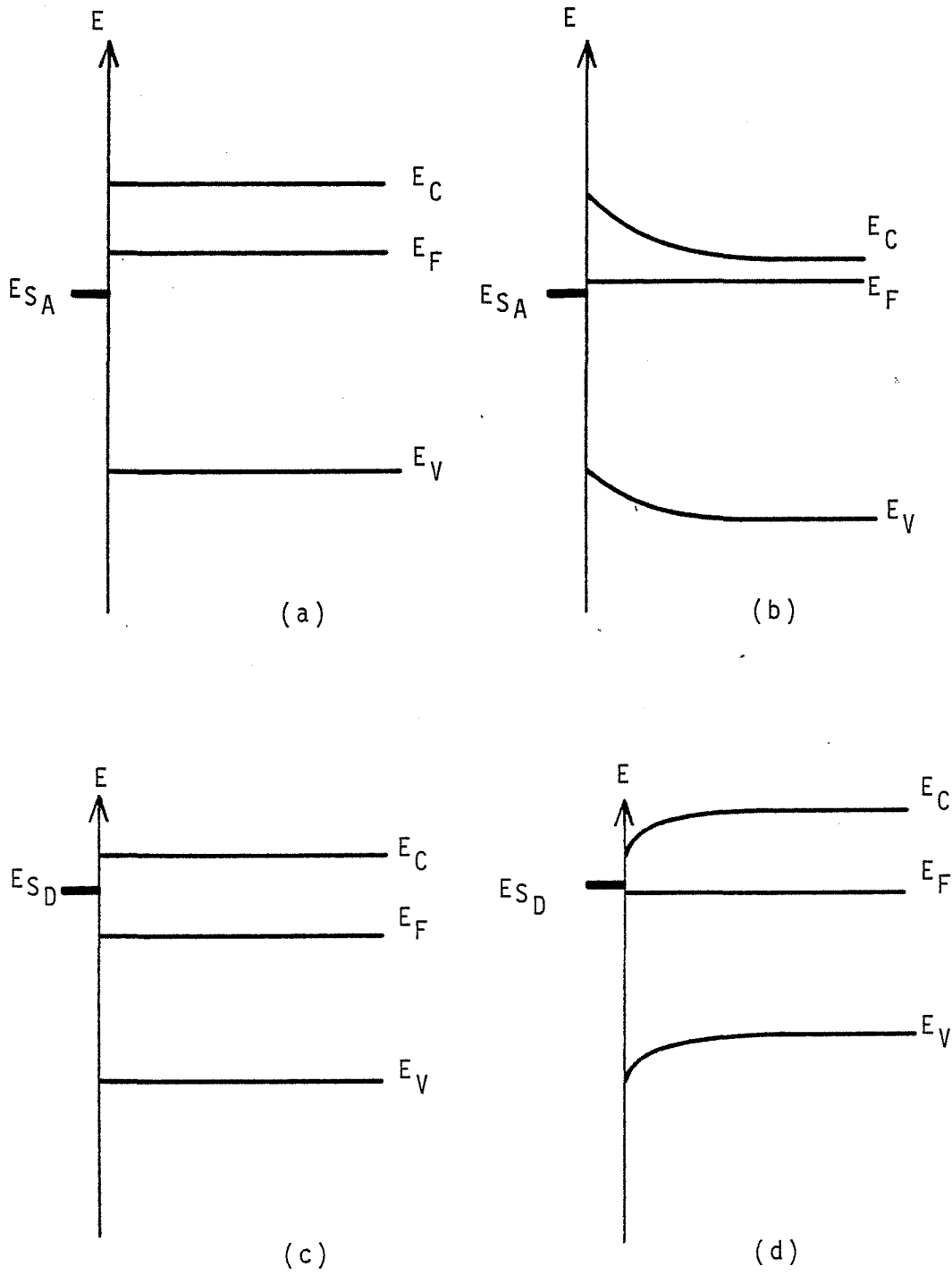


FIGURE I.4. Semi-conducteur en présence d'états de surface accepteur (a,b) ou donneur (c,d).

On est amené à distinguer les états de surface accepteur ou donneur d'électrons.

a) les états de surface accepteur E_{SA} sont tels que $E_{SA} < E_F$. Dans le diagramme énergétique d'un semi-conducteur, ils sont situés au-dessous du niveau de FERMI (figure I.4.a). Dès leur création, ils piègent des électrons en provenance du solide. La surface se charge négativement, par conséquent la concentration des électrons dans le semi-conducteur diminue au voisinage de la surface ce qui a pour effet de faire varier localement la position du niveau de FERMI relativement à la bande de conduction. Dans ce cas, on a une courbure des bandes d'énergie vers le haut (figure I.4.b.)

b) les états de surface donneur E_{SD} sont caractérisés par une énergie E_{SD} supérieure à l'énergie de FERMI E_F . Dans le diagramme des bandes, ils se situent au dessus du niveau de FERMI (figure I.4.c). Ils peuvent céder des électrons au semi-conducteur; dans ces conditions, la surface se charge positivement et la concentration en électrons près de la surface augmente, ce qui se traduit par une déformation des bandes d'énergie vers le bas (figure I.4.d).

Dans les deux cas, la déformation locale des bandes d'énergie au voisinage de la surface dans le solide est à l'origine d'une zone dans laquelle la concentration électronique varie; c'est la région de charge d'espace.

III. - REGION DE CHARGE D'ESPACE (3)(6)(7)(8)(9)

Nous venons de voir que les échanges électroniques entre le solide et les états de surface créaient simultanément une charge de surface due à l'ionisation des impuretés et une région de charge d'espace dans le solide. Dans le cas d'un semi-conducteur, cette région s'étend sur une profondeur l qui peut être de l'ordre de quelques centaines de distances interatomiques.

Il convient de préciser les paramètres utilisés pour caractériser la région de charge d'espace (la figure I.5. donne une représentation schématique) ; par convention, la surface correspond au plan d'abscisse $x=0$ et l'axe Ox est dirigé vers l'intérieur du semi-conducteur.

Le potentiel électrostatique des électrons dans le semi-conducteur est défini par la relation

$$\phi = \frac{E_F - E_i}{q} \quad (3.1)$$

E_F : énergie de FERMI

E_i : énergie de FERMI intrinsèque

q : valeur absolue de la charge de l'électron.

Le potentiel électrostatique ϕ varie en fonction de la distance x à la surface du semi-conducteur.

Pour $x \geq \lambda$ $\phi = \phi_V$ ϕ_V : potentiel de volume

Pour $x = 0$ $\phi = \phi_S$ ϕ_S : potentiel de surface.

Dans la région de charge d'espace, le potentiel ϕ varie par rapport au potentiel ϕ_V dans le volume, ce qui conduit à définir la barrière de potentiel V par la relation :

$$V = \phi - \phi_V \quad (3.2)$$

La valeur de V en surface c'est à dire pour $x=0$ est la barrière de surface V_S qui s'écrit :

$$V_S = \phi_S - \phi_V \quad (3.3)$$

Par application des formules (1.9) et (1.10) et en écrivant d'une part que

$$E_F - E_C = E_F - E_i + E_i - E_C \text{ et d'autre part que}$$

$$E_V - E_F = E_V - E_i + E_i - E_F$$

les concentrations en électrons $n(x)$ et en trous $p(x)$ à la distance x de la surface s'écrivent dans le cas d'un semi-conducteur non dégénéré :

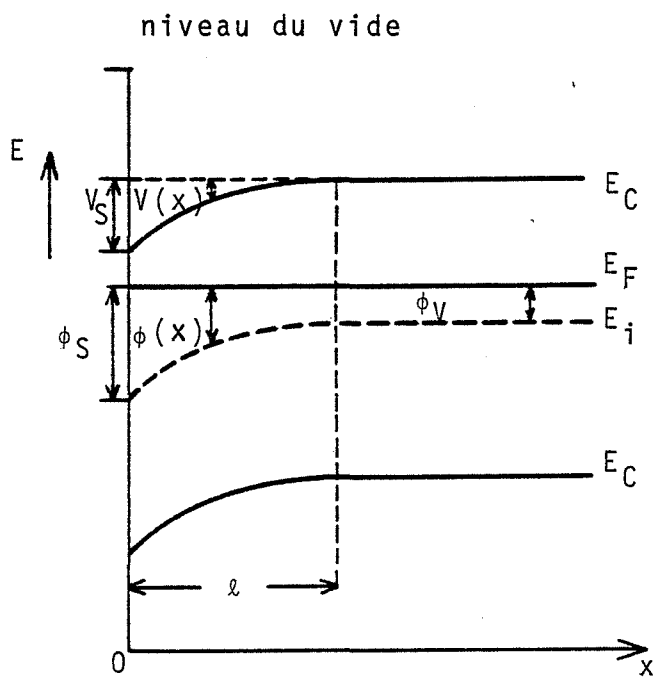


FIGURE I5. Représentation énergétique de la charge d'espace d'un semi-conducteur.

$$n(x) = n_i \exp \frac{q \phi(x)}{kT} = n_V \exp \frac{qV(x)}{kT} \quad (3.4)$$

$$p(x) = n_i \exp \frac{-q\phi(x)}{kT} = p_V \exp \frac{-qV(x)}{kT} \quad (3.5)$$

où $n_i = N_C \exp \frac{E_i - E_C}{kT} = N_C \exp \frac{E_V - E_i}{kT}$ représente la densité de porteurs intrinsèques

$n_V = n_i \exp \frac{q\phi_V}{kT}$ est la concentration en électrons dans le volume

et $p_V = n_i \exp \frac{-q\phi_V}{kT}$ la concentration en trous dans le volume.

Le potentiel $V(x)$ qui caractérise la charge d'espace doit obéir à l'équation de POISSON.

$$\frac{d^2 V(x)}{dx^2} = \frac{-\rho(x)}{\epsilon \epsilon_0} \quad (3.6)$$

ϵ_0 : permittivité du vide

ϵ : permittivité relative du diélectrique

$\rho(x)$: densité locale de charge à la distance x de la surface

Si nous supposons que le semi-conducteur contient une sorte d'impureté accepteur A et une sorte d'impureté donneur D, dont les concentrations à l'état chargé soit respectivement N_A^- et N_D^+ , la densité $\rho(x)$ s'écrit :

$$\rho(x) = q [N_D^+ - N_A^- + p(x) - n(x)] \quad (3.7)$$

La condition de neutralité électrique dans le volume nous donne la relation :

$$N_D^+ - N_A^- = n_V - p_V \quad (3.8)$$

ce qui entraîne par substitution de (3.8) dans (3.7)

$$\rho(x) = q [n_V - p_V - n(x) + p(x)] \quad (3.9)$$

et l'équilibre de POISSON prend la forme générale suivante :

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{-q}{\epsilon \epsilon_0} \left[n_V \left(1 - \exp \frac{qV(x)}{kT} \right) - p_V \left(1 - \exp \frac{-qV(x)}{kT} \right) \right] \quad (3.10)$$

La résolution de cette équation conduit à l'expression de la barrière de potentiel $V(x)$. Nous verrons, dans la suite de notre exposé, que la valeur du potentiel $V(x)$ pour $x=0$ c'est à dire la barrière de surface V_S est prise en considération dans l'évaluation du travail de sortie des électrons et qu'elle peut être reliée à la charge de surface et à la concentration en espèces adsorbées.

IV. - TRAVAIL DE SORTIE DES ELECTRONS : (10)(11)(12)(15)

Dans un solide, le travail de sortie des électrons ϕ (7,21) ou travail d'extraction électronique (13,14), est défini comme la différence entre le potentiel électrochimique $\bar{\mu}$ des électrons dans le solide et le potentiel électrostatique $-qV_e$ des électrons dans le vide au voisinage du solide, c'est à dire

$$\phi = - qV_e - \bar{\mu} \quad (4.1)$$

où

$$\bar{\mu} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T} \quad (4.2) \quad G \text{ étant l'enthalpie libre du système}$$

La thermodynamique statistique permet de démontrer (1) que l'énergie de FERMI est égale à la dérivée partielle de l'enthalpie libre G , soit :

$$E_F = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T} \quad (4.3)$$

des relations (4.2) et (4.3), il découle que l'énergie de FERMI est égale au potentiel électrochimique des électrons. Dans ces conditions, le travail de sortie représente l'énergie nécessaire qu'il faut fournir à un électron pris dans le solide avec une énergie qui est égale à l'énergie de FERMI pour l'amener dans le vide sans vitesse.

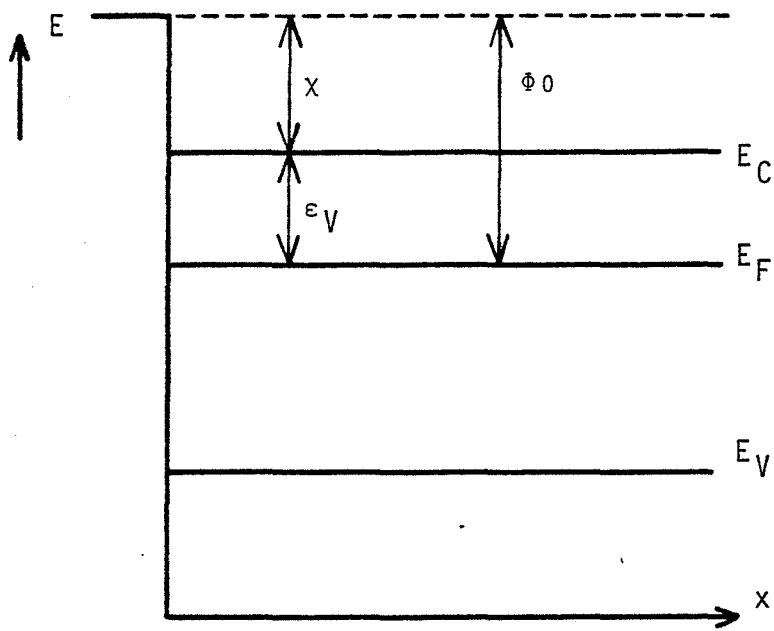


FIGURE I.6 a

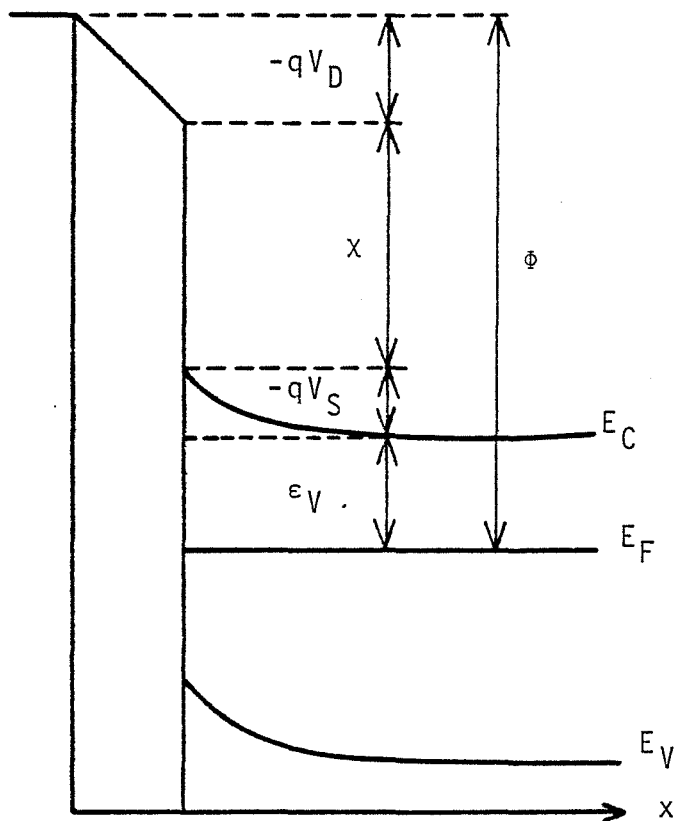


FIGURE I.6 b

Dans un métal à 0°K , le niveau de FERMI est le plus haut des niveaux énergétiques occupés par les électrons ; il en résulte que le travail de sortie tel que nous l'avons défini plus haut, correspond à la plus petite quantité d'énergie qu'il faut fournir pour arracher un électron du solide sans lui fournir d'énergie cinétique.

a) Cas d'un semi-conducteur en l'absence d'états de surface

Dans ce cas idéal où il n'y a pas de charge de surface et pas de charge d'espace, les bandes d'énergie sont horizontales. Le travail de sortie ϕ_0 se décompose de la façon suivante (figure I.6.a).

$$\phi_0 = \bar{\chi} + \epsilon_V \quad (4.4)$$

$\bar{\chi}$ désigné sous le nom d'affinité électronique du semi-conducteur représente la différence entre l'énergie des électrons au niveau du vide et leur énergie au bas de la bande de conduction.

ϵ_V représente la différence entre l'énergie correspondant au bas de la bande de conduction et l'énergie de FERMI soit $\epsilon_V = E_C - E_F$. ϵ_V est parfois appelé travail d'extraction interne (13).

La grandeur ϵ_V dépend essentiellement de la température et du dopage (6) ; nous verrons que c'est une caractéristique du volume du solide.

b) Cas d'un semi-conducteur en présence d'états de surface

La présence d'états de surface chargés conduit à la création d'une barrière de potentiel V_S à la surface ; dans l'hypothèse où il s'agit d'états de surfaces dûs à des espèces adsorbées, il peut apparaître une couche dipolaire qui introduit un saut énergétique supplémentaire $-qV_D$. L'affinité électronique du semi-conducteur devient $\chi - qV_D$

Le travail de sortie ϕ s'écrit dans ces conditions (figure I.6.b) :

$$\phi = \chi + \epsilon_V - q(V_S + V_D) \quad (4.5)$$

Les quantités χ et ϵ_V , caractéristiques du semi-conducteur idéal sans états de surface, ne sont pas influencées par l'adsorption d'espèces étrangères à la surface.

Par suite, la variation $\Delta\phi$ du travail de sortie des électrons au cours de l'adsorption s'exprime par :

$$\Delta\phi = -q (\Delta V_S + \Delta V_D) \quad (4.6)$$

en désignant par ΔV_S et ΔV_D les variations correspondantes de la barrière de surface et de la composante dipolaire.

V. - EFFET DE L'ADSORPTION SUR LE TRAVAIL DE SORTIE DES ELECTRONS :

L'adsorption d'espèces étrangères (atomes ou molécules de gaz) à la surface d'un semi-conducteur, se traduit par l'apparition d'états de surface dans le diagramme des bandes. Une particule ayant une certaine affinité pour les électrons sera représentée par un niveau accepteur alors qu'une particule ayant tendance à céder des électrons sera représentée par un niveau donneur. La présence de ces états à la surface provoque une variation du travail de sortie ϕ des électrons par modification de la barrière de surface V_S et par l'apparition d'une composante dipolaire V_D .

Nous nous proposons de relier ces deux quantités à la concentration en espèces chimisorbées N.

A. - EFFET DE L'ADSORPTION SUR LA BARRIERE DE SURFACE V_S .

1) Théorie de la couche limite :

Les transferts électroniques entre solides et états de surface sont à la base des premières théories électroniques de la chimisorption développées simultanément par AIGRAIN et DUGAS(1.6) WEISZ(1.7) HAUFFE et ENGELL(1.8).

Supposons qu'une espèce électronégative X (ou acceptrice d'électrons), comme l'oxygène, dont l'affinité électronique A est supérieure au travail de sortie ϕ des électrons d'un semi-conducteur, se trouve en surface : elle aura tendance à piéger un électron en

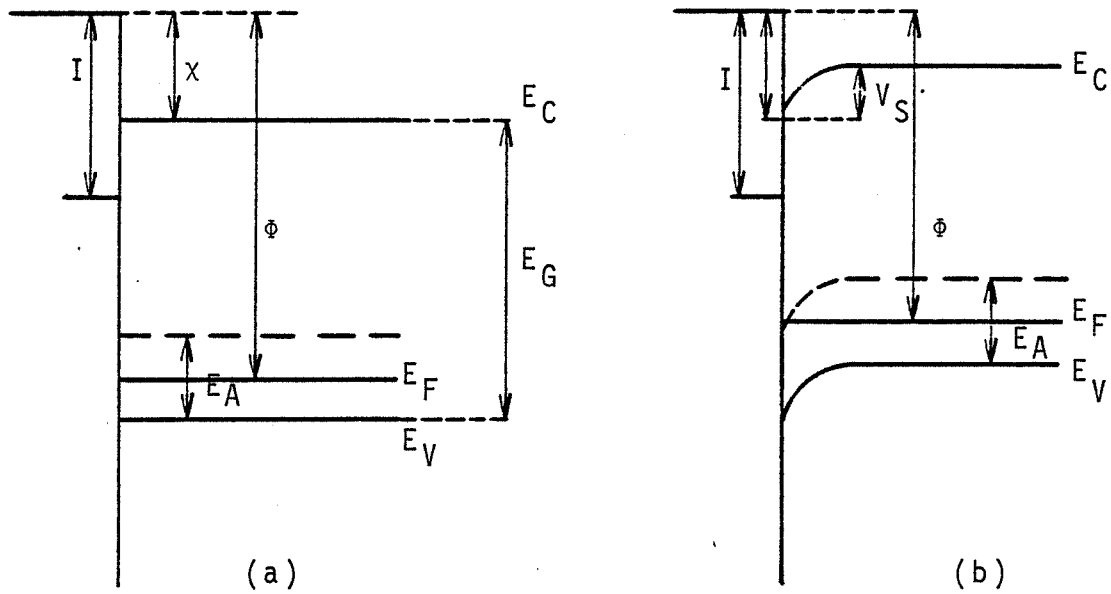


FIGURE I.8. Semi-conducteur p en présence de molécules de type donneur.

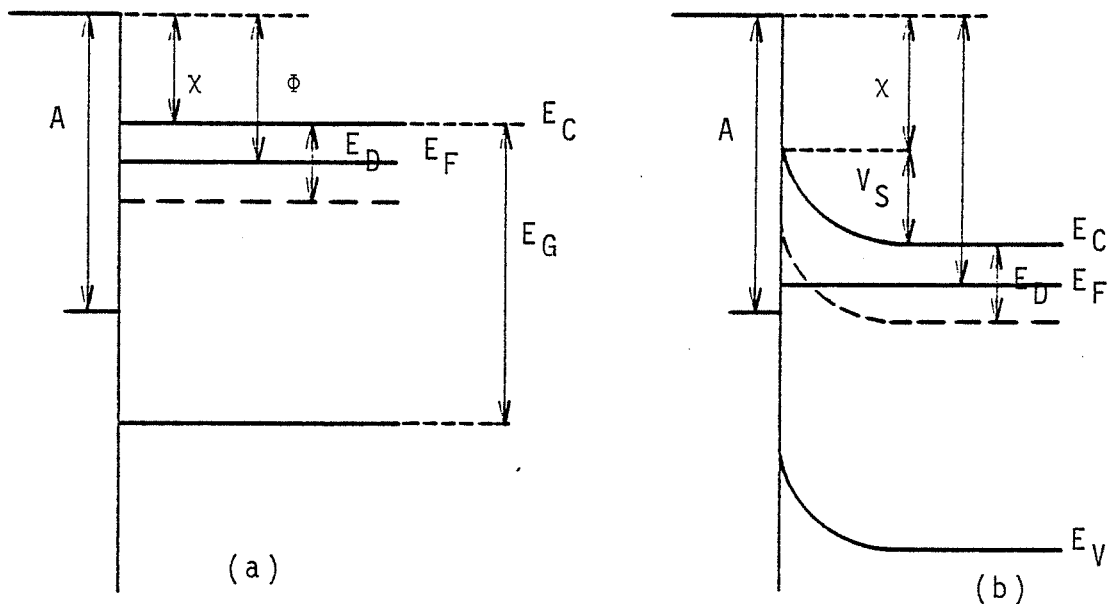


FIGURE I.7. Semi-conducteur n en présence de molécules acceptrices
 a) en début d'adsorption
 b) à l'équilibre d'adsorption.

provenance du solide, suivant le schéma :



La différence $A - \phi$ représente l'énergie d'adsorption. Au cours de ce phénomène de chimisorption, la surface se charge négativement et les bandes s'incurvent vers le haut. La barrière de potentiel V_S diminue, provoquant ainsi une augmentation du travail de sortie ϕ jusqu'à ce que le niveau de FERMI et le niveau énergétique du gaz soient égaux, auquel cas l'équilibre est réalisé et le processus de chimisorption s'arrête. Les figures I.7 a et I.7 b représentent le schéma des bandes d'un semi-conducteur n en présence de molécules acceptrices en début d'adsorption et à l'équilibre d'adsorption. La chimisorption d'une molécule électropositive (ou de type commun) se traduit par un transfert électronique vers le solide à condition que le travail de sortie ϕ soit supérieur à l'énergie d'ionisation I du gaz adsorbé. L'énergie d'adsorption est $\phi - I$. La surface se charge positivement au cours du processus de chimisorption, se traduisant par une augmentation de la barrière de potentiel V_S , d'où une diminution du travail de sortie ϕ . La figure I.8 donne les schémas énergétiques d'un semi-conducteur de type p en présence de molécules de type donneur. Dans le cadre de la théorie de la couche limite, AIGRAIN et DUGAS ont effectué la résolution de l'équation de POISSON pour un semi-conducteur de type n à un niveau d'impuretés de type donneur totalement ionisées.

Les conditions aux limites étant

$$\rho(x) = q(N_D^+) \quad \text{pour } 0 < x < l$$

$$\rho(x) = 0 \quad x > 0$$

la résolution de l'équation (3.6) aboutit à une variation parabolique de V_S en fonction de la concentration en espèces adsorbées N , soit

$$V_S = a N^2$$

c'est la barrière de SCHOTTKY.

Un deuxième cas dans lequel l'ionisation des niveaux d'impuretés n'est plus considérée comme totale pour $x < l$ conduit à une relation linéaire entre V_S et N soit

$$V_S = b N$$

C'est la barrière de MOTT.

Au cours du processus de chimisorption, la barrière de MOTT interviendrait d'après certains auteurs (14) au début de l'adsorption quand les niveaux ne sont pas tous ionisés, alors qu'à la fin du processus, l'ionisation étant presque totale, on aurait plutôt une barrière de SCHOTTKY.

2) Etude théorique de la barrière de surface V_S

Un traitement mathématique complet, effectué par WOLKENSTEIN (6) permet d'évaluer les variations de la barrière de surface V_S en fonction de la charge de surface σ , puis en fonction de la concentration superficielle N en espèces adsorbées.

2.1. Variations de la barrière de potentiel V_S en fonction de la charge de surface σ :

Nous rappellerons les grandes lignes du calcul qui conduit à l'expression de V_S en fonction de σ .

L'équation de POISSON peut s'écrire :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{-\rho}{\epsilon \epsilon_0}$$

Le potentiel $V(x)$ à la profondeur x s'exprime d'après (3.2) par :

$$V(x) = \phi(x) - \phi_V$$

$$\text{pour } x = \infty \quad \phi(x) = \phi_V \quad \text{et } V(x) = 0$$

$$\text{pour } x = 0 \quad \phi(0) = \phi_S \quad \text{et } V(0) = V_S$$

La densité volumique de charge ρ est fonction de x ; elle peut s'exprimer aussi en fonction du potentiel ϕ relié de manière univoque à x .

L'intégration de l'équation de POISSON par rapport à ϕ donne :

$$\int_{\phi_V}^{\phi} \rho(\phi) d\phi = -\epsilon_0 \epsilon \int_x^\infty \frac{d^2V}{dx^2} \frac{d\phi}{dx} dx = -\epsilon_0 \epsilon \int_x^\infty \frac{d^2V}{dx^2} \frac{dV}{dx} dx$$

en tenant compte de la condition $\left(\frac{dV}{dx}\right)_{x=\infty} = 0$

et en exprimant $\int_{\phi}^{\phi V} \rho(\phi) d\phi$ en fonction de V par le changement de variable $V = \phi + \phi_V$, l'intégration de l'expression précédente donne la relation

$$\left(\frac{dV}{dx} \right)^2 = - \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon} \int_0^V \rho(V) dV \quad (5.1)$$

pour $x=0$ $V=V_S$ et (5.1) conduit à :

$$\left(\frac{dV}{dx} \right)_{x=0}^2 = - \frac{2}{\epsilon \epsilon_0} \int_0^{V_S} \rho(V) dV \quad (5.2)$$

La formule (5.2) constitue une première relation entre $\left(\frac{dV}{dx} \right)_{x=0}$ et V_S , nous allons montrer que l'on peut obtenir une deuxième relation entre $\left(\frac{dV}{dx} \right)_{x=0}$ et σ .

La condition de neutralité électrique dans le solide se traduit par l'égalité entre la charge de surface σ et la charge de volume d'où :

$$\sigma = - \int_0^{\infty} \rho(x) dx$$

or l'intégration de l'équation de POISSON par rapport à la variable x nous conduit à :

$$\int_0^{\infty} \rho(x) dx = - \epsilon_0 \epsilon \left(\frac{dV}{dx} \right)_0^{\infty}$$

La combinaison des deux relations précédentes nous donne :

$$\left(\frac{dV}{dx} \right)_{x=0} = - \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (5.3)$$

Les relations (5.2) et (5.3) permettent ainsi de relier la barrière de potentiel en surface V_S à la charge de surface σ par l'équation suivante :

$$\frac{\sigma^2}{2 \epsilon_0 \epsilon} = - \int_0^{V_S} \rho(V) dV \quad (5.4)$$

Dans le cas d'un semi-conducteur contenant une sorte d'impureté donneur une fois ionisable de concentration N_D et une sorte d'impureté acceptrice ionisable une fois également de concentration N_A , la densité $\rho(V)$ s'exprime au moyen de la relation (3.7) soit :

$$\rho(V) = q [N_D^+ - N_A^- + p(V) - n(V)] \quad (5.5)$$

Les concentrations en électrons $n(V)$ et en trous $p(V)$ sont données par les formules (3.4) et (3.5), alors que les relations (1.7) et (1.8) donnent les concentrations en espèces acceptrices ionisées N_A^- et en espèces donneurs ionisées N_D^+ :

On va exprimer N_A^- et N_D^+ en fonction de V ; pour cela on remarque que dans la formule (1.7) intervient la différence $E_A - E_F$ qui peut se décomposer en :

$$E_A - E_F = E_A - E_i + E_i - E_F$$

ce qui donne d'après (3.1)

$$E_A - E_F = E_A - E_i - q \phi_V - qV$$

par conséquent la concentration N_A^- s'exprime en fonction de V par :

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + \frac{1}{a} \exp\left(\frac{-qV}{kT}\right)} \quad (5.6)$$

où l'on a posé

$$a = \exp\left(-\frac{E_A - E_i - q\phi_V}{kT}\right)$$

.../...

de manière analogue, la concentration N_D^+ s'écrit :

$$N_D^+ = \frac{N_D}{1 + \frac{1}{b} \exp \frac{qV}{kT}} \quad (5.7)$$

où l'on a posé

$$b = \exp \left(- \frac{E_i - E_D + q \phi_v}{kT} \right)$$

L'intégration de l'équation (5.4) en tenant compte des relations (3.4) (3.5) (5.6) et (5.7) qui relient $n(V)$, $p(V)$, N_A^- et N_D^+ à V conduit à la formule générale reliant la barrière de surface V_S à la charge de surface σ soit :

$$\frac{\sigma^2}{2 \epsilon_0 \epsilon kT} = n_V \left(\exp \left(\frac{qV_S}{kT} \right) - 1 \right) + p_V \left(\exp \left(\frac{-qV_S}{kT} \right) - 1 \right) + N_A^- \operatorname{Log} \frac{1 + a \exp \left(\frac{qV_S}{kT} \right)}{1 + a} + N_D^+ \operatorname{Log} \frac{1 + b \exp \left(\frac{-qV_S}{kT} \right)}{1 + b} \quad (5.8)$$

Deux cas limites se présentent :

1er CAS. Les impuretés sont pratiquement non ionisées par conséquent on a les conditions :

$$N_D^+ \ll N_D \quad \text{et} \quad N_A^- \ll N_A \quad \text{qui se traduisent par}$$

$$a \exp \frac{qV}{kT} \ll 1 \quad \text{et} \quad b \exp \frac{-qV}{kT} \ll 1$$

La formule (5.8) prend la forme :

$$2 \cdot \operatorname{sh} \frac{qV_S}{kT} = \frac{\sigma}{\sigma^*} \quad (5.9)$$

en posant $\sigma^* = \sqrt{2 \epsilon \epsilon_0 kT n^*}$

et $n^* = p_V + N_D^+ (\infty) = n_V + N_A^- (\infty)$

$N_A^- (\infty)$ et $N_D^+ (\infty)$ représentent les valeurs de N_D^+ et N_A^- dans le volume pour lequel $V = 0$ soit suivant la statistique de BOLTZMANN,

$$N_D^+ (\infty) = N_D \exp - \frac{E_i - E_D + q\phi_v}{kT}$$

et

$$N_A^- (\infty) = N_A \exp - \frac{E_A - E_D - q\phi_v}{kT}$$

2ème CAS. les impuretés sont totalement ionisées.

On a les conditions $N_D^+ \approx N_D$ et $N_A^- \approx N_A$ qui se traduisent par les relations

$$a \exp \frac{qV}{kT} \gg 1 \text{ et } b \exp \frac{-qV}{kT} \gg 1.$$

La condition de neutralité électrique dans le solide (3.8) s'écrit :

$$n_v - p_v = N_D - N_A$$

et à partir de (5.8), on obtient la nouvelle relation :

$$n_v \left[\exp \left(\frac{qV_S}{kT} \right) - 1 - \frac{qV_S}{kT} \right] + p_v \left[\exp \left(\frac{-qV_S}{kT} \right) - 1 + \frac{qV_S}{kT} \right] = n^* \left(\frac{\sigma}{\sigma^*} \right)^2 \quad (5.10)$$

WOLKENSTEIN considère les variations de V_S avec la charge de surface σ dans les deux hypothèses suivantes :

- hypothèse d'une faible courbure de bande, c'est à dire $|qV_S| \ll kT$
- hypothèse d'une forte courbure de bande, c'est à dire $|qV_S| \gg kT$

. dans l'hypothèse d'une faible courbure de bandes, que l'on soit dans le cas d'une ionisation faible des impuretés (5.9) ou d'une ionisation totale, on aboutit à :

$$V_S = + \frac{kT}{q} \frac{\sigma}{\sigma^*}$$

. dans l'hypothèse où l'on a une forte courbure de bandes :

.../.....

a) Si l'on a une ionisation faible, la relation (5.9) nous donne :

$$V_S = \pm \frac{kT}{q} \text{Log} \left(\frac{\sigma}{\sigma^*} \right)^2 \quad \begin{array}{l} + \text{ si } \sigma > 0 \\ - \text{ si } \sigma < 0 \end{array}$$

b) Si l'on a une ionisation totale des impuretés, la relation (5.10) fait apparaître deux possibilités :

- la région de charge d'espace est appauvrie en porteurs majoritaires, et on a une courbure de bande de type appauvrissant : c'est le cas d'un semi-conducteur de type n en présence de molécules acceptrices :

$$V_S = \pm \frac{kT}{q} \left(\frac{\sigma}{\sigma^*} \right)^2$$

- la région de charge d'espace se trouve enrichie en porteurs majoritaires ; la courbure de bande est de type enrichissant ce peut être le cas d'un semi-conducteur p en présence de molécules acceptrices.

$$V_S = \pm \frac{kT}{q} \text{Log} \left(\frac{\sigma}{\sigma^*} \right)^2$$

Les relations trouvées précédemment entre V_S et σ vont nous permettre de relier la concentration superficielle en espèces adsorbées N à la barrière V_S en exprimant la charge de surface σ en fonction de N .

2.2. Variation du potentiel de surface V_S en fonction de la concentration superficielle N .

La charge de surface σ est due à la contribution d'une charge due à l'adsorption σ_A et d'une charge biographique σ_B due à la présence en surface d'états n'ayant pas pour origine l'adsorption qui peuvent être des défauts de structure ou des impuretés de surface ; par suite :

$$\sigma = \sigma_A + \sigma_B$$

dans l'hypothèse où les espèces adsorbées sont ionisées une fois on aura :

$$\sigma_A = - qN \quad \text{pour une espèce de type-accepteur}$$

../...

et $\sigma_A = qN$ pour une espèce de type donneur.

Les relations entre V_S et σ permettent d'évaluer la variation ΔV_S de la barrière de surface due à l'adsorption de N particules. Suivant l'importance relative de σ_A et σ_B , on trouve différentes possibilités qui sont résumées ci-dessous :

a) Cas d'une forte courbure de bande, soit : $|V_S| \gg \frac{kT}{q}$

	Faible ionisation des impuretés	Forte Ionisation des impuretés.
$ \sigma_B \gg \sigma_A $	$\Delta V_S = \pm \frac{2kT}{q} \frac{qN}{ \sigma_B } \quad (1)$	courbure enrichissante $\Delta V_S = \pm \frac{2kT}{q} \frac{qN}{(\sigma_B)} \quad (2)$ courbure appauvrissante $\Delta V_S = \pm \frac{2kT}{q} \frac{\sigma_B qN}{(\sigma^*)^2} \quad (3)$
$ \sigma_A \gg \sigma_B$	$\Delta V_S = \pm \frac{kT}{q} \log\left(\frac{qN}{\sigma^*}\right)^2 \quad (1')$	courbure enrichissante $\Delta V_S = \pm \frac{kT}{q} \text{Log}\left(\frac{qN}{\sigma^*}\right)^2 \quad (2')$ courbure appauvrissante $\Delta V_S = \pm \frac{kT}{q} \left(\frac{qN}{\sigma^*}\right)^2 \quad (3')$

b) Cas d'une faible courbure de bandes, soit $|V_S| \ll \frac{kT}{q}$

$$\Delta V_S = \frac{kT}{\sigma^*} N \quad (4)$$

B. - INFLUENCE DE L'ADSORPTION SUR LA COMPOSANTE DIPOLAIRE

$V_D(6)(19)(20)$.

La composante dipolaire V_D du travail de sortie correspond à la chute de potentiel, dans la double couche électronique créée à la surface au cours de l'adsorption. Cette double couche électronique peut être due à des molécules polaires, à des dipôles induits mais aussi à des dipôles provenant de la polarisation des liaisons entre les espèces adsorbées et le solide.

1) Adsorption de molécules polaires :

Certaines molécules présentent à l'état libre un moment dipolaire non négligeable, c'est le cas en particulier pour la molécule de dioxyde de soufre SO_2 pour laquelle $\mu = 1,61$ Debye.

La composante dipolaire peut être reliée au moment dipolaire μ des molécules adsorbées par la relation suivante (10,20) :

$$\Delta V_D = \frac{N\mu}{\epsilon\epsilon_0}$$

où N représente la densité de molécules adsorbées en surface.

En fait, selon d'autres auteurs (21), la valeur du moment dipolaire μ peut évoluer en fonction du degré de recouvrement par suite des interactions entre molécules adsorbées. Dans l'hypothèse où on a de forts taux de recouvrement, une dépolarisation mutuelle des dipôles tend à faire baisser la valeur de leur moment dipolaire.

2) Adsorption de molécules polarisables :

Le champ du réseau cristallin ou le champ électrique dû à la charge d'espace au voisinage de la surface peuvent induire une polarisation de molécules non polaires à l'état libre.

Dans ce cas, les variations de la composante dipolaire sont faibles.

3) Moment dipolaire d'origine quantique :

Certains atomes chimisorbés faiblement (6) c'est à dire tels que la liaison entre l'atome et le réseau s'effectue sans participation

d'un électron ou d'un trou du réseau cristallin, peuvent se trouver dans un état plus ou moins grand de polarisation. Il apparaît un champ électrique équivalent au champ d'un dipole de moment μ normal à la surface tel que

$$\mu = q \delta r$$

r est la distance entre l'atome et la surface et δ représente la probabilité pour qu'un électron de l'atome soit capté par le réseau.

- Chapitre II -

LA MESURE DU TRAVAIL DE SORTIE ET LE DISPOSITIF

EXPERIMENTAL

Dans le chapitre précédent, nous avons vu qu'il était possible de relier le travail de sortie et ses variations à la capacité d'adsorption et à l'état électrique des molécules adsorbées. Le travail de sortie des électrons constitue ainsi un paramètre caractéristique de l'état de la surface, qui joue un rôle fondamental dans les réactions hétérogènes et dans les réactions du type solide-gaz en particulier.

