tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

THESE

Présentée par

Mounir GAIDI

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

de L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

(Spécialité : Science et Structure des Matériaux)

Films minces de SnO_2 dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses *in-situ* des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques

Date de soutenance : 13 septembre 1999

COMPOSITION DU JURY

Messieurs :	FOULETIER	Jacques	Rapporteur-Président
	MAAREF	Hassen	Rapporteur
	LABEAU	Michel	
	PIJOLAT	Christophe	
	HAZEMANN	Jean Louis	
	CHENEVIER	Bernard	

Thèse préparée au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique

UMR 5628 CNRS-ENSPG

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

A mes chers parents,
A mes frères et sœurs

A Thouraya
Ahmed-Rayan
Dhia
Chams

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

Nom : Mounir GAIDI

Titre : Films minces de SnO_2 dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses *in-situ* de corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques

Spécialité : Science et Structure des Matériaux

Mots Clés : Dioxyde d'étain
Détecteurs de gaz
Platine
Palladium
XAS
Conductivité électrique
Gaz réducteurs

Résumé :

Nous avons analysé le rôle joué dans les processus de détection, par des agrégats métalliques de Pt et de Pd dispersés dans des films minces de SnO_2 destinés à la détection de gaz polluants réducteurs comme le CO, H_2S ou NO_x.

L'évolution de l'état d'oxydation des agrégats de platine a été suivie par Spectroscopie d'Absorption X (XAS) *in situ*. Lorsqu'elles sont incorporées en quantité très faible, les particules de platine changent, d'une façon réversible, leur état d'oxydation, selon la nature de l'atmosphère environnante. L'état d'oxydation des particules dépend fortement de leur taille, (entre 0,5 et 4,5 nm) les plus petites passant d'un état complètement oxydé à un état fortement réduit - les liaisons Pt - O laissant place à des Pt - C lorsque les films sont en présence de CO.

L'évolution de la conductance électrique lorsque les films sont mis en présence de CO a été corrélée à la rapidité de la réaction de réduction de platine. Une interaction électronique métal-SnO_2 est à l'origine du pic de conductance observé à basse température.

Une étude comparative des réponses électriques des couches platinées et dopées palladium, en présence de CO, H_2 et H_2S, a permis de proposer différents mécanismes de détection relatifs à chacun des gaz étudiés.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

REMERCIEMENTS

Le présent travail à été effectué à L'I.N.P.G, au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de l'Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (ENSPG).

Je tiens à remercier Monsieur B. Chenevier chargé de recherche au CNRS, et Monsieur M. Labeau, professeur à l'I.N.P.G, pour m'avoir permis de travailler sous leur direction. Ils ont su diriger ce travail avec beaucoup de compétence et de savoir faire. Je voudrais leur exprimer ma profonde reconnaissance, pour leur aide, leurs conseils et la confiance qu'ils m'ont toujours témoignés.

Monsieur J. Fouletier, Professeur à l'Université Joseph Fourier et Monsieur H. Maaref, Professeur à la Faculté des Sciences de Monastir, ont bien voulu accepter de juger ce travail. Je les en remercie très sincèrement.

Je remercie Monsieur J.L. Hazemann pour son aide, son assistance technique et sa disponibilité tout au long de ce travail. Il a su me transmettre, avec beaucoup de patience et d'intelligence, son savoir faire dans le domaine du rayonnement synchrotron et plus particulièrement dans celui de l'absorption X.

Je suis aussi très honoré par la présence dans mon jury de Monsieur C. Pijolat, Maître de Recherche à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne.

Mes remerciements vont également vers G. Delabouglise, pour ses aides techniques dans la mise au point des différents montages électriques, I. Matko, pour ses analyses par Microscopie Electronique à Transmission et J. Lamanna pour la réalisation de la mécanique de la cellule XAS.

Je remercie également Monsieur A. Gaskov, professeur de l'Université de Moscou, pour les analyses SNMS et Auger réalisées sur nos couches.

Enfin, toutes mes amitiés et gratitudes vont vers l'ensemble des personnels du laboratoire pour l'ambiance chaleureuse et encourageante qu'ils ont su faire régner tout au long de ce travail.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I

L'OXYDE D'ETAIN, UN MATERIAU POUR CAPTEUR DE GAZ, PROPRIETES ET PRINCIPE DE DETECTION

I- Introduction 4

II- Structures cristallographique et électronique de SnO_2 monocristallin 5

II.1- Structure cristallographique 5

II.2- Structure électronique 6

III- Propriétés électriques de SnO_2 : Effet de l'adsorption gazeuse 7

III.1- Généralités : l'état électronique de surface d'un semi-conducteur 7

III.2- Effet de l'adsorption gazeuse : SnO_2 monocristallin 8

III.3- Effet de l'adsorption gazeuse : SnO_2 polycristallin 11

III.4- Modèle d'interaction solide-gaz à la surface de SnO_2 polycristallin 12

III.5- Interaction SnO_2 - gaz réducteurs 13

III-3.1 Réponse électrique de SnO_2 en présence d'un gaz 13

III.3.2- Interaction SnO_2-CO 15

IV- Microstructure et propriétés électriques de SnO_2 17

V- Rôle des ajouts catalytiques dans la détection des gaz 20

V.1- Généralités 20

V.1.1- But recherché 20

V.1.2- Types d'ajouts possibles [GAU92] 21

V.1.3- Effets des ajouts métalliques sur l'interaction SnO_2-gaz 22

V.2- Dopage au palladium et au platine 24

V.2.1- Etat d'oxydation de dopants 25

V.2.2- Mécanismes d'interaction Pd (Pt)-SnO_2 26

V.2.3- Catalyse de la réaction d'oxydation de CO à la surface de Pt et de Pd 29

a) Effet de la température sur la réaction 31

b) Effet de la taille de particule du métal sur l'oxydation de CO 33

VI- Conclusion 34

CHAPITRE II

ELABORATION DE COUCHES MINCES DE SnO_2 PAR LE PROCEDE PYROSOL

I- Introduction 36

II- La pulvérisation chimique réactive : procédé pyrosol 36

II.1- La pulvérisation 37

II.2- La pyrolyse 39

III- Croissance et microstructure des couches minces obtenues par le procédé pyrosol 40

III.1- Les étapes de formation d'une couche mince 41

III.1.1- La condensation 41

III.1.2- La nucléation 41

III.1.3- La coalescence 42

III.1.4- La croissance 42

III.2- Classification des modes de croissance 42

III.2.1- La croissance en îlots 42

III.2.2- La croissance en couches 43

III.2.3- La croissance mixte 43

III.3- Microstructure de couches minces 43

III.2.1- Structure de type nodulaire 44

III.2.2- Structure de type colonnaire 44

III.2.3- Influence de la température de dépôt sur la microstructure 45

IV- Mise en œuvre expérimentale du procédé pyrosol 46

IV.1- Choix de la solution source [GAU92] 46

IV.2- Système de pulvérisation 47

IV.3- Transport de l'aérosol par le gaz vecteur 48

IV.4- Appareillage utilisé 48

V- Paramètres expérimentaux 49

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

VI- Conclusion 51

CHAPITRE III

ETUDES ANALYTIQUES ET MICROSTRUCTURALES DES COUCHES DE SnO_2 DOPE PLATINE

I- Introduction 52

II- Caractérisations analytiques 53

II.1- Evolution de la concentration de platine dans les couches 53

II.2- Profils de répartition des atomes (Pt, Si, Sn) dans la couche 54

II.2.1- Principe de l'analyse 54

II.2.2- Résultats 55

II.3- Analyse des couches minces de SnO_2 par Spectroscopie Auger 56

II.3.1- Principe de la méthode 57

II.3.2- Conditions d'analyses 58

II.3.3- Evolution du rapport [O]/[Sn] 58

II.3.4- Rôle du platine dans la chimisorption de l'oxygène 61

III- Analyse microstructurale 62

III.1- Taille des grains de SnO_2 62

III.2- Epaisseur des couches 64

III.3- Morphologie des couches : étude par microscopie à force atomique 65

IV- Taille des particules de platine : étude par Microscopie Electronique à Transmission 67

IV.1- Mode opératoire 67

IV.2- Taille des particules 67

V- Conclusion 71

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

CHAPITRE IV

INTERACTION SOLIDE-GAZ A LA SURFACE DE FILMS MINCES DE SnO_2 DOPES AVEC LE PLATINE, EN PRESENCE DE CO : ANALYSE DE LA REPONSE ELECTRIQUE

I- Introduction 74

II- Technique expérimentale 75

II.1- Enceinte de test 75

II.2- Procédures d'analyse 77

III- Conductance électrique des couches de SnO_2 dopées avec le platine 79

III.1- Evolution thermique de la conductance 79

III.1.1- Conductance sous air pur 79

III.1.2- Sous air + CO et N_2 + CO 80

III.2- Analyse cinétique 83

III.2.1- CO/N_2 83

III.2.2- air + CO 90

IV- Conclusion 91

CHAPITRE V

INTERACTION SOLIDE-GAZ A LA SURFACE DE FILMS MINCES DE SnO_2 DOPES AVEC LE PLATINE, EN PRESENCE DE CO : ANALYSES IN-SITU PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION X (XAS)