Sa mesure peut nous fournir des renseignements importants à la fois sur la réactivité de la surface d'un solide, si on se trouve dans un état d'équilibre et sur la cinétique des processus mis en jeu au cours d'une réaction. Dans ce cas, l'information obtenue sur le transfert électronique entre le gaz et le solide, doit nous permettre d'améliorer nos connaissances sur les mécanismes réactionnels.

Nous rappellerons au cours de ce chapitre les principales techniques qui peuvent être utilisées dans la détermination du travail de sortie, nous en préciserons les limites, pour ensuite décrire de façon détaillée la technique du condensateur vibrant que nous avons choisi de développer dans le laboratoire.

LA MESURE DU TRAVAIL DE SORTIE.

La détermination du travail de sortie des électrons ou de ses variations peut se faire par des méthodes dynamiques qui font intervenir un flux d'électrons ou indirectement en mesurant une différence de potentiel de contact entre deux solides. Après un bref rappel des principales méthodes, nous en soulignerons les limites, pour aborder plus en détail l'étude de la méthode du condensateur vibrant basée sur une mesure de différence de potentiel de contact.

I. - METHODES DYNAMIQUES ET LEURS LIMITES (22)1) Emission thermoionique :

Le flux d'électrons j émis par une surface uniforme constituée par un filament porté à la température T , en l'absence de champ électrique, est donné par l'équation de RICHARDSON

$$j = AT^2 \exp \left(- \frac{\Phi}{kT} \right) \quad (2.1)$$

A représente une constante spécifique au solide étudié.

Φ est le travail de sortie ou travail d'extraction thermoélectro-nique. Une mesure avant adsorption d'espèces à la surface du filament suivie d'une deuxième mesure après adsorption sur le filament donnent par différence, la variation du travail de sortie $\Delta\Phi$ due à l'adsorption.

Cette méthode nécessite l'emploi de hautes températures et de pressions inférieures à 10^{-4} Torr. La plupart des études concernent les métaux à haut point de fusion, tel le tungstène, en présence d'états de surface fortement liés ; on trouve cependant quelques travaux effectués sur les semi-conducteurs, en particulier le germanium (23).

2) Emission de champ (22)

Le flux d'électrons j émis par une pointe très fine, sous l'action d'un champ électrique intense E (de l'ordre de 10^7V.cm^{-1}) s'exprime par l'équation de FOWLER-NORDHEIM;

$$j = AE^2 \exp \left(- \frac{B\Phi^{3/2}}{E} \right) \quad (2.2)$$

A et B sont des constantes.

Cette méthode qui permet d'avoir accès au travail de sortie, nécessite l'utilisation de l'ultra-vide et l'application de champs intenses sur l'échantillon étudié ce qui réduit son domaine de validité. De plus la nécessité d'avoir des échantillons préparés sous forme de pointes émissives de résistance mécanique élevée réserve son application à l'étude des matériaux métalliques.

3) Effet photoélectrique (24)

Une surface irradiée par un faisceau de lumière monochromatique de fréquence ν supérieure à la fréquence de seuil ν_0 émet des électrons d'énergie $h(\nu - \nu_0)$. Le tracé de la courbe courant photoélectrique - fréquence de la radiation, permet par extrapolation d'obtenir la valeur ν_0 .

On en déduit le travail de sortie photoélectrique ϕ_p donnée par la relation d'Einstein :

$$\phi_p = h\nu_0$$

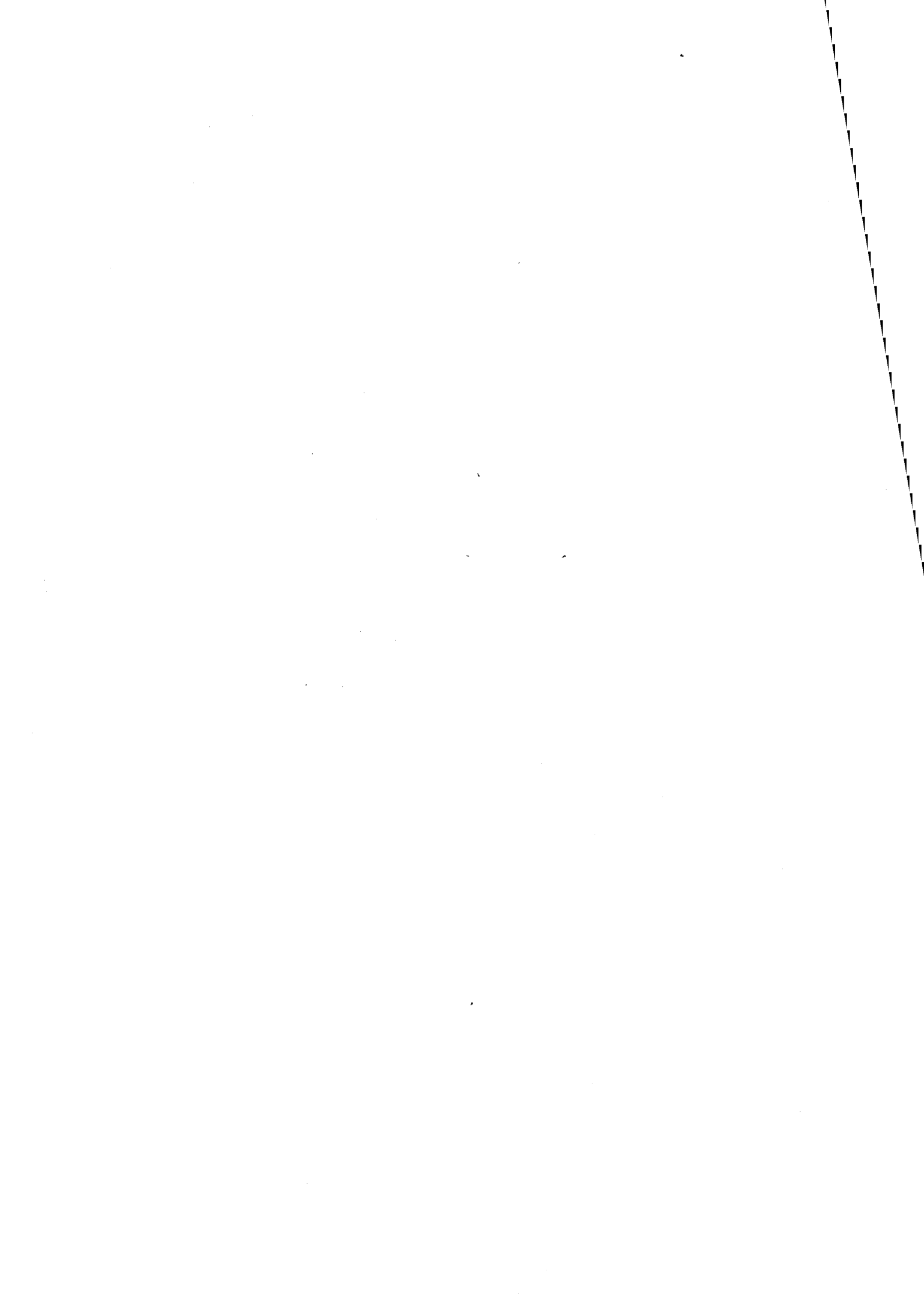
Dans ces conditions, la variation du travail de sortie photoélectrique $\Delta\phi_p$ due à l'adsorption, s'écrit :

$$\Delta\phi_p = h \Delta\nu_0$$

Pour des pressions de gaz supérieures à 10^{-4} mm de Hg, l'ionisation des molécules rend les mesures imprécises ; de plus le travail de sortie photoélectrique ϕ_p qui s'exprime en fonction des notations du chapitre I par :

$$\phi_p = E_C - E_V + \chi + V_D$$

ne permet pas d'avoir accès aux variations de la barrière de surface V_S au cours de l'adsorption.



4) Méthode de la diode (10).

Une cathode de tungstène chauffée à haute température émet des électrons dont le flux j satisfait à l'équation de RICHARDSON dont nous avons donné l'expression plus haut. Le solide étudié constitue l'anode et reçoit ce flux électronique. L'application d'une différence de potentiel V_a variable entre le filament émetteur et l'anode modifie le flux d'électrons et par suite le courant anodique.

Les courbes courant-voltage avant et après adsorption permettent d'obtenir les variations du travail d'extraction du solide étudié. L'emploi de la méthode se limite à des pressions inférieures à 10^{-3} Torr, les électrons du filament peuvent agir avec la phase adsorbée sur l'anode et des réactions chimiques peuvent survenir au niveau du filament chauffé.

5) Les limites des méthodes dynamiques (11).

Les méthodes que nous avons rappelées plus haut parce qu'elles font intervenir un flux d'électrons émergent ou incident nécessitent l'utilisation de vides poussés et dès que la pression dans l'enceinte de mesure atteint 10^{-3} mm de Hg et parfois moins, les trajectoires électroniques subissent des perturbations, rendant ainsi la méthode inutilisable.

L'énergie fournie à l'échantillon étudié sous forme de chaleur (thermodésorption), de champ électrique, de lumière (photodésorption) ou d'électrons incidents peut provoquer la désorption des espèces adsorbées à la surface.

L'étude des réactions d'adsorption des gaz à la surface des solides à des pressions pouvant intéresser le domaine de la catalyse comme celui des détecteurs à gaz ne saurait être conduite par l'utilisation de telles méthodes. Par conséquent, nous avons choisi de développer la technique du condensateur vibrant basée sur la mesure d'une différence de potentiel de contact entre deux solides.

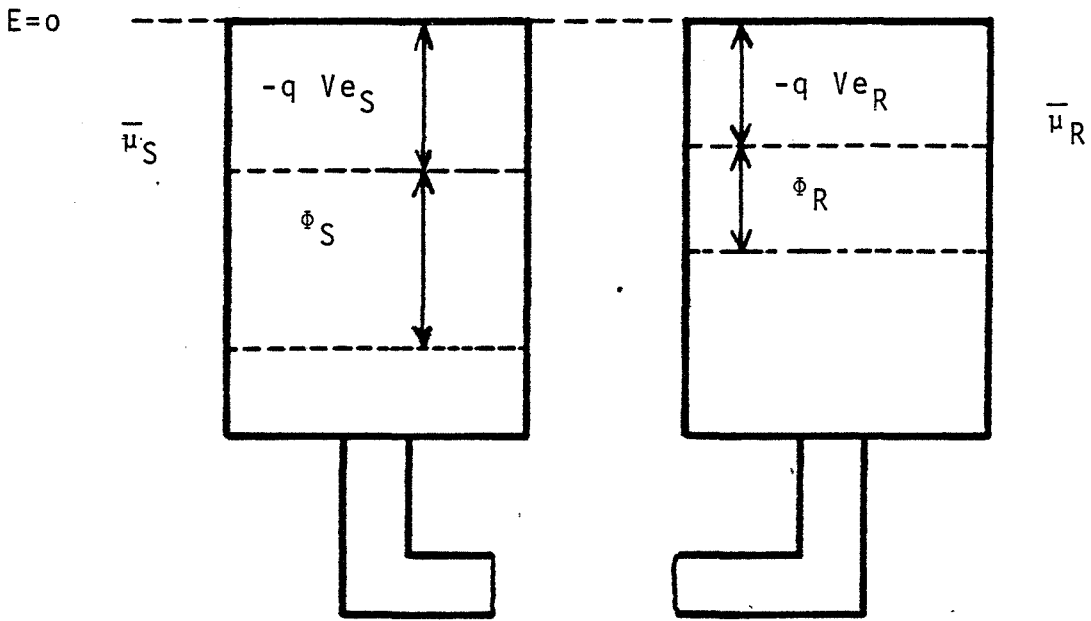


FIGURE II.1.a. - Schéma énergétique des solides R et S

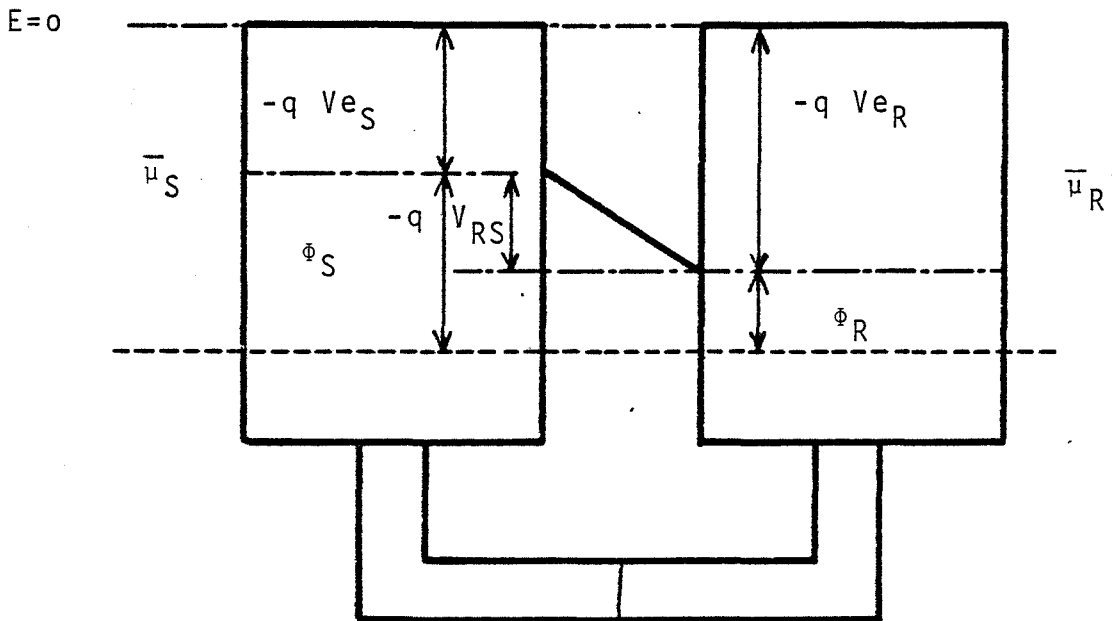


FIGURE II.1.b. - Schéma énergétique de deux solides R et S reliés électriquement.

II. - METHODES DU CONDENSATEUR VIBRANT :

Cette méthode donne le travail de sortie d'un solide ou ses variations par la mesure de la différence de potentiel de contact entre ce solide et un solide de référence. Après avoir défini la différence de potentiel de contact, nous préciserons comment elle peut être reliée aux travaux de sortie, puis nous exposerons le principe de la méthode du condensateur vibrant.

A.) DIFFERENCE DE POTENTIEL DE CONTACT. (25) (26)

Soit deux solides R et S (figure II-1a) à l'équilibre thermique pour lequel le potentiel électrochimique des électrons est différent

$$\bar{\mu}_R > \bar{\mu}_S$$

Si on relie électriquement ces deux solides par leurs extrémités, le système tend vers un état d'équilibre thermodynamique dans lequel les électrons auront le même potentiel électrochimique dans les deux solides, soit :

$$\bar{\mu}_R = \bar{\mu}_S$$

On démontre (5) que l'évolution du système vers l'état d'équilibre produit un flux d'électrons du solide pour lequel le potentiel électrochimique est le plus élevé vers l'autre solide. Ce transfert d'électrons s'accompagne de l'apparition d'une charge négative sur le solide S et d'une charge de signe opposé sur le solide R; par suite il s'établit entre les deux solides une différence de potentiel.

La différence de potentiel entre deux points M et P situés à la surface des solides R et S est la différence de potentiel de VOLTA, ou différence de potentiel de contact ; elle s'exprime au moyen de la relation

$$V_{RS} = V_{eR} - V_{eS}$$

dans laquelle :

V_{eR} et V_{eS} représentent les potentiels électrostatiques

des électrons juste à l'extérieur des solides R et S.

La figure (II.1b) représente le diagramme énergétique des deux solides R et S à l'équilibre thermodynamique.

D'après la définition du travail de sortie des électrons (voir chapitre I), les potentiels électrostatiques V_{eR} et V_{eS} s'écrivent :

$$V_{eR} = - \frac{1}{q} (\phi_R - \bar{\mu}_R)$$

et

$$V_{eS} = - \frac{1}{q} (\phi_S - \bar{\mu}_S)$$

ce qui nous donne comme expression de la différence de potentiel de contact

$$V_{RS} = V_{eR} - V_{eS} = -\frac{1}{q} (\phi_R - \phi_S) \quad (2.3)$$

La différence de potentiel de contact entre deux solides R et S est égale à la différence de leurs travaux d'extraction au facteur $-\frac{1}{q}$ près.

Suivant les cas, la mesure de la différence de potentiel de contact peut donner la valeur absolue du travail de sortie (27) ou bien les variations du travail de sortie d'un solide (28).

- lorsque le travail de sortie du solide R est connu de façon précise pour avoir été mesuré par une autre méthode, on peut déduire la valeur du travail de sortie ϕ_S du solide S de la différence de potentiel de contact V_{RS} entre R et S.

$$\phi_S = qV_{RS} + \phi_R$$

- lorsque le travail de sortie d'un des solides, par exemple, le solide R, est stable dans les conditions expérimentales choisies, on a :

$$\Delta \phi_R = 0$$

par conséquent les variations $\Delta \phi_S$ du travail de sortie du solide S

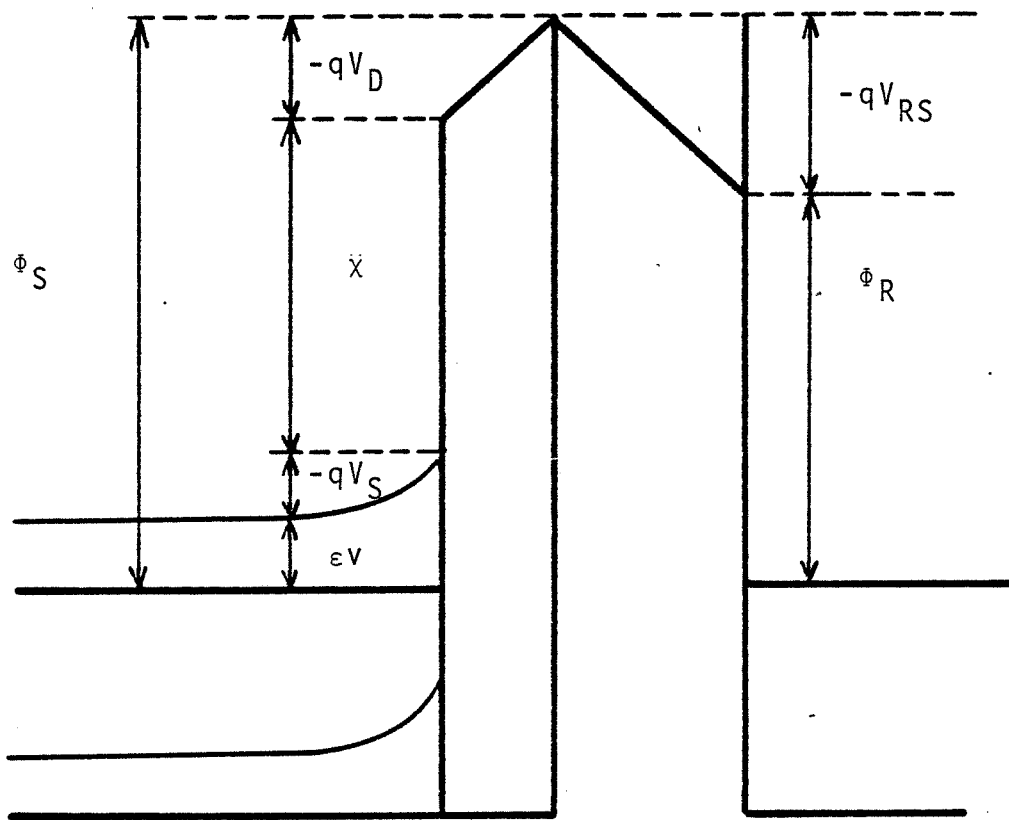


FIGURE II.2. - Diagramme énergétique d'un système métal semi-conducteur.

s'identifient aux variations de la différence de potentiel de contact au facteur q près.

$$\Delta\phi_S = q\Delta V_{RS} \quad (2.4)$$

Dans le cas particulier du système semi-conducteur-métal, dont la figure II.2 donne la représentation énergétique, la différence de potentiel de contact V_{RS} est donnée par la relation

$$V_{RS} = \frac{\phi_S - \phi_R}{q} \quad (2.5)$$

dans laquelle

$$\phi_S = \chi + eV - q(V_S + V_D)$$

par conséquent :

$$V_{RS} = \frac{\chi + eV - q(V_S + V_D) - \phi_R}{q} \quad (2.6)$$

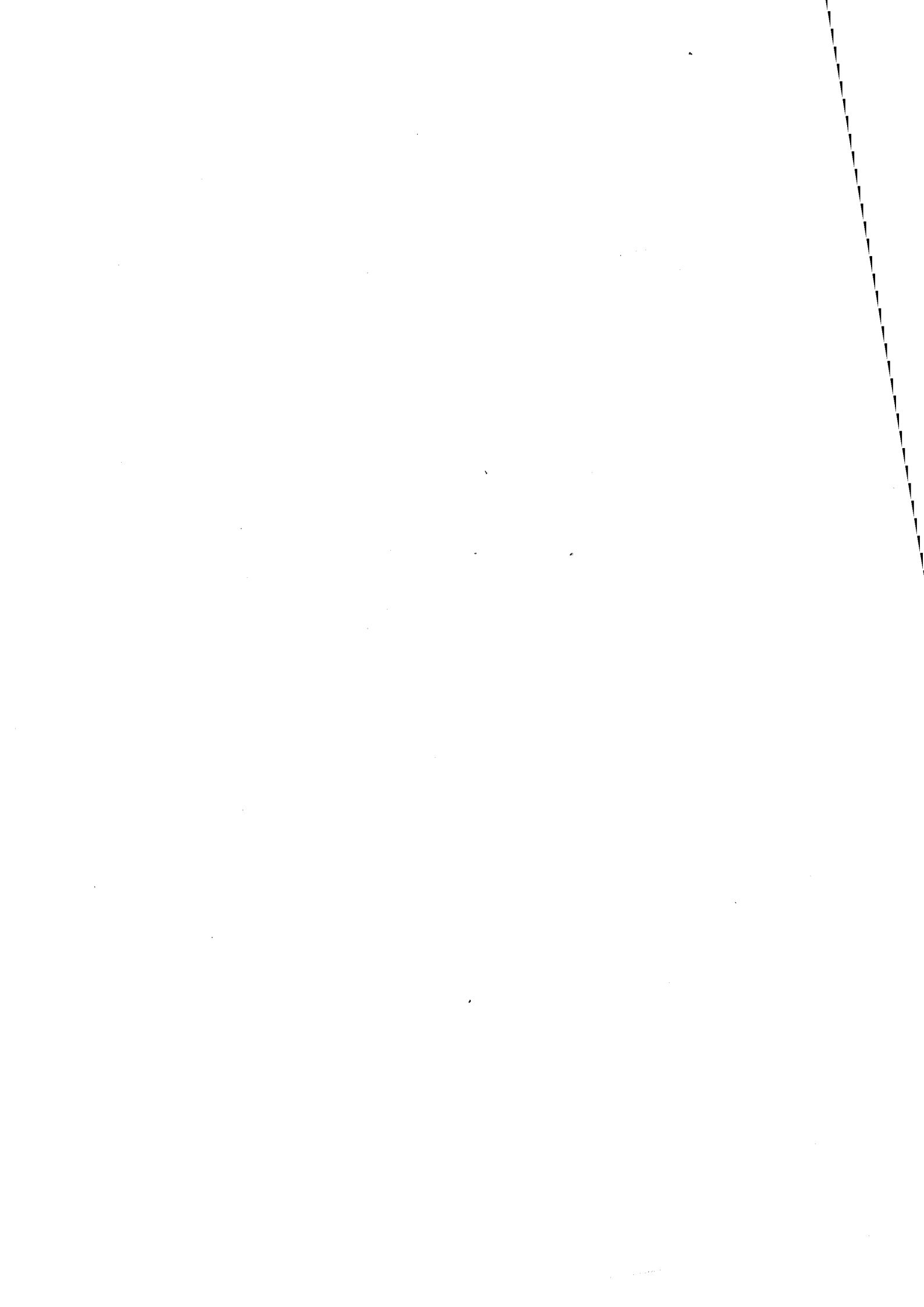
Au cours de l'adsorption des gaz à la surface du semi-conducteur, nous avons vu que les seuls paramètres du semi-conducteur qui pouvaient varier étaient la barrière de surface V_S et la composante dipolaire V_D ; par conséquent, en choisissant un métal R de travail de sortie ϕ_R constant dans les conditions de travail, on aura

$$\Delta V_{RS} = - (\Delta V_S + \Delta V_D).$$

B. PRINCIPE DE LA METHODE DU CONDENSATEUR VIBRANT.

1) Introduction.

Dans cette méthode, les solides R et S constituent les armatures d'un condensateur de capacité C . Lorsqu'on relie électriquement les deux électrodes par une résistance R , le condensateur se charge sous la différence de potentiel V_{RS} qui est la différence de potentiel de contact entre les deux solides. Nous la noterons V_{DPC} dans la suite de notre exposé.



Dans ces conditions, la charge électrique Q portée par les armatures du condensateur vaut :

$$Q = C V_{DPC}$$

Le principe de la méthode due à KELVIN (29) consiste à déplacer une armature du condensateur par rapport à l'autre ; la variation consécutive de la capacité ΔC entraîne une variation de la charge ΔQ au cours du déplacement :

$$\Delta Q = V_{DPC} \Delta C$$

Si une tension continue d'opposition U est intercalée dans le circuit et ajustée à une valeur U_0 telle que le déplacement des armatures ne produise plus de variation de charge ; on peut dire dans ces conditions que U_0 est égale et opposée à la différence de potentiel de contact V_{DPC} .

La méthode du condensateur vibrant connue sous le nom de méthode de KELVIN-ZISMAN correspond à un développement apporté par ZISMAN (30) à la méthode précédente. Au lieu d'éloigner simplement les deux électrodes, ZISMAN fait vibrer une armature de façon périodique, créant ainsi un courant alternatif plus facile à détecter.

2) Etude théorique de la méthode du condensateur vibrant (7,11).

La capacité C_0 d'un condensateur plan de section S dont les armatures constituées par le solide R et le solide S sont distantes de l_0 vaut :

$$C_0 = \epsilon_0 \epsilon \frac{S}{l_0}$$

ϵ représente la constante diélectrique du milieu qui sépare les deux électrodes. Lorsqu'on déplace une armature d'un mouvement sinusoïdal d'amplitude l_1 et de pulsation ω , la distance interélectrode l varie en fonction du temps suivant :

$$l = l_0 - l_1 \sin \omega t$$

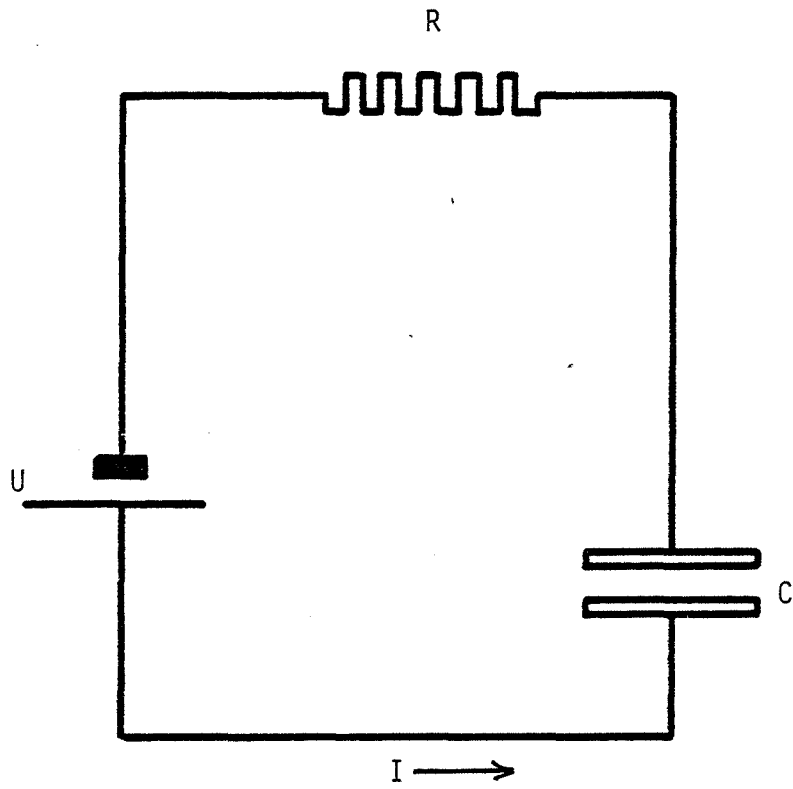


FIGURE II.3. - Schéma de principe de la méthode de KELVIN.

en introduisant le taux de modulation $m = \frac{l_1}{l_0}$, l s'écrit :

$$l = l_0 (1 - m \sin \omega t)$$

La capacité C du condensateur vaut dans ces conditions :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{l_0 (1 - m \sin \omega t)}$$

pour de faibles taux de modulation c'est à dire pour $m \ll 1$; on peut admettre pour C l'expression suivante :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{l_0} (1 + m \sin \omega t)$$

qui s'écrit $C = C_0 (1 + m \sin \omega t)$.

La figure II.3. représente le schéma de principe de la méthode du condensateur vibrant ; U représente une force électromotrice d'opposition que l'on intercale dans le circuit de mesure, V_{DPC} est la différence de potentiel de contact entre les solides qui constituent les armatures du condensateur C , (notée précédemment V_{RS}) et R une résistance électrique.

Le courant i généré par le condensateur vibrant vaut :

$$i = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(V_{DPC} - U - Ri)C}{dt}$$

d'où :

$$i = - (V_{DPC} - U - Ri) \omega C_0 m \cos \omega t - RC \frac{di}{dt}$$

Une solution approchée de cette équation est pour $m \ll 1$ (31)

$$i = \frac{(V_{DPC} - U) m \omega C_0}{\sqrt{1 + \omega^2 R^2 C_0^2}} \cos (\omega t + \theta)$$

En se plaçant dans des conditions expérimentales telles que l'on ait

$$\omega R C_0 \ll 1,$$

Le courant i s'écrit simplement :

$$i = (V_{DPC} - U) \omega C_0 \cos(\omega t + \theta)$$

La méthode du condensateur vibrant est une méthode de zéro dans laquelle la mesure de la différence de potentiel de contact V_{DPC} se ramène à la mesure de la tension d'opposition U qui permet d'annuler le courant i . Cette méthode possède par rapport aux autres méthodes des caractéristiques intéressantes que nous développons dans la suite de notre exposé.

C. LES AVANTAGES DE LA TECHNIQUE DU CONDENSATEUR VIBRANT (32,33) :

La méthode du condensateur vibrant ou méthode de KELVIN-ZISMAN constitue une méthode non destructrice qui ne perturbe pas la surface par des faisceaux de photons ou d'électrons. Son domaine d'utilisation qui couvre une large gamme de matériaux, de températures et de pressions, en fait une méthode particulièrement adaptée à l'étude des propriétés de surface des oxydes métalliques polycristallins.

1) Les matériaux étudiés :

Utilisée par certains auteurs (34,35) pour suivre le travail de sortie de monocristaux, la méthode de KELVIN se prête également à l'étude de matériaux polycristallins métalliques ou non métalliques. (33,36)

Dans le cas de la surface hétérogène de matériaux polycristallins, le travail de sortie des différents grains varie suivant leur orientation cristalline : il a été montré (10,11) que les mesures du travail de sortie par la méthode KELVIN donnaient une valeur moyenne ϕ des travaux de sortie ϕ_i de chaque grain i

$$\phi = \sum_i f_i \phi_i$$

$$\text{avec } f_i = \frac{S_i}{\sum_i S_i} \quad S_i \text{ surface du grain } i$$

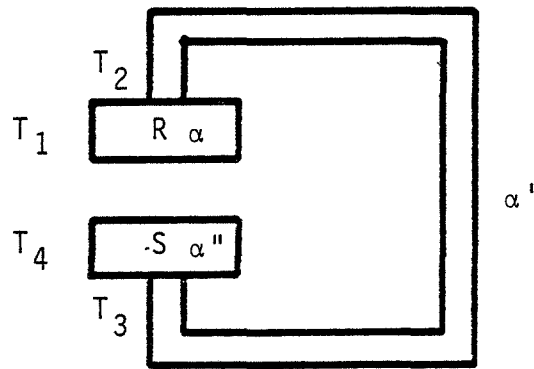


FIGURE III.4. - Représentation schématique des différentes fonctions du système.

2) Utilisation en température :

La méthode qui n'exige pas de hautes températures permet de s'affranchir des phénomènes de thermodésorption. Elle se prête à des mesures dans une gamme de températures étendue. Si certains auteurs ont opéré à des températures très basses (38), d'autres ont utilisé la méthode à des températures de quelques centaines de degré Celsius dans le cadre d'études concernant les catalyseurs (9).

Dans le cas où le système n'est plus isotherme, on montre (11,25) que la différence de potentiel mesurée expérimentalement est la somme de la différence de potentiel de contact et de la force électromotrice d'origine thermoélectrique. La figure III.4 donne une représentation schématique du système dans le cas où les différentes parties ne sont pas à la même température.

On a successivement :

- la surface du solide de référence R de pouvoir thermoélectrique α qui est à la température T_1 ,
- la jonction entre le solide de référence et un conducteur métallique de liaison à la température T_2 ,
- le conducteur métallique de liaison de pouvoir thermoélectrique α' ,
- la jonction entre le conducteur de liaison et le solide S étudié à la température T_3 ,
- la surface du solide semi-conducteur étudié de pouvoir thermoélectrique α'' à la température T_4 .

La force électromotrice E d'origine thermoélectrique vaut :

$$E = \alpha(T_1 - T_2) + \alpha'(T_2 - T_3) + \alpha''(T_3 - T_4).$$

Si le gradient thermique dans les électrodes est faible, ce qui est généralement le cas, les termes $\alpha(T_1 - T_2)$ et $\alpha''(T_3 - T_4)$ sont petits et peuvent être négligés. D'autre part, le conducteur qui relie les deux solides R et S étant métallique, son pouvoir thermoélectrique α' est faible et le terme $\alpha'(T_2 - T_3)$ est petit. Cette force électromotrice est évaluée par BEAUFILS (11) à quelques mV pour des systèmes à des températures inférieures à 360°C.

Dans le cas où l'on s'intéresse uniquement aux variations du travail de sortie, dans des conditions fixes de températures, les variations de la force électromotrice d'origine thermoélectrique sont nulles et le problème de leur influence sur l'information différence de potentiel de contact ne se pose plus.

3) Utilisation en pression :

La méthode du condensateur vibrant ne nécessite pas de vides poussés ; elle se prête à des mesures de travail de sortie dans une large gamme de pressions et sous des atmosphères diverses.

La méthode est utilisable pour évaluer le travail de sortie de certains solides sous ultra-vide (40), mais aussi pour suivre des réactions gaz-solide à des pressions pouvant atteindre la pression atmosphérique.

Cette méthode est tout à fait indiquée pour étudier le comportement de surfaces soumises à des atmosphères gazeuses à des pressions statiques ou sous circulation de gaz.

D. LES CONTRAINTES DE LA METHODE :

Avant de décrire notre montage expérimental, nous préciserons en nous appuyant sur la bibliographie, les différents facteurs qui rendent la méthode difficile à mettre en oeuvre.

1) Electrode de référence (41)

La méthode de KELVIN-ZISMAN permet de suivre les variations du travail de sortie d'un échantillon sous réserve que le travail de sortie de l'électrode de référence soit stable dans les conditions expérimentales choisies. Ainsi se pose le problème du choix de l'électrode de référence en fonction de l'atmosphère gazeuse et de la température. Les matériaux les plus couramment utilisés comme référence sont les métaux, les oxydes, les métaux enrobés dans du verre, le graphite.

- les métaux et surtout les métaux nobles ont l'avantage de pouvoir subir des traitements à haute température. Sous vide,

le tungstène constitue une bonne référence, mais n'est plus utilisable dès que l'on étudie les effets des gaz. Sous atmosphère gazeuse, les métaux nobles sont fréquemment utilisés soit parce qu'ils ne réagissent pas avec le gaz (exemple de l'or en présence d'oxygène à 20°C), soit parce qu'il se forme un composé stable. Ce dernier cas concerne souvent le platine et l'or qui, après avoir été traités sous oxygène à 400°C, peuvent être utilisés comme référence jusqu'à 400°C et sous le même gaz (42,43,44). L'or a été également utilisé (45) comme référence sous des mélanges d'oxygène et de dioxyde de soufre jusqu'à la température de 380°C.

- métaux enrobés dans du verre :

c'est le cas du molybdène, qui après avoir été enrobé dans du verre, constitue une référence stable sous des mélanges d'hydrocarbures et d'air jusqu'à 300°C.

- graphite et oxydes métalliques :

certains auteurs (11) ont utilisé le graphite sous atmosphère d'oxygène à des températures inférieures à 300°C ; les oxydes métalliques peuvent convenir dans le domaine des très basses températures (46).

2) Modulation de la capacité :

Si la variation de capacité peut être provoquée par une modification périodique de la permittivité du diélectrique entre les deux électrodes (47), la méthode employée dans la plupart des travaux consiste à faire varier géométriquement la capacité par un déplacement des armatures du condensateur, l'une par rapport à l'autre.

Une variation de la surface du condensateur peut être produite par le déplacement latéral d'une électrode par rapport à l'autre. Ce principe est utilisé dans des systèmes où une électrode est animée d'un mouvement de rotation (48) ou de type pendulaire (49). Ce système peut permettre d'enregistrer de façon continue les variations du travail de sortie d'un échantillon soumis à des évaporations sous vide.

Le principe le plus employé pour faire varier

géométriquement la capacité consiste à modifier la distance inter-électrodes. Pour ce faire ZISMAN (30) utilise une électrode vibrante solidaire de l'extrémité d'une tige métallique, l'autre extrémité étant mise en mouvement sous l'action d'un courant d'air. Si dans ce cas le système excitateur est purement mécanique, la plupart des systèmes utilisés sont de type électromagnétique. L'électrode vibrante est soit rendue solidaire de la bobine d'un haut-parleur alimenté en alternatif (28,33), soit fixée à une tige métallique qui vibre sous l'action d'un électroaimant. (50, 51, 52).

Les éléments en mouvement utilisés dans la méthode du condensateur vibrant transmettent des vibrations mécaniques au bâti de mesure à fortiori si le système excitateur est externe, auquel cas, l'utilisation de passages de mouvement s'avère nécessaire. Nous verrons plus loin que ces problèmes mécaniques sont à l'origine de bruits parasites et qu'il y a donc intérêt à les réduire.

Si certains auteurs (53) ont choisi de faire vibrer l'échantillon étudié pour mettre en évidence des phénomènes de résonance des molécules adsorbées, la majorité des systèmes utilise l'électrode de référence comme électrode vibrante.

3) Le problème du bruit :

Le signal généré par le condensateur vibrant est faible (de l'ordre du picoampère) ; il peut être détecté par la mesure de la différence de potentiel aux bornes d'une résistance élevée R au moyen d'un amplificateur de tension (7,14) ou par la mesure d'un courant (54,55). Une première cause de bruit est constituée du bruit propre des amplificateurs ; il convient d'y ajouter le bruit microphonique dû aux vibrations mécaniques du système et l'effet d'antenne ou pick-up électromagnétique.

Les signaux parasites ayant pour origine les vibrations mécaniques de la cellule semblent être d'après certains auteurs (51,52) une source d'erreur difficile à éliminer. Si le couplage entre le système vibrant et la cellule peut être évité en utilisant des liaisons flexibles (soufflet de verre) ou en installant le système sur des blocs ayant une grande inertie, ENGELHART et ses collaborateurs (54) préconisent l'emploi d'une électrode de faible masse qui vibre à une fréquence élevée. Pour notre part, nous

verrons comment nous avons résolu le problème en utilisant un système piézoélectrique très léger.

L'effet d'antenne introduit des signaux parasites qui se superposent à l'information différence de potentiel de contact. Ces effets doivent être minimisés par un blindage des parties électriques, par l'utilisation de câbles blindés, et par le choix d'une fréquence de vibration différente de celle du secteur et de ses harmoniques.