PREMIERE PARTIE

ANALYSES PAR ABSORPTION X IN SITU DU COMPORTEMENT DES PARTICULES DE Pt

I.I- Introduction à la technique XAS 95

I.I.1- Aspect phénoménologique **95**

I.I.2- Principe de la spectrométrie d'absorption *X* **98**

I.I.3- Structure fine autour d'un seuil d'absorption **99**

I.I.3.1- Origine des oscillations EXAFS **99**

I.I.3.2- Analyse des différentes régions d'un spectre d'absorption **101**

I.II- Conditions expérimentales **104**

I.II.1- Préparation spécifique des échantillons pour l'analyse XAS in situ **105**

I.II.2- Mesure d'absorption **106**

I.III- Résultats et discussions **110**

I.III.1 - Etat d'oxydation des agrégats de platine **110**

I.III.1.1- Effet de la concentration de platine **111**

I.III.1.2- Evolution de l'état d'oxydation du platine en fonction de la nature du gaz et de la température **114**

I.III.2- Analyse in-situ de l'environnement local du platine **120**

I.III.2.1- Traitement de signal EXAFS **120**

I.III.2.2- Résultats **123**

I.IV- Conclusion **127**

DEUXIEME PARTIE

ANALYSES IN SITU SIMULTANEES PAR ABSORPTION X ET MESURES DE CONDUCTANCE ELECTRIQUE

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

II.I- Montage expérimental **130**

II.II- Régime statique **132**

II.III- Régime dynamique **135**

II.IV- Conclusion **138**

TROISIEME PARTIE

DISCUSSION ET MODELISATION

III.I- Influence de la concentration en dopant **140**

III.II- Evolution en fonction de la température **143**

III.III- Modèle d'interaction entre Pt-SnO_2 et CO **144**

III.III.1- Régime dynamique **154**

III.III.2- Régime statique **146**

III.IV- Conclusion du chapitre V **149**

CHAPITRE VI

INTERACTION SOLIDE-GAZ A LA SURFACE DE FILMS MINCES DE SnO_2 DOPES AU PLATINE, EN PRESENCE DE H_2S : ANALYSE PRELIMINAIRE

I- Conductance électrique **151**

I.1- Régime statique **151**

I.2- Régime dynamique **152**

I.2.1- Cas de SnO_2 pur **152**

I.2.2- Cas des couches platinées **153**

II- Analyses in-situ simultanées par absorption X et mesure de conductance **156**

III- Discussion **158**

IV- Conclusion **159**

CHAPITRE VII

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

CONDUCTANCE ELECTRIQUE DE COUCHES DOPEES AU PALLADIUM EN PRESENCE DE CO, H_2 ET H_2S

I- Introduction 161

II- Conditions expérimentales 161

II.1- Elaboration

II.2- Mesures électriques 162

III- Etude microstructurale 162

III.1- Texture des couches 162

III.2- Morphologie des couches 164

IV- Conductance électrique sous CO 165

IV.1- Evolution thermique 165

IV.1.1- Conductance sous air pur 165

IV.1.2- Conductance sous CO 166

IV.1.3- Influence de la concentration de Pd 168

IV.2- Mesures G(t) 172

IV.2.1- Sous N_2+ 900 ppm CO 172

IV.2.2- sous air + CO 174

IV.3- Conductance en fonction de la concentration de polluant 175

IV.4- Mode d'action de Pd vis-à-vis de CO 178

IV.4.1- Effet de la concentration 178

IV.4.2- Etat d'oxydation du Pd 179

V- Conductance électrique sous H_2 180

V.1- G(T) 180

V.2 - G(t) 181

V.2.1- Cas des couches dopées 181

V.2.2- Cas de SnO_2 pur 183

V.3- Rôle du palladium dans la détection d'hydrogène 185

VI- Conductance électrique sous H_2S 186

VI.1- G(T) 186

VI.2- G(t) 187

VII- Conclusion 189

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

CHAPITRE VIII

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN DOPANT (Pt OU Pd) SUR LA CONDUCTANCE ELECTRIQUE DE FILMS MINCES DE SnO_2 EN PRESENCE DE CO, H_2 OU H_2S : ANALYSE COMPARATIVE

I- Influence de la concentration 190

I.1- Cas de CO 190

I.1.1- Cas air + CO 190

I.1.2- Cas N_2 + CO 193

I.2- Cas de Ar + H_2 194

II- Influence de la nature du polluant 195

II.1- T = 100°C 195

II.2- T = 300°C 196

II.3- T = 400°C 197

III- Conclusion 198

CONCLUSION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

NTRODUCTION

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

INTRODUCTION

Au cours des dernières années, suite à la multiplication des problèmes liés à la pollution atmosphérique, les travaux de recherche fondamentale et appliquée dans le domaine de la détection gazeuse et plus particulièrement la détection de gaz polluants ont pris de plus en plus d'ampleur. Les réglementations très strictes en matière de sécurité dans les locaux à usage domestique et industriel, prises par la plupart des pays industrialisés, ont évolué et ont ouvert des voies de recherche très vastes en vue de concevoir et fabriquer des systèmes de détection gazeuse de plus en plus performants.

Un pas important dans le domaine des capteurs de gaz, a été franchi dans les années 1950 par Braittain et Barden [BRA53] d'une part, et Heiland [HEI54] d'autre part. Ces derniers ont montré que l'adsorption d'un gaz à la surface de certains oxydes métalliques pouvait entraîner des variations réversibles et appréciables de la résistance électrique du matériau. A la suite de ces travaux, les voies de recherche se sont multipliées, et une quinzaine d'années plus tard les premiers capteurs à partir d'un semi-conducteur (ZnO) ont été commercialisés [SEI62, TAG70]. Le Japon est le premier pays à avoir établi un marché de masse pour les détecteurs de gaz ; à titre d'exemple, plus de 10 millions de capteurs ont déjà été vendus en une quinzaine d'années (4 millions en 82), et actuellement plus d'un demi-million de capteurs sont vendus chaque année. Bien que les premiers capteurs soient constitués de ZnO, ceux utilisant le dioxyde d'étain sont actuellement les plus utilisés (90% du nombre de capteurs vendus). Ce matériau présente de bonnes performances au niveau sensibilité et reproductibilité à basse température. Dès les années 80, des ajouts d'éléments métalliques dans SnO_2 ont été effectués : l'addition de métal noble sous forme de petites particules dispersées, permet d'améliorer la sensibilité ainsi que la vitesse de réponse. Les

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

études les plus détaillées ont été faites pour les céramiques et les couches minces dopées avec le palladium ou le platine. Il a été montré que l'incorporation des particules de métal accélère les réactions d'interaction gaz-solide et augmente la sensibilité à basse température vis-à-vis des gaz réducteurs. Depuis, les capteurs de type SnO_2 ont trouvé une large application en ce qui concerne la détection des gaz comme : CO, alcool, H_2, H_2S etc. Le principe de fonctionnement est toujours basé sur la variation réversible de la conductivité surfacique lors de l'adsorption de gaz à la surface du capteur.

Malgré un nombre très important d'études sur les capteurs de SnO_2 dopés au palladium et au platine, l'effet de ces ajouts est resté jusqu'à présent très mal connu. Cette méconnaissance a constitué un frein au développement de capteurs sensibles et fiables.

C'est dans ce contexte que nos travaux se situent. Nous avons tenté de comprendre, proposer et développer les différents mécanismes permettant d'expliquer les effets de Pt et de Pd sur les propriétés électriques de SnO_2, et sur sa réponse, en présence d'un gaz réducteur. Notre choix de matériau d'étude s'est porté sur des couches polycristallines de SnO_2 (pure et dopées) dont le caractère poreux se présente comme un facteur très favorable pour la détection gazeuse. Les films ont été synthétisés en utilisant une technique basée sur le procédé Pyrosol qui a été développée dans notre laboratoire. Cette méthode est simple, économique et bien adaptée à l'élaboration de ce type de matériau.

Ce travail comporte huit chapitres :

Dans le premier chapitre, nous décrivons les différents phénomènes intervenant au cours des interactions entre la phase gazeuse et le dioxyde d'étain. Les effets de l'incorporation des ajouts métalliques sur le comportement électrique de SnO_2 sont aussi présentés et les différents mécanismes d'interaction entre les métaux utilisés et le monoxyde de carbone sont aussi rappelés.

Le deuxième chapitre est consacré à une brève présentation de la technique de dépôt des couches minces de SnO_2 utilisée dans notre laboratoire (méthode Pyrosol).

Le troisième chapitre, contient les différents résultats des caractérisations analytiques et microstructurales.

Le quatrième chapitre est consacré à une étude des propriétés électriques des couches de SnO_2 dopé avec le platine. L'évolution de la conductance sous atmosphère contrôlée contenant du monoxyde de carbone, permettra d'évaluer l'effet de la présence du platine, en faible et forte concentration.