PARKER et WARREN (52) utilisent un système qui vibre à deux fois la fréquence d'excitation, s'affranchissant ainsi du bruit dû à l'influence du système d'excitation.

4) Le problème des capacités parasites.

En pratique le système capacitif formé par l'électrode de référence et l'échantillon étudié n'est pas isolé, mais se trouve couplé électriquement avec les parois de l'enceinte à vide et d'autres éléments à l'intérieur de la cellule. Le signal détecté inclut une composante due aux capacités parasites, qui a la même fréquence que le signal i qui contient l'information différence de potentiel de contact. Les calculs de SIMON (52) montrent que la valeur théorique de l'erreur introduite par les capacités parasites est proportionnelle à la différence de potentiel entre l'électrode vibrante et les parois de l'enceinte. Toutefois d'autres auteurs (50), ont trouvé expérimentalement qu'en reliant l'électrode vibrante et les parois de la cellule au même potentiel, et en prenant le signal sur l'électrode fixe, en obtenait la même valeur de la différence de potentiel de contact.

D'ARCY et SURPLICE (57) ont montré que l'erreur augmentait linéairement avec la séparation moyenne des électrodes et avec l'amplitude de vibration. On peut expliquer qualitativement le sens de variation de l'erreur en fonction de la distance moyenne interélectrode l_0 : lorsque la distance l_0 diminue, la capacité C qui varie comme l'inverse de la distance augmente.

Comme les armatures de la capacité parasite (parois de la cellule et électrodes du condensateur vibrant) n'ont pas varié, la capacité parasite reste pratiquement constante : dans ces conditions, le rapport entre le signal vrai et le signal d'erreur augmente, donc la composante d'erreur diminue.

2ème PARTIE

NOTRE DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

Nous nous sommes proposés de développer une technique originale de condensateur vibrant, en nous fixant un certain nombre d'objectifs à atteindre.

Notre dispositif expérimental doit nous permettre de :

1) travailler sur des longues durées de manière à pouvoir suivre des cinétiques de réaction, ce qui implique l'utilisation d'un système vibrant fiable et stable dans le temps.

2) travailler sur des échantillons en température, ce qui nécessite un moyen de chauffage et un moyen de contrôle de la distance interélectrode qui peut varier du fait des dilatations thermiques.

3) d'opérer sur des pressions statiques de gaz comme en circulation de gaz,

4) d'avoir un enregistrement continu de l'information différence de potentiel de contact.

D'autre part, nous nous sommes également attachés à réduire les problèmes de bruit et de capacité parasite de manière à minimiser les causes d'erreur.

Notre dispositif expérimental comprend une cellule de mesure et un ensemble électronique de commande et de détection.

I. - LA CELLULE DE MESURE :

La cellule de mesure réalisée au laboratoire comprend :

- l'ensemble électrode de référence-système vibrant,
- le porte échantillon et le chauffage
- le bâti de mesure
- le système de mesure et d'introduction des gaz.

1) Ensemble électrode de référence-système excitateur :

Nous avons opté pour un montage dans lequel nous faisons vibrer l'électrode de référence et où le système excitateur se situe à l'intérieur du bâti de mesure. Ce dernier point permet de s'affranchir des vibrations mécaniques qui sont transmises au bâti quand la vibration est générée par un système externe.

a) *Electrode de référence* :

L'électrode de référence est constituée d'or de pureté 99,9% : l'or stabilisé sous oxygène à la température de 400°C constitue une bonne référence sous oxygène jusqu'à la même température. Notre référence se présente sous la forme d'une mince feuille d'or de forme rectangulaire et de 10 mm² de surface. La feuille microsoudée sur une tige d'or de 25 mm de long est reliée électriquement au circuit de mesure. La tige d'or prise dans une gaine d'alumine est isolée électriquement par un blindage constitué d'un tube en acier inoxydable relié à la masse.

Cet ensemble constitue la sonde de mesure (figure II.5a)

b) *Système excitateur* :

La vibration de l'électrode de référence est assurée au moyen d'une céramique piézoélectrique alimentée sous une tension alternative.

L'effet piézoélectrique (58) correspond à la déformation d'un matériau quand on le soumet à l'action d'un champ électrique.

Les céramiques utilisées de type PXE 5N sont fournies par la RADIOTECHNIQUE COMPELEC. Elles se présentent sous la forme de minces bâtonnets aplatis d'épaisseur 0,6mm. Les céramiques comportent en outre des trous longitudinaux qui traversent les bâtonnets de part en part (figure II.5b). Des électrodes extérieures constituées par les deux faces argentées de la céramique permettent de prendre des contacts électriques et d'assurer l'excitation électrique.

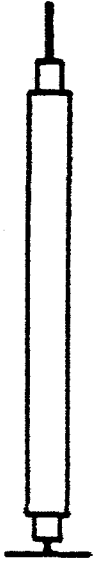


FIGURE II.5.a. -
Sonde de mesure

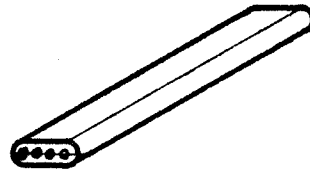


FIGURE II.5.b. -
Bâtonnet piézoélectrique

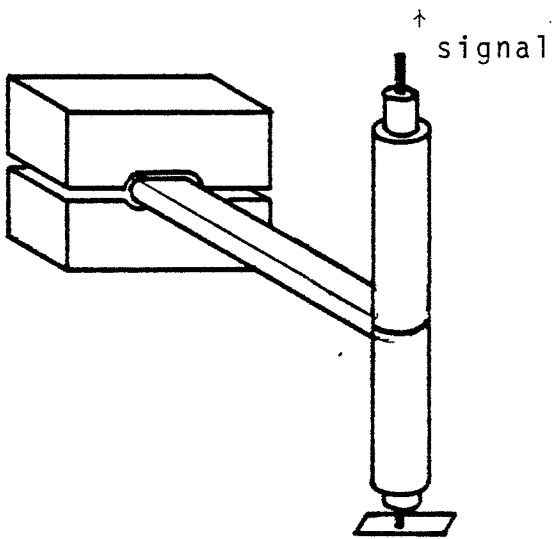


FIGURE II.5.c. -
Détail de montage de la sonde KELVIN.

La sonde de mesure est fixée à une des deux extrémités de la céramique à l'aide de fils de platine : ces fils micro-soudés sur le blindage inox de la sonde, sont enfilés dans les trous de la céramique et tendus mécaniquement. Ils maintiennent la sonde de mesure perpendiculaire à la céramique et confère une bonne rigidité à l'équipage mobile (figure II.5c).

L'autre extrémité de la céramique est fixée sur un porte-céramique constitué de deux mâchoires métalliques connectées au circuit électrique d'alimentation du piézoélectrique. Ces deux mâchoires sont usinées à la forme de la céramique de manière à permettre un serrage mécanique efficace. Un disque de téflon isole électriquement le porte-échantillon du bâti. L'ensemble constitué par la sonde de mesure et la céramique piézoélectrique est placé dans un blindage relié à la masse. Ce blindage est un boîtier en acier inoxydable composé de plusieurs compartiments qui assurent en particulier l'isolation électrique du signal de sortie de la tension d'alimentation de la céramique (figures II.6a II.6b., photographie n°1).

La fréquence fondamentale de vibration d'un bâtonnet piézoélectrique fixé par l'une de ses extrémités dépend de sa longueur L et de la charge à son extrémité libre.

A charge nulle, la valeur de la fréquence de vibration f_R est donnée (59) par l'expression suivante :

$$f_R = \frac{0,29 \cdot 10^{-6}}{L^2} \text{ Hz}$$

dans laquelle L est exprimée en mm.

Dans le cadre de notre montage expérimental où la charge à l'extrémité libre de la céramique est de l'ordre du gramme, nous avons étudié le comportement de notre dispositif en fonction de la fréquence de la tension d'excitation. Alimentée sous une tension alternative, une céramique de longueur donnée présente un phénomène de résonance pour certaines fréquences qui correspondent à la fréquence fondamentale de vibration et à ses harmoniques.

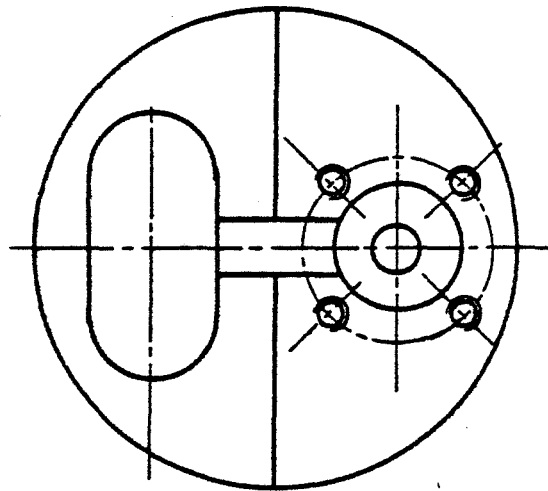


FIGURE II.6.a. -

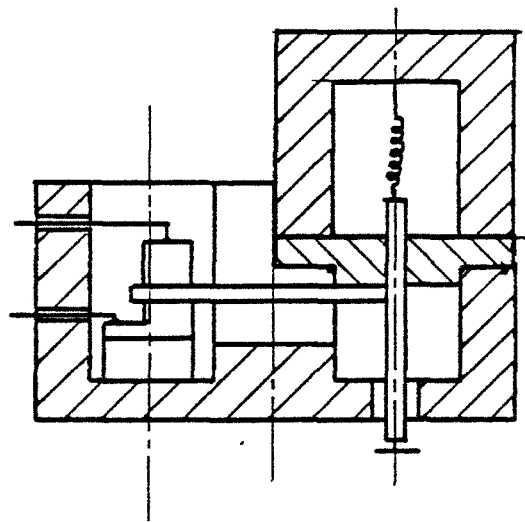


FIGURE II.6.b. -

FIGURES II.6. a et b. - Schéma du blindage électrique et de la fixation de la sonde KELVIN.

Compte-tenu de certaines contraintes dimensionnelles, nous avons choisi une céramique dont la longueur libre est 28mm et qui donne une fréquence de résonance de 125 Hz. En choisissant une fréquence différente de la fréquence de 50 Hz de secteur ou de ses harmoniques, on élimine l'influence de signaux parasites dûs au secteur.

La légèreté et la faible inertie d'un système vibrant de type piézoélectrique d'une part, la possibilité de loger l'ensemble vibrant à l'intérieur du bâti de mesure d'autre part, éliminent le bruit microphonique. Ce type de bruit dû aux vibrations mécaniques transmises à la cellule est très difficile à réduire quand on utilise des systèmes vibrants de type électromagnétique.

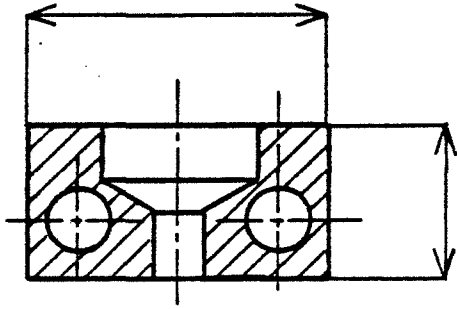
Ce système bien qu'il n'ait été utilisé à notre connaissance que par un petit nombre d'auteurs (60, 61) constitue un dispositif original qui permet d'avoir une vibration stable en fréquence et en amplitude grâce à une alimentation auto-régulée que nous décrirons plus loin.

2) Porte-échantillon et chauffage.

Le porte-échantillon est constitué d'un bloc d'acier réfractaire de forme parallélépipédique de dimensions

50mm x 25 mm x 15 mm (figures II.7a et II.7b).

Il est pourvu de deux logements cylindriques permettant de recevoir des résistances électriques en INCONEL. Ces résistances fournies par VULCANIC de puissance unitaire 250 W sont alimentées sous une tension alternative. Sur la face supérieure du porte-échantillon est prévu un logement pour les échantillons qui se présentent sous la forme de disque de 13 mm de diamètre et de 1 à 2 mm d'épaisseur. Une nacelle en nitrure de bore (figure II.7c) isole électriquement l'échantillon du porte-échantillon, tout en assurant une bonne conductibilité thermique. Les échantillons peuvent être chauffés jusqu'à la température de 400°C. Un thermocouple de régulation en Chromel-Alumel est microsoudé sur le bloc chauffant : il permet d'assurer la régulation en température de l'ensemble au moyen d'un PRT SETARAM.



a)

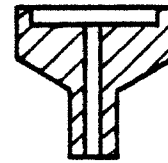
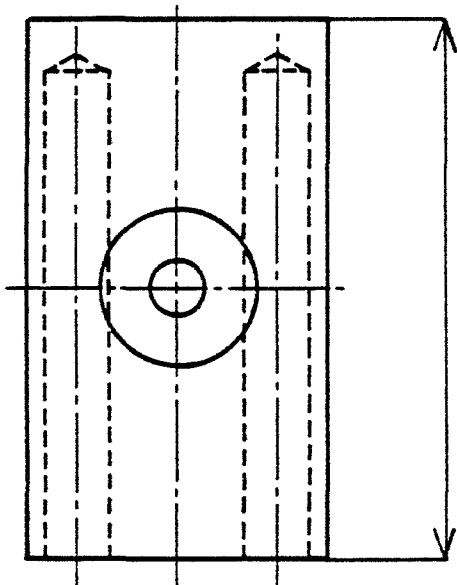


FIGURE II.7.c. -
Nacelle porte-échantillon.



b)

FIGURE 7 a-b. - MICROFOUR

Le positionnement du porte-échantillon par rapport à l'électrode de référence est réalisé à l'aide d'un support mobile commandé par une vis micrométrique VARIAN : ainsi la distance interélectrode peut être déterminée de façon très précise et reproductible avec une précision de l'ordre du centième de mm.

Pour isoler thermiquement le porte-échantillon chauffant de l'ensemble vibrant et en particulier de la céramique piézoélectrique, nous avons prévu différents dispositifs (figure II.8)

- un circuit de refroidissement par eau : composé de tubulures de diamètre 4 mm ; il s'intercale entre les deux éléments à isoler.

- un écran thermique : constitué de laine de verre et de plaques en acier inoxydable ; il isole le bloc chauffant du reste de la cellule.

3) Le bâti de mesure : (figure II.8) (photographies n°2 et n°3)

L'ensemble porte-échantillon-électrode de référence-système excitateur est logé dans un bâti en acier inoxydable. Le bâti se compose d'une platine de base et d'un manchon cylindrique de hauteur 250mm et de diamètre 200mm qui vient se positionner sur la platine. L'étanchéité de l'ensemble est assurée par un joint caoutchouc.

La platine qui sert de support à l'ensemble KELVIN comporte des perçages destinés à recevoir un certain nombre de passages étanches. Nous avons d'une part, des traversées de courant SVT qui assurent la liaison électrique entre les circuits d'alimentation et le circuit de mesure ; d'autre part, un passage de mouvement pour la commande extérieure de la vis micrométrique. Ce dispositif nous permet de régler la distance en cours de manipulation sans perturber les conditions expérimentales.

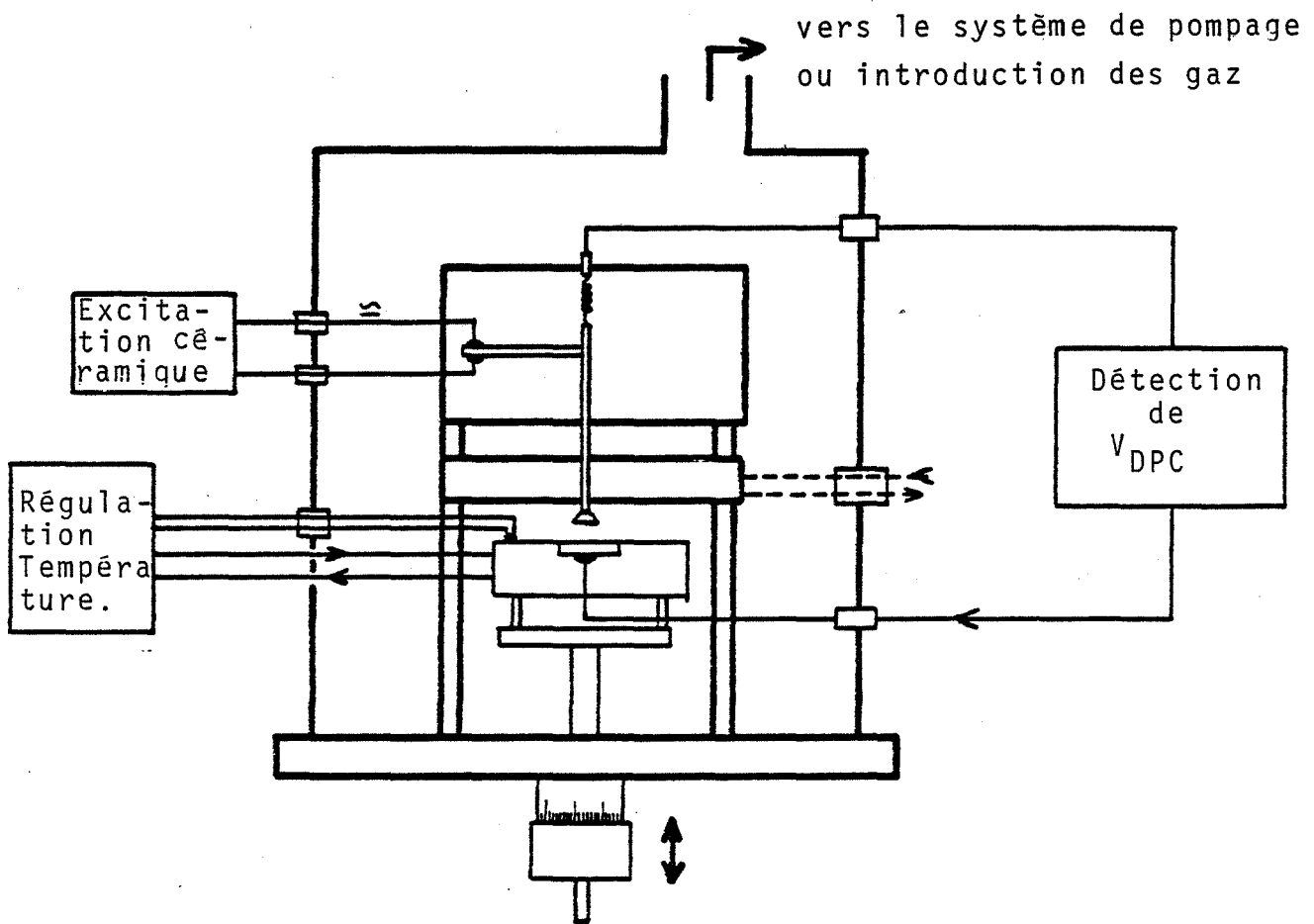
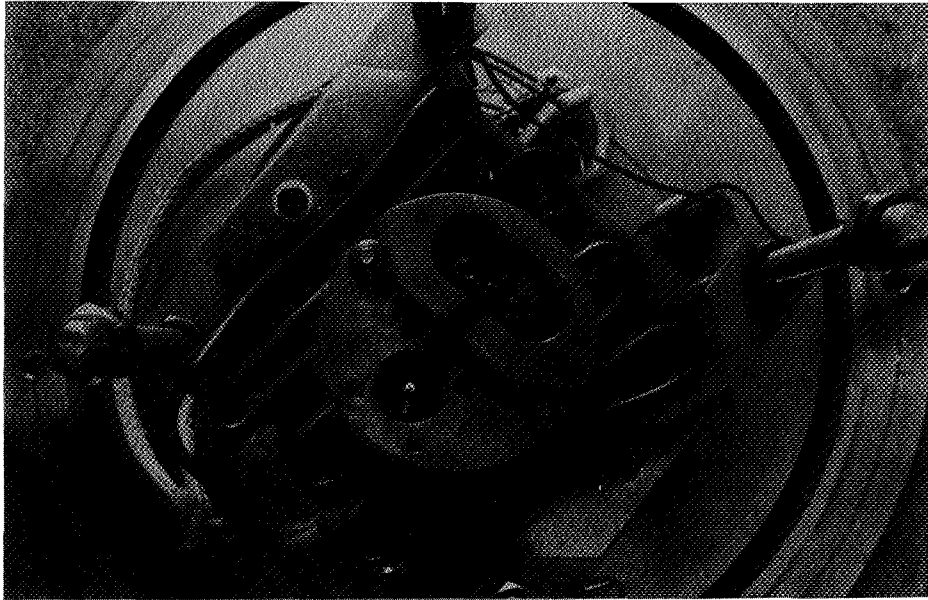
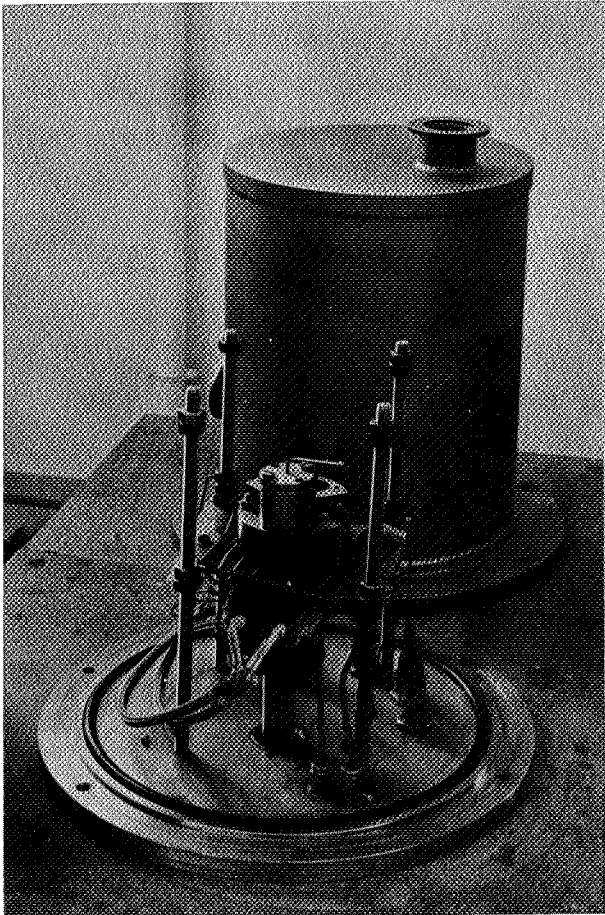


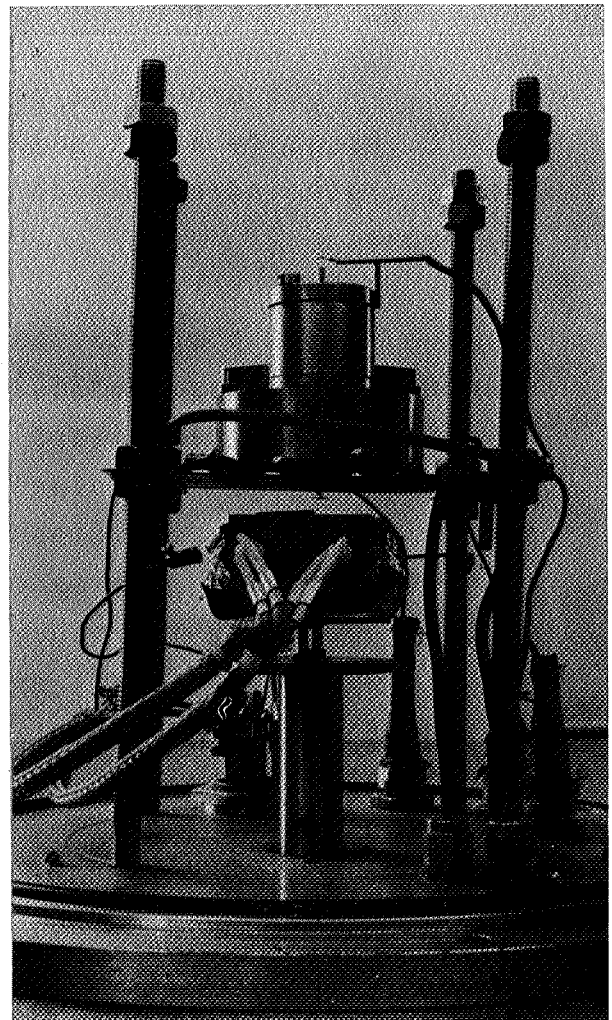
FIGURE II.8. - Le bâti de mesure



PHOTOGRAPHIE n°1. - Détail de la sonde KELVIN
(vue de dessus)



PHOTOGRAPHIE n°2. -
Vue d'ensemble de la platine
de mesure.



PHOTOGRAPHIE n°3. -
Vue de détail du condensateur
vibrant.

A l'intérieur du bâti, les câblages électriques sont réalisés en conducteurs blindés de manière à éviter le parasitage du signal KELVIN, en provenance de la sonde de mesure.

4) Le système de vide et d'introduction des gaz.

Le bâti de mesure, que nous venons de décrire, se prête à des études en statique sous des pressions de gaz bien déterminées, mais aussi à des études en dynamique, sous circulation de gaz.

a) *Utilisation en statique :*

Un groupe de pompage composé d'une pompe à palette ALCATEL associée à une pompe turbomoléculaire BALZERS TPU 200 permet d'atteindre un vide propre de 10^{-6} mm de Hg dans le bâti de mesure.

La pompe turbomoléculaire se compose d'un rotor qui tourne à la vitesse de 36000tr/m et d'un stator. Le principe physique en est le suivant : une molécule qui bute sur une paroi mobile (le disque du rotor) possède après avoir quitté cette paroi, en plus de sa vitesse propre une composante de vitesse supplémentaire dans le sens du mouvement de la paroi. Les mouvements d'agitation thermique non dirigés des molécules deviennent des mouvements dirigés ; on a donc un processus de pompage. Le rendement est optimal dans le domaine moléculaire où les chocs sur la paroi sont les plus fréquents et les chocs entre molécules moins nombreux.

Ce type de pompe purement mécanique permet d'obtenir un vide exempt de vapeurs d'huile et élimine toute trace d'hydrocarbures sans adjonction de piège à azote liquide.

Le système d'introduction des gaz se compose de deux microfuites BALZERS VFH 005 qui permettent d'introduire dans l'enceinte de mesure de faibles quantités de gaz.

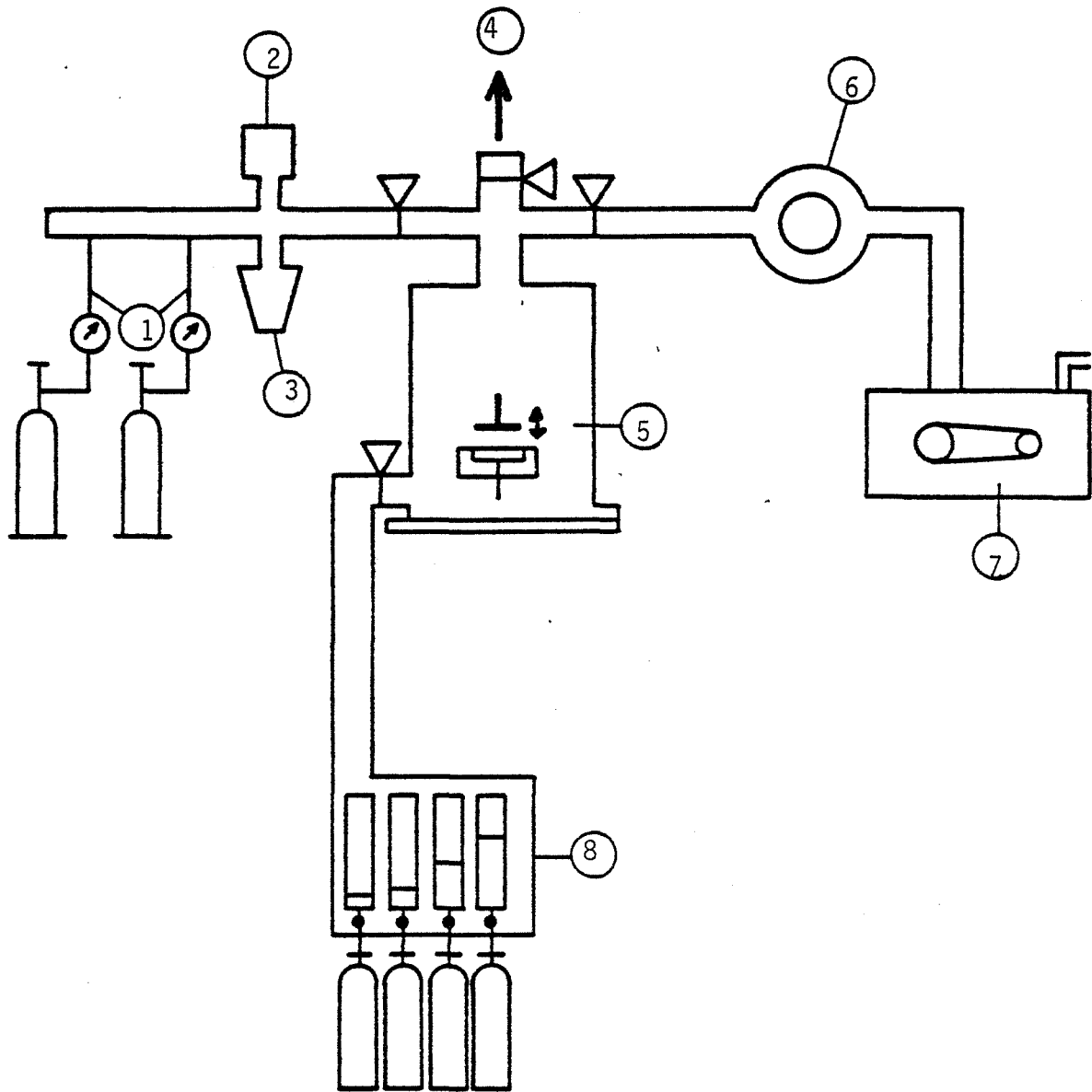


FIGURE II.9. Schéma général du dispositif de mesure.

- 1) Entrée des gaz
- 2) 3) Jauge PIRANI et jauge à ionisation
- 4) Remise à l'air de la cellule
- 5) Sonde KELVIN
- 6) 7) Pompe turbomoléculaire et pompe à palettes
- 8) Ensemble de rotamètres pour les études sous flux gazeux.

Le contrôle de la pression dans l'enceinte de mesure s'effectue au moyen de deux jauges :

- une jauge THERMOVAC qui permet de mesurer la pression dans un domaine compris entre 10^{-2} torr et 50 torr,

- une jauge PENNINGVAC qui fonctionne suivant le principe des jauges à ionisation et couvre un domaine de pression compris entre 10^{-6} torr et 10^{-3} torr.

b) Utilisation en dynamique.

La conception de notre bâti rend possible des mesures en dynamique c'est à dire sous circulation gazeuse. Un système d'orifices placés à la partie inférieure du bâti et à la partie supérieure permet d'établir un flux gazeux au niveau de l'échantillon. Le débit du flux gazeux est déterminé par un ensemble de rotamètres BROOKS, situés en amont de la cellule.

Le schéma de la figure II.9 représente notre dispositif expérimental et fait apparaître les deux types d'utilisation possibles.

II. - L'ENSEMBLE ELECTRONIQUE DE COMMANDE ET DE MESURE :

L'ensemble électronique réalisé d'après les travaux de POUVIL et PALAU (55,60) est représenté sur le synoptique de la figure II.10. Il comprend une partie commande (partie A) et une partie détection (partie B) dont les fonctions respectives sont :

- alimentation d'excitation de la céramique,
- traitement du signal contenant l'information différence de potentiel de contact.

A) ALIMENTATION D'EXCITATION DE LA CERAMIQUE.

La céramique piézoélectrique est électriquement équivalente à un circuit composé de deux branches en parallèle (figure II.11a),

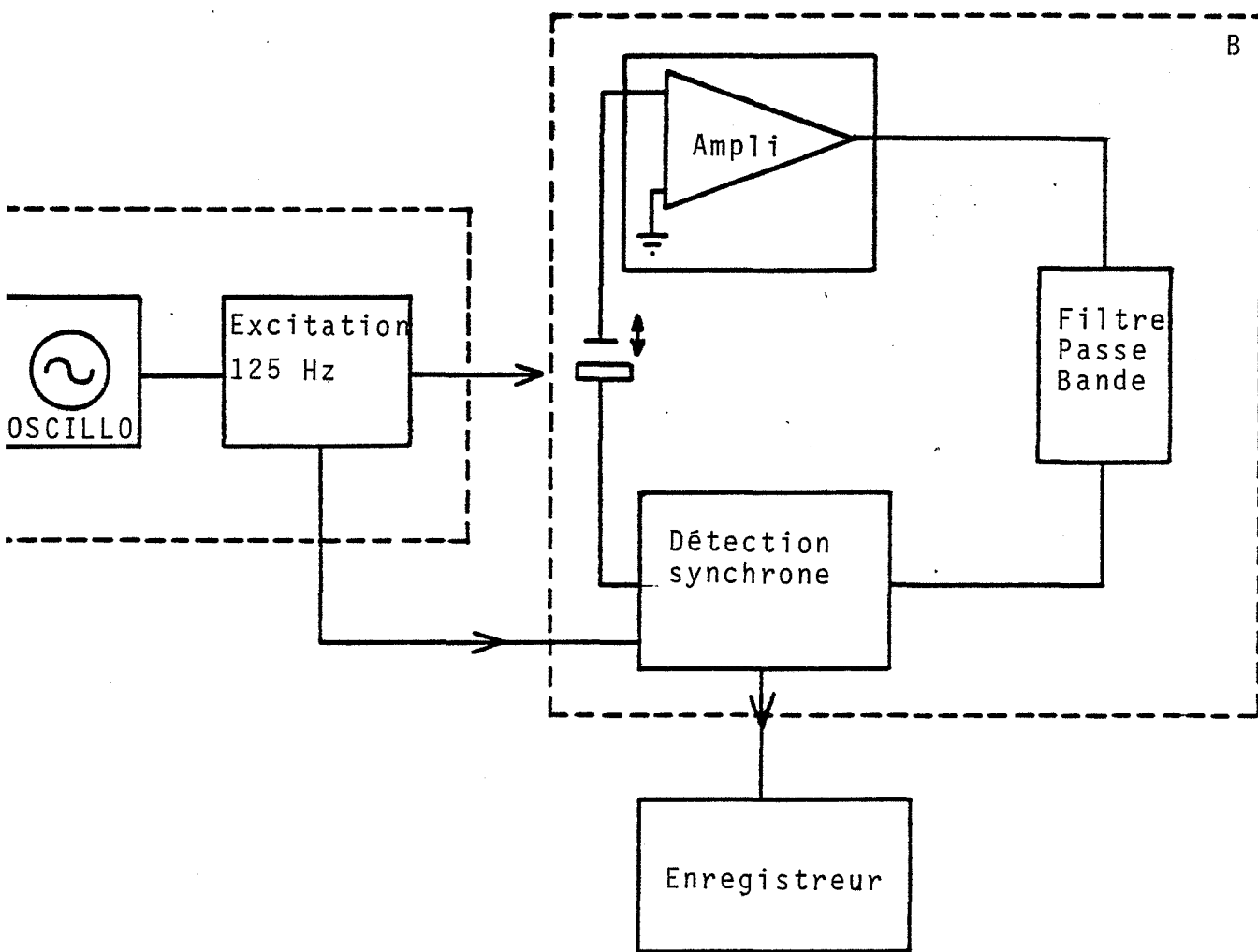


FIGURE II.10. - Diagramme du dispositif électronique

A. - Module excitation

B. - Module traitement du signal.

- une branche comporte la capacité C_0 formée par la céramique et ses électrodes,

- l'autre branche composée d'une inductance L , d'une résistance R et d'une capacité C , représente l'équivalent dynamique la lame vibrante.

Nous avons choisi d'utiliser la céramique comme circuit oscillant dans un oscillateur (figure II.11b). Cette méthode préconisée par d'autres auteurs (60, 61, 62) permet d'avoir une oscillation électrique autoentretenu et pilotée à la fréquence fondamentale de vibration de la céramique ; elle ne nécessite pas l'utilisation d'un générateur de fréquence externe. Grâce à ce circuit, la tension aux bornes de la céramique est une tension sinusoïdale dont la fréquence, reliée à la longueur et à la charge de la céramique, est parfaitement stable dans le temps. Un potentiomètre de consigne permet de fixer l'amplitude de la tension d'excitation qui est alors réglée de façon précise. Grâce au système d'asservissement ainsi réalisé, on obtient une tension stable à la fois en fréquence et en amplitude. Par conséquent, on a une vibration mécanique de la céramique stable en fréquence et en amplitude.

Dans ces conditions expérimentales, nous avons aux bornes de la céramique une tension sinusoïdale de fréquence 125 Hz et de valeur efficace 2V, ce qui correspond à une vibration de l'électrode vibrante d'amplitude 10 μ m et de même fréquence.

La stabilité et la fiabilité du système permettent d'effectuer des mesures de longue durée au cours desquelles la vibration mécanique conserve toutes ses caractéristiques.

B) TRAITEMENT DU SIGNAL.

La chaîne de mesure comprend un préamplificateur de courant associé à un filtre, suivi d'une détection synchrone reliée à un enregistreur potentiométrique.

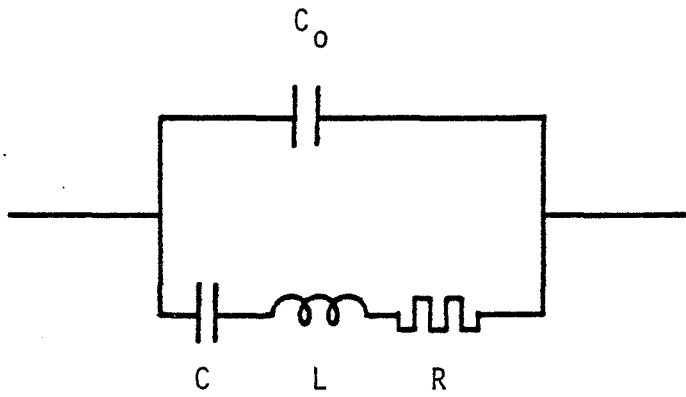


FIGURE II.11.a. - Schéma électrique équivalent à la céramique

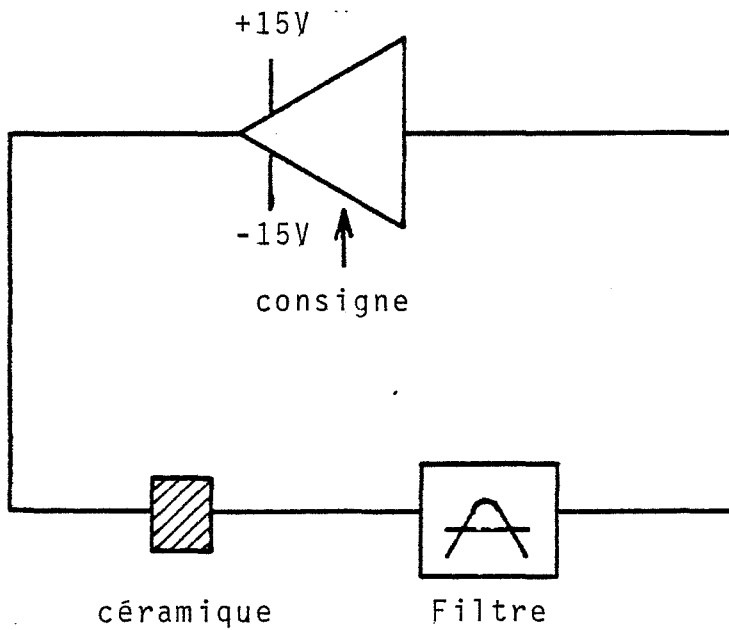


FIGURE II.11.b. - Représentation schématique de montage oscillant pilotée par la céramique piézoélectrique.

1) Préamplificateur de courant :

Pour détecter le signal alternatif créé par le condensateur vibrant, il est possible de mesurer la tension V_R créée aux bornes d'une résistance R à l'aide d'un préamplificateur de tension (13,64).

La capacité d'entrée de l'amplificateur et la capacité des câbles de liaisons correspondent à une capacité C_p situé en parallèle avec R .