Dans le cinquième chapitre, nous présentons une étude détaillée du rôle des agrégats de platine dans le processus de détection de CO. Ce chapitre est divisé en trois parties. La première concerne une étude *in-situ* par absorption X de l'état d'oxydation et de l'environnement local des agrégats de platine. La deuxième partie présente des analyses *in-situ* simultanées par absorption X et mesures de conductance électrique. Dans la troisième partie, nous proposerons un modèle d'interaction permettant d'expliciter le rôle du platine dans le mécanisme de détection gazeuse.

Les résultats d'une analyse préliminaire du comportement électrique, en régime statique et dynamique, des couches platinées en présence de H_2S sont exposés dans le sixième chapitre. Le comportement respectif, des agrégats métalliques et des couches dopées, sera aussi analysé par des mesures *in-situ* simultanées respectivement par absorption X et par mesure de conductance électrique.

Le septième chapitre sera l'objet d'une analyse détaillée de la réponse électrique des couches dopées avec le palladium en présence de CO, H_2 et H_2S. Les mesures de conductance réalisées sous ces différents gaz, seront comparées à celles obtenues avec les films platinés, dans le but d'expliquer le rôle de Pd dans le processus de détection.

A l'appui de toutes ces mesures, nous procéderons dans le dernier chapitre à une analyse comparative de l'influence de la concentration en dopant (Pd, Pt) et de la nature du gaz polluant (CO, H_2, H_2S) sur la conductance électrique mesurée en régime dynamique.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

CHAPITRE I

L'OXYDE D'ETAIN, UN MATERIAU POUR CAPTEUR DE GAZ : PROPRIETES ET PRINCIPE DE DETECTION

CHAPITRE I

L'OXYDE D'ETAIN, UN MATERIAU POUR CAPTEUR DE GAZ : PROPRIETES ET PRINCIPE DE DETECTION

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

I-Introduction

Il est aujourd'hui couramment admis que les espèces gazeuses adsorbées à la surface d'oxydes métalliques peuvent affecter les propriétés électriques par différents processus physiques ou physico-chimiques [CLI83, MOR82, RAJ83]. Le comportement électrique de ces matériaux et en particulier, la conductivité électrique, dépend des modes d'interaction du solide avec la phase gazeuse environnante.

Le dioxyde d'étain (SnO_2) est sans doute le plus utilisé de ces oxydes dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [HEI82, SEI62, TAK88]. Il présente en effet, des propriétés électriques liées à l'adsorption de surface tout à fait remarquables. L'adsorption est en général réversible pour un grand nombre de gaz à des températures de l'ordre de 400 à 500°C. L'oxyde d'étain est aussi connu pour ses propriétés catalytiques ; il facilite en particulier la décomposition de nombreux hydrocarbures au-dessus de 350°C. Ces propriétés assez particulières ont depuis très longtemps attiré l'attention des scientifiques qui ont tenté d'améliorer les performances électriques par différentes méthodes (stabilisation microstructurale, dopage...). Un nombre très important de publications et de communications sur les capteurs à base de SnO_2 est régulièrement présenté dans les revues telles que "Sensors and Actuators" ainsi que dans les congrès spécialisés (Eurosensors, The International Meeting on Chemical Sensors,...). Yamazoe et son équipe [YAM92] résument, dans un ouvrage de référence sur les capteurs, les différentes propriétés de SnO_2, ainsi que l'état actuel des connaissances sur son utilisation comme capteur de gaz.

II- Structure cristallographique et électronique de SnO_2 monocristallin

II.1-<u>Structure cristallographique</u>

La structure du dioxyde d'étain est de type rutile (figure I.1). La maille élémentaire est quadratique (a = b = 0,475 nm et c = 0,318 nm) et contient six

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle. L'oxygène est en position 4f (groupe d'espace $P4_2/mnm$) donnée par (u ; u ; 0), (1-u, 1-u ; 0), (1/2+u ; 1/2-u ; 1/2) et (1/2-u ; 1/2+u ; 1/2) avec u = 0,31. L'étain occupe la position 2a, (1/2; 1/2 ; 1/2) et (0 ; 0 ; 0).

Les rayons ioniques du cation Sn^{4+} et de l'anion O^{2-} ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm.

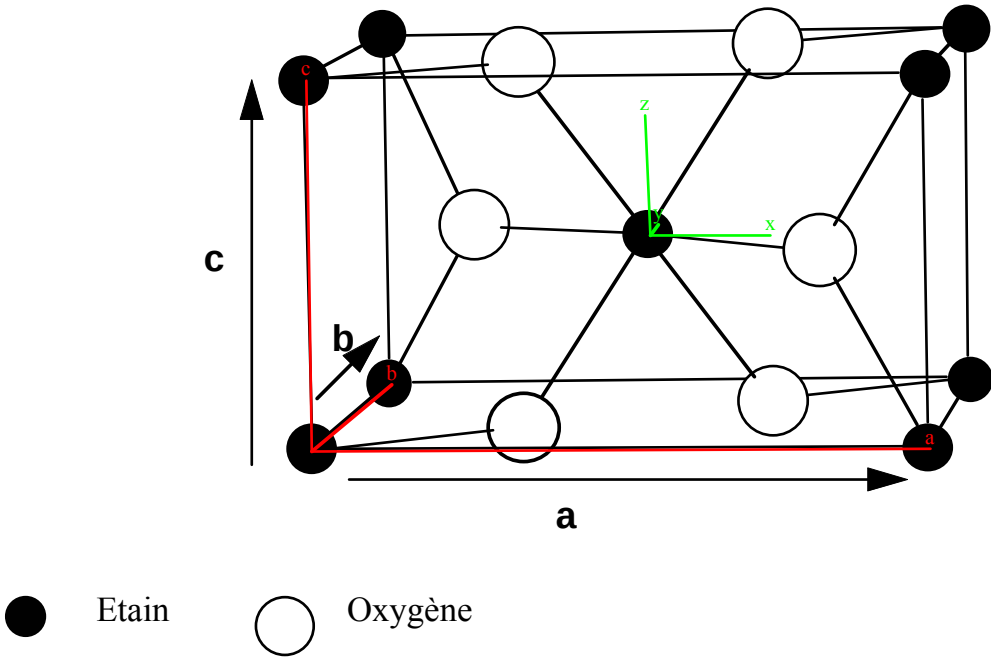


Figure I.1 : Maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain.

II.2- Structure électronique

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur avec une bande interdite de 3,6 eV [FON71, HAG84]. Les lacunes d'oxygène formées par le transfert d'un atome d'oxygène, d'un site normal à l'état gazeux, permettent d'obtenir un semi-conducteur de type n. En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée possède 2 électrons - elle est alors dite neutre - qu'elle peut céder sous l'effet de la température. On a alors ionisation simple ou double de celle-ci [PIJ86]. Les

électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain Sn^{4+}. Ils deviennent alors Sn^{2+} et se comportent comme des donneurs d'électrons (figure I.2).

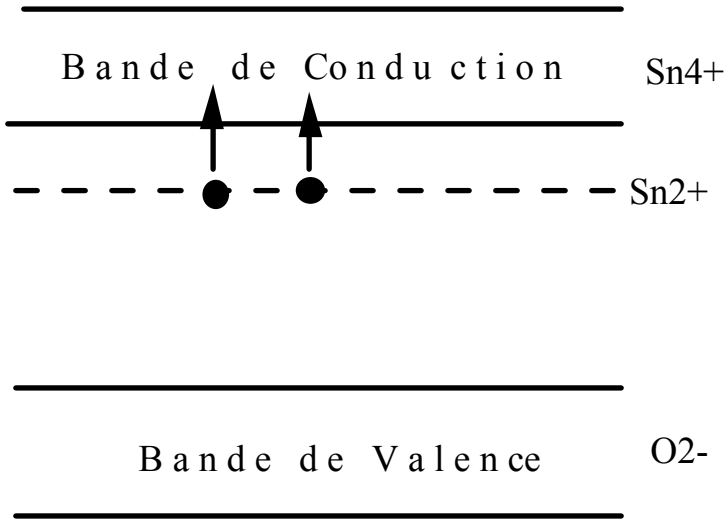


Figure I.2 : Diagramme énergétique de SnO_2. D'après [PIJ86].

Dans la gamme de température 200-1350°C, Mizusaki *et al* [MIZ90], ont mis en évidence dans SnO_2, l'existence d'un déficit d'oxygène par rapport à sa composition stoechiométrique. La densité de lacunes (définie par x dans SnO_{2-x}), dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. Elle varie en général entre 10^{-3} et 10^{-2} % at.

La concentration d'électrons dans SnO_2 pur est directement proportionnelle à celle des lacunes. De plus on peut montrer que, si on considère les lacunes d'oxygène doublement ionisées comme défaut majoritaire, la conductance électrique est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène et suit une loi en $P_{O2}^{-1/6}$. En étudiant l'évolution de la conductance électrique de SnO_2 en fonction de la pression partielle d'oxygène, à plusieurs températures, Maier *et al* [MAI88] ont vérifié, expérimentalement cette hypothèse.