Les équations électriques du circuit de détection peuvent s'écrire :

$$V_R + RC_p \frac{dV_R}{dt} = R \frac{dQ}{dt}$$
$$(V_{DPC} - U) + \frac{Q}{C_0(1 + m \sin \omega t)} + V_R = 0$$

CRAIG et RADEKA en ont effectué la résolution mathématique (15) qui conduit à

$$V_R = m\omega R C_0 (V_{DPC} - U) \cos \omega t \quad \text{si } \omega R(C_0 + C_p) \ll 1 \text{ (cas 1)}$$

ou bien à

$$V_R = -m \frac{C_0}{C_0 + C_p} (V_{DPC} - U) \sin \omega t \quad \text{si } \omega R(C_0 + C_p) \gg 1 \text{ (cas 2)}$$

Pour détecter V_R , il est nécessaire d'opérer avec une résistance R très élevée ; dans ces conditions, la capacité parasite C_p doit être rendue faible vis à vis de C_0 , ce qui contraint à raccourcir les connections et à monter l'amplificateur directement sur la sonde de mesure.

BONNET et ses collaborateurs (55) ont montré que R était généralement shunté par la capacité parasite C_p , et que

par ailleurs pour les valeurs habituelles de C_0 (de l'ordre de $10^{-13}F$) on avait $C_p \gg C_0$ c'est à dire

$$\frac{1}{C_p \omega} \ll \frac{1}{C_0 \omega}$$

Dans ce cas, la tension V_R mesurée est pratiquement nulle.

Le condensateur vibrant fonctionne en court-circuit et il débite un courant :

$$i = (V_{DPC} - U) \frac{dC}{dt} = V_0 \frac{dC}{dt}$$

Pour ces différentes raisons, nous avons choisi de mesurer directement le courant i à l'aide d'un préamplificateur de courant à faible impédance d'entrée. Cette méthode employée dans des travaux récents (55,63) permet de s'affranchir des phénomènes de capacité parasite liés aux capacités des câbles d'entrée.

Dans le cas de faibles taux de modulation, la capacité C du condensateur vibrant s'exprime par $C = C_0(1+m \sin \omega t)$ et dans le cas où l'on n'a pas de force électromotrice d'opposition

$$i = V_{DPC} C_0 m \omega \cos \omega t$$

Dans notre montage, les armatures du condensateur ont une surface de 10 mm^2 pour un espacement de $0,1 \text{ mm}$, ce qui conduit pour une amplitude de vibration de $0,005 \text{ mm}$ et une valeur de la différence de potentiel de contact de l'ordre de 100 mV , à des courants de l'ordre du picoampère.

Le préamplificateur de courant, réalisé d'après les plans fournis par POUVIL et PALAU (60), est conçu autour d'un amplificateur opérationnel BURR, de faible bruit. Du fait des faibles courants d'entrée, le montage du préamplificateur nécessite des précautions : les entrées doivent être soigneusement isolées et l'ensemble doit être blindé.

Pour ces raisons, nous avons câblé le préamplificateur dans un boîtier métallique relié à la masse. Après le préamplificateur, un filtre passe-bande centré sur la fréquence de 125 Hz permet d'éliminer des fréquences parasites. Le préamplificateur de courant comporte en contre-réaction une résistance et une capacité en parallèle ; aux fréquences élevées, il se comporte comme un intégrateur et donne une tension de sortie V_S proportionnelle à $V_0 C$ soit d'après l'expression de C vu précédemment :

$$V_S = K C_0 V_0 (1+m \sin \omega t)$$

d'où

$$V_S = K C_0 v_0 + K C_0 V_0 m \sin \omega t$$

La tension V_S comprend deux parties :

- une partie $K C_0 V_0$ qui est continue et est donc éliminée par le filtre passe-bande centré sur 125 Hz

- une partie sinusoïdale à la fréquence de 125 Hz qui contient l'information différence de potentiel de contact, soit :

$$V_0 = V_{DPC} - U$$

2) Information différence de potentiel de contact.

L'information différence de potentiel de contact transmise par le préamplificateur de courant est traitée par une détection synchrone PAR 128 A. La fréquence de référence à 125 Hz est fournie par le circuit d'alimentation de la céramique piézoélectrique. La détection synchrone permet d'une part l'élimination des signaux parasites de fréquence différente de 125 Hz et d'autre part, l'élimination de signaux de même fréquence que le signal, mais déphasés par rapport à celui-ci.

A la sortie de la détection synchrone on a une tension continue U' proportionnelle à l'amplitude de la tension d'entrée V_S soit pour un gain A de la détection synchrone :

$$U' = A K C_0 m (V_{DPC} - U)$$

La tension U' est appliquée sur la contre-électrode et à l'équilibre $U = U'$ c'est à dire :

$$U = A K C_0 m (V_{DPC} - U)$$

d'où

$$U(1 + AK C_0 m) = A K C_0 m V_{DPC}$$

La condition $AK C_0 m \gg 1$ conduit à :

$$V_{DPC} = U$$

par conséquent, la détection synchrone donne de façon continue la différence de potentiel de contact. Dans ces conditions et d'après l'expression 2.7, on a :

$$\Delta U = \Delta V_{DPC} = \Delta V_{RC} = \frac{1}{q} \Delta \Phi_S$$

les variations ΔU sont donc égales à un facteur près aux variations du travail de sortie $\Delta \Phi_S$.

INFLUENCE DE L'OXYGENE SUR LE DIOXYDE D'ETAIN

Si certains travaux ont montré que le dioxyde d'étain se comportait comme un catalyseur actif en particulier dans l'oxydation de CO en CO₂ à température inférieure à 150°C (64), il constitue également un matériau de base utilisé pour la fabrication de capteurs à gaz (65,66). Dans notre laboratoire, nous avons par ailleurs déjà obtenu des résultats originaux concernant cet oxyde. Ces résultats qui se traduisent par un comportement électrique original du semi-conducteur mis en présence de certains gaz, présentent d'une part un intérêt fondamental dans le domaine de la compréhension des mécanismes réactionnels tels que l'adsorption, les réactions en surface et la diffusion dans le volume et d'autre part, un intérêt pratique puisqu'ils peuvent constituer un critère de sélectivité pour la détection des gaz.

Il nous a donc semblé intéressant d'étudier en premier lieu les propriétés électroniques de la surface du solide pour le système SnO₂-O₂ par des mesures de travail de sortie et de conductivité électrique.

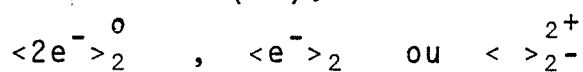
Avant d'aborder cette étude, nous ferons quelques rappels sur les propriétés électriques du dioxyde d'étain.

I. - STRUCTURE DES DEFAUTS ET PROPRIETES ELECTRIQUES DU DIOXYDE D'ETAIN Sn(IV)O₂.

Le dioxyde d'étain SnO₂ possède une structure tétragonale du type rutile dont la maille élémentaire contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène (67).

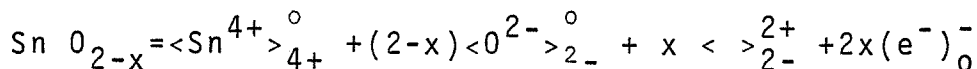
SnO₂ est un oxyde semi-conducteur de type n (67, 68, 69) qui peut présenter deux types de défauts donneurs d'électrons :

- les lacunes d'oxygène que l'on notera en utilisant les écritures de BESSON (70),

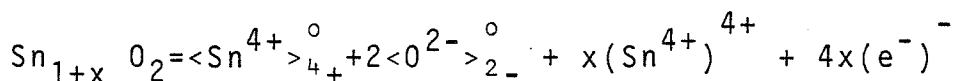


suivant qu'elles sont neutres, simplement ionisées ou doublement ionisées.

- les ions étains en position intersticielle. Soit (Sn_i⁴⁺)⁴⁺.
Suivant les cas, l'oxyde pourra s'écrire :

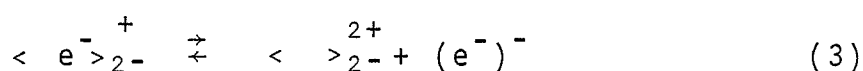
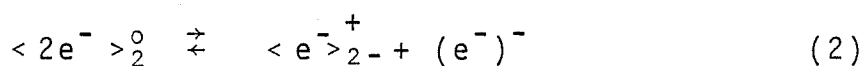
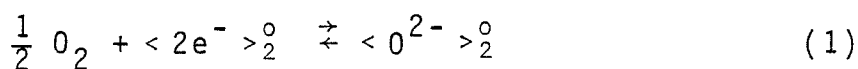


dans le cas d'un oxyde à lacune anionique deux fois ionisés
ou



dans le cas d'un oxyde à cations métalliques Sn⁴⁺ interstitiels.

Les propriétés électriques du dioxyde d'étain varient en fonction de la pression ambiante d'oxygène p_{O₂} et de la température. Si on admet que les défauts ponctuels de l'oxyde sont des lacunes d'oxygène qui peuvent s'ioniser une ou deux fois en libérant des électrons e⁻, l'équilibre entre le solide et l'oxygène gazeux peut se traduire par les équilibres suivants :



On désigne par K_1 , K_2 , et K_3 les constantes d'équilibre relatives aux étapes (1), (2) et (3).

La condition d'électroneutralité dans le solide s'écrit :

$$|e^-| = 2 | \langle \text{O}_{2-}^{2+} \rangle | + | \langle e^- \text{O}_{2-}^+ \rangle |$$

Deux cas limites se présentent suivant l'importance de la concentration en lacunes simplement ionisées vis à vis de la concentration en lacunes doublement ionisées.

Nous traiterons le cas où les défauts prédominants sont des lacunes d'oxygène deux fois ionisées, dans ces conditions :

$$| \langle \text{O}_{2-}^{2+} \rangle | \gg | \langle e^- \text{O}_{2-}^+ \rangle |$$

La condition d'électroneutralité se réduit à :

$$|e^-| = 2 | \langle \text{O}_{2-}^{2+} \rangle | \quad (4)$$

L'application de la loi d'action de masse aux équilibres (1), (2), (3) conduit aux relations :

$$K_1 = \frac{| \langle \text{O}_{2-}^{2+} \rangle |}{| \langle 2e^- \text{O}_{2-}^0 \rangle | p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{| \langle e^- \text{O}_{2-}^+ \rangle | |e^-|}{| \langle 2e^- \text{O}_{2-}^0 \rangle |} \quad (6)$$

$$K_3 = \frac{|e^-| | \langle \text{O}_{2-}^{2+} \rangle |}{| \langle e^- \text{O}_{2-}^+ \rangle |} \quad (7)$$

Les relations (4), (5), (6), (7) nous conduisent à une expression de la concentration électronique n en fonction de la pression d'oxygène et des constantes d'équilibre K_i qui sont elles-mêmes fonction de la température.

$$n = 2 \left(\frac{K_2 K_3}{K'_1} \right)^{\frac{1}{2}} p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad \text{où } K'_1 = \frac{K_1}{|<O^{2-}>_{2-}^0|}$$

Dans l'hypothèse où les lacunes d'oxygène sont simplement ionisées, on a la relation :

$$|<O^{2+}>_{2-}| \ll |<e^->_{2-}^+|$$

et la condition d'électroneutralité se réduit à :

$$|e^-| = |<e^->_{2-}^+|$$

Un calcul du même type que le précédent nous conduit à la relation :

$$n = \left(\frac{K_2}{K'_1} \right)^{\frac{1}{2}} p_{O_2}^{-\frac{1}{4}}$$

Si l'on tient compte du fait que K_1, K_2, K_3 sont des fonctions exponentielles de la température, on peut admettre pour la concentration en électrons $|e^-|$ une expression de la forme :

$$|e^-| = K_0 \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right) p_{O_2}^{-\frac{1}{n}}$$

avec $4 < n < 6$ et où E_a représente l'énergie d'activation apparente.

La conductivité électrique σ s'exprime par la relation :

$$\sigma = q (\mu_n |e^-| + \mu_p |h^+|)$$

μ_n : mobilité des électrons dont la concentration est $|e^-|$

μ_p : mobilité des trous d'électrons dont la concentration est $|h^+|$

La conductivité σ du dioxyde d'étain SnO_2 dont les porteurs majoritaires sont les électrons, s'exprime par :

$$\sigma = q \mu_e K_0 \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right) p_{O_2}^{-\frac{1}{n}}$$

Expérimentalement ce type de loi a pu être vérifié par SAMSON et FORSTAD (71) qui trouvent des lois du type

$$\sigma = K p_{O_2}^{-\frac{1}{6}}$$

pour des pressions partielles d'oxygène comprises entre 10^{-2} Torr et 1 Torr, dans un domaine de température allant de 1370°K à 1600°K.

II. - LA PREPARATION DES ECHANTILLONS :

1) Caractéristiques des produits utilisés.

Les échantillons étudiés ont été préparés à partir d'une poudre PROLABO du commerce.

Une analyse granulométrique effectuée par un granulomètre à laser MALVERN montre que nous sommes en présence d'une poudre fine dont le diamètre moyen des grains est de $2\mu\text{m}$.

La poudre est comprimée sous une pression mécanique de 2 tonnes/cm² dans une matrice de 13 mm de diamètre. Pour un gramme de produit, on obtient des pastilles de 1,75mm d'épaisseur.

La résistance mécanique des pastilles est améliorée par un frittage de 15 minutes sous air. En ce qui concerne la température de traitement, nous avons choisi 600°C et 500°C.

Pour mieux caractériser nos échantillons, des mesures de surface spécifique ont pu être réalisées au moyen d'un appareil MICROMERITICS 2100 D. Cet appareil utilise le procédé d'adsorption des gaz à basse température suivant le principe B.E.T. Le gaz utilisé comme adsorbat est l'azote dont la pression de vapeur saturante à 77°K est $p_s = 730$ mm de Hg.

La surface spécifique des échantillons frittés à 500°C est de $8,25\text{m}^2/\text{g}$, celle des échantillons frittés à 600°C est de $7,60\text{m}^2/\text{g}$ pour une surface spécifique de la poudre brute égale à $15\text{m}^2/\text{g}$.

2) Les contacts électriques :

Pour réaliser des contacts électriques sur les pastilles

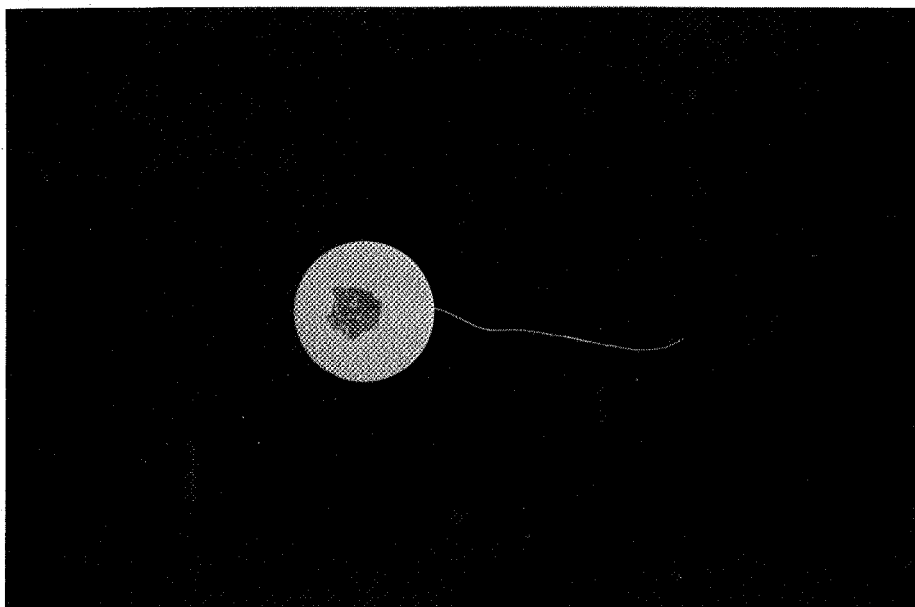


FIGURE III.1.

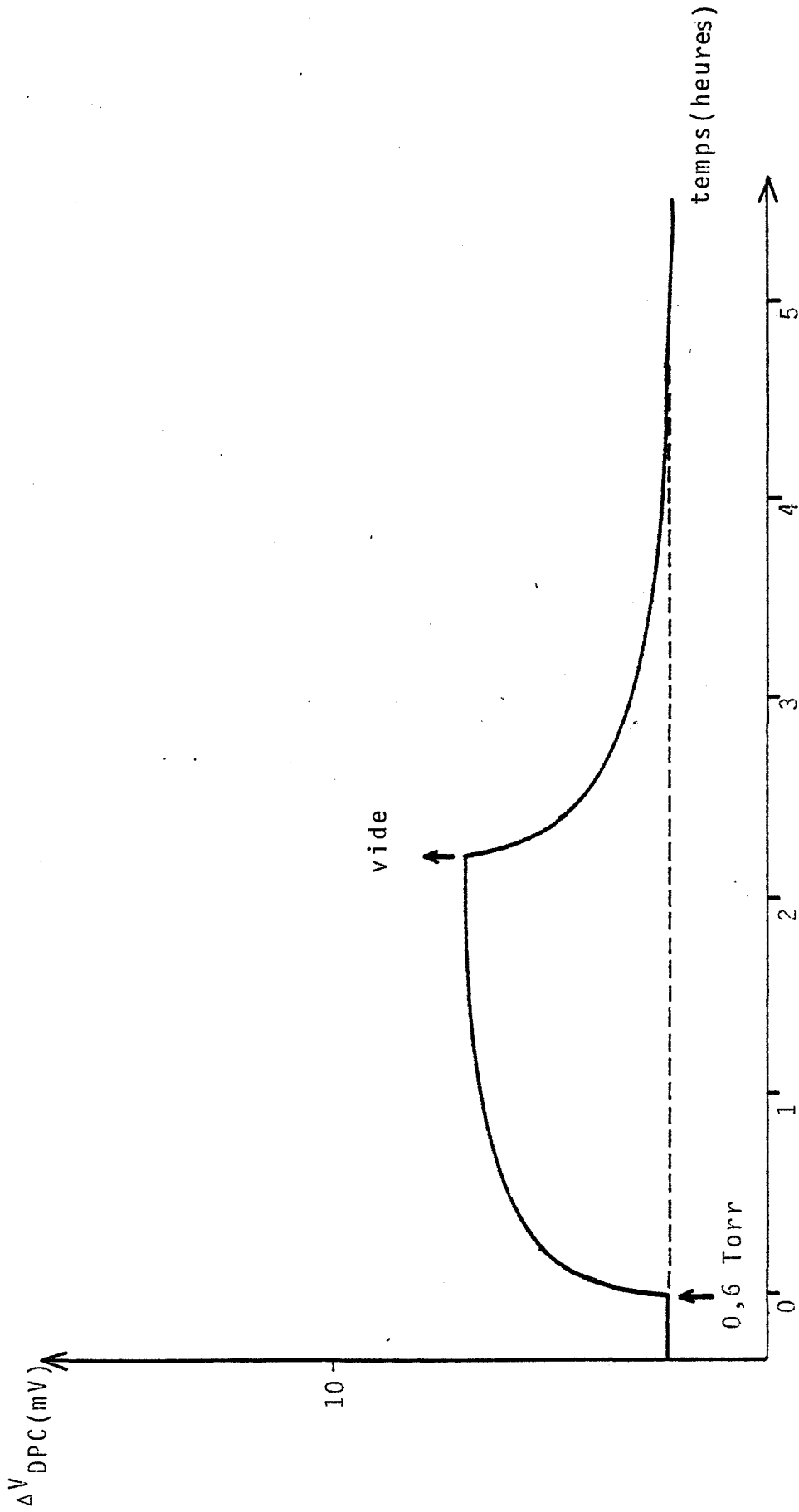


FIGURE III.2. Adsorption de l'oxygène sur SnO₂ à 20°

de dioxyde d'étain, nous avons utilisé une pâte à l'or commercialisée par la Société DEMETRON. Cette pâte séchée sous air à 120°C pendant 15 minutes, nous permet de fixer des fils de connexion en platine sur nos échantillons (figure III.1). La bonne qualité mécanique et les bonnes caractéristiques électriques des contacts ainsi réalisés, ont été mis en évidence dans des travaux précédents (72).

III. - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION D'OXYGENE SUR LE TRAVAIL DE SORTIE DU DIOXYDE D'ETAIN. RESULTATS ET DISCUSSION.

Dans une première étape, nous avons entrepris une étude systématique de l'action de l'oxygène sur le dioxyde d'étain par des mesures de travail de sortie. Afin d'avoir des échantillons qui présentent une bonne tenue mécanique, nous avons fritté ces premiers échantillons à la température de 600°C sous air.

A. ACTION DE L'OXYGENE SUR DES ELEMENTS TRAITES A 600°C.

1) Nos résultats :-

Les échantillons de dioxyde d'étain sont placés dans l'enceinte réactionnelle, puis dégazés sous un vide propre de 10^{-6} Torr jusqu'à ce que le signal différence de potentiel de contact se stabilise, ce qui intervient au bout d'une durée de 12 heures environ. On effectue alors des introductions d'oxygène sous différentes pressions comprises entre $1,5 \cdot 10^{-2}$ Torr et 10 Torr d'oxygène.

Pour chaque pression d'oxygène, les expériences ont été réalisées après avoir remis l'échantillon sous vide. Le domaine de température étudiée est compris entre 20°C et 340°C.

a) Comportement à 20°C :

La figure III.2. illustre les variations de la différence de potentiel de contact ΔV_{DPC} en fonction du temps pour une introduction d'oxygène à la pression de $6 \cdot 10^{-1}$ Torr. On constate que ΔV_{DPC} augmente et se stabilise au bout de 2 heures environ à une valeur de 6mV. Une remise sous vide de l'échantillon provoque un retour du signal à sa valeur initiale et cela au bout de 3 heures, ce qui implique une réversibilité totale du phénomène. Ces expériences ont été

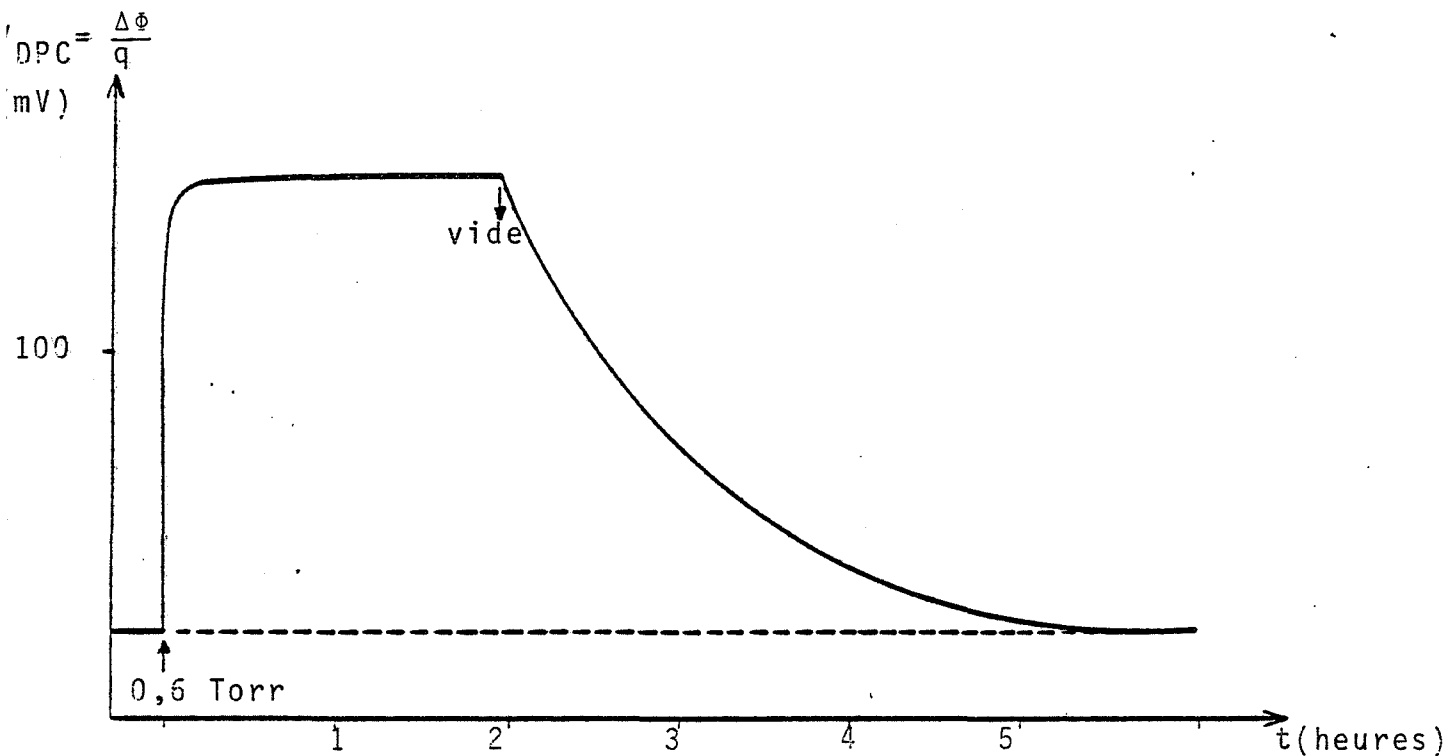


FIGURE III.3(a). Variation de V_{DPC} après une introduction de 0,6 Torr d'oxygène à la température de 220°C.

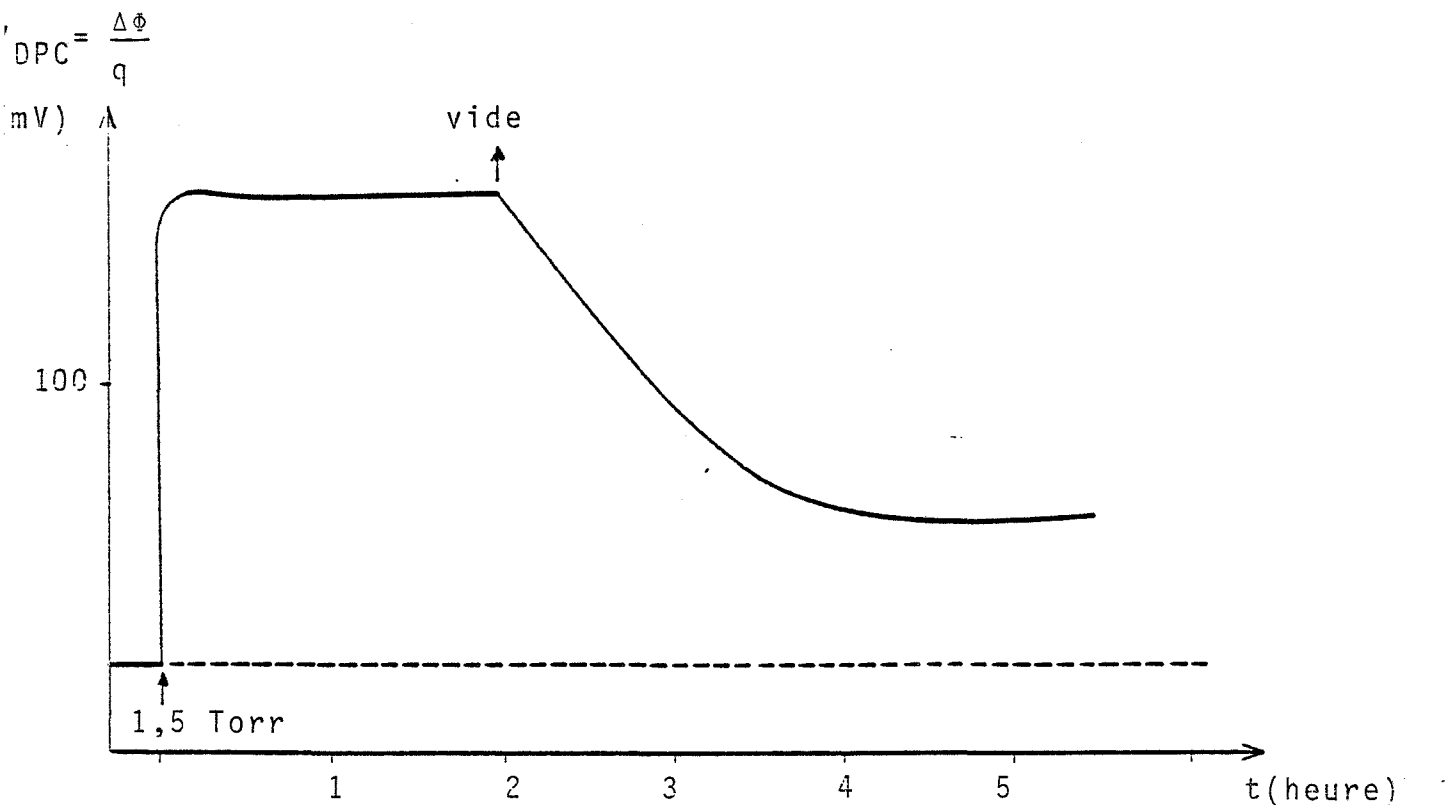


FIGURE III.3(b). Variation de V_{DPC} après une introduction de 1,5 Torr d'oxygène à la température de 220°C.

reprises sous différentes pressions d'oxygène : $1,5 \cdot 10^{-2}$ Torr, $8 \cdot 10^{-1}$ Torr et 1,5 Torr. L'allure des courbes est identique à celle que nous venons de décrire. Sur la figure III.6(a), nous avons porté la valeur maximale de ΔV_{DPC} (c'est à dire celle qui correspond à la valeur du palier), en fonction de la pression d'oxygène p_{O_2} . On vérifie que c'est une fonction croissante de p_{O_2} . Une étude analytique de la fonction $\Delta V_{DPC} = f(p_{O_2})$ sera faite dans un prochain paragraphe.

b) Comportement à 220°C.

Dans ce cas également, nous avons représenté sur la figure III.3(a) l'évolution de ΔV_{DPC} en fonction du temps, consécutive à une introduction de $6 \cdot 10^{-1}$ Torr d'oxygène. Cette fois-ci, la courbe correspond à une augmentation rapide du travail de sortie de SnO_2 . Il atteint au bout de 30 minutes seulement, un palier stable au cours du temps qui correspond à une valeur de ΔV_{DPC} de 160mV nettement supérieure à la valeur de 6mV trouvée pour la même pression et à la température de 20°C. En effectuant une remise de l'échantillon sous un vide dynamique de 10^{-6} Torr, on remarque que le signal revient à sa valeur initiale au bout de quelques heures et qu'il y a toujours réversibilité du phénomène.

Cependant, pour des pressions d'oxygène supérieures à $6 \cdot 10^{-1}$ Torr, et c'est le cas pour la courbe (b) de la figure III.3 ($p_{O_2}=1,5$ Torr), la réversibilité n'est que partielle dans les conditions expérimentales que nous nous sommes imposées, c'est à dire pour une durée de pompage de l'ordre d'une demi-douzaine d'heures. La courbe (2) de la figure III.6(a) donne les valeurs ΔV_{DPC} d'équilibre en fonction de p_{O_2} .

c) Comportement à 270°C.

Comme le montre la figure III.4 qui est relative à une expérience réalisée à 270°C sous une pression d'oxygène de $6 \cdot 10^{-1}$ Torr, on constate en comparant ces résultats aux courbes obtenues à plus basse température, que le phénomène de désorption est très nettement gêné par une élévation de température. Un pompage de 25 heures ne suffit pas pour avoir une désorption totale, alors qu'à 220°C et pour la même pression, la désorption était complète au bout de 4 heures de pompage.

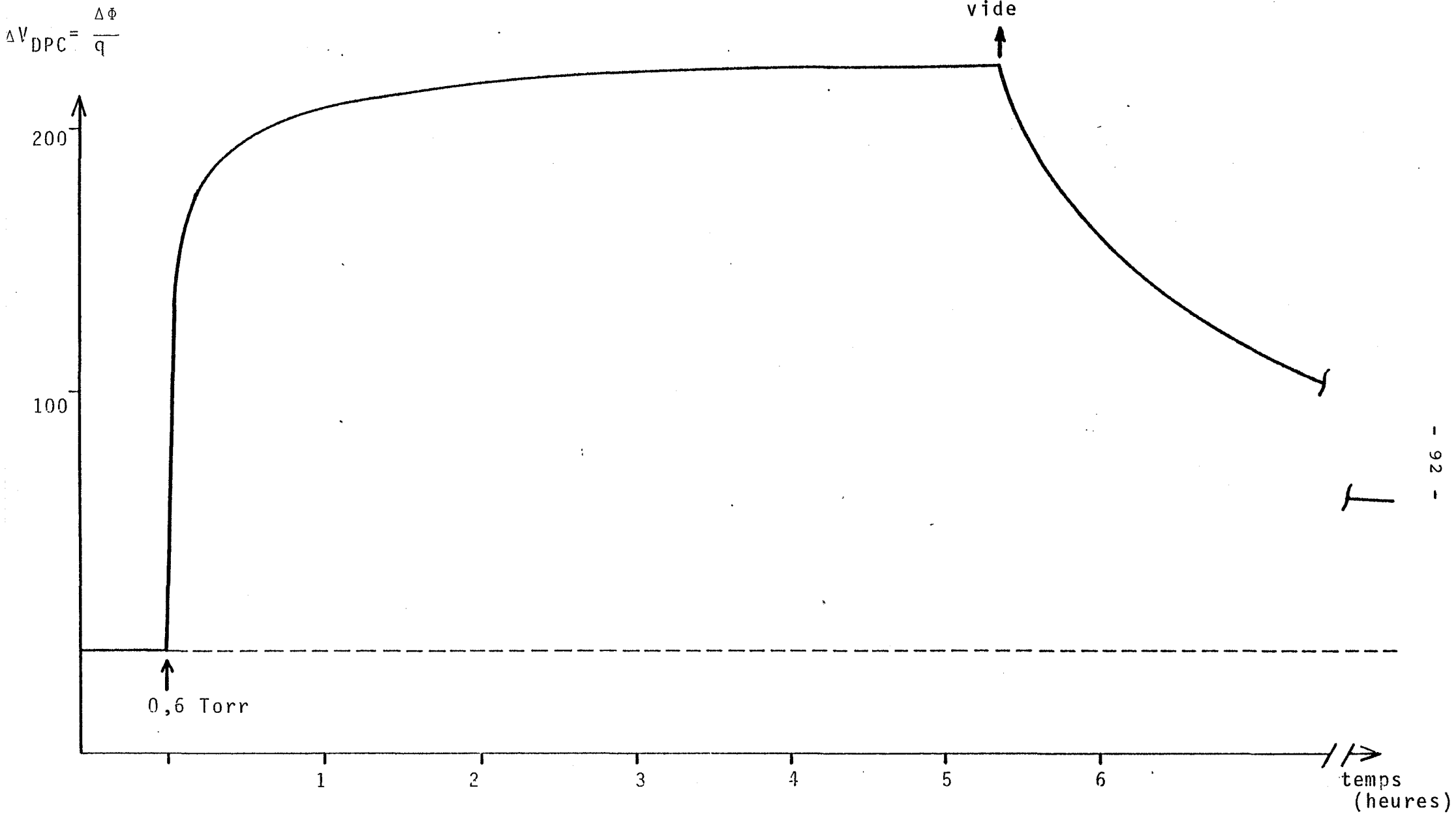


FIGURE III.4. Variation de V_{DPC} consécutive à une introduction de 0,6 Torr d'oxygène à la température de 270°C.

Ce résultat qui peut paraître paradoxal dans le cas d'une simple adsorption qui est généralement exothermique, sera discuté ultérieurement. Nos résultats $\Delta V_{DPC} = f(p_{O_2})$ sont portés sur la figure III.6 (a).

d) Comportement à 340°C.

Si l'on augmente encore la température, les conclusions précédentes restent toujours valables, à savoir augmentation rapide du signal, suivie d'un palier, puis désorption difficile.

Cependant, on constate qu'à partir de la température de 340°C, des phénomènes nouveaux apparaissent. En effet, si au moment de l'introduction de l'oxygène sur l'échantillon, il se produit encore une brusque variation du travail de sortie, on n'obtient plus directement un palier d'équilibre, mais une courbe à maximum. Le palier qui suit présente une moins bonne stabilité que ceux observés à plus basse température, et les maxima observés à cette température présentent une mauvaise reproductibilité. (fig III.5)

2) Commentaires et discussions :

a) Nature de la charge de surface :

Par le fait que la molécule d'oxygène ne présente pas de moment dipolaire permanent, nous supposons au cours de cette étude que la composante dipolaire V_D du travail de sortie est négligeable vis à vis de la contribution V_S due à la barrière de surface dans le solide. Cette hypothèse est celle généralement admise par de nombreux auteurs et en particulier par NOVOTNY (33), BEAUFILS (11), BOURASSEAU (14)... Dans ces conditions, $V_D \ll V_S$ et les variations du travail de sortie $\Delta\phi$ sont données par :

$$\Delta\phi = -q \Delta V_S$$

Si l'on tient compte que nos résultats expérimentaux représentatifs de la mesure de $\Delta\phi$ donnent des variations positives de cette grandeur en fonction de la pression d'oxygène, on peut conclure d'après la relation précédente que l'adsorption de l'oxygène sur SnO_2 provoque une diminution de V_S . Cela correspond à la présence d'espèces

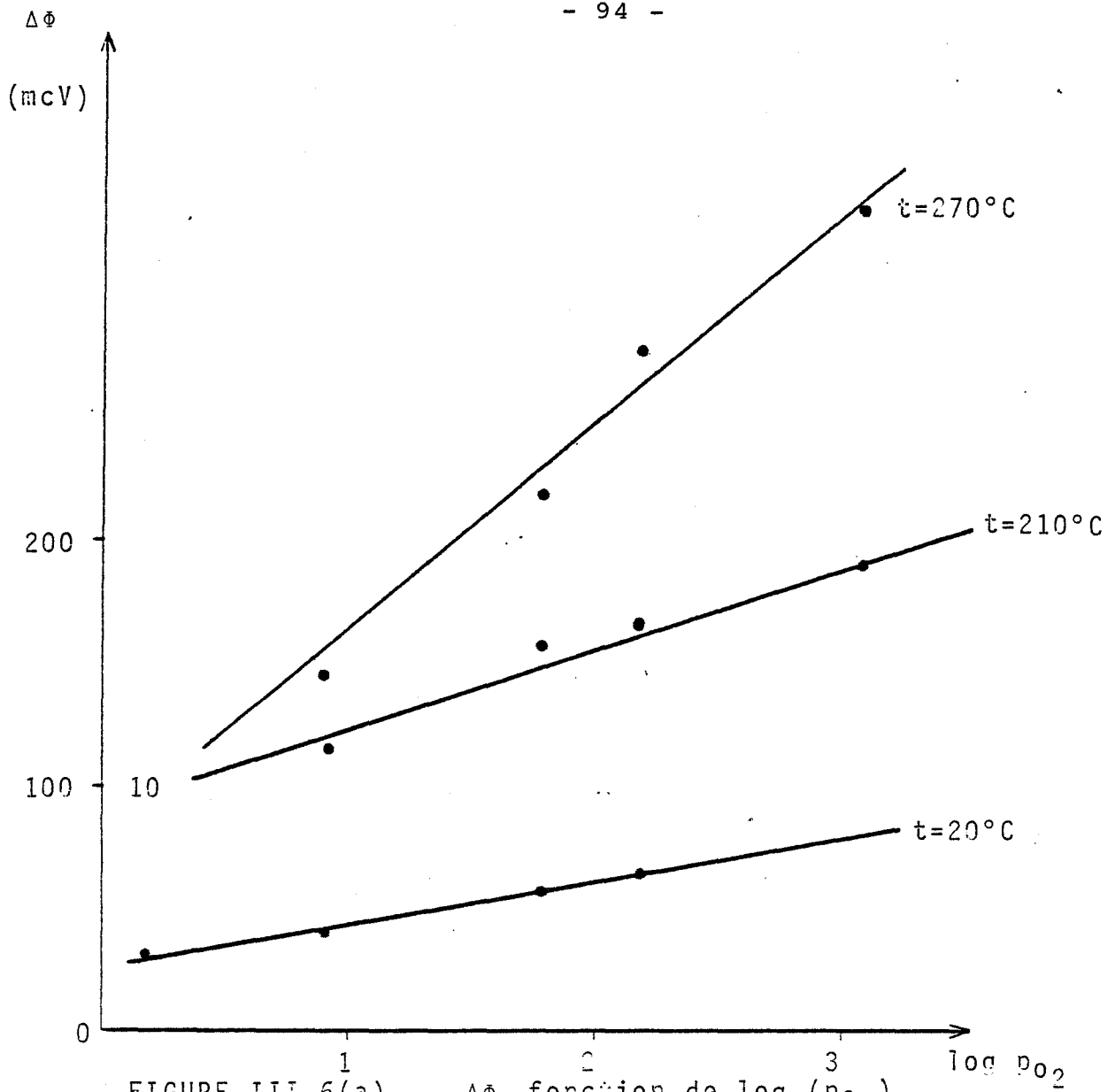


FIGURE III 6(a)

$\Delta\Phi$ fonction de $\log (p_{O_2})$

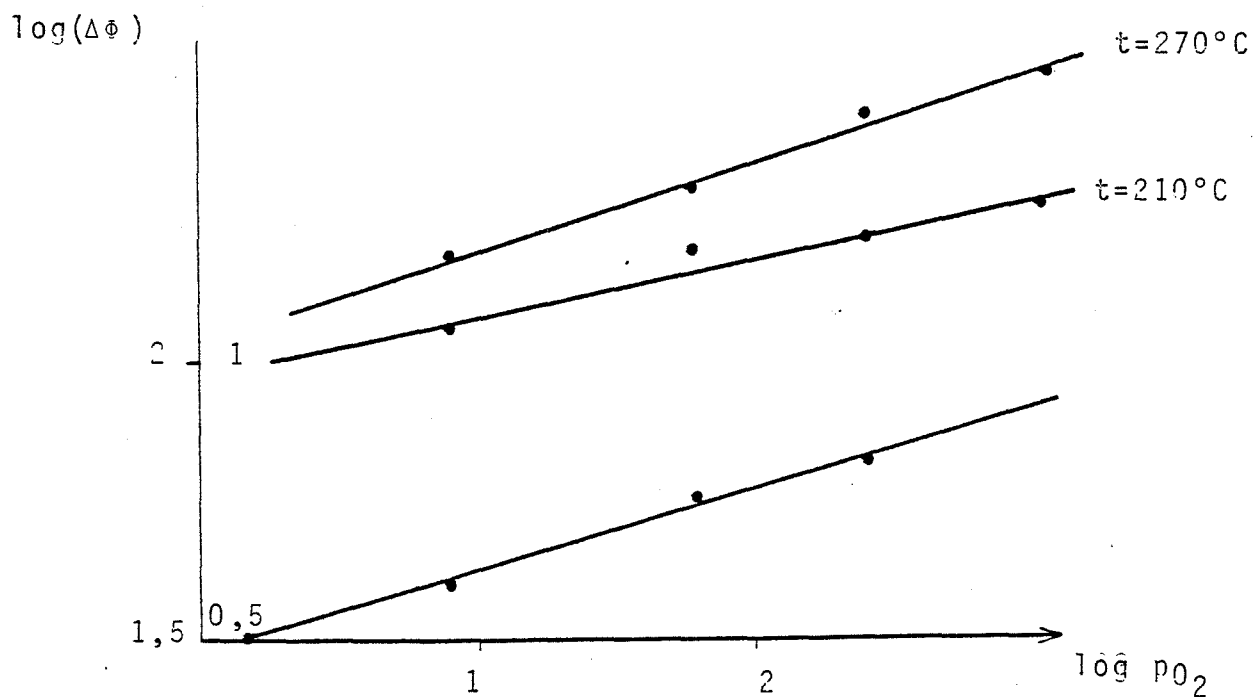


FIGURE III 6(b)

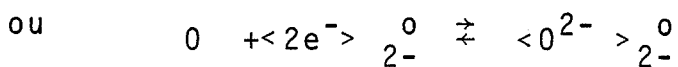
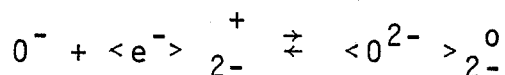
Tracé des courbes $\log (\Delta\Phi)$ en fonction de $\log (p_{O_2})$

négatives à la surface. (voir chapitre I).