III- Propriétés électriques de SnO_2 : effet de l'adsorption gazeuse

III.1- Généralités : l'état électronique de surface d'un semi-conducteur

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

En général, un semi-conducteur, imaginé infini, présente dans son volume des états énergétiques qui contribuent à déterminer son type de conduction. Ces états se forment généralement, après création de défauts structuraux provenant d'écarts à la stoechiométrie ou d'impuretés introduites par dopage.

Dans un cas réel, lorsqu'on coupe un cristal imaginé infini pour créer une nouvelle surface, des liaisons entre atomes à la surface sont brisées et des défauts de topologie (lacunes, marches) apparaissent. Ces surfaces sont qualifiées de surfaces propres et doivent être distinguées des surfaces réelles sur lesquelles des atomes provenant de la phase gazeuse environnante sont adsorbés. Dans ce cas, il apparaît alors, dans la bande interdite, des états énergétiques supplémentaires ou états de surface qui sont classés en deux catégories :

- Les états intrinsèques dus à la brusque discontinuité du réseau cristallin,

- Les états extrinsèques dus à la présence d'espèces étrangères à la surface du solide.

En présence d'un état accepteur, créé par exemple par l'adsorption d'oxygène, la surface se charge négativement et la concentration des électrons dans le semi-conducteur diminue. Dans le solide, au voisinage de sa surface, il y a donc apparition d'une zone de déplétion pauvre en porteurs majoritaires, comprenant uniquement des défauts ionisés positivement. La conductivité au voisinage de la surface est par conséquent faible. Inversement, si l'état est donneur, créé par exemple par l'adsorption d'hydrogène, la surface se charge positivement et il y a accumulation des porteurs libres à son voisinage. Dans les deux cas, le transfert d'électrons entre le volume et la surface s'arrête lorsque les niveaux de Fermi de la surface et du solide sont égaux. Mais ce transfert aura entraîné une courbure des bandes de conduction, de valence et du niveau donneur principal afin d'assurer la continuité de ceux-ci entre la surface et le solide (figure I.3),.

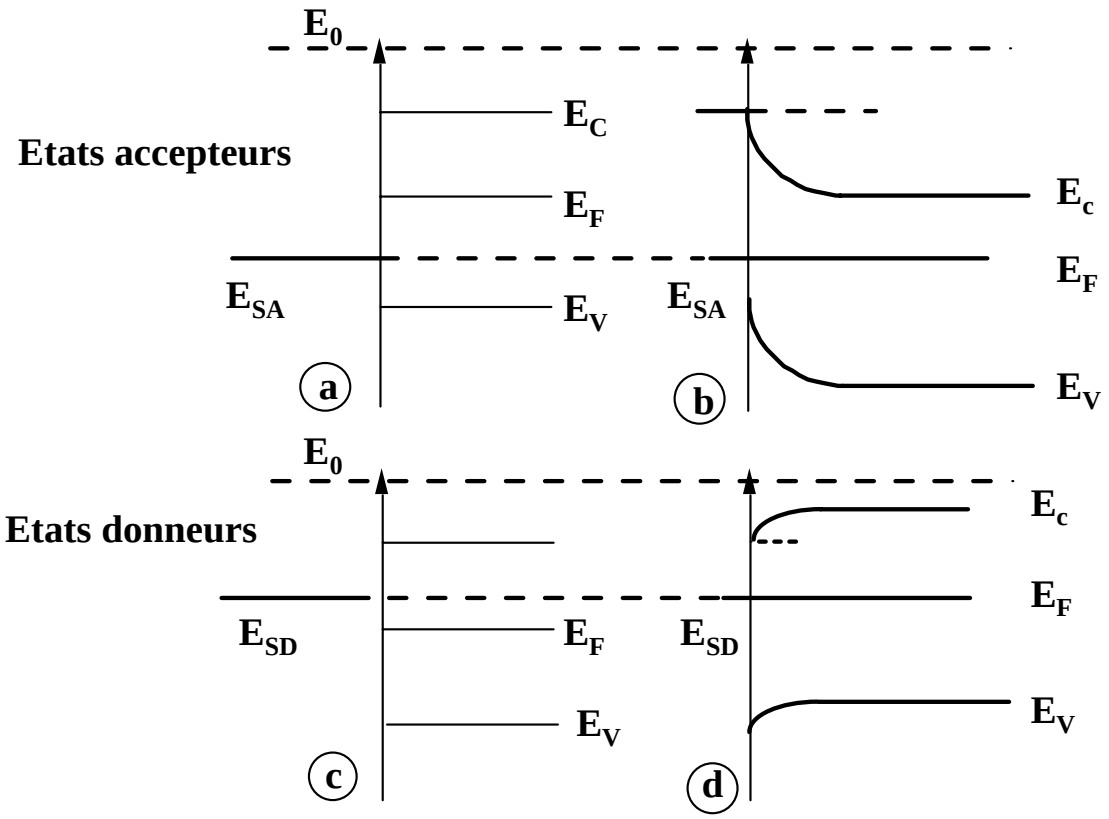


Figure I.3 : Défaut extrinsèque à la surface du solide : cas d'un semi-conducteur type n. a et c : état initial, b et d : état d'équilibre.