Parmi ces espèces, on peut en distinguer deux sortes comme le signalent BONNELLE et ses collaborateurs (39) :

- les espèces adsorbées qui ne font pas partie du réseau de l'oxyde : c'est le cas des espèces O_2^- ou O^- qui appartiennent à la surface.

- les espèces O^{2-} qui s'incorporent et qui appartiennent au réseau. Dans ce dernier cas, on a en effet une réaction du type :



et on peut considérer que la concentration en éléments $\langle O^{2-} \rangle_{2-}^0$ est constante quelle que soit la pression d'oxygène.

Dans ces conditions, les variations du travail de sortie que nous avons enregistrées en fonction de la pression ne sont pas représentatives des espèces adsorbées O^{2-} . On peut alors penser qu'il serait préférable d'introduire les lacunes d'oxygène de surface et qui sont des espèces diluées, mais alors le travail de sortie serait une fonction décroissante de la pression, ce qui est contraire à nos résultats expérimentaux.

Il semble donc que les variations du travail de sortie soient bien liées à la présence des espèces O_2^- ou O^- présentes à la surface du solide.

b) Influence de la pression :

Dans le but de pouvoir dégager un modèle d'adsorption, nous avons essayé de trouver une loi reliant $\Delta\phi$ à la pression d'oxygène pO_2 .

Sur la figure III 6a et III 6 b, nous avons porté respectivement les valeurs de $\Delta\phi$ à l'équilibre en fonction de $\log(pO_2)$ et $\log(\Delta\phi)$ en fonction de $\log(pO_2)$. Nos résultats montrent que deux types de lois sont vérifiées aux différentes températures et que la

variation de $\Delta\Phi$ en fonction de p_{O_2} peut être représentée indifféremment par une loi du type

$$\Delta\Phi = A + B \text{ Log } p_{O_2}$$

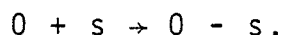
ou

$$\Delta\Phi = C p_{O_2}^{\frac{1}{n}} \quad \text{avec } 6 \leq n \leq 10$$

Dans l'hypothèse où il y a proportionnalité entre $\Delta\Phi$ et la concentration en oxygène adsorbée à l'équilibre, ces lois peuvent correspondre à divers modèles d'adsorption c'est à dire à diverses hypothèses physiques concernant essentiellement le solide. Nous rappelons les conditions qui sont à l'origine de ces différents modèles.

- modèle de LANGMUIR

On fait l'hypothèse qu'il ne se forme qu'une seule couche, qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées et que la surface est uniforme, c'est à dire que tous les sites sont équivalents du point de vue énergétique. Dans ces conditions, l'adsorption d'oxygène atomique sur un site s s'écrit :



La chaleur d'adsorption ΔH est constante quel que soit le degré de recouvrement θ . A l'équilibre, on a :

$$\frac{\theta}{(1-\theta) p_{O_2}^{\frac{1}{2}}} = K \text{ d'où } \theta = \frac{K p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{1 + K p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}$$

où K est la constante d'équilibre qui s'exprime en fonction de la température par :

$$K = K_0 \exp \left(- \frac{\Delta H}{RT} \right)$$

On obtient alors une loi homographique du degré de recouvrement θ en fonction de la pression d'oxygène. Dans le cas de faible recouvrement ($\theta \ll 1$) ou si l'on néglige le phénomène de désorption devant celui d'adsorption, on a tout simplement une relation

du type $\theta = K p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$. Dans ce modèle à une seule étape, on a une loi du type

$$\theta = K p_{O_2}^{\frac{1}{4}}$$

dans laquelle n ne peut être supérieur à 2.

Dans l'hypothèse où les molécules adsorbées sont à l'origine de la création ou de l'annihilation de défauts intrinsèques δ à la surface du solide, on peut exprimer la concentration des défauts chargés en fonction de la pression d'oxygène et on trouve alors des lois de type (voir chapitre III.(I)

$$|\delta| = C p_{O_2}^{\frac{1}{n}}$$

avec $n = 4$ si le défaut est simplement ionisé, $n=6$ si le défaut est doublement ionisé.

Dans le cas de SnO_2 où nous avons effectivement trouvé des lois du type

$$\Delta\phi = C p_{O_2}^{\frac{1}{6}}$$

admettre ce type de loi reviendrait à identifier les variations du travail de sortie aux défauts intrinsèques du solide c'est à dire aux espèces $< >^{2+}$. Or, nous avons vu précédemment que cette hypothèse n'était pas compatible avec nos résultats.

On en déduit que le modèle de LANGMUIR n'est pas conforme à nos résultats.

- modèle de FREUNDLICH

Ce modèle suppose que les particules adsorbées n'interagissent pas entre elles, mais que les sites d'adsorption sont distribués selon des valeurs différentes de ΔH . En supposant que l'on a une distribution de sites du type exponentiel en fonction de ΔH , c'est à dire :

$$n = n_0 \exp \left(- \frac{\Delta H_i}{\Delta H_0} \right)$$

où n_i représente le nombre de sites de type i et ΔH_i la chaleur d'adsorption pour les sites i . ; on arrive pour les faibles valeurs du degré de recouvrement à une expression du type :

$$\theta = a P^n \text{ avec } n = \frac{RT}{\Delta H_0}$$

- Modèle de TEMKIN :

En posant comme hypothèse de départ, que la chaleur d'adsorption H varie linéairement avec le degré de recouvrement, c'est à dire :

$$| \Delta H | = | \Delta H_0 | (1 - \beta \theta)$$

il vient dans le domaine des recouvrements moyens :

$$\theta = \frac{RT}{\Delta H_0 \beta} \text{ Log } AP$$

et cette expression constitue l'isotherme de TEMKIN.

On peut justifier a posteriori le fait que ΔH varie au cours de l'adsorption dans le cas où il y a chimisorption d'espèces avec un transfert électronique entre le solide et le gaz. Si des espèces électro-négatives d'affinité électronique A s'adsorbent sur un solide de travail de sortie ϕ (voir chapitre I §V), l'énergie mise en jeu au cours de l'adsorption est $\Delta H = A - \phi$ et au fur et à mesure que l'adsorption progresse, le travail de sortie augmente faisant diminuer ΔH , comme on peut le voir sur la figure III.7. Ce modèle électronique dû en particulier à AIGRAIN et DUGAS permet de constater la validité de l'hypothèse de TEMKIN.

- Isotherme d'ELOVITCH.

Lorsqu'on étudie la cinétique globale de l'adsorption, on est amené à faire des hypothèses sur les mécanismes de fixation et de désorption.

Dans le mécanisme de fixation d'ELOVITCH, on admet qu'une partie de surface, même recouverte, peut encore fixer des molécules de gaz. La disparition des sites est alors assimilable à une réaction d'ordre 2 par rapport à ces sites.

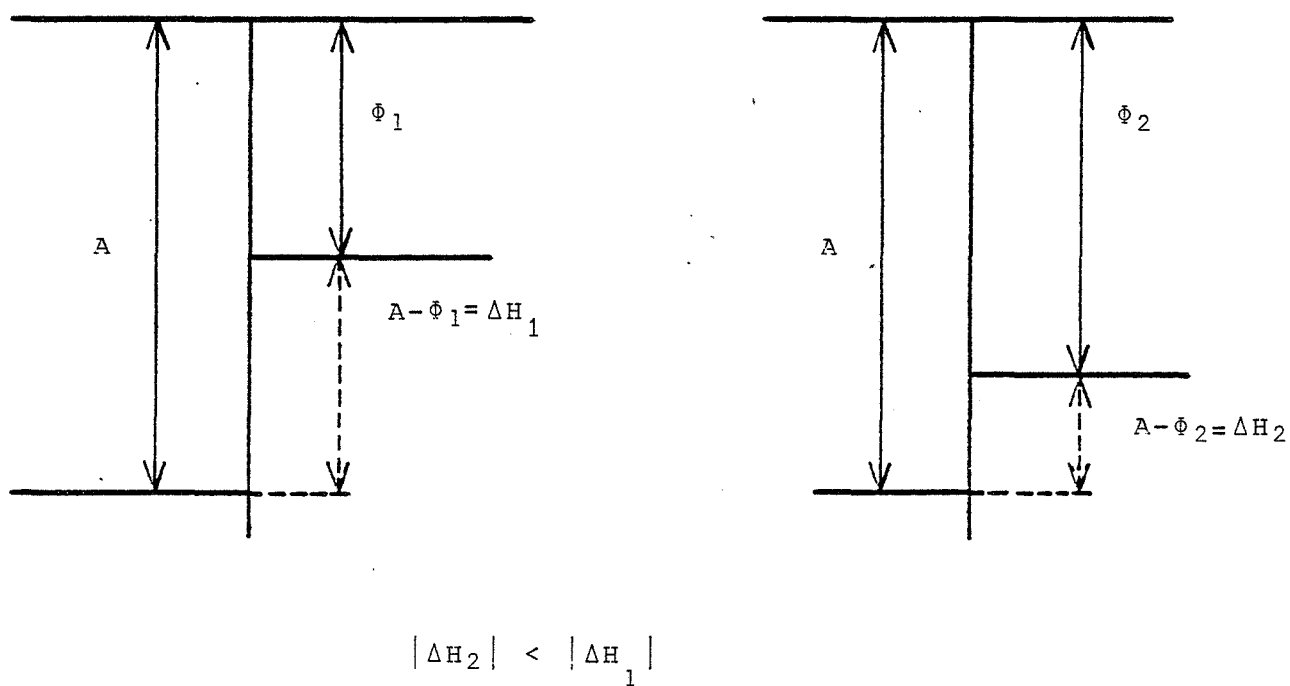


FIGURE III.7. Variation de l'énergie d'adsorption au cours du processus d'adsorption

En ce qui concerne la désorption, on suppose qu'elle est de l'ordre 1 par rapport à la quantité de molécules adsorbées.

L'isotherme d'ELOVITCH qui correspond à une fixation d'ordre 2 et à une désorption d'ordre 1 s'exprime par la relation

$$\alpha P = n_{\infty} e^{bn_{\infty}}$$

ou bien en passant au logarithme

$$n_{\infty} + \frac{1}{b} \text{Log } n_{\infty} = \frac{1}{b} \text{Log } P$$

L'isotherme d'ELOVITCH ne diffère de celui de TEMKIN que par le terme $\text{Log } n_{\infty}$ qui devient négligeable devant n_{∞} dès que la quantité adsorbée est assez importante.

A l'équilibre, et dans l'hypothèse où $\Delta\phi$ est bien proportionnel à la concentration en oxygène adsorbé, on a constaté que seul le modèle de LANGMUIR était incompatible avec nos résultats expérimentaux. Le modèle de TEMKIN qui fait intervenir une chaleur d'adsorption variable avec la quantité adsorbée, nous semble le plus probable dans le cas où l'on a une chimisorption avec un échange électronique entre le gaz et le solide. Cependant, les résultats expérimentaux ne nous permettent pas de trancher rigoureusement. Le phénomène est sûrement plus complexe et peut faire intervenir soit une adsorption type TEMKIN à chaleur d'adsorption variable sur des sites différents, soit une adsorption de type TEMKIN avec une régénération des sites.

c) Influence de la température :

La figure III 6(a) où nous avons porté $\Delta\phi$ en fonction de $\log(p_{O_2})$ nous permet de constater que la variation du travail de sortie $\Delta\phi$ augmente de façon continue avec la température. La figure III.8 qui représente les variations de $\Delta\phi$ en fonction du temps, après une introduction d'oxygène à la pression de 8.10^{-2} Torr, et ce, pour différentes températures, montre le même sens d'évolution de $\Delta\phi$ en fonction de la température.

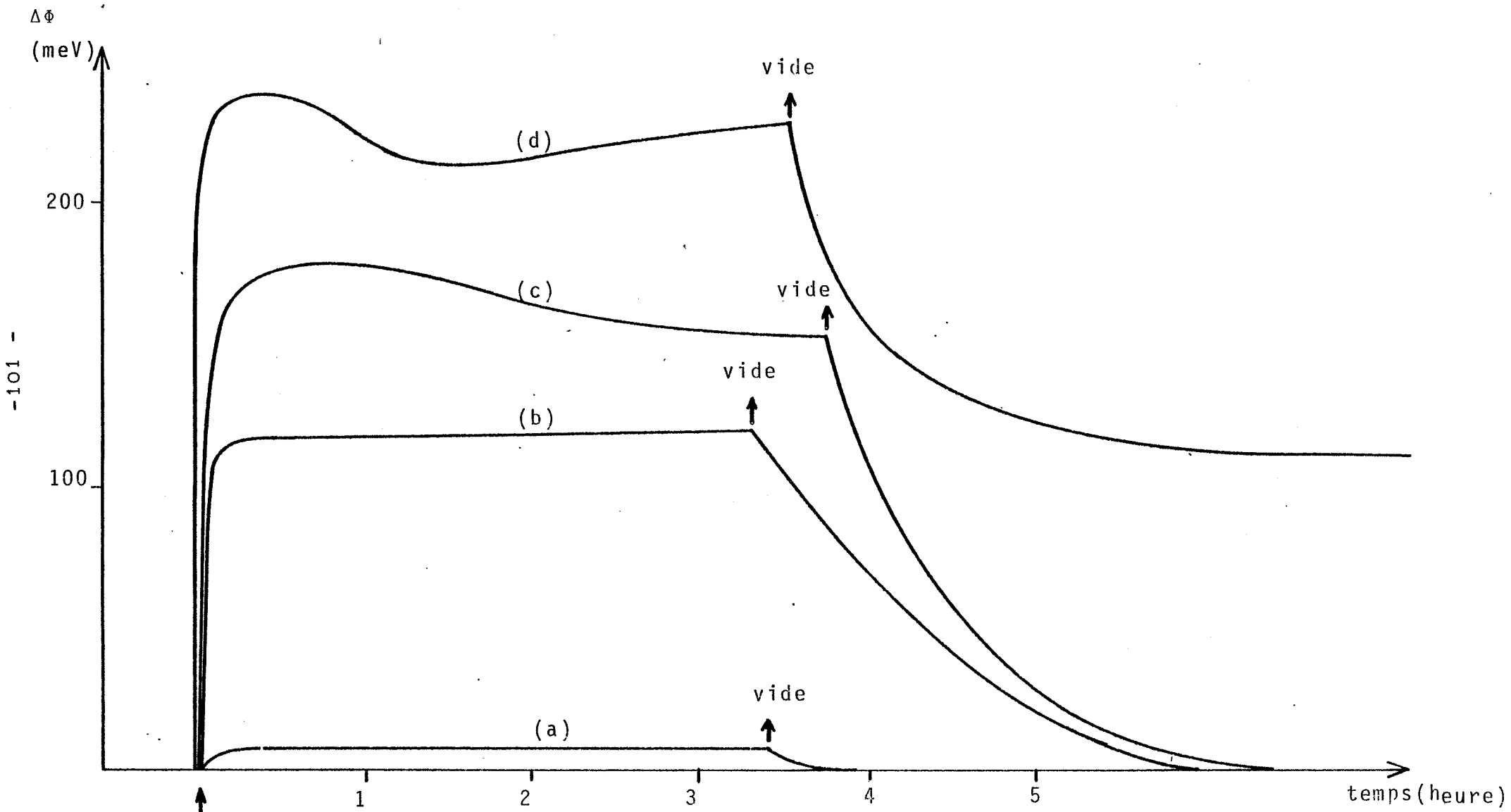


FIGURE III.8. Variation du travail de sortie en fonction du temps pour une introduction de 0,08 Torr d'oxygène aux températures de (a) 20°C (b) 220°C (c) 270°C (d) 340°C

Cette augmentation du travail de sortie correspond à une augmentation de la valeur absolue de la charge électrique de surface. Or, la charge de surface peut croître d'une part parce que le degré de recouvrement augmente, d'autre part, parce que la charge électrique par atome d'oxygène augmente.

Nous pensons que la première hypothèse ne peut pas être retenue car une réaction d'adsorption est généralement une réaction exothermique ($\Delta H < 0$) et une augmentation de température facilitera le processus de désorption, c'est à dire conduira à une diminution du nombre de particules adsorbées en surface. Ce point a pu être vérifié par des mesures de thermogravimétrie effectuées sur une thermobalance SETARAM. L'enregistrement de la variation de masse d'un échantillon de SnO_2 sous atmosphère d'oxygène montre en effet que la masse adsorbée diminue de façon régulière (figure III.9) lors d'une augmentation de la température.

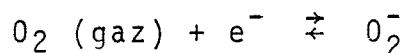
Deux facteurs peuvent conduire à notre deuxième hypothèse :

- la chimisorption étant un processus activé, le transfert électronique entre le solide et les espèces en surface est favorisé par une élévation de température et par conséquent, la concentration en espèces chimisorbées ionisées peut augmenter lorsqu'on fournit de l'énergie au système.

- la charge spécifique des atomes d'oxygène peut croître du fait de l'adsorption à haute température de l'oxygène sous une forme plus négative qu'à basse température ; cela est rendu possible par le fait que l'oxygène à l'état adsorbé peut avoir différents degrés d'oxydation. Cette hypothèse a été justifiée par différents auteurs (74,75,39).

GILLOT et al. en particulier, ont mis en évidence deux types d'oxygène à la surface du dioxyde d'étain par des mesures de thermodesorption et de R.P.E. (74)

*une forme O_2^- prépondérante à des températures inférieures à 290°C qui se forme à partir d'oxygène gazeux suivant le schéma



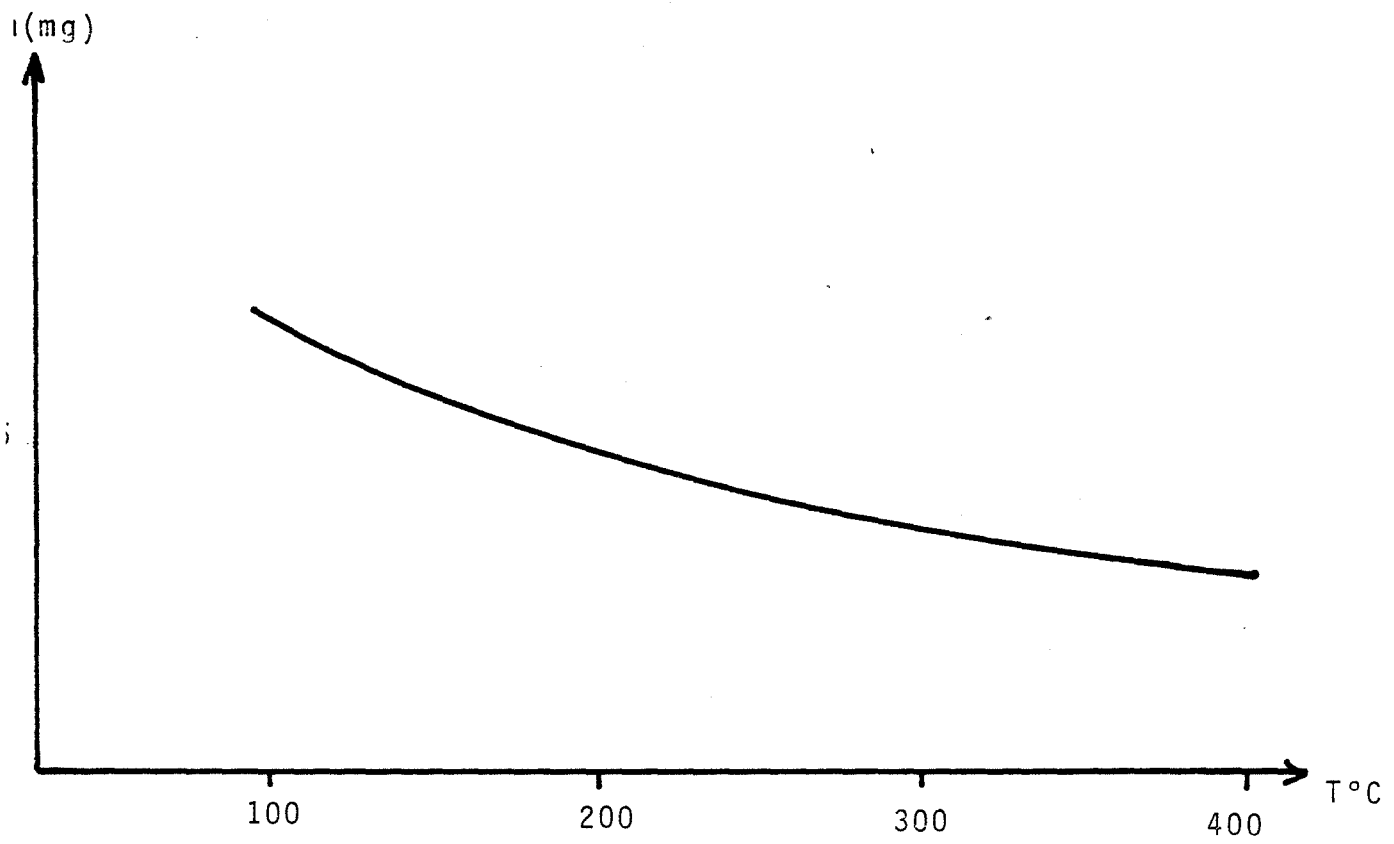
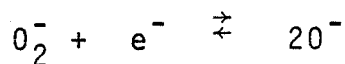
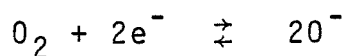


FIGURE III.9. Variation de la masse adsorbée à la surface de SnO_2 en fonction de la température. $p_{\text{O}_2} = 2$ Torr

*une forme dissociée O^- prépondérante aux températures supérieures à $290^\circ C$ qui se forme soit à partir d'oxygène gazeux O_2 , soit à partir d'ions O_2^- suivant les réactions :



Dans ces conditions, nos résultats sont bien compatibles avec deux formes d'oxygène adsorbées à la surface du dioxyde d'étain.

- une forme faiblement chargée O_2^- que l'on rencontre préférentiellement à basse température,
- une forme plus chargée qui apparaît à haute température par adsorption d'oxygène sous forme O^- .

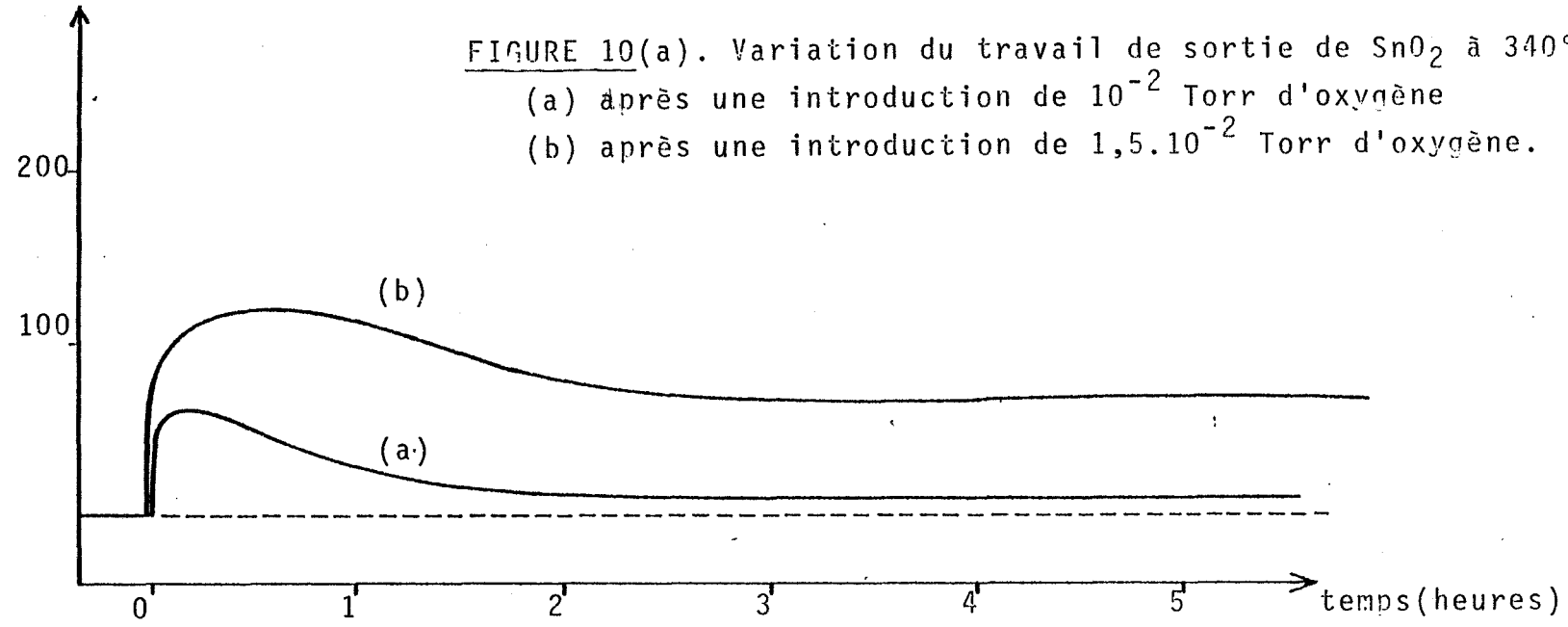
A partir de mesures de potentiel de surface et de thermogravimétrie, des résultats similaires ont été trouvés par BARBAUX et al. (39), au cours d'une étude de l'adsorption de l'oxygène sur le tétraoxyde de cobalt Co_3O_4 dans un domaine de température compris entre $20^\circ C$ et $400^\circ C$.

Leurs conclusions sont analogues à celles formulées pour SnO_2 . La présence à haute température d'une forme O^- nécessairement plus fortement liée au solide que l'espèce O_2^- qui ne met en jeu qu'un seul électron pour deux atomes d'oxygène, peut expliquer le caractère irréversible que nous avons trouvé sur les courbes de désorption dans le domaine des plus hautes températures étudiées ($t > 270^\circ$). Indirectement, ce caractère irréversible à partir de $270^\circ C$ confirme la présence d'au moins deux espèces adsorbées différentes, suivant la température de travail.

Là encore ces résultats sont en bon accord avec ceux de YAMAZOE et al (73) qui par des mesures de thermodésorption, ont pu montrer que les espèces O_2^- étaient entièrement désorbées à une température de $150^\circ C$ alors qu'il faut chauffer au moins jusqu'à $520^\circ C$ pour désorber les espèces O^-

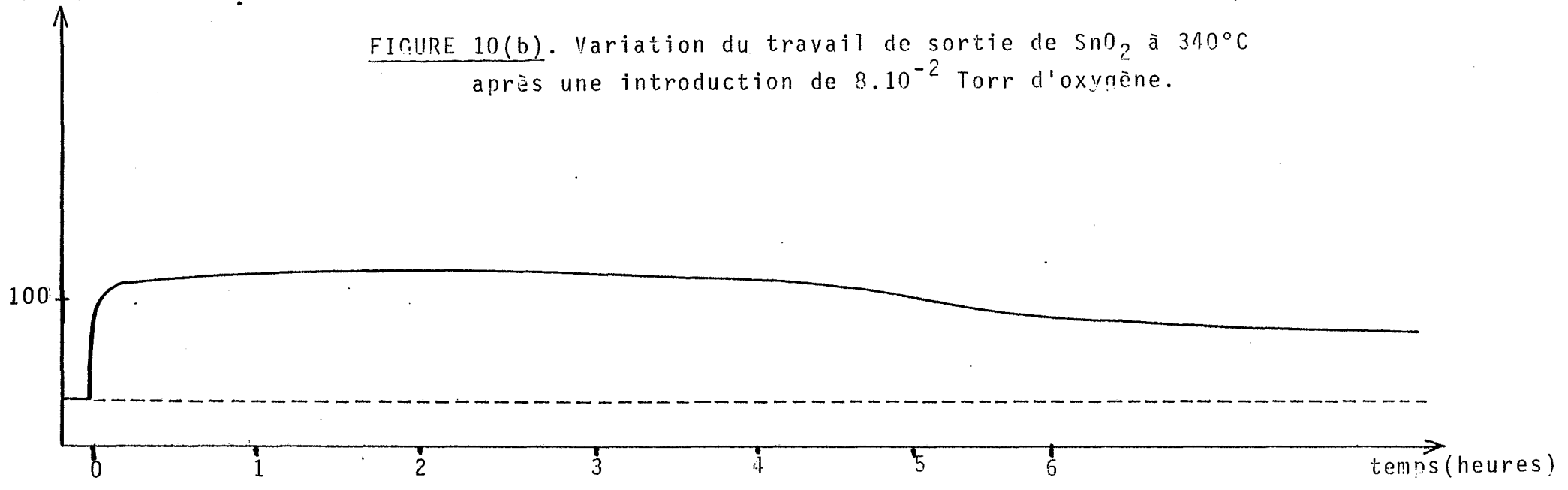
$\Delta\phi$ (meV)

FIGURE 10(a). Variation du travail de sortie de SnO_2 à 340°C
(a) après une introduction de 10^{-2} Torr d'oxygène
(b) après une introduction de $1,5 \cdot 10^{-2}$ Torr d'oxygène.



$\Delta\phi$ (meV)

FIGURE 10(b). Variation du travail de sortie de SnO_2 à 340°C
après une introduction de $8 \cdot 10^{-2}$ Torr d'oxygène.



B. ACTION DE L'OXYGENE SUR DES ECHANTILLONS DE SnO₂ TRAITES
A 500°C :

Dans le cadre de nos études sur les capteurs à gaz qui sont fabriqués à partir d'oxydes métalliques semi-conducteurs et qui mettent à profit les transferts électroniques entre le solide et les gaz adsorbés à la surface, il est apparu qu'un frittage à 500°C seulement pouvait conférer à des éléments de SnO₂ un comportement en conductivité électrique caractéristique de la présence de certains gaz adsorbés.

Pour cette raison, nous avons poursuivi nos travaux sur des échantillons frittés à 500°C pendant 15 minutes et en nous intéressant en priorité à des mesures de potentiel de surface aux températures les plus hautes que l'on puisse atteindre avec notre appareillage (340°-380°C) afin de nous rapprocher le plus possible des températures d'exploitation des capteurs qui se situent entre 400°C et 500°C.

1) Etude des variations du travail de sortie :

a) *Résultats expérimentaux :*

Dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, nous avons suivi l'évolution du travail de sortie d'échantillons de dioxyde d'étain pour des introductions d'oxygène effectuées à des pressions différentes : 10^{-2} Torr, $1,5 \cdot 10^{-2}$ Torr et $8 \cdot 10^{-2}$ Torr et ce, à la température de 340°C. Les courbes (1) et (2) de la figure III.10(a) qui correspondent respectivement aux introductions de 10^{-2} Torr et $1,5 \cdot 10^{-2}$ Torr, permettent de constater une rapide augmentation du travail de sortie suivie d'une diminution. Le travail de sortie se stabilise ensuite à une valeur ϕ_{∞} supérieure à la valeur initiale ϕ_0 .

La courbe représentée sur la figure III.b est obtenue après introduction d'oxygène à $8 \cdot 10^{-2}$ Torr. Elle présente un maximum plus étalé dans le temps suivi d'un retour sur un palier au bout d'une dizaine d'heures. Pour cette pression, la valeur du travail de sortie ϕ_{∞} sur le palier est supérieure aux valeurs trouvées pour des pressions inférieures.

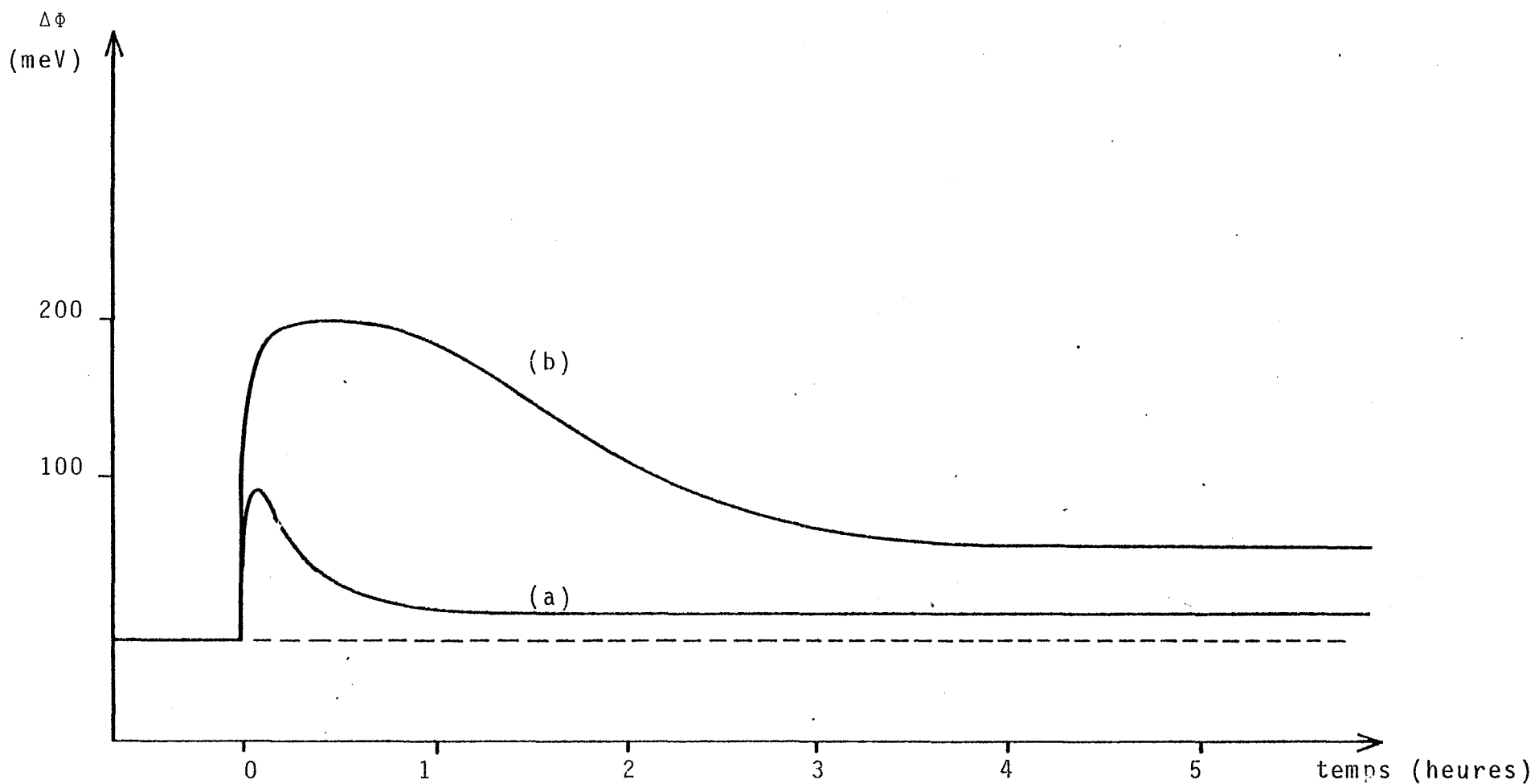


FIGURE 11. Evolution du travail de sortie de SnO_2 à 380°

(a) après une introduction d'oxygène de 10^{-2} Torr

(b) après une introduction d'oxygène de $4,5 \cdot 10^{-2}$ Torr.

A la température de 380°C, les courbes d'évolution du travail de sortie présentent les mêmes particularités, avec des maxima plus accentués et des retours plus rapides. (figure III.11(a) et (b)).

Les courbes à maxima obtenues à 340°C et à 380°C sur des échantillons préparés à 500°C sont comparables au type de courbes obtenues à 340°C sur des échantillons frittés à 600°C. Cependant, nos échantillons traités à 500°C présentent des paliers beaucoup plus stables dans le temps et une meilleure reproductibilité du phénomène. Pour ces différentes raisons, ce sont les résultats obtenus à haute température sur des échantillons frittés à 500°C qui seront exploités pour l'interprétation cinétique.

b) Modèle cinétique :

La forme particulière des courbes obtenues à haute température correspond à un modèle cinétique complexe et exclut un régime cinétique pur qui conduirait à une variation monotone du travail de sortie en fonction du temps.

Nous envisagerons un régime cinétique mixte qui implique une réaction en plusieurs étapes élémentaires.

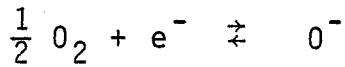
Si l'on tient compte des résultats que nous venons d'exposer, on peut penser que dans notre domaine de hautes températures, l'adsorption de l'oxygène fait intervenir au moins deux étapes : une étape de formation de O^- et une étape de formation de O^{2-} .

Dans cette hypothèse, il convient de préciser la relation qui existe entre $\Delta\phi$ et les espèces adsorbées. Les espèces O^{2-} font partie du réseau par incorporation dans les lacunes anioniques et il est alors préférable d'envisager les lacunes d'oxygène qui sont des espèces diluées.

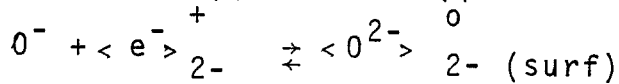
Compte-tenu de l'influence de la pression d'oxygène sur le travail de sortie, nous avons vu qu'il ne pouvait pas être relié à la concentration en lacunes ; il s'ensuit que la variation du travail de sortie devra être reliée à celle des O^- . Cette hypothèse a été faite par d'autres auteurs (39) dans le système $O_2-Co_3O_4$.

Nous allons donc envisager un modèle cinétique faisant intervenir les étapes élémentaires suivantes :

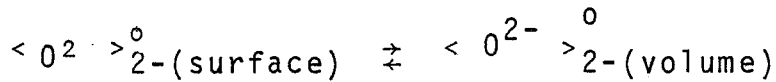
1. L'adsorption de l'oxygène sous forme O^-



2. L'incorporation de l'ion O^- dans le réseau par réaction avec une lacune de surface (que nous supposons non ionisée) :



3. La diffusion des lacunes du volume vers la surface



k_s , k_1 , k_2 , k_2' représentent les constantes cinétiques des réactions (1) et (2) dans le sens direct et inverse, D le coefficient de diffusion et l l'épaisseur de l'échantillon.

En désignant respectivement les concentrations $|O^-|$, $|\langle O^{2-} \rangle_{2-}^0 \text{ surf}|$ et $|\langle O^{2-} \rangle_{2-}^0 \text{ (volume)}|$ par X , C_s , et C_i , le modèle cinétique se ramène au système suivant :

$$\frac{dX}{dt} = k_1 p_{O_2}^{\frac{1}{2}} |e^-| - k_1' X - k_2 X |\langle e^- \rangle_{2-}^+| + k_2' C_s \quad (1)$$

$$\frac{dC_s}{dt} = k_2 X |\langle e^- \rangle_{2-}^+| - k_2' C_s - \frac{D}{l} (C_s - C_i) \quad (2)$$

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{D}{l} (C_s - C_i) \quad (3)$$

dans l'hypothèse d'un gradient linéaire.

Il convient d'ajouter, au système précédent, la relation reliant le travail de sortie à la concentration en O^- soit :

$$\frac{d(\Delta\Phi)}{dt} = k \frac{d|O^-|}{dt} = k \frac{dX}{dt} \quad (4)$$

C_i n'est pas une espèce intermédiaire et ses variations en fonction du temps ne font que traduire l'accumulation des défauts au coeur du volume.

Pour résoudre, nous nous placerons dans l'hypothèse d'un régime mixte pour lequel une seule espèce intermédiaire X est variable en fonction du temps.

Cela revient donc à poser :

$$\frac{dX}{dt} \neq 0 \text{ et } \frac{dC_s}{dt} = 0$$

Le système mathématique devient alors :

$$\frac{dX}{dt} = k_1 p_{O_2}^{\frac{1}{2}} e^- - k_1' X - \frac{D}{\ell} (C_s - C_i) \quad (1')$$

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{D}{\ell} (C_s - C_i) \quad (2')$$

Le modèle cinétique se ramène à un système de deux équations différentielles.

En supposant la concentration en électrons $|e^-|$ constante, on obtient par dérivation, puis par substitution le système d'équations différentielles du second ordre qui suit :

$$\frac{d^2X}{dt^2} + \left(k_1' + \frac{D}{\ell}\right) \frac{dX}{dt} + k_1' \frac{D}{\ell} X = k_1 \frac{D}{\ell} p_{O_2}^{\frac{1}{2}} |e^-| \quad (1'')$$

$$\frac{d^2C_i}{dt^2} + \frac{D}{\ell} \frac{dC_i}{dt} = 0 \quad (2'')$$

Pour résoudre l'équation (1'') il faut savoir si l'équation :

$$r^2 + \left(k_1' + \frac{D}{\ell}\right)r + k_1' \frac{D}{\ell} = 0$$

admet des racines réelles ou imaginaires.

Le discriminant Δ de l'équation précédente vaut :

$$\Delta = \left(k_1' + \frac{D}{\ell}\right)^2 - 4k_1' \frac{D}{\ell} = k_1'^2 + 2k_1' \frac{D}{\ell} + \frac{D^2}{\ell^2}$$

$$\Delta = \left(k_1' - \frac{D}{\ell}\right)^2$$

Le discriminant est positif si $k_1' \neq \frac{D}{\ell}$. On a donc deux racines réelles :

$$r_1 = \frac{-(k_1' + \frac{D}{\ell}) + \sqrt{\Delta}}{2}$$

$$r_2 = \frac{-(k_1' + \frac{D}{\ell}) - \sqrt{\Delta}}{2}$$

les deux racines r_1 et r_2 sont négatives ; par conséquent, on obtient :

$$X = \lambda_1 \exp r_1 t + \mu_1 \exp r_2 t + X_0$$

La constante X_0 est déterminée en reportant l'expression de X dans (1") et en regardant la limite de X pour $t \rightarrow +\infty$; dans ces conditions :

$$X_0 = \frac{k_1}{k_1'} p_{02}^{\frac{1}{2}} |e^-|$$

D'autre part, si pour $t=0$, la concentration en 0^- est nulle, on obtient :

$$\lambda_1 + \mu_1 + X_0 = 0$$

d'où l'expression de X :

$$X = \lambda_1(\exp r_1 t - \exp r_2 t) - X_0(\exp r_2 t - 1)$$

On peut vérifier simplement que la fonction $X = f(t)$ passe bien par un maximum - et que pour $t \rightarrow +\infty$

$$X \text{ est supérieur à } X_{\text{initial}} = 0$$

Cette hypothèse conduit à une expression de la concentration des $|0^-|$ et par suite de la variation du travail de sortie $\Delta\phi$, qui correspond aux courbes expérimentales, présentant un maximum avec retour à une valeur supérieure à la valeur initiale.

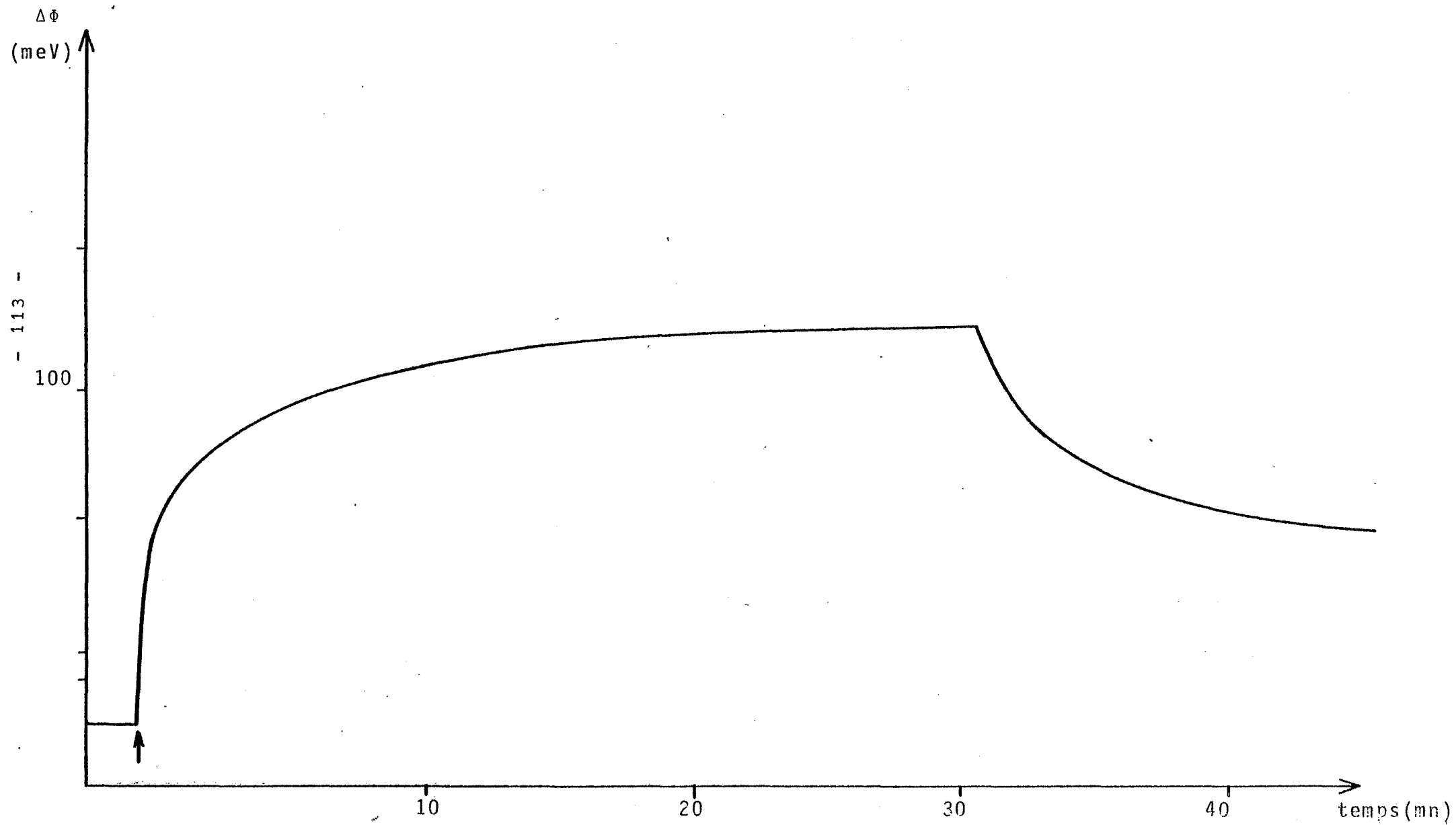


FIGURE 12(a). Evolution du travail de sortie de SnO_2 à 340°C lors d'une introduction de $1,5 \cdot 10^{-2}$ Torr d'oxygène.

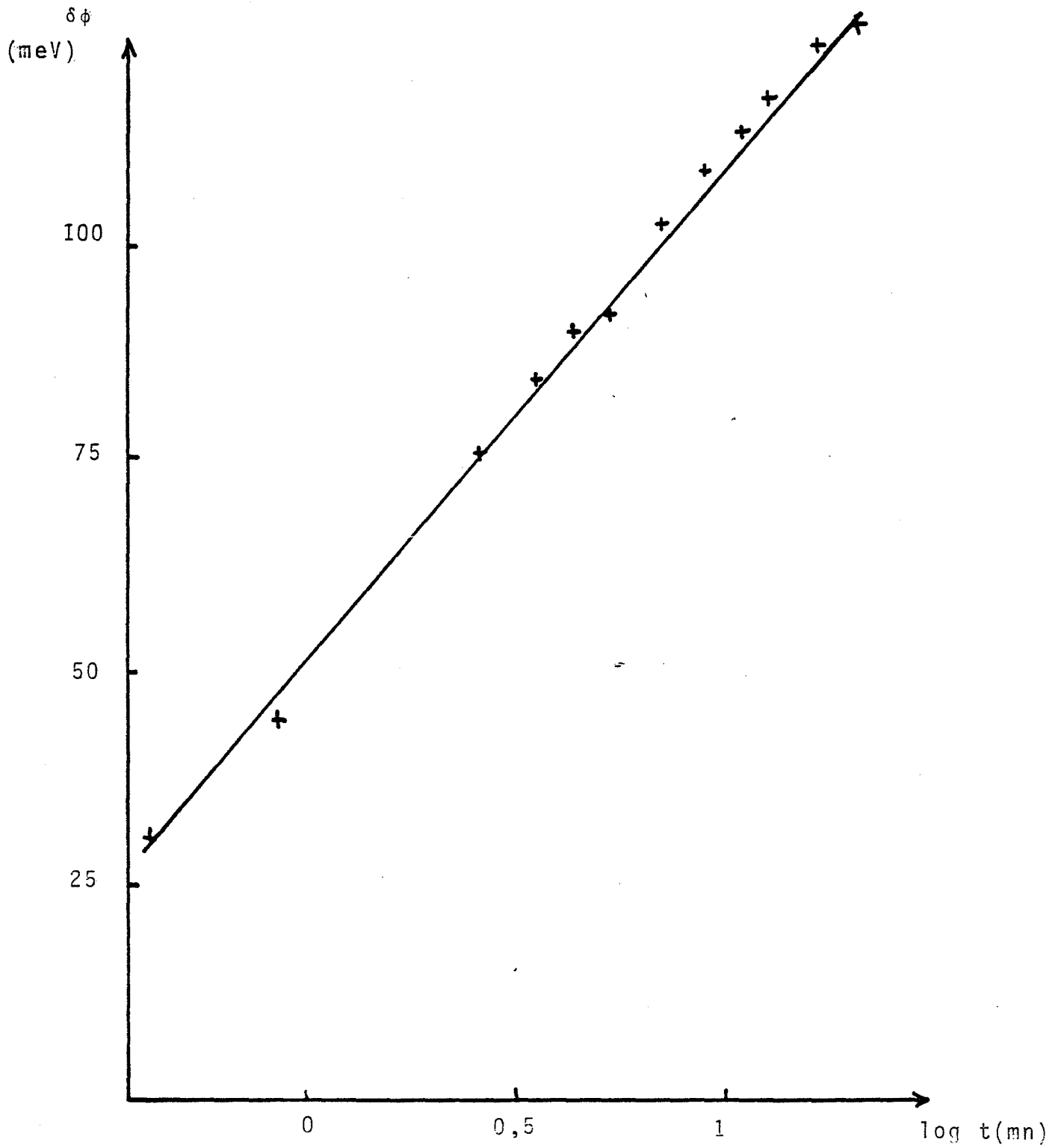
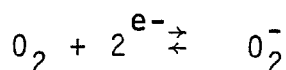


FIGURE 12 b. $\Delta\phi$ en fonction de $\log t$

Ce modèle prouve simplement qu'il est possible de décrire le type de courbes expérimentales obtenues par l'apparition à la surface d'une espèce intermédiaire O_2^- en faisant l'hypothèse d'un régime cinétique mixte.

Les résultats obtenus à basse température qui ne font pas apparaître de maximum dans les courbes $\Delta\phi$ en fonction du temps, ne sont pas en contradiction avec notre modèle précédent. En effet, à basse température, on a de l'oxygène adsorbé sous forme O_2^- , et on peut supposer que cette forme ne peut s'intégrer au réseau qu'après dissociation à plus haute température. En conséquence, à basse température, l'espèce O_2^- ne constitue pas une espèce intermédiaire et on a simplement la réaction :



2) Etude des cinétiques d'adsorption de l'oxygène sur le dioxyde d'étain : Relation entre masse adsorbée et travail de sortie

La figure III.12(a) représente l'évolution du travail de sortie d'un échantillon de SnO_2 à la température de $340^\circ C$ après une introduction d'oxygène à la pression de $1,5 \cdot 10^{-2}$ Torr. On constate sur l'enregistrement que dans la première minute qui suit l'introduction de gaz, $\Delta\phi$ varie de façon linéaire avec le temps soit

$$\Delta\phi = kt$$

Par contre pour $t > 1$ minute, la loi de variation de $\Delta\phi$ en fonction du temps est de la forme :

$$\Delta\phi = k' \log t + k'' \text{ (figure 12.b)''}$$

avec $k' = 57,42mV$.

Connaissant les lois de variation de $\Delta\phi$ en fonction du temps $\Delta\phi = f(t)$.(1), et désirant avoir une relation entre le travail de sortie et la quantité adsorbée N , nous avons cherché à trouver expérimentalement une relation entre la quantité adsorbée N et le temps, soit $N = g(t)$.(2). Dans ces conditions :

$$\Delta\phi = f[g^{-1}(N)]$$

Des expériences de thermobalance nous ont permis d'obtenir une relation entre la masse adsorbée et le temps. Nous avons suivi la prise de masse d'un échantillon de SnO_2 de même type, sous l'action d'oxygène à la même pression de $1,5 \cdot 10^{-2}$ Torr. Les expériences

ont été conduites en statique dans une balance SETARAM, à la température de 340°C.

La courbe de prise de masse $\Delta m = g(t)$ (figure III.13(a)) ne présente pas de singularité ; Δm augmente de façon monotone en suivant une loi parabolique (figure III.13(b), soit :

$$\Delta m = \sqrt{t}, \text{ d'où } (\Delta m)^2 = t$$

La variation de masse Δm est proportionnelle à la concentration en espèces adsorbées N , c'est à dire :

$$\Delta m = \alpha N$$

par conséquent :

$$(\Delta m)^2 = \alpha^2 N^2$$

Des relations qui précèdent, on peut déduire les relations suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{pour } t < 1 \text{ minute} & \Delta \phi = aN^2 \\ \text{pour } t > 1 \text{ minute} & \Delta \phi = b \log N^2 + c \end{array}$$

a, b, c étant des constantes.

Ces relations entre le travail de sortie et la concentration en espèces adsorbées, au début de l'adsorption de l'oxygène sur du dioxyde d'étain à 340°C, conduisent à des relations du même type entre la barrière de surface et la concentration N . En effet, nous avons vu que :

$$|\Delta \phi| = q |\Delta V_S|$$

$$\begin{array}{ll} \text{et par suite :} & |\Delta V_S| = AN^2 \text{ pour } t < 1 \text{ mn} \\ & |\Delta V_S| = B \log N^2 + C \text{ pour } t > 1 \text{ mn} \end{array}$$

A, B, C sont des constantes.

A partir de ces lois donnant les variations du potentiel de surface en fonction de la concentration superficielle, nous allons voir qu'il est possible d'obtenir des renseignements sur l'état d'ionisation des défauts dans le solide.

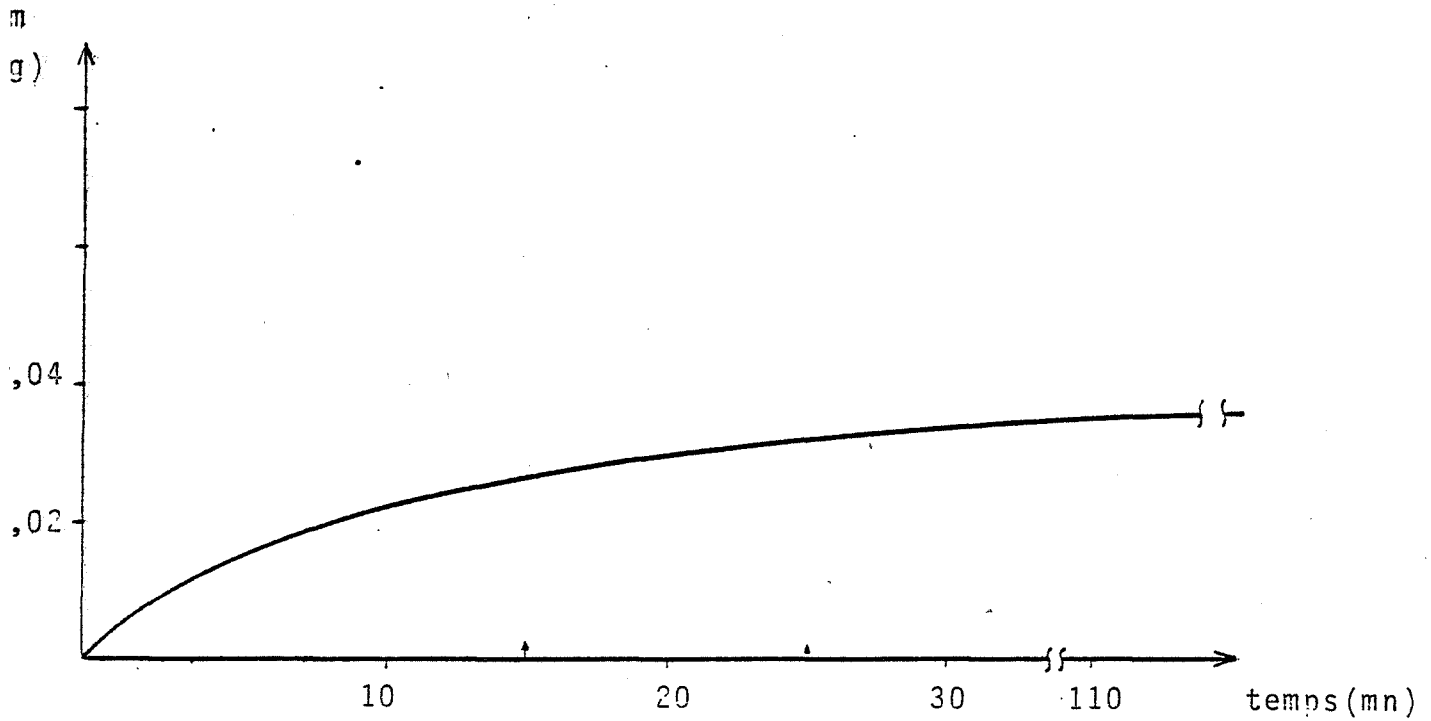


FIGURE 13(a). Enregistrement en thermobalance de la prise de poids d'un échantillon de SnO_2 lors d'une introduction de $1,5 \cdot 10^{-2}$ Torr à $T = 340^\circ\text{C}$.

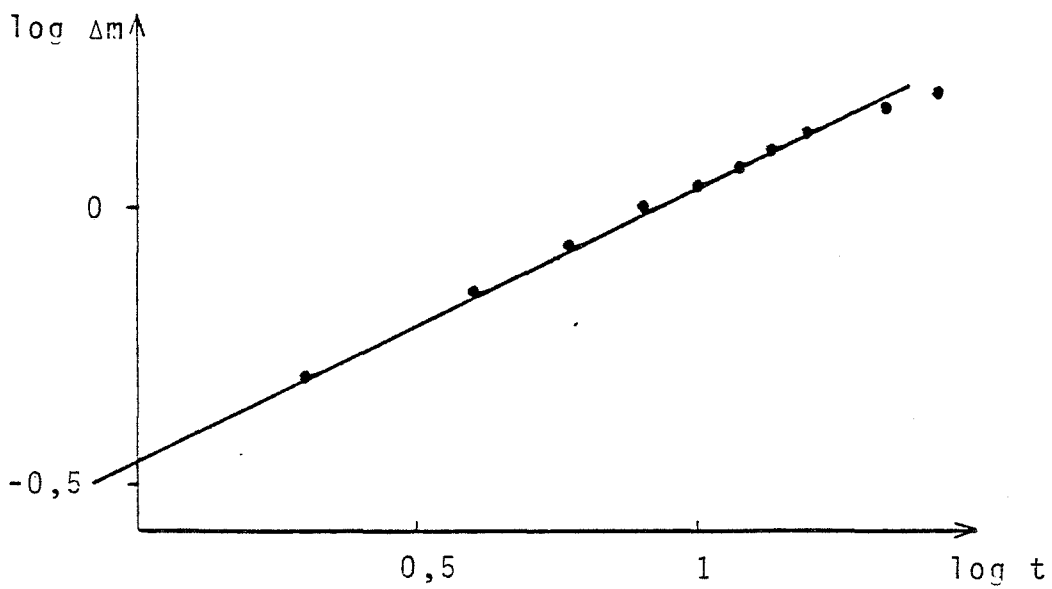


FIGURE 13(b). Δm en fonction de $\log t$.

Dans le chapitre I, nous avons en effet analysé différents types de chimisorption en fonction de l'état d'ionisation des défauts ou de l'importance de la charge biographique, et nous avons montré que suivant la nature des hypothèses adoptées, les lois $\Delta V_S = f(N)$ pouvaient être différentes.

La fonction $|\Delta V_S| = B \text{Log}(N^2) + C$ peut correspondre soit à une faible ionisation des impuretés avec une faible charge biographique, soit à une forte ionisation des impuretés avec une faible charge biographique, mais avec création d'une courbure de bande enrichissante. Or, le deuxième cas ne peut pas être retenu si l'on tient compte que le dioxyde d'étain est de type n et que l'adsorption de l'oxygène sous une forme O_2^- , O^- ou O_2^- provoque une courbure de bande appauvrissante.

Dans les mêmes conditions que précédemment (faible charge biographique et courbure de bandes appauvrissante), la relation $|\Delta V_S| = AN^2$ trouvée en début de réaction, correspond, pour les impuretés, à un état fortement ionisé.

On peut ainsi conclure à la présence dans le dioxyde d'étain de défauts de nature électrique différente : des défauts fortement ionisés qui interviennent au début de l'adsorption de l'oxygène et des défauts faiblement ionisés qui sont prédominants dans la suite de la réaction.

3) Influence de l'oxygène sur la conductance électrique de SnO_2

L'exploitation des capteurs à gaz réalisés à partir d'oxydes métalliques semi-conducteurs se faisant à partir d'une mesure de conductance électrique, il nous a paru intéressant de suivre les variations de la conductance électrique d'échantillons de SnO_2 dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment.

a) *La technique expérimentale.*

Nous avons effectué nos mesures de conductance électrique sur des échantillons de SnO_2 préparés dans les mêmes conditions que précédemment. Les échantillons sont chauffés à l'aide du microfour et disposés dans la même enceinte.

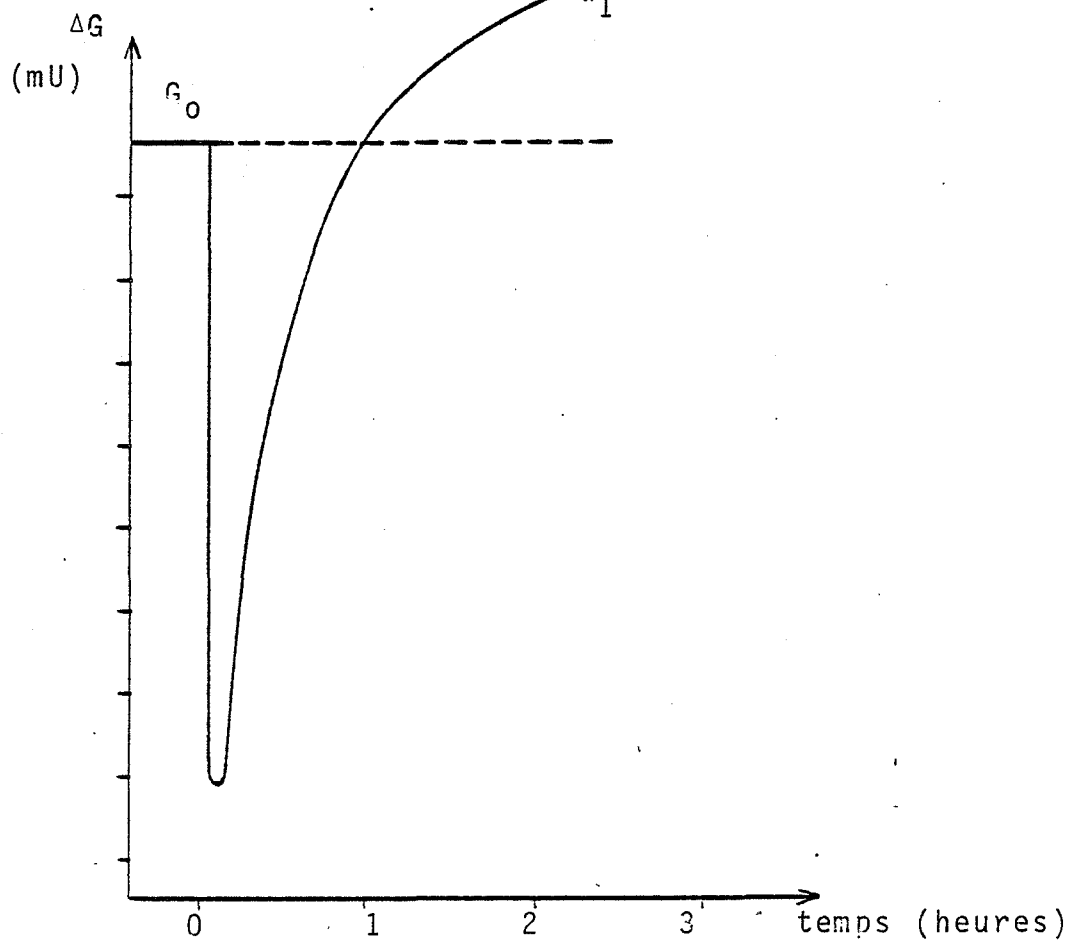


FIGURE III.14.a. Variation de la conductance de SnO_2 après une introduction de $1,5 \cdot 10^{-2}$ Torr d'oxygène.

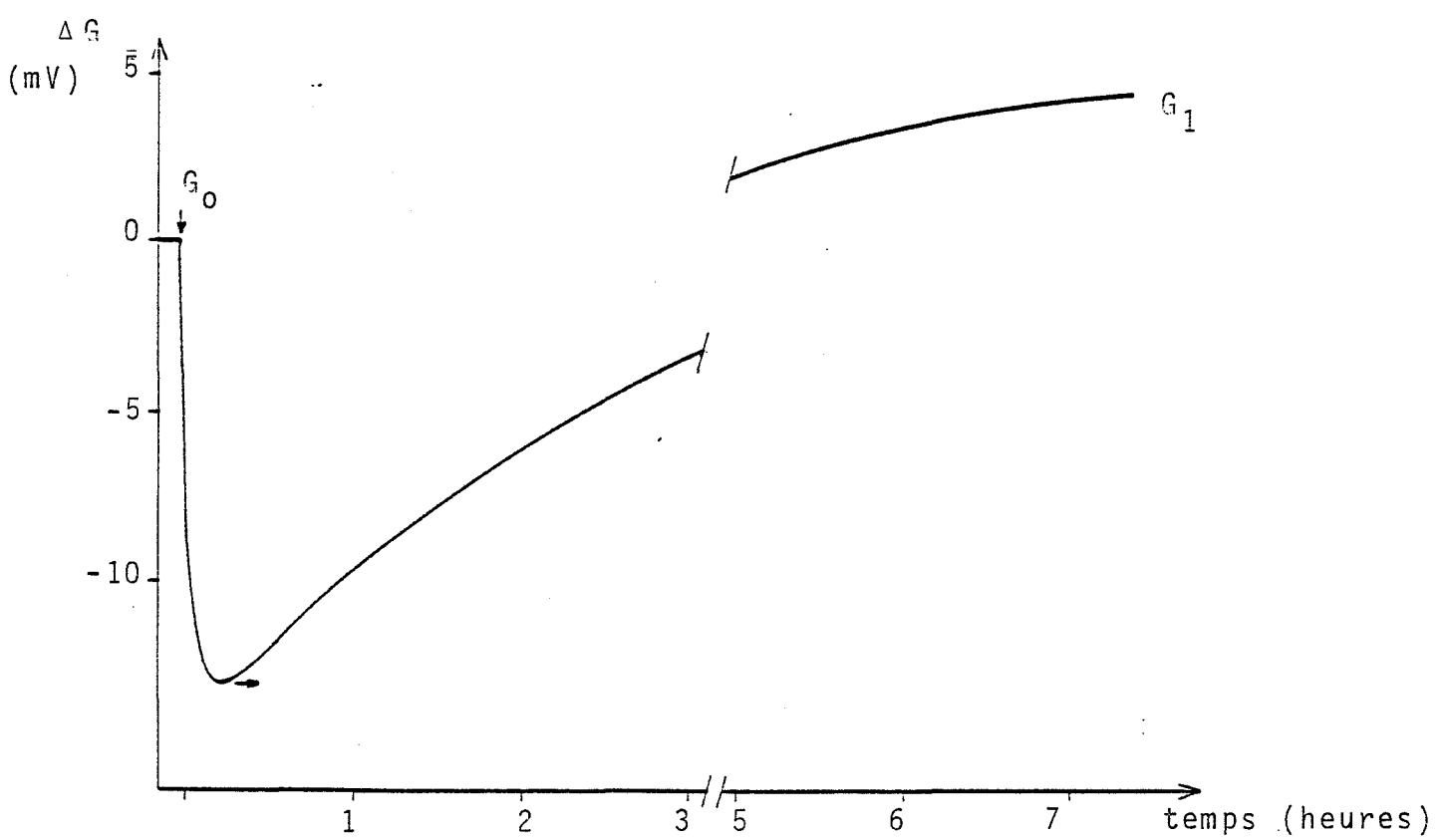


FIGURE III.14.b. Variation de la conductance de SnO_2 après une introduction de 0,07 Torr d'oxygène.

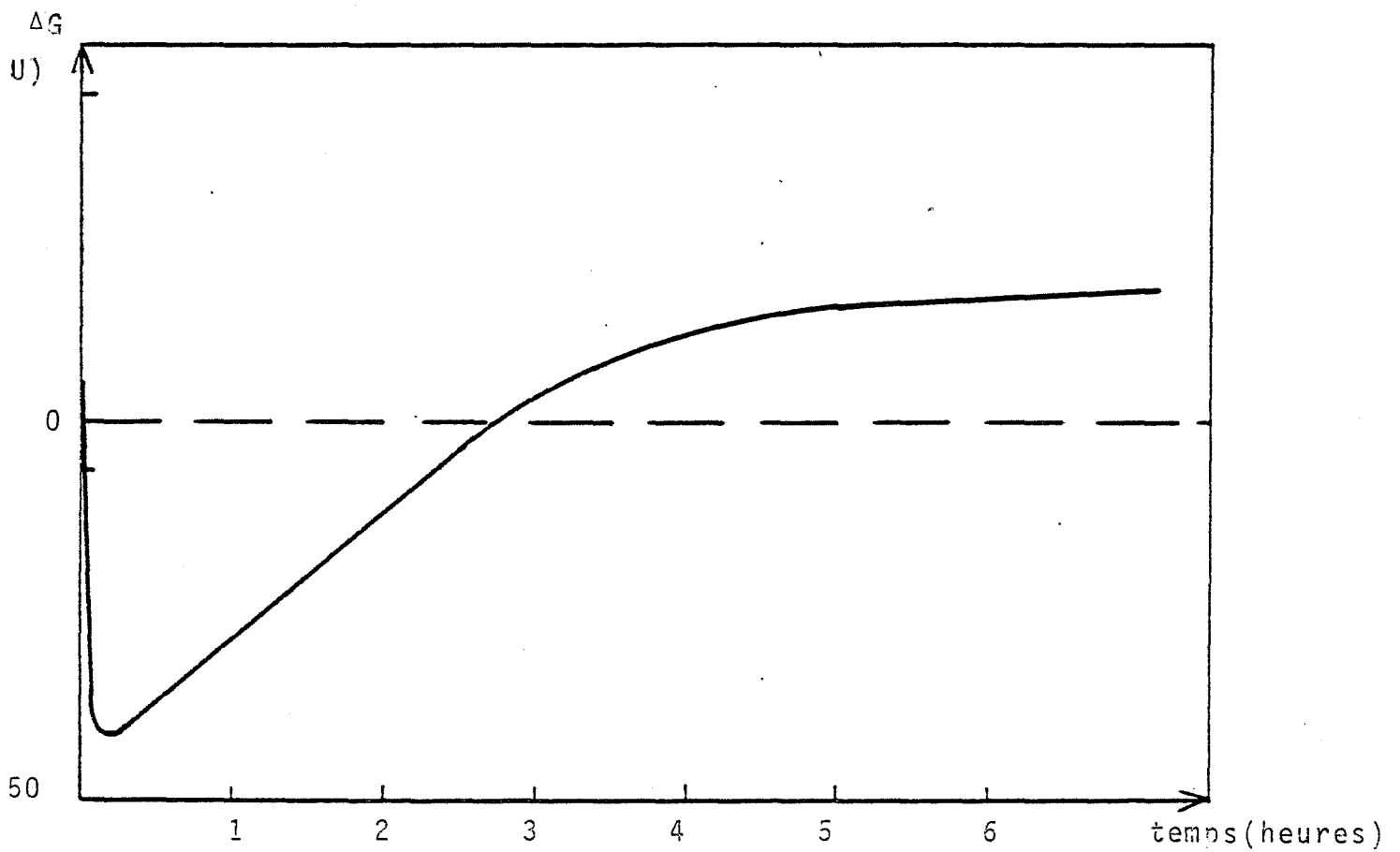


FIGURE III.15. Variation de la conductivité de SnO_2 à 450°C après une introduction d'oxygène inférieure à 10^{-1} Torr (d'après GILLOT)(74).

Deux contacts à la pâte d'or permettent de relier nos échantillons au circuit de mesure. Nous avons enregistré de façon continue la conductance électrique des échantillons de SnO_2 à l'aide d'un dispositif expérimental décrit dans un travail précédent (72) et utilisé pour une étude sur le système NiO-oxygène (76, 77,78).

C'est grâce à un pont automatique WAYNE-KERR travaillant à la fréquence de 1592 Hertz que ce dispositif permet d'enregistrer de façon continue la conductance électrique de nos échantillons en fonction du temps.

b) Résultats.

Dans les mêmes conditions opératoires que pour nos mesures de travail de sortie, et dans la même enceinte réactionnelle, nous avons réalisé des mesures de conductance électrique sur des échantillons de SnO_2 frittés à 500°C pendant 15 minutes.

A 340°C , un dégazage de l'échantillon est réalisé jusqu'à ce que la conductance G atteigne une valeur G_0 stable, c'est-à-dire au bout d'une dizaine d'heures environ. Après avoir isolé notre enceinte du groupe de pompage, la pression intérieure se stabilise à 10^{-4} Torr et le signal ne varie plus.

Une introduction de $1,5 \cdot 10^{-2}$ Torr d'oxygène provoque dans les premiers instants une diminution rapide de la conductance conformément aux lois de variation de la conductance en fonction de la pression d'oxygène dans le cas d'un semi-conducteur n . Le signal passe ensuite par un minimum et se remet à croître pour atteindre une valeur supérieure à la valeur initiale G_0 (figure III.14(a)), ce qui constitue un résultat original pour SnO_2 .

Nous avons également représenté l'évolution de la conductance électrique lors d'une introduction de $7 \cdot 10^{-2}$ Torr d'oxygène à 340°C . Ce phénomène est de même nature et au bout de 5 heures environ, la valeur de la conductance dépasse la valeur initiale G_0 (figure III.14 (b)).

GILLOT et ses collaborateurs (74) ont trouvé des résultats analogues sur la conductivité du dioxyde d'étain en présence

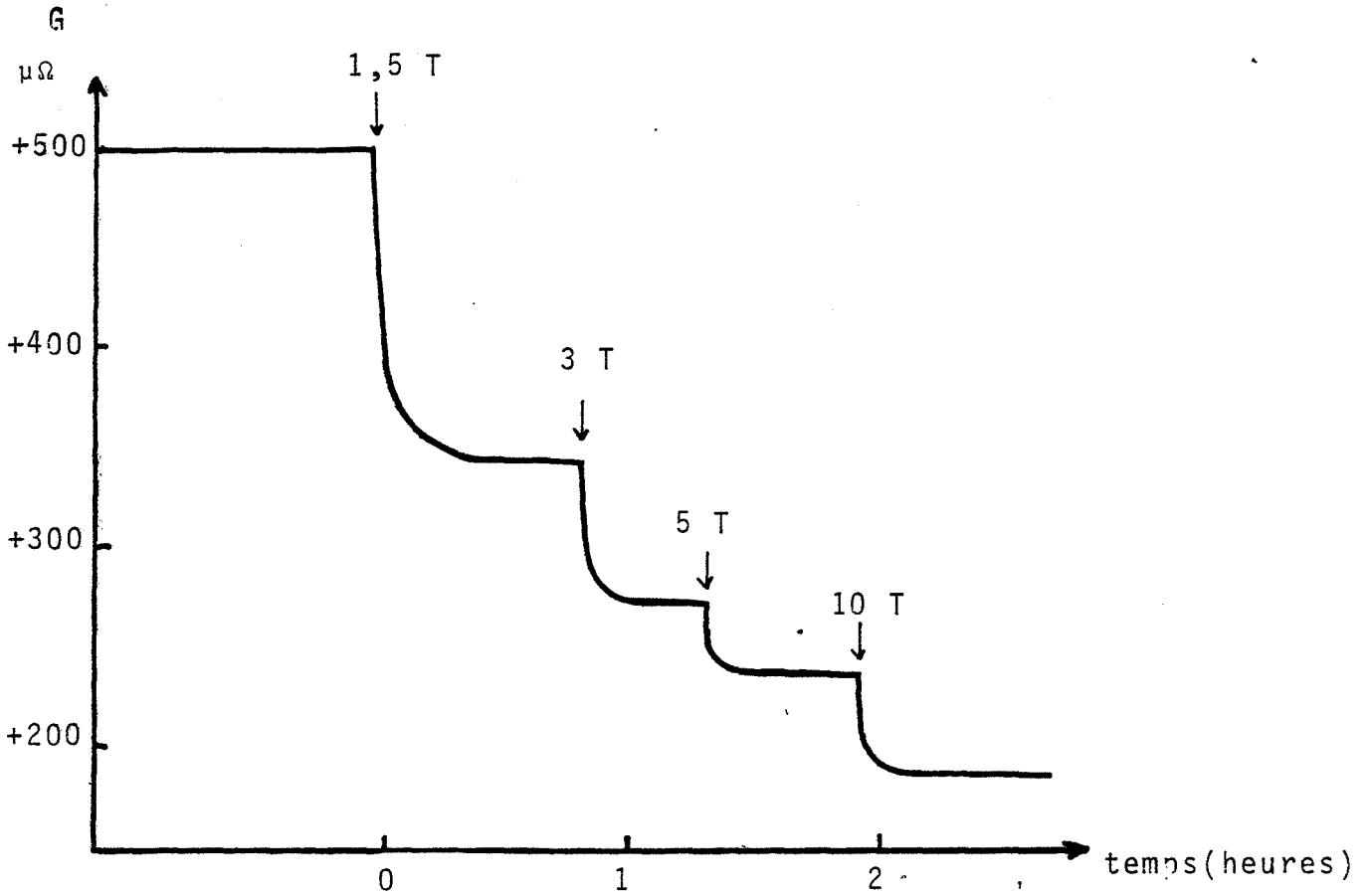


FIGURE III.16(a). Variation de la conductance de SnO_2 sous l'action de l'oxygène à la température de 340°C .

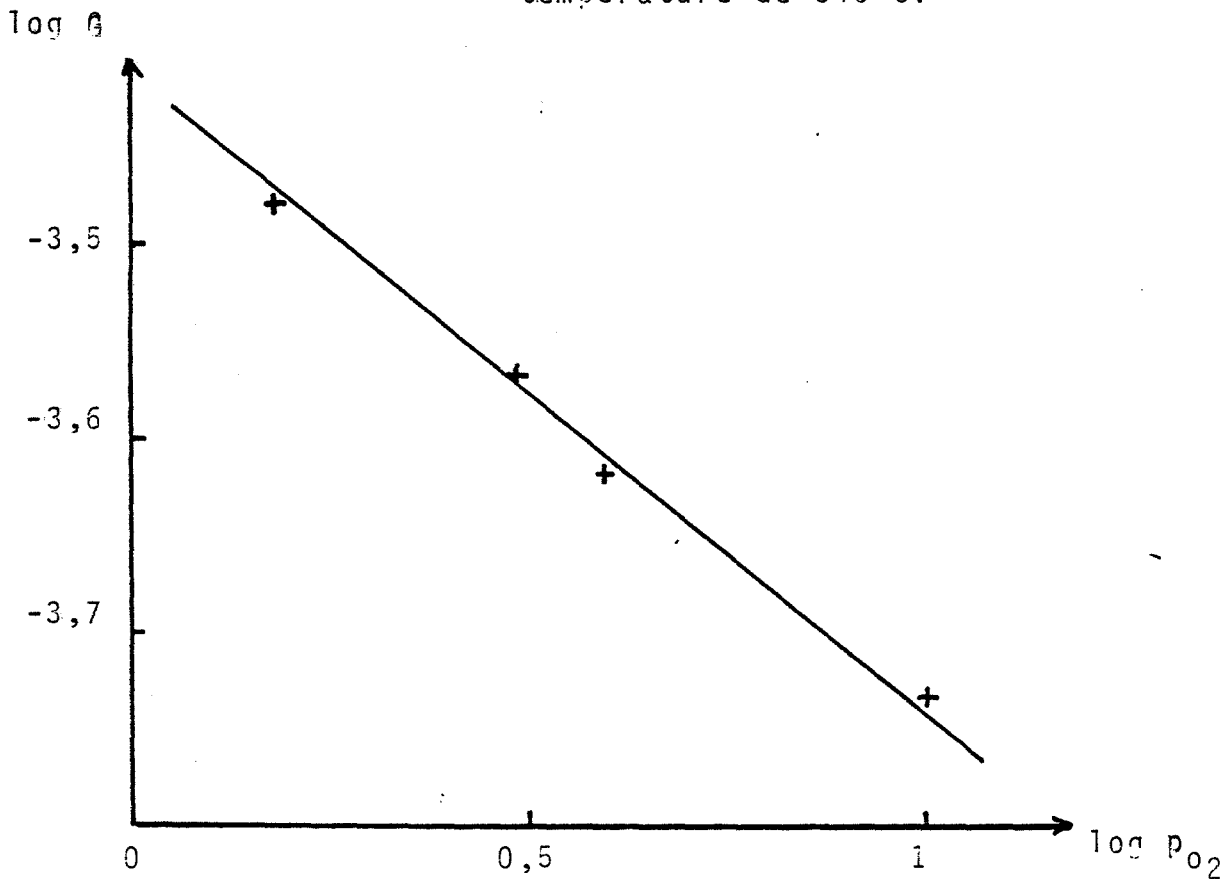


FIGURE III.16(b). $\log G$ en fonction de $\log p_{\text{O}_2}$

de faibles pressions d'oxygène dans un domaine de températures compris entre 290°C et 450°C. (figure III.15).

Nous avons d'autre part effectué des introductions successives d'oxygène à des pressions supérieures au Torr sur des échantillons stabilisés sous oxygène. Comme le montre la figure III.16(a), la conductance diminue sous l'action de l'oxygène.

La représentation de la figure III,16(b), sur laquelle nous avons porté $\text{Log } G$ en fonction de $\text{Log}(p_{O_2})$ permet de mettre en évidence une loi de variation du type :

$$G = k p_{O_2}^{-\frac{1}{n}} \quad \text{avec } n = 3$$

Ce résultat obtenu sur des échantillons de SnO_2 lors de l'action de fortes pressions d'oxygène (supérieures au Torr) est à rapprocher des résultats de la littérature (71) où les auteurs trouvent des lois du type :

$$G = k p_{O_2}^{-\frac{1}{n}} \quad \text{avec } 4 \leq n \leq 6.$$

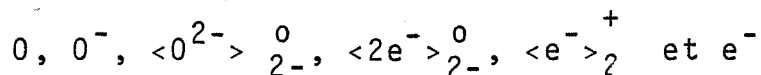
Outre le caractère paradoxal que nous venons de signaler, il est intéressant de remarquer que dans les mêmes conditions expérimentales l'évolution du travail de sortie du dioxyde d'étain est très différente de celle de la conductance électrique.

En confrontant ces deux types d'expériences, nous allons chercher à préciser le modèle de chimisorption de l'oxygène et à caractériser les espèces électriques en jeu.

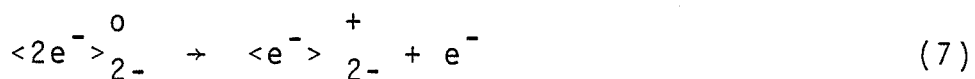
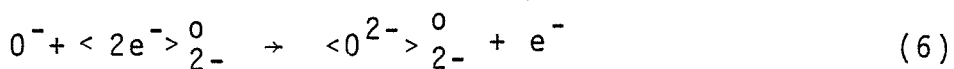
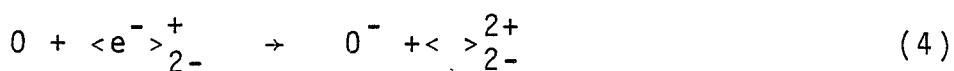
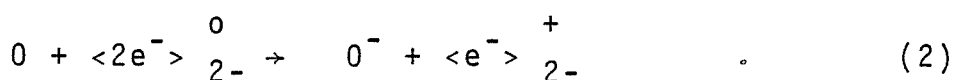
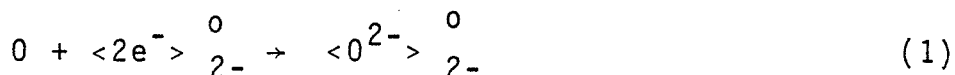
b) Commentaires et discussions des résultats obtenus.

Si l'on considère l'allure des courbes obtenues par des mesures de conductivité électrique, il faut envisager les états électriques qui correspondent à des états d'équilibre et que l'on peut repérer par les valeurs G_0 et G_1 sur les courbes 14a et 14b des figures III, et les états électriques qui correspondent à des états transitoires de mise en équilibre et qui se traduisent par la présence d'un minima.

En ce qui concerne les états transitoires, ils peuvent être associés à la présence d'espèces intermédiaires créées à partir des réactions de surface et mettant en jeu des électrons. Dans l'hypothèse où à 340°C les espèces existantes à la surface de SnO₂ sont:



on peut en effet envisager les réactions suivantes :



avec $|0^-| + |e^-| = |\langle e^- \rangle_{2-}^+|$

comme condition d'électroneutralité électrique, et l'on peut ainsi concevoir que suivant l'importance relative de la vitesse des réactions (3) et (6), il y aura temporairement consommation ou création de porteurs libres majoritaires, à savoir des électrons, et qu'il y aura suivant le cas, diminution ou augmentation de la conductivité électrique.

Cependant, quel que soit le mécanisme électronique envisagé on peut vérifier qu'à l'équilibre, on aura toujours une relation du type :

$$|e^-| = \frac{\alpha}{p^{1/4}}$$

ce qui signifie qu'une augmentation de la pression d'oxygène provoquera toujours une diminution de la concentration en porteurs de charge.

C O N C L U S I O N .

Nos résultats expérimentaux relatifs à l'influence de l'oxygène sur le travail de sortie du SnO_2 ont montré que dans un domaine de températures comprises entre 20°C et 360°C , l'oxygène se chimisorbait à la surface du dioxyde d'étain en créant une charge de surface négative.

L'étude de l'influence de la température sur les variations du travail de sortie de SnO_2 en présence d'oxygène montre que la charge de surface croît quand la température augmente et que, simultanément, l'adsorption devient de moins en moins réversible.

Ces résultats, ainsi que d'autres obtenus par thermogravimétrie, nous conduisent à l'interprétation suivante : il existe à la surface du dioxyde d'étain plusieurs formes d'oxygène chimisorbé. Une forme O_2^- prédominante à basse température faiblement liée au solide, et une forme O^- stable jusqu'à des températures plus élevées, dont la désorption, s'est avérée difficile dans notre domaine de température.

En étudiant l'évolution de l'état électrique de la surface en fonction du temps, il a été mis en évidence, qu'au delà de 300°C , les espèces O^- présentées à la surface, étaient susceptibles de disparaître en se transformant en anion O^{2-} du réseau. Ceci laisse supposer qu'à des températures supérieures à celles que nous avons étudiées, on n'a plus d'espèces O^- à la surface du SnO_2 .

La mise en évidence de plusieurs espèces adsorbées à la surface suivant le domaine de température, nous conduit à préciser les schémas réactionnels que l'on peut rencontrer à la surface de SnO_2 et dans le cadre de certaines expériences de conductivité, nous suggère d'avancer d'autres hypothèses pour expliquer le comportement électrique de SnO_2 sous l'action de l'oxygène. Par ailleurs, nos conclusions précédentes nous permettront d'aller vers une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu à la surface de cet oxyde lors de l'action d'un autre gaz en présence ou non d'oxygène.

Il s'ensuit que les variations observées sur SnO_2 à savoir $G_0 < G_1$ ne peuvent pas s'expliquer simplement par la seule variation de la concentration en porteurs due à la fixation de l'oxygène, et qu'il est nécessaire d'envisager des phénomènes complémentaires susceptibles de faire varier également la concentration en porteurs de charge ou la valeur de la mobilité de ces porteurs. On sait en effet que la conductance électrique est proportionnelle à ces 2 paramètres.

En ce qui concerne tout au moins la mobilité des porteurs en surface, on peut faire l'hypothèse qu'elle dépend étroitement de la nature et de l'intensité du champ électrique créé dans le solide par la présence d'une charge d'espace. On peut alors imaginer qu'un pompage prolongé à 340°C sera suffisant pour éliminer la majeure partie des espèces chargées adsorbées qui modifient la charge d'espace et par conséquent le champ électrique du solide.

En l'état actuel de nos recherches, il ne nous est pas possible de donner une interprétation définitive du phénomène observé. Ces résultats soulignent cependant la complexité des phénomènes mis en jeu et dans ce cas, la mesure du potentiel de surface qui ne fait intervenir qu'un paramètre, s'interprète plus facilement que les mesures de conductivité électrique.

ETUDE DES INTERACTIONS

ENTRE LE DIOXYDE D'ETAIN ET LE DIOXYDE DE SOUFRE

I. INTRODUCTION.

La mise au point de détecteurs physicochimiques sensibles et spécifiques à certains gaz a suscité un certain nombre de travaux dans le laboratoire (78, 79). Au cours d'une étude relative à la détection du benzène, nous avons pu mettre en évidence que certains éléments sensibles réalisés à partir de dioxyde d'étain, présentaient un comportement électrique original en présence de SO_2 (79), et que ce traitement "chimique" conférait au détecteur certaines propriétés spécifiques à l'action de certains gaz et au benzène en particulier.

En présence de SO_2 et moyennant certaines conditions sur la température maximale d'utilisation, la caractéristique conductance électrique en fonction de la température (figure IV-1, courbe b) présente en effet un pic caractéristique de ce gaz à $270^\circ C$. Cette expérience réalisée sous circulation d'air contenant 1000 ppm de SO_2 montre l'importante sensibilité de ces éléments qui voient leur conductance électrique augmenter de 100 fois par rapport à leur comportement sous air pur (courbe a de la figure IV-1).

Si ce résultat présente un grand intérêt au niveau des applications pratiques, il n'en demeure pas moins extrêmement complexe quant à son interprétation.

De par la nature des phénomènes de chimisorption qu'il met en jeu, il nous a paru intéressant d'utiliser le condensateur vibrant pour étudier dans une phase préliminaire, les interactions entre le dioxyde d'étain et le dioxyde de soufre.

Ce travail qui ne concerne pour l'instant qu'un petit nombre d'expériences va permettre toutefois de montrer la difficulté qu'il y a d'interpréter la variation de certains paramètres physiques comme la conductivité électrique par des phénomènes d'adsorption.

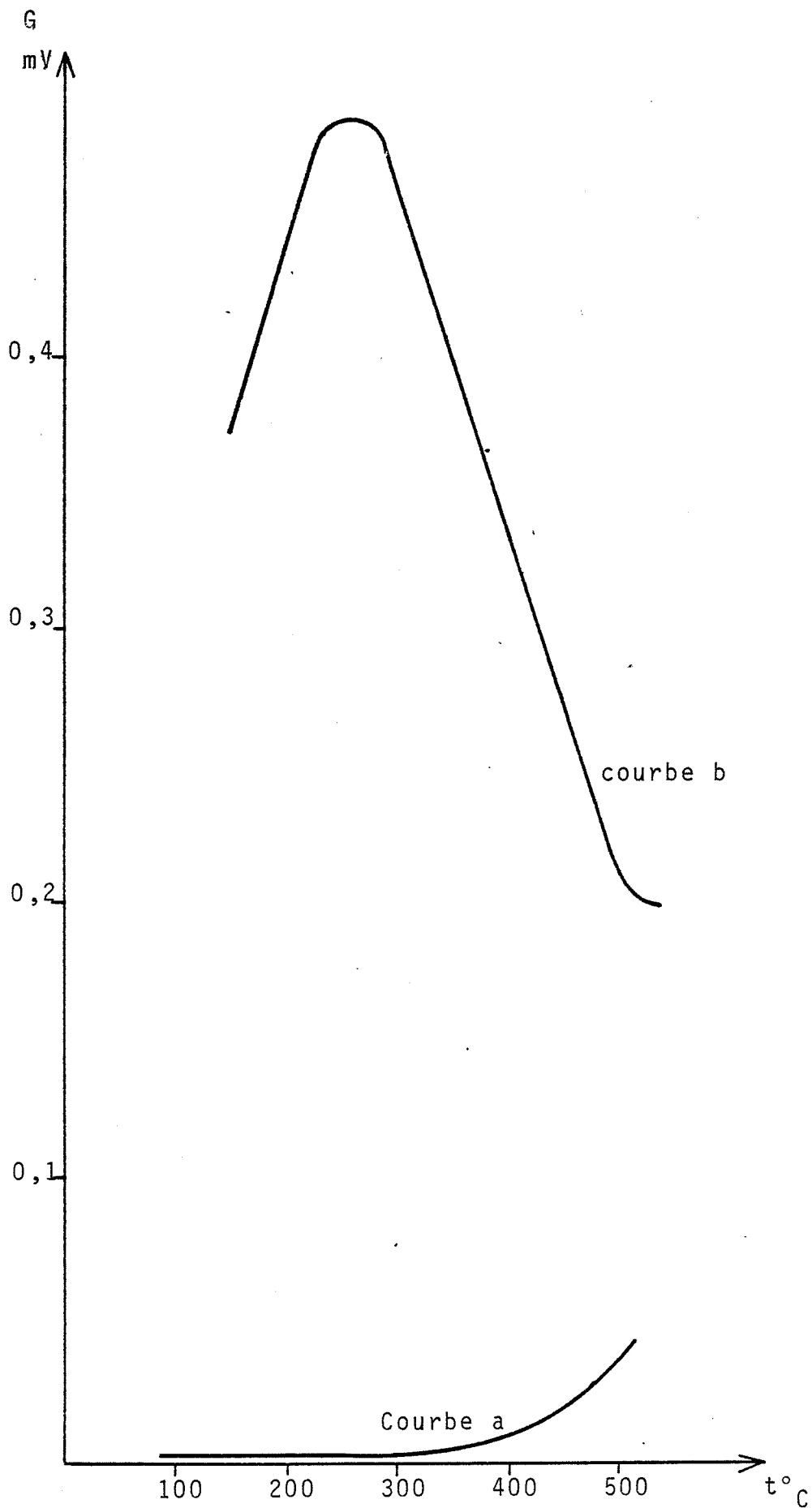


FIGURE IV-1. Caractéristique conductance en fonction de la température pour des éléments de SnO₂.

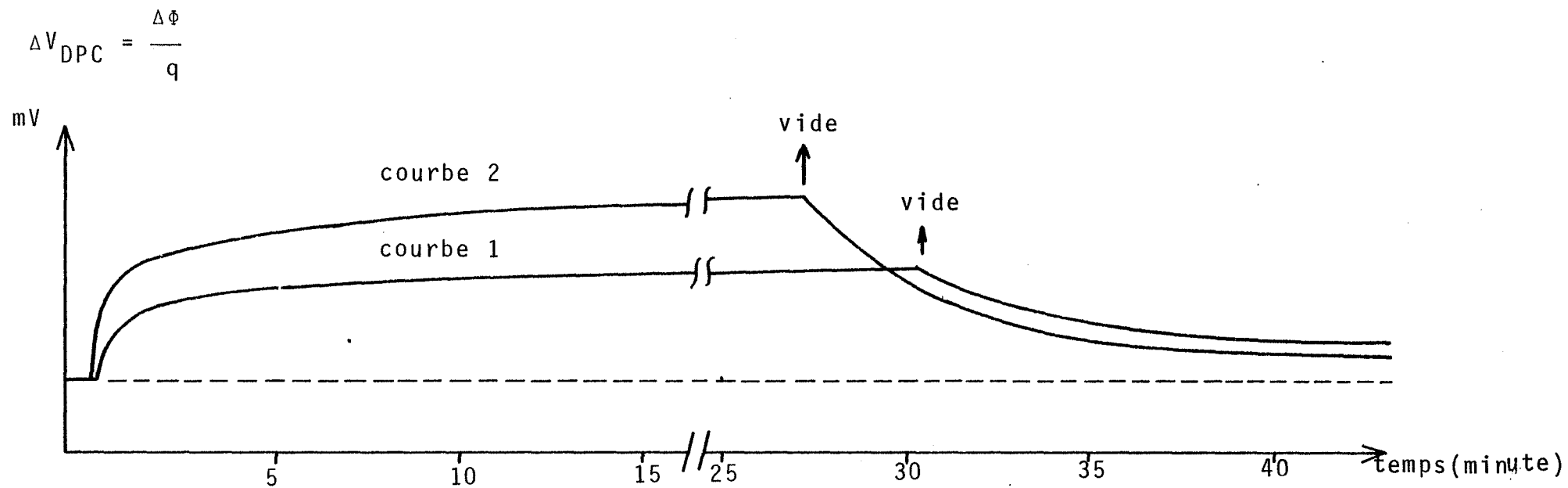


FIGURE IV - 2b. - Variation de V_{DPC} après des introductions à 270°C de SO_2 (courbe 1) et de O_2 (courbe 2).

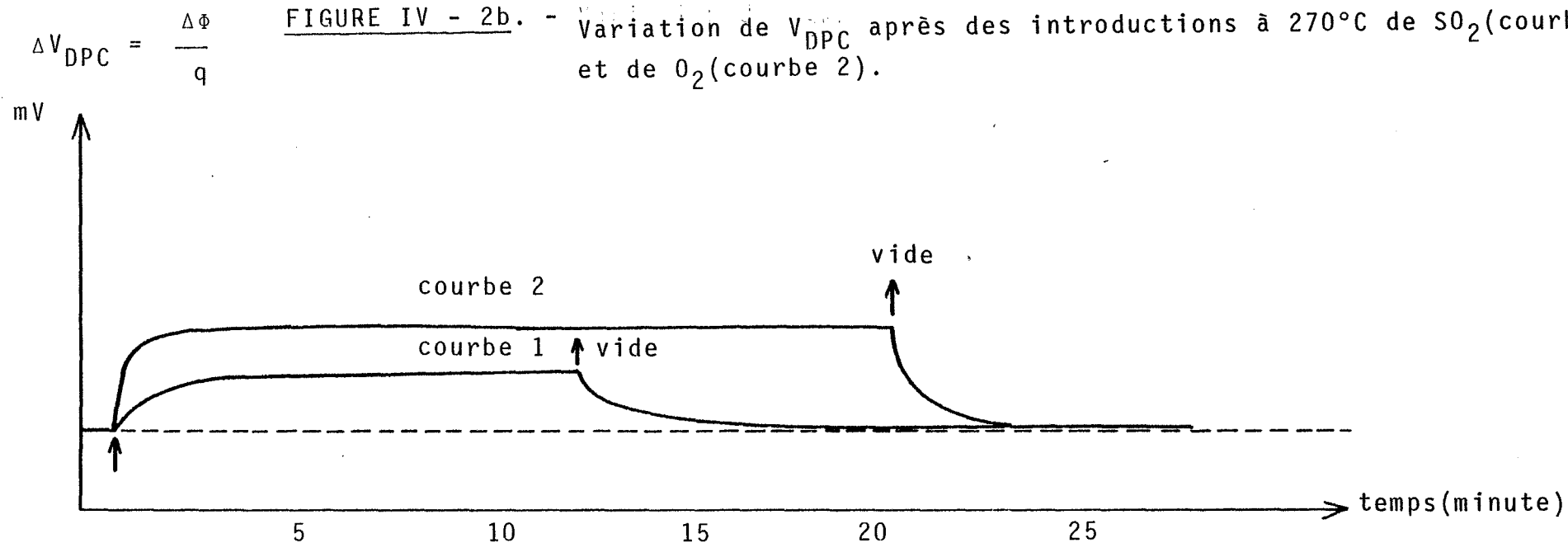


FIGURE IV - 2a. - Variation de V_{DPC} à 210°C après des introductions de SO_2 (courbe 1) et d' O_2 (courbe 2).

II. - ETUDE DE L'ADSORPTION DE SO₂ SUR LE DIOXYDE D'ETAIN SnO₂.

Dans le but de caractériser la nature électrique des espèces présentes à la surface et de leur influence sur les propriétés électriques du solide, nous avons étudié l'influence du SO₂ sur le travail de sortie et sur la conductance électrique de SnO₂. Tous nos résultats ont été obtenus sur des éléments de SnO₂ élaborés dans les mêmes conditions que précédemment, c'est à dire par frittage sous air à 500°C durant 15 minutes. Afin d'apprécier l'influence propre du SO₂, nous avons fait subir à nos échantillons des dégazages préalables sous des pressions résiduelles de l'ordre de 10⁻⁶ Torr.

1) Influence du SO₂ sur le travail de sortie de SnO₂.

Les échantillons de SnO₂, placés dans la cellule de mesure décrite au chapitre II, subissent un dégazage sous un vide propre de 10⁻⁶Torr jusqu'à ce que le travail de sortie se stabilise. On procède alors à une introduction de SO₂ pur à la pression de 1,5.10⁻² Torr.

Sur la figure IV 2a et IV 2b, nous avons représenté la variation de la différence de potentiel de contact $\Delta V_{DPC} = \frac{\Delta\phi}{q}$ consécutive à l'introduction du gaz sur l'échantillon aux températures de 210°C et 270°C.

Nous constatons que l'action du SO₂ produit une variation ΔV_{DPC} positive, qui correspond à une augmentation du travail de sortie ($\Delta\phi > 0$). L'amplitude de la variation enregistrée est de l'ordre de 36 mV à 210°C, pour 72 mV à 270°C.

Lors d'une remise sous vide, on constate que la désorption se fait rapidement à 210°C, alors qu'à 270°C, pour une durée de pompage analogue, la réversibilité n'est que partielle.

Afin de comparer ces résultats avec ceux obtenus après introduction d'oxygène, nous avons représenté sur les figures IV - 2a et IV - 2b, les variations ΔV_{DPC} dues à l'action de l'oxygène à la même pression ; on peut constater qu'à ces

températures, la variation de travail de sortie consécutive à une introduction de SO_2 est plus faible que sous l'action de l'oxygène.

2) Propriétés électroniques de la surface de SnO_2 , en présence de SO_2 pur.

a) *Signification physique de signal mesuré.*

Contrairement à ce que nous avons dit pour l'oxygène, la molécule de dioxyde de soufre présente un moment dipolaire important :

$$\mu_{\text{SO}_2} = 1,61 \text{ Debye.}$$

Dans ces conditions il n'est plus possible d'éliminer la contribution dipolaire ΔV_D qui intervient dans le travail de sortie mesuré, c'est à dire :

$$\Delta\phi = -(\Delta V_S + \Delta V_D).$$

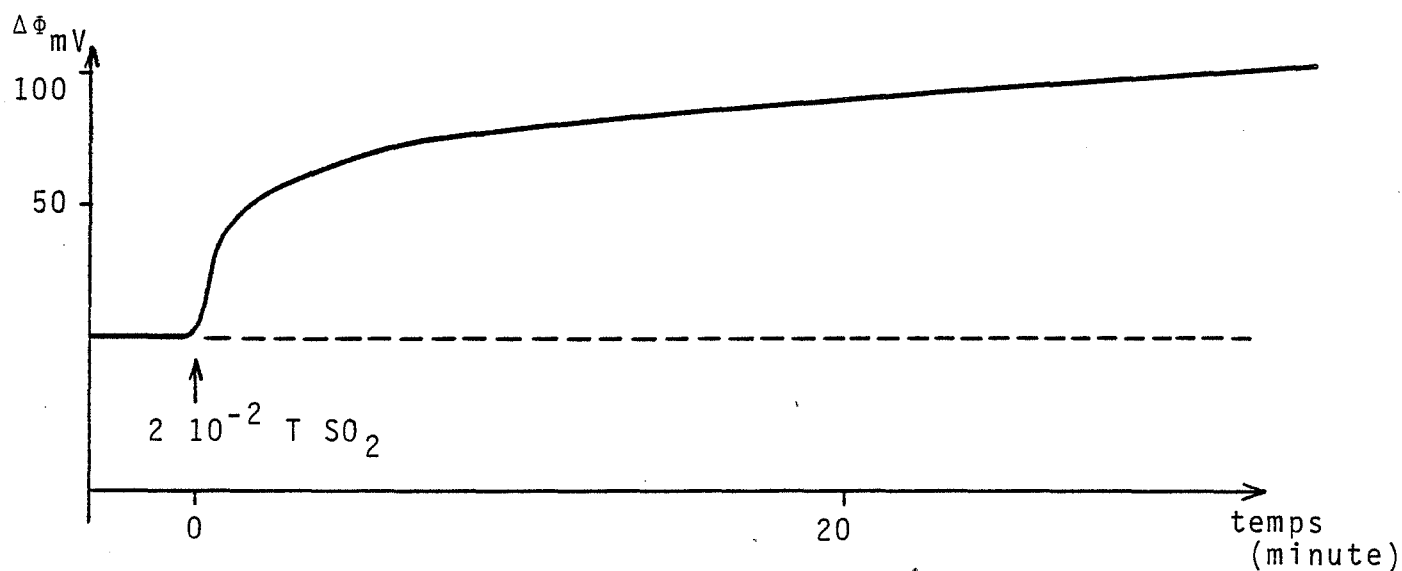
b) *Relation entre le travail de sortie et la quantité d'espèces adsorbées.*

Comme précédemment, et dans le but d'obtenir des renseignements sur les états électroniques de la surface, il nous a paru intéressant de trouver la loi reliant les variations du travail de sortie à la quantité d'espèces adsorbées, soit :

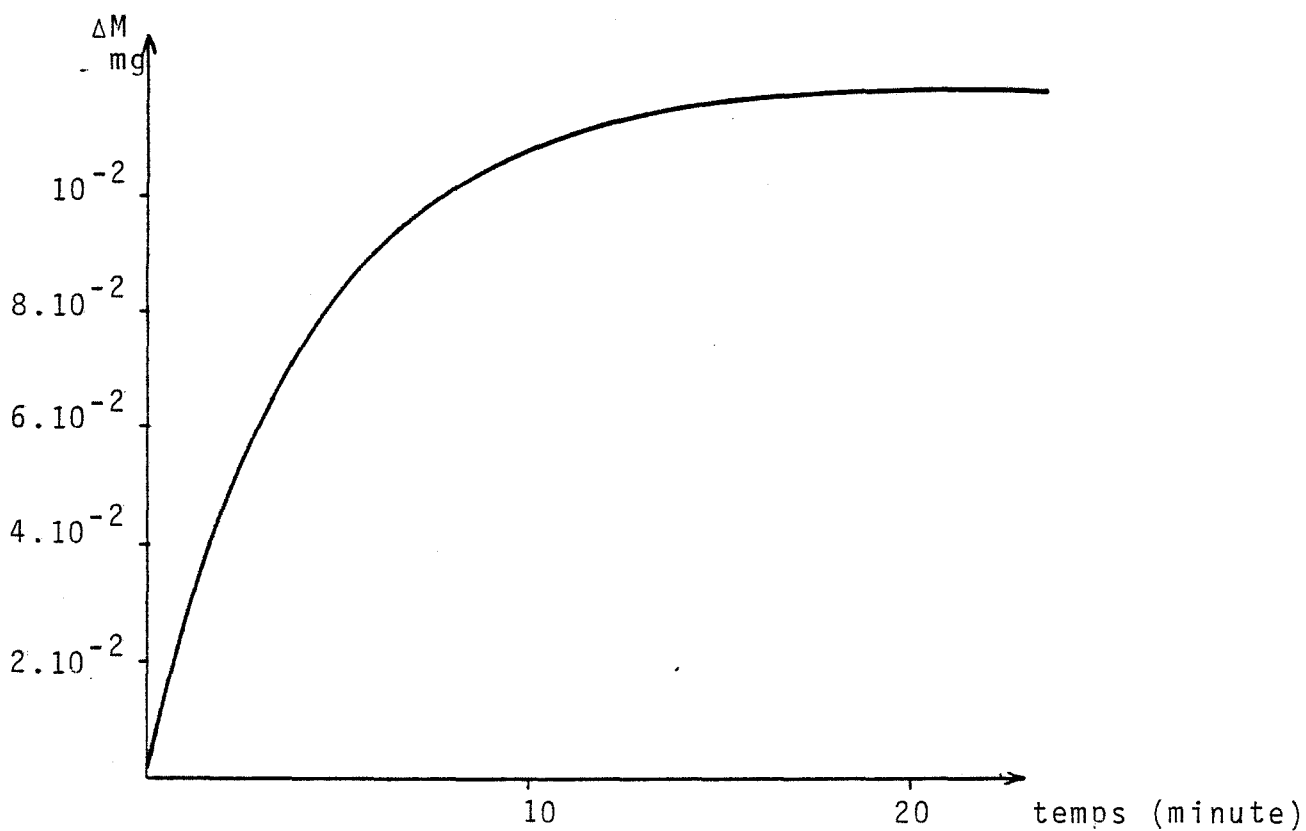
$$\Delta\phi = f(N)$$

Pour cela nous avons enregistré les variations $\Delta\phi = f(t)$ figure IV - 3a, ainsi que les variations $\Delta m = f(t)$ figure IV - 3b, dans les mêmes conditions expérimentales, c'est à dire à 340°C et sous $2 \cdot 10^{-2}$ torr de SO_2 .

Les deux régimes cinétiques sont identiques ce qui implique une relation de proportionnalité entre $\Delta\phi$ et Δm . Cela a été vérifié en portant $\Delta\phi$ en fonction de Δm (figure IV.4).



Courbe a



Courbe b

FIGURE IV.3. - a) Variation du travail de sortie de SnO_2 en fonction du temps ($T^\circ=340^\circ\text{C}$) sous l'action de SO_2 à la pression de $2 \cdot 10^{-2}$ Torr

b) Prise de masse d'un échantillon de SnO_2 sous l'action de SO_2 à la pression de $2 \cdot 10^{-2}$ Torr ($T^\circ=340^\circ\text{C}$)

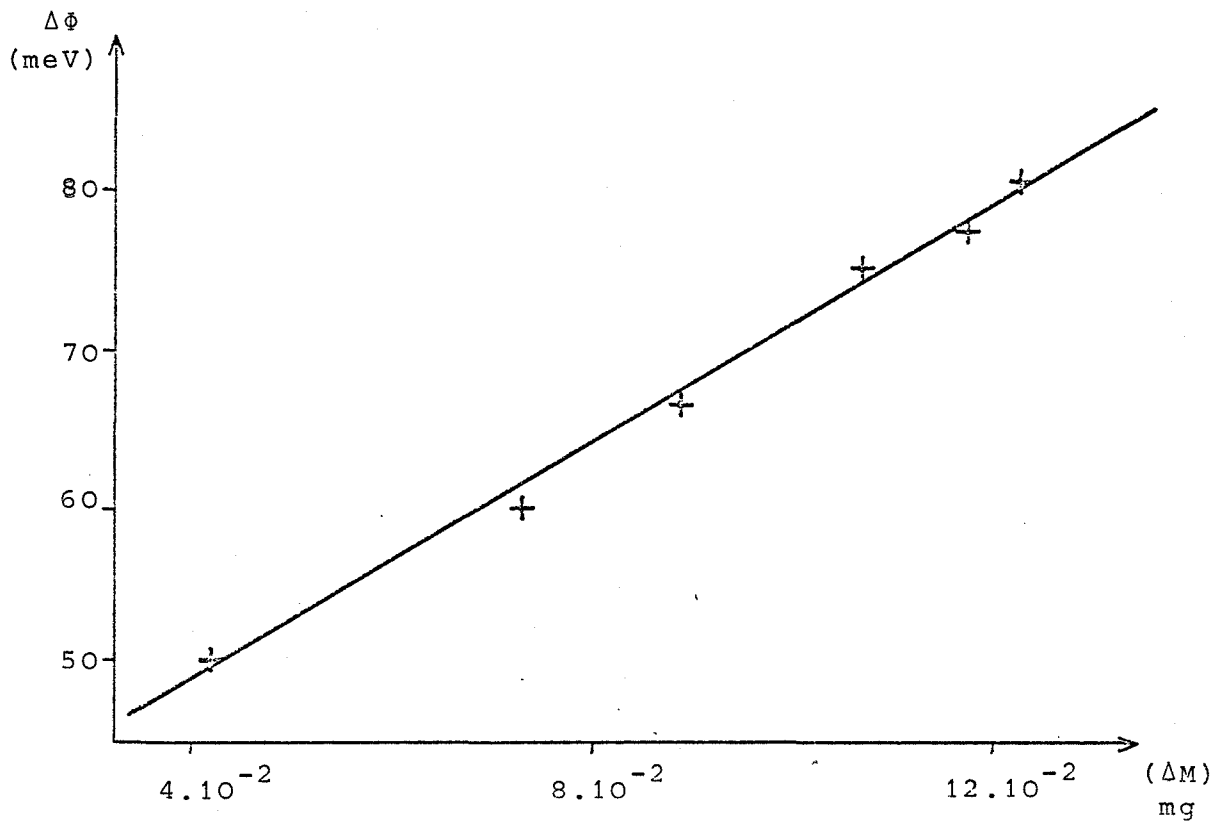


FIGURE IV-4. $\Delta \phi = f(\Delta M)$

Compte-tenu de la relation $\Delta \phi = -(\Delta V_S + \Delta V_D)$
 il vient $-(\Delta V_S + \Delta V_D) = \alpha N$

Pour interpréter cette relation sur la base des résultats de Wolkeinstein, il convient d'examiner plusieurs cas :

1er CAS.

- $\Delta V_D \gg \Delta V_S$ les variations enregistrées $\Delta \phi$ ne sont alors pas fonction de ΔV_S puisque

$\Delta \phi = -\Delta V_D$; elles sont dans ce cas uniquement liées à celle du moment dipolaire présent à la surface du solide, soit :

$$\Delta \phi = - \alpha \frac{N \mu_{SO_2}}{\epsilon}$$

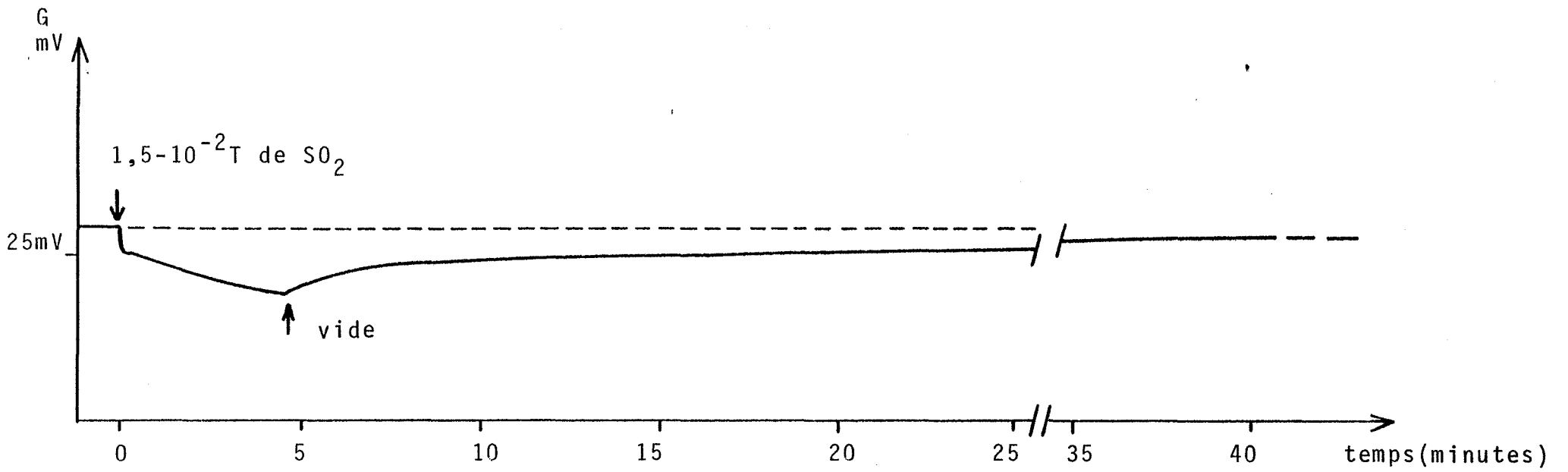


FIGURE IV - 5a

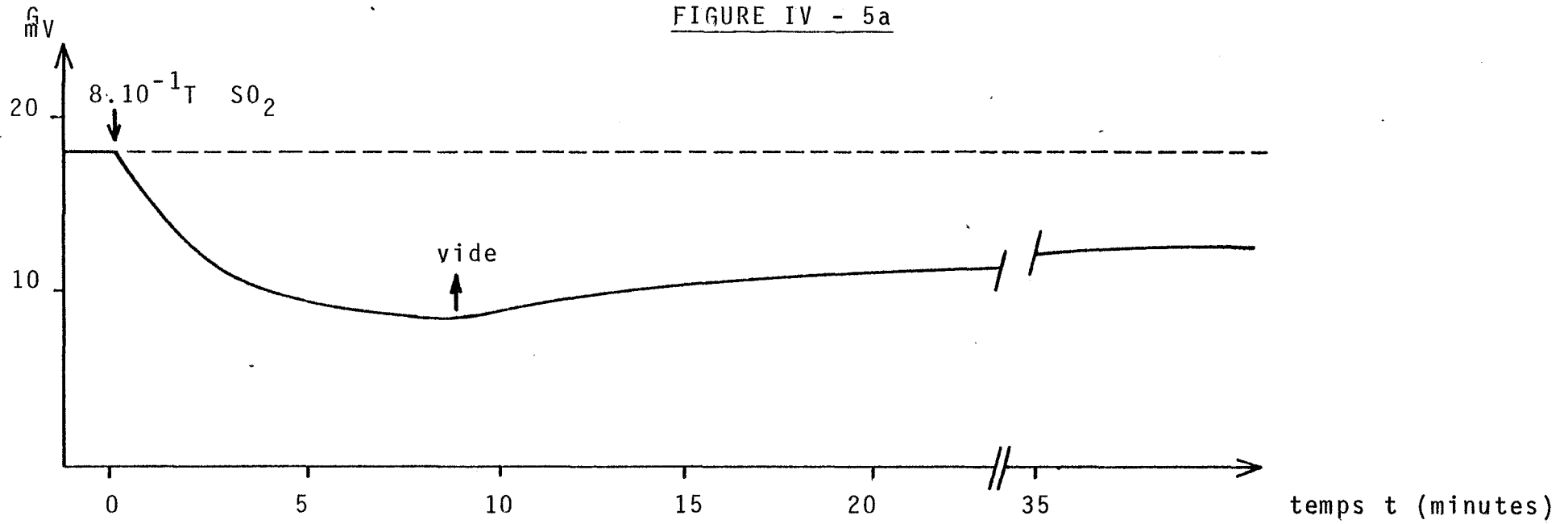
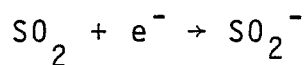


FIGURE IV - 5b

2ème CAS.

$\Delta V_D \ll \Delta V_S$ alors $\Delta \phi = -q \Delta V_S$. La variation positive de $\Delta \phi$ implique $\Delta V_S < 0$ et par suite la présence d'une charge négative de surface qui correspond à un transfert d'électrons du solide vers le gaz, soit :



Si l'on se réfère aux résultats théoriques des Wolkeinstein du chapitre I, les cas 1, 2, 3 et 4 sont a priori compatibles avec nos résultats expérimentaux. Il faut cependant tenir compte de certains résultats antérieurs concernant l'action de l'oxygène.

Nous venons de voir en effet que l'amplitude des signaux obtenus avec SO_2 ou avec O_2 avait sensiblement la même importance ce qui implique que la charge de surface due à l'adsorption de O_2 ou de SO_2 est identique à pression égale. Il s'ensuit qu'à température égale, nous pourrions faire sur le solide les mêmes hypothèses qu'avec l'oxygène, à savoir :

$$V_S \gg \frac{kT}{q} \quad \text{et} \quad \sigma_A \gg \sigma_B$$

Dans ces conditions, parmi les quatre cas proposés, aucune solution apparaît satisfaisante.

L'hypothèse $\Delta V_D \gg \Delta V_S$ apparaît donc comme la plus probable. Elle n'exclut pas toutefois une très faible contribution de ΔV_S , comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

c) Propriétés électriques du dioxyde d'étain en présence de SO_2 .

Dans le but de pouvoir obtenir certains renseignements sur l'éventuelle contribution de ΔV_S , nous avons étudié le comportement électrique de nos échantillons à $340^\circ C$ et à différentes pressions de SO_2 : $1,5 \cdot 10^{-2}$ et $8 \cdot 10^{-1}$ Torr.

Nos résultats sont reportés sur les figures IV - 5a et IV - 5b. Dans les deux cas, on constate une diminution de la conductance électrique. Si l'on fait l'hypothèse que de telles variations

sont à relier à celles des porteurs majoritaires, c'est à dire à des électrons, pour SnO_2 , on peut conclure qu'il y a consommation de ces porteurs par les molécules de SO_2 fixées. SO_2 s'adsorbe donc sous une forme chimisorbée SO_2^- en créant une barrière de surface ΔV_S négative, mais négligeable devant ΔV_D .

Un comportement de SO_2 de type accepteur a été signalé par d'autres auteurs qui ont étudié l'adsorption de ce gaz sur V_2O_5 (45) et NiO (80).

En ce qui concerne le dioxyde d'étain SnO_2 , d'une part, des études mettant en évidence le type d'espèces à la surface seraient en mesure de compléter nos résultats. La RPE a été utilisée par certains auteurs (81) qui ont pu montrer la présence d'espèces SO_2^- sur l'oxyde de magnésium MgO . D'autre part, des expériences d'effet de champ, en montrant l'influence d'un champ électrique sur la conductance électrique, permettraient d'apprécier s'il y a une influence du champ électrique d'origine dipolaire sur la conductance électrique de nos échantillons.

III. - ETUDE DE L'ADSORPTION DE SO_2 SUR SnO_2 EN PRESENCE D'OXYGENE.

A l'issue des résultats précédents qui montrent sous quelle forme s'adsorbe la molécule de SO_2 , nous avons poursuivi cette étude en essayant de nous rapprocher des conditions expérimentales de fonctionnement d'un capteur, c'est à dire sous une circulation d'air chargé de SO_2 .

Pratiquement, cela est réalisé en utilisant une pompe de circulation et un ensemble de rotamètres qui permettent de diluer un gaz SO_2 + air à 1000 ppm, avec de l'air prélevé dans l'atmosphère et préalablement desséché sur un adsorbant.

ETUDE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE ET DU POTENTIEL DE SURFACE A 340°C.

Nos résultats concernant les variations du potentiel de surface et de conductivité en fonction de la teneur en SO_2 sont respectivement reportés sur les figures IV -6a et IV -6b.

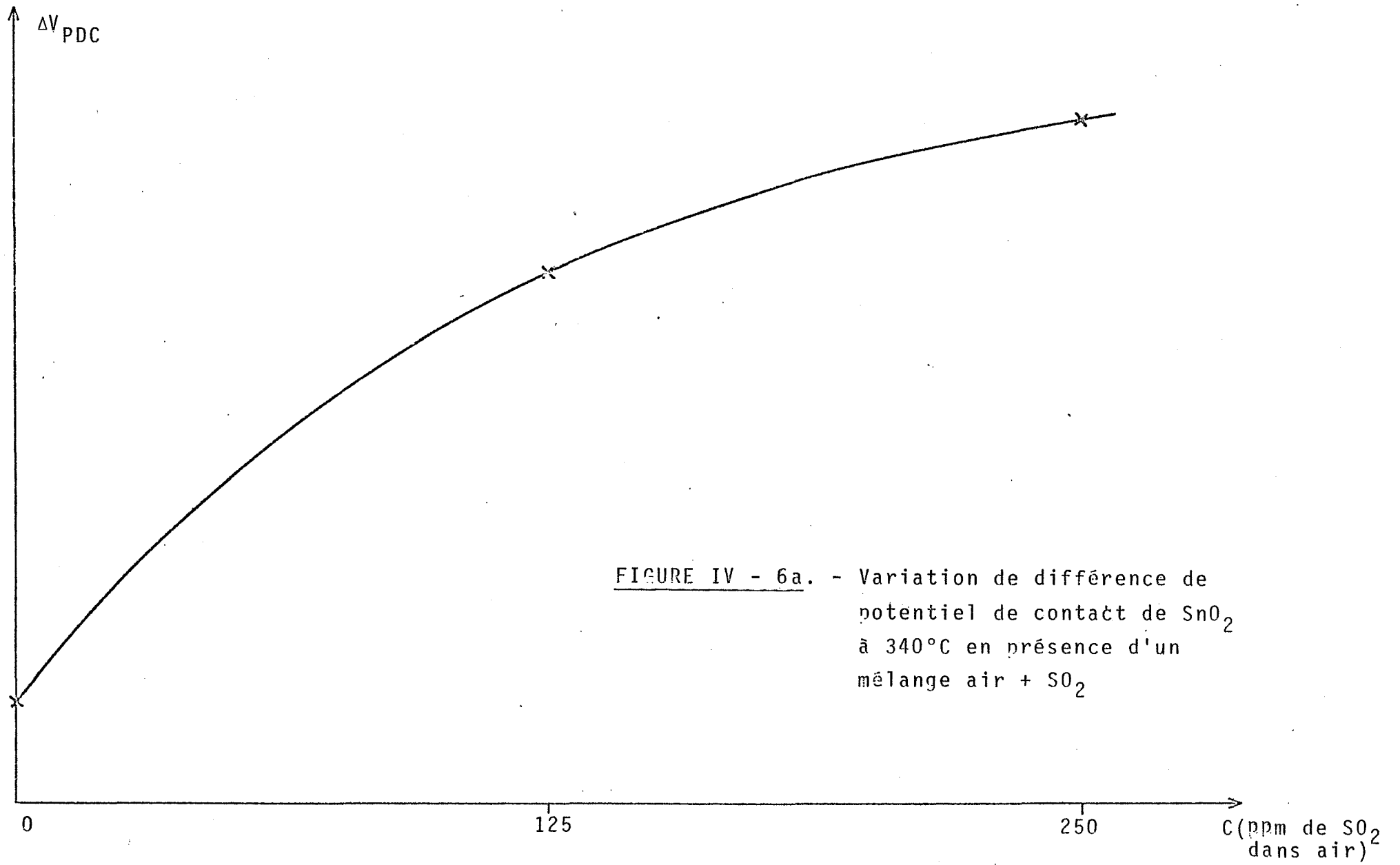


FIGURE IV - 6a. - Variation de différence de potentiel de contact de SnO_2 à $340^\circ C$ en présence d'un mélange air + SO_2

Dans les deux cas, on constate une augmentation du signal en fonction de la concentration en SO_2 .

En ce qui concerne le potentiel de surface, le sens de variation est identique à celui observé sous SO_2 pur ; par contre, on constate qu'il y a une inversion du sens de variation pour la conductivité électrique.

En présence de SO_2 pur, la conductivité électrique diminue ; en présence d'un mélange air + SO_2 , elle augmente de façon linéaire avec la pression partielle de SO_2 .

En aucun cas, ces résultats ne peuvent être reliés au fait que l'on travaille sous circulation de gaz, des expériences réalisées sous pression statique le confirment (figure IV-7), et leur interprétation n'est pas simple. Il est fort probable qu'une réaction de surface se produise entre l'oxygène et le dioxyde de soufre adsorbés pour former des espèces du type SO_3 ou SO_3^- ou SO_4^{2-} . Dans ce cas, les variations du potentiel de surface et de la conductivité électrique sont à la fois représentatives de la consommation de l'oxygène adsorbé de la nature et de l'importance des moments dipolaires relatifs aux produits formés et de transfert électronique qu'ils favorisent. Compte-tenu de l'avancement de ces travaux, il nous paraît difficile de formuler un mécanisme.

Nous retiendrons de ces expériences que l'action du SO_2 sur les propriétés électriques du dioxyde d'étain font apparaître les deux types de comportements suivants :

- un comportement de type accepteur, lors de l'action de SO_2 sur un oxyde "propre". Dans ce cas, le type de variation du travail de sortie avec la quantité d'espèces adsorbées montrent qu'on a une contribution due à des dipôles de surface en plus de la modification de barrière de surface ΔV_S .

- un comportement de type donneur d'électrons constaté lorsque SO_2 s'adsorbe sur une surface "préadsorbée" qui comporte des états de surface dus à des espèces oxygènes adsorbées qui peuvent être (cf. chapitre III) O_2^- , O^{2-} , O^- . Dans ce cas, nous pensons qu'il y a une réaction en surface qui libère des électrons.

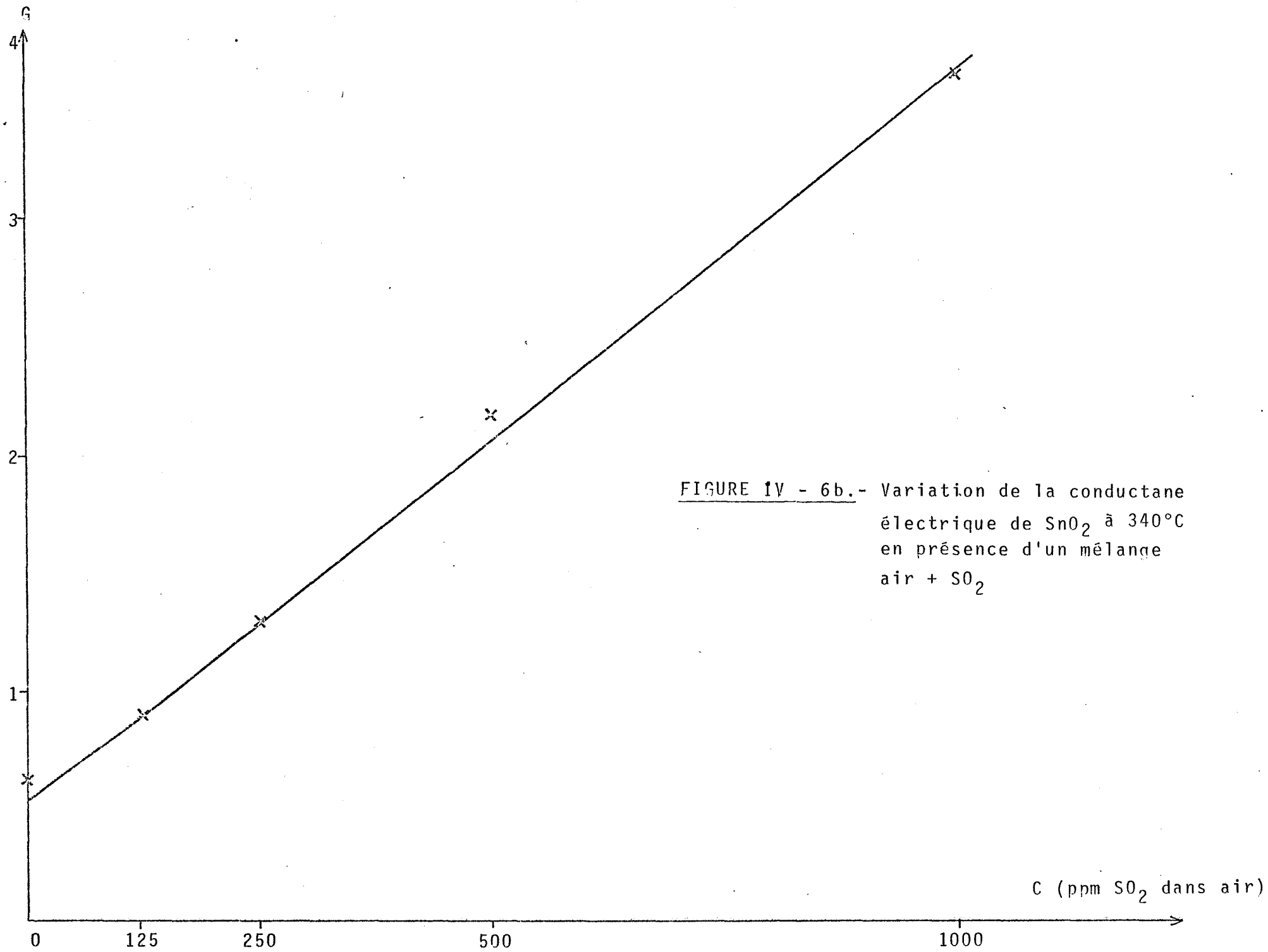
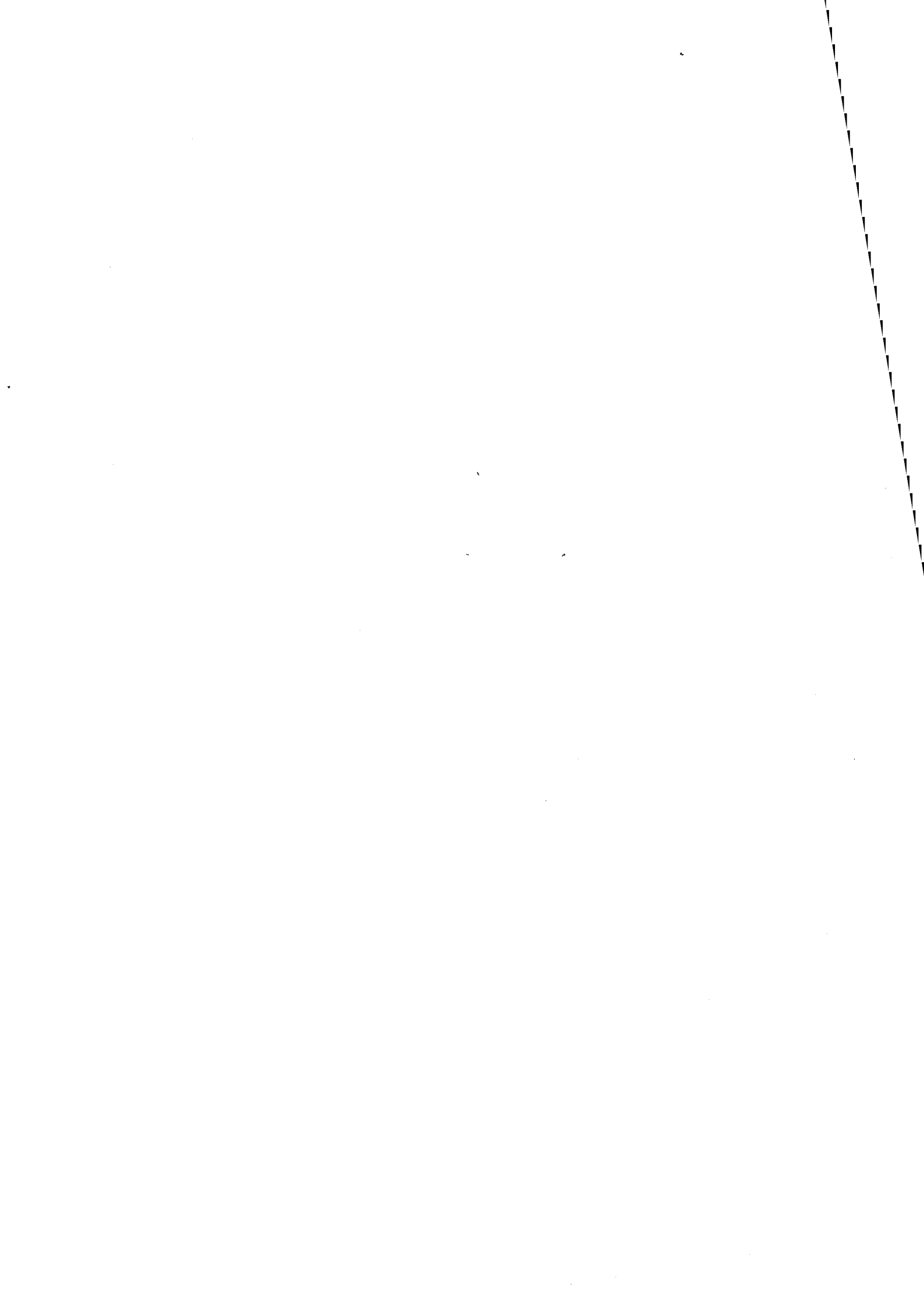


FIGURE IV - 6b. - Variation de la conductance électrique de SnO₂ à 340°C en présence d'un mélange air + SO₂



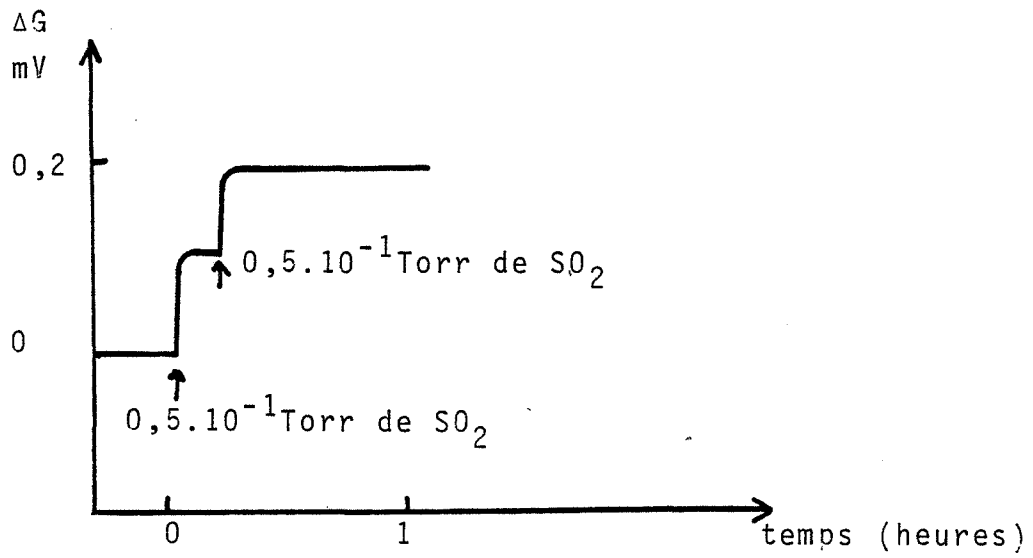


FIGURE IV - 7

Action de SO_2 sur la conductance électrique de SnO_2 en présence d'oxygène adsorbé à 340°C .

Dans ces conditions, le type de variation de la conductance G de SnO_2 sous l'action d'un mélange SO_2 +air en présence d'oxygène en surface peut s'expliquer. En effet, il n'est pas exclu de penser que le maximum de conductance mis en évidence à 270°C correspond à un échange électronique plus important, donc à une réactivité plus importante à cette température.

D'après le chapitre III, les espèces prépondérantes à cette température sont du type O^- , et nos résultats montrent que si le maximum de conductance est lié à un transfert électronique maximum vers le solide, il peut être expliqué par une réaction préférentielle entre SO_2 et les espèces O^- , mais cela reste à vérifier. Des expériences de thermo désorption sont actuellement en cours.

Ces conclusions montrent l'intérêt de la connaissance et du contrôle des espèces présentes à la surface. On conçoit ainsi le rôle important que peut avoir un prétraitement dans la conception d'éléments sensibles et sélectifs à certains gaz.

Nous avons ainsi mis en évidence le fait que l'on pouvait avoir deux modèles pour expliquer les variations de conductance d'un capteur à gaz, un modèle où on a simplement adsorption d'une molécule à la surface, ce cas nous paraît peu utilisable pour une détection sélective, et un modèle où les variations de conductance sont liées à la réaction avec des espèces préadsorbées. Ce dernier cas peut être exploité en fixant par des traitements chimiques par exemple, des espèces réactives à la surface.

De tels modèles ont été décrits par TISCHER (82) et WINDISHMAN (83) : ils concernent la détection du monoxyde de carbone CO par SnO_2 .

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail est consacré à l'étude des interactions gaz-solide du point de vue de leur effet sur les propriétés électriques des solides et plus particulièrement sur les propriétés électriques de surface. Il traite de l'influence de l'oxygène O_2 et du dioxyde de soufre SO_2 sur le dioxyde d'étain SnO_2 qui est un oxyde métallique semi-conducteur utilisé comme matériau de base dans les éléments de type solide sensibles aux gaz.

A cet effet, nous avons réalisé dans notre laboratoire un dispositif expérimental permettant d'avoir accès aux variations de travail de sortie par la méthode du condensateur vibrant de KELVIN-ZISMAN.

Ce dispositif comprend, d'une part, l'ensemble électronique de détection de la différence de potentiel de contact $Au-SnO_2$ où l'or constitue le métal de référence, et d'autre part, la cellule de mesure où se trouve le condensateur vibrant lui-même. L'ensemble a été conçu de manière à pouvoir travailler dans une vaste gamme de pressions et de températures et sur de longues durées. Si un système d'obtention du vide et d'introduction des gaz permet d'opérer entre des pressions comprises entre 10^{-6} Torr et la pression atmosphérique, le couplage de la cellule à un système de dilution des gaz permet l'utilisation de la technique sous circulation gazeuse. Un moyen de chauffage est prévu pour porter les échantillons étudiés jusqu'à la température de $380^\circ C$ sans perturber le fonctionnement du condensateur vibrant. La fiabilité du système dans le temps a été améliorée par l'utilisation d'un élément vibrant de type piézoélectrique dont l'amplitude et la fréquence de vibration sont stables dans le temps.

Au cours d'une première étude relative à l'action de l'oxygène sur des échantillons de dioxyde d'étain polycristallisé, nous avons montré que dans un domaine de température compris entre $25^\circ C$ et $380^\circ C$, l'oxygène s'adsorbe à la surface de l'oxyde en créant une charge de surface négative. L'analyse de l'influence de la tempéra-

ture sur le travail de sortie et sa confrontation à des expériences de thermogravimétrie, conduisent aux résultats suivants : il existe à la surface de SnO_2 des espèces oxygène de nature électrique différente suivant la température : une forme O_2^- qui apparaît quand la température augmente. Toutefois, une étude cinétique a révélé que la forme O^- n'est stable que jusqu'à 300°C environ ; en effet, pour des températures supérieures, elle constitue une espèce intermédiaire susceptible de se transformer en une espèce O^{2-} du réseau. L'examen des relations liant ΔV_S à la quantité N d'espèces adsorbées, nous a permis par ailleurs de préciser certaines propriétés concernant les états de surface de SnO_2 , à savoir :

- une faible importance de la charge biographique par rapport à celle qui est produite par les espèces adsorbées.

- une faible ionisation des défauts dans le solide.

La deuxième étude, consacrée aux systèmes $\text{SnO}_2\text{-SO}_2$ et $\text{SnO}_2\text{-SO}_2\text{+ air}$, a mis en évidence un comportement de SO_2 de type accepteur ou donneur, suivant la présence ou non, d'oxygène. En l'absence d'oxygène, l'augmentation du travail de sortie, lors de l'adsorption de SO_2 , s'explique par l'existence d'une forte contribution V_D due à des dipôles présents à la surface. Néanmoins, on ne peut exclure l'existence d'un transfert électronique du solide vers le gaz correspondant à une variation de la barrière de surface V_S . Ce résultat a pu être confirmé par des mesures de conductance électrique pour laquelle on enregistre une diminution sous l'action de SO_2 .

En présence d'oxygène en surface et dans la phase gazeuse le comportement électrique observé, conduit à un modèle différent SO_2 se comporte en donneur d'électrons.

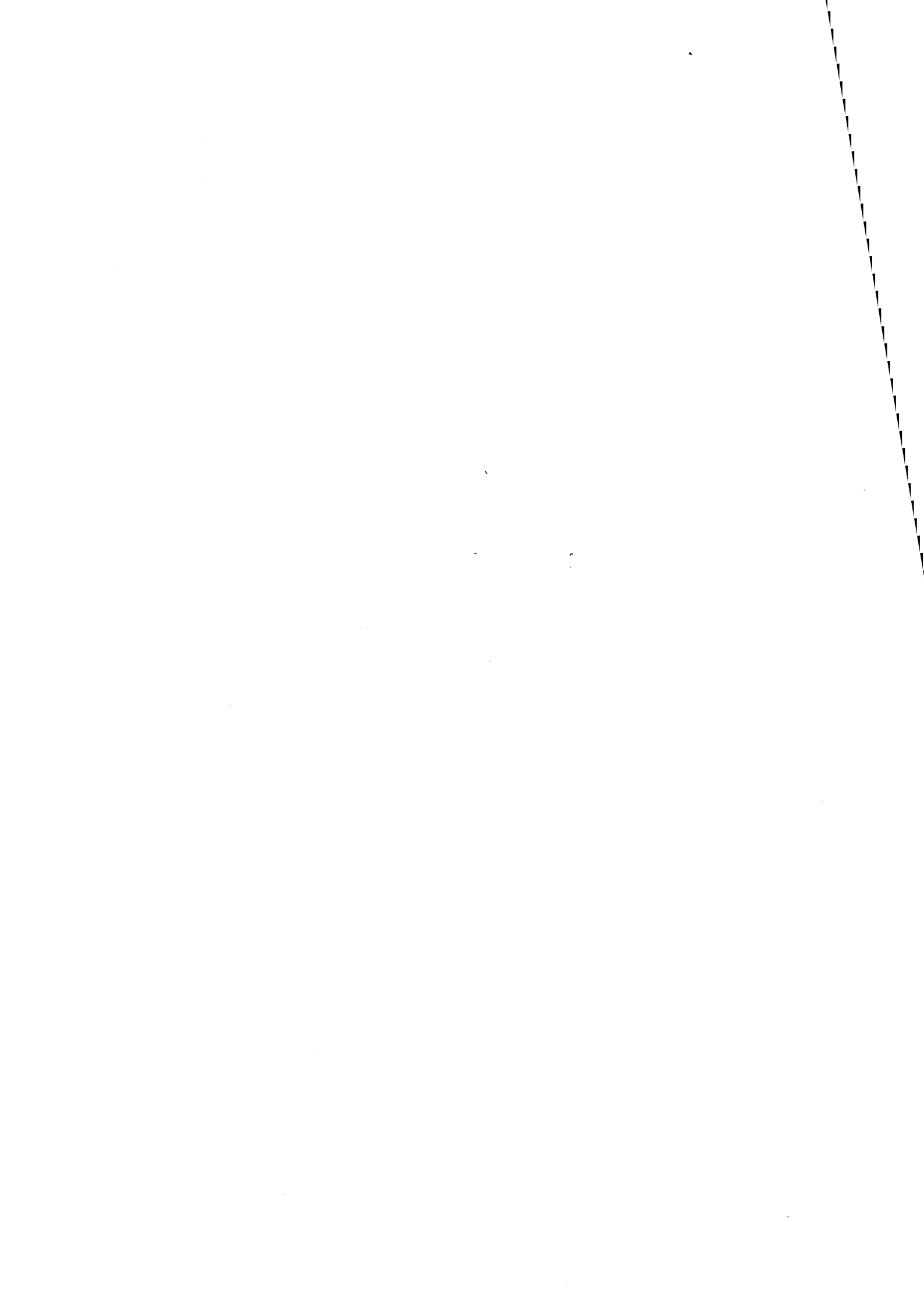
Ces résultats, qui mettent en évidence des phénomènes électriques différents suivant la nature de la surface, peuvent constituer une base au développement de nouveaux capteurs rendus sélectifs par une "préadsorption" ou un "prétraitement chimique".

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A.VAPAILLE Physique des dispositifs à semi-conducteurs
Masson - Paris, 1970
- (2) W.MERCOUROFF Aspects modernes de la physique du solide,
Masson - Paris, 1969
- (3) A.MANY, Y.GOLDSTEIN, N.B. GROVER
Semiconductor surfaces-North Holland Publishing
Company - Amsterdam, 1971
- (4) M.RODOT Les matériaux semi-conducteurs - Dunod -
Paris, 1965
- (5) P.KIREEV La physique des semi-conducteurs
Editions Mir, 1975
- (6) Th.WOLKENSTEIN Physicochimie de la surface des semi-conducteurs
Editions Mir, 1977
- (7) L.LASSABATERE Thèse d'Etat, Montpellier, 1969
- (8) S.R.MORRISON The chemical physics of surfaces
Plenum Press, New-York
- (9) P.MARK Surf. Sci., 25, 1971, 192
- (10) A.G.KNAPP Surf. Sci., 34, 1973, 289
- (11) J.P.BEAUFILS Thèse d'Etat, Lille, 1964
- (12) F.C.TOMPKINS The solid-gas interface, E. Alison Food Ed,
1969, p 765
- (13) J.NOVOTNY, M.DESTRIAU, Bull Soc.Chim. France, 1-2, 1976, 91
- (14) S.BOURASSEAU, Thèse 3ème cycle, Lyon 1972
- (15) P.CRAIG, V.RADEKA Rev.Sci.Instrum. 41, 2, 1970, p.258
- (16) P.AIGRAIN, C.DUGAS, Z. Elektrochimie, 56, 1952, 363
- (17) P.B.WEISZ, J.Chem.Phys. 21, 1953, 153
- (18) K.HAUFFE, H.J.ENGELL, Z.Elektrochimie, 56, 1952, 366
- (19) A.CLARK, The theory of adsorption and catalysis,
Academic Press, 1970
- (20) JCP.MIGNOLET, Bull. Soc. Chim. Belg. 64 (1955), 123
- (21) L.SOONCKINDT, Thèse d'Etat, Montpellier, 1978
- (22) J.C.RIVIERE Solid State Surface Science
Mino Green, 1969
- (23) N.TALLAJ, M.BUYLE BODIN Surf. Sci. 69, 1977, 428
- (24) DE BARRY, HOPKINS, SARGOOD - Surf. Sci. 7 1967 , 365
- (25) C.A.DOMENICALLI Rev. Modern.Physics, 1954, 26, 234
- (26) J.A.CHALMERS, Phil.Mag. 33, 1942, 416
- (27) J.C.RIVIERE, Proc.Phys.Soc, B 70, 1957, 676
- (28) J.P.BONNET, J.NOWOTNY, M.ONILLON, I.SIKORA
Oxidation of Metals 13, 1979, 273'
- (29) L.KELVIN Phil.Mag., 46, 1898, 82
- (30) W.A.ZISMAN Rev.Sci.Instrum., 1932, 3, 367

- (31) K.W.BEWIG Naval Research Laboratory NRL
Report 5096, Fev 4. 1958
- (32) N.A.SURPLICE, R.J.D'ARCY, J.of Physics E , Sci.Instrum., 3, 1970, 477
- (33) J.NOVOTNY, J.Chim.Phys. 7-8, 1978, 75
- (34) B.PISTOULET, L.LASSABATERE, Le Vide, 126, 1966, 467
- (35) K.SASAKI, Jap.J.Appli.Physics, 13, 1974, 933
- (36) A.A.DULOV, I.Sh.GERSHENZON, A.M.RUBINSHTEIN
Kinetika i kataliz, 15, 1974, 199
- (37) L.SOONCKINDT, J.BONNET, L.LASSABATERE
Rev.Phys.Appl. 14, 1979, 795
- (38) M.SHOTT, A.J.WALTON J. of Physics E : Sci Instrum. 10, 1977, 226
- (39) Y.BARBAUX, J.P.BONNELLE, J.P.BEAUFILS
J.Chem.Research (S), 1979, 48-49
- (40) B.ROBRIEUX, R.FAURE, R.RIVOIRA
C.R.Acad.Sci.(B), 282, 1976, 463
- (41) Y.BARBAUX, J.P.BONNELLE, J.P.BEAUFILS
J.Chim.Phys., 73, 1976, 25
- (42) E.WEISSMANN, Ch.PETRESCU, D.TARINA
J. of Physics E : Sci.Instrum. 2, 1968, 426
- (43) A.BERRADA, J.P.MERCURIO, J.ETOURNEAU, F.ALEXANDRE, J.B.THEETEN
Surf.Sci. 72, 1978, 177
- (44) J.DEREN, J.NOVOTNY, Oxidation of metals, 1, 1969, 73
- (45) L.SURNEV, G.BLITZNAKOV- C.R.Acad.Bulg.Sci. 18, 1965, 857
- (46) T.A.DELCHAR, F.C.TOMPKINS, Surf.Sci. 8, 1967, 165
- (47) K.KELLNER, Research, 5, 1952, 341
- (48) J.C.MITCHINSON, R.D.PRINGLE, W.E.J.FARVIS
J.of Physics E : Sci.Instrum. 4, 1971, 525
- (49) J.HÖLZL, P.SCHRAMMEN, Appl.Phys. 3, 1974, 353
- (50) J.R.MARTIN, Thèse 3ème cycle, Lyon 1971
- (51) JCP.MIGNOLET, Disc.Faraday.Soc., 8, 1950, 326
- (52) J.H.PARKER, R.W.WARREN, Rev. Sci. Instrum. 33, 1962, 948
- (53) L.LASSABATERE, B. PISTOULET
Surf.Sci. 15, 1969, 313
- (54) H.A.ENGELHARDT, P.FEULNER, H.PFNÜR, D.MENZEL
J.Phys.E : Sci.Instrum. 10, 1977, 1133
- (55) J.BONNET, J.M.PALAU, L.SOONCKINDT, L.LASSABATERE
J.of Physics E : Sci.Instr.1977, 10, 212
- (56) R.E.SIMON, Phys.Rev., 116, 1959, 613
- (57) R.J.D'ARCY, N.A.SURPLICE- J.Phys.D : Appl.Phys. 3, 1970, 482
- (58) A.ERKENS, La Piézoélectricité, Technique de l'Ingénieur
E390
- (59) R.T.C. Notice technique d'applications. 1977
- (60) P.POUVIL, DEA, Montpellier, 1977
- (61) K.BESOCKE, S.BERGER, Rev.Sci.Instrum., 47, 1976, 840
- (62) M.J.DIX, R.WOOD, D.M.SLATER
J.of Physics E ; Sci.Instrum. 6, 1973, 1099
- (63) B.RITTY, F.WATCHEL, F.OTT, R.MANQUENOUILLE, J.B.DONNET
Rev.Sci.Instrum. 51, 1980, 1421

- (64) M.J.FULLER, M.E.WARWICK J.Catal. 29, 1973, 441
- (65) S.KANEFUSA, M.NITTA, M.HARADOME
J.Appl. Phys. 50, 1979, 1145
- (66) T.NAGAMOTO, M.EUDO, O.OMOTO
Jap. J.Appl. Phys. 18, 1979, 1103
- (67) Z.M.JARZEBSKI, J.P.MARTON J.Electroch.Soc. , 123, 1976, 199C,
299C, 333C.
- (68) J.A.MARLEY, R.C.DOCKERTY Phys.Rev. 140, 1A, 1965, A 304
- (69) P.KOFSTAD Non Stoechiometry, diffusion and electrical
conductivity in binary metal oxides.
Wiley - Interscience - New-York 1972
- (70) J.BESSON J.Chim.Phys. 62, 1965, 937
- (71) S.SAMSON, C.G.FONSTAD, J.Appl.Phys. 44, 1973, 4618
- (72) J.MEUNIER. Thèse d'Etat, Saint-Etienne, 1979
- (73) N.YAMAZOE, J.FUCHIGAMI, M.KISHIKAWA, T.SEIYAMA,
Surf.Sci., 86, 1979, 335-344
- (74) B.GILLOT, C.FEY, D.DELAFOSSE
J.Chim.Phys. 1976, 73, 1
- (75) S.BOURASSEAU, J.R.MARTIN, F.JUILLET, S.J.TEICHNER
J.Chim.Phys. 71, 1974, 122
- (76) R.LALAUZE, J.M.MEUNIER, Oxidation of Metals, 12, 1978, 183
- (77) J.P.COUPUT, R.LALAUZE, J.M.MEUNIER
Elsevier Scientific Publishing Company
(à paraître)
- (78) R.LALAUZE, J.MEUNIER, J.M.REYMOND, M.SOUSTELLE,
Analysis, 11, 1979, 489
- (79) R.LALAUZE, C.PIJOLAT, J.P.COUPUT
Brevet d'Invention : Procédé capteur et
dispositif de détection de traces ou
impuretés gazeuses - 1981
- (80) B.K.DHINDAW, SIRCAR S.C, Ind.Journ. of Technology, 12, 1973, 216
- (81) R.A.SCHOONHEYDT, J.H.LUNSFORD,
J.Phys.Chem., 76, 1972, 3
- (82) P.TISCHER, H.PINK, L.TREITINGER
Jap.Journ.of Appl.Phys., 19, 1980, 513
- (83) H.WINDISHMANN, P.MARK J.Electrochem.Soc. 126, 1980, 627



AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 3 de l'arrêté du 16 avril 1974,

VU les rapports de présentation de M. LASSABATERE et M. LALAUZE

M. COUPUT Jean-Paul

est autorisé à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention
du diplôme de DOCTEUR-INGENIEUR, spécialité CHIMIE MINERALE PHYSIQUE

Fait à Saint-Etienne, le 26 avril 1982

Le Directeur de l'EMSE,