III.2- Effet de l'adsorption gazeuse : cas de SnO_2 monocristallin

Dans le cas de SnO_2, la formation d'un niveau accepteur peut s'expliquer par l'adsorption de l'oxygène de l'atmosphère. Les lacunes d'oxygène (défaut majoritaire dans la structure de SnO_2) qui se trouvent près de la surface peuvent capter l'oxygène de la phase gazeuse et la concentration des lacunes dans la couche superficielle diminue par rapport à celle de volume. Cette diminution entraîne la formation d'une couche de déplétion pauvre en porteurs libres, dont l'épaisseur (L) dépend d'une longueur caractéristique des propriétés du matériau appelée longueur de Debye (L_D) et de la hauteur de la barrière de potentiel v_s, créée à l'interface solide-gaz (barrière de Schottky) [MIZ95, WIL87] :

$$L = L_D\left(\frac{ev_s}{k_BT}\right)^{1/2}$$

$$L_D = \left(\frac{\varepsilon k_BT}{e^2 n}\right)^{1/2},$$

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

e Charge d'un électron,

v_s Barrière de potentiel,

ε Constante diélectrique du matériau,

n Concentration des électrons dans SnO_2,

k_B Constante de Boltzmann,

T Température en Kelvin.

Toute variation de la concentration électronique dans la zone de déplétion (et donc de sa largeur) provoque une évolution de la conduction électrique. Les espèces chimiques de la phase gazeuse (oxygène de l'air, gaz réducteur, vapeur d'eau, etc.) au voisinage de la surface de SnO_2 vont modifier la concentration en lacunes d'oxygène, et donc la conductivité du matériau.

La connaissance des configurations dans lesquelles l'oxygène sous forme moléculaire ou atomique est adsorbé à la surface, est essentielle pour une meilleure compréhension des mécanismes d'interaction. A température ambiante, une molécule d'oxygène adsorbée à la surface se trouve sous la forme O^-_{2ads} [CHA80] et elle est localisée à l'interface SnO_2/phase gazeuse. Bien que cette adsorption soit exothermique, l'équilibre entre l'oxygène gazeux et le recouvrement de la surface par les O_{2ad}^- est atteint lentement [KOH89]. La dissociation de l'oxygène nécessite un chauffage au-dessus de 177°C pour former des ions O^- qui prédominent à cette température [KOH89], ou des ions O^{2-} pour que l'oxygène pénètre sous la forme monoatomique dans le réseau de SnO_2 [CHA80]. Il a été montré que la forme O^- de l'oxygène réagit rapidement avec les gaz réducteurs, l'activité d'O^{2-} est négligeable et la forme O_2 est totalement inerte [LUN73, MOR86].

Le rôle des lacunes d'oxygène dans la conductivité de surface a été mis en évidence par Yamazoe, qui, en chauffant a observé parallèlement à la création de lacunes dues au départ de différentes espèces oxygénés, une augmentation progressive de la conductivité [YAM79]. Ces résultats sont confirmés par les

travaux d'Erickson qui, toujours en chauffant SnO_2 sous vide (1 torr) entre l'ambiante et 527°C, a pu mettre en évidence une augmentation de la courbure de bande vers le bas. Ceci s'explique par la formation de lacunes ionisées qui libèrent des électrons et augmentent par conséquent la conductivité surfacique [ERI87].

La modulation de la largeur de la zone de déplétion due à l'interaction d'un gaz réducteur avec les entités oxygène chimisorbées à la surface est représentée dans la figure I.4. Le gaz réducteur (R) réagit avec l'oxygène selon les réactions suivantes :

$$R(g) \longrightarrow R_{ad} \qquad (1)$$

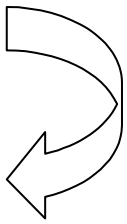
$$O_{ad} + 1e^- \longrightarrow O^- \text{ ou}$$

$$O_{ad} + 2e^- \longrightarrow O^{2-} \qquad (2)$$

$$R_{ad} + O^- \longrightarrow RO + 1\,e^- \qquad (3)$$

ou

$$R_{ad} + O^{2-} \longrightarrow RO + 2\,e^- \qquad (4)$$



tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

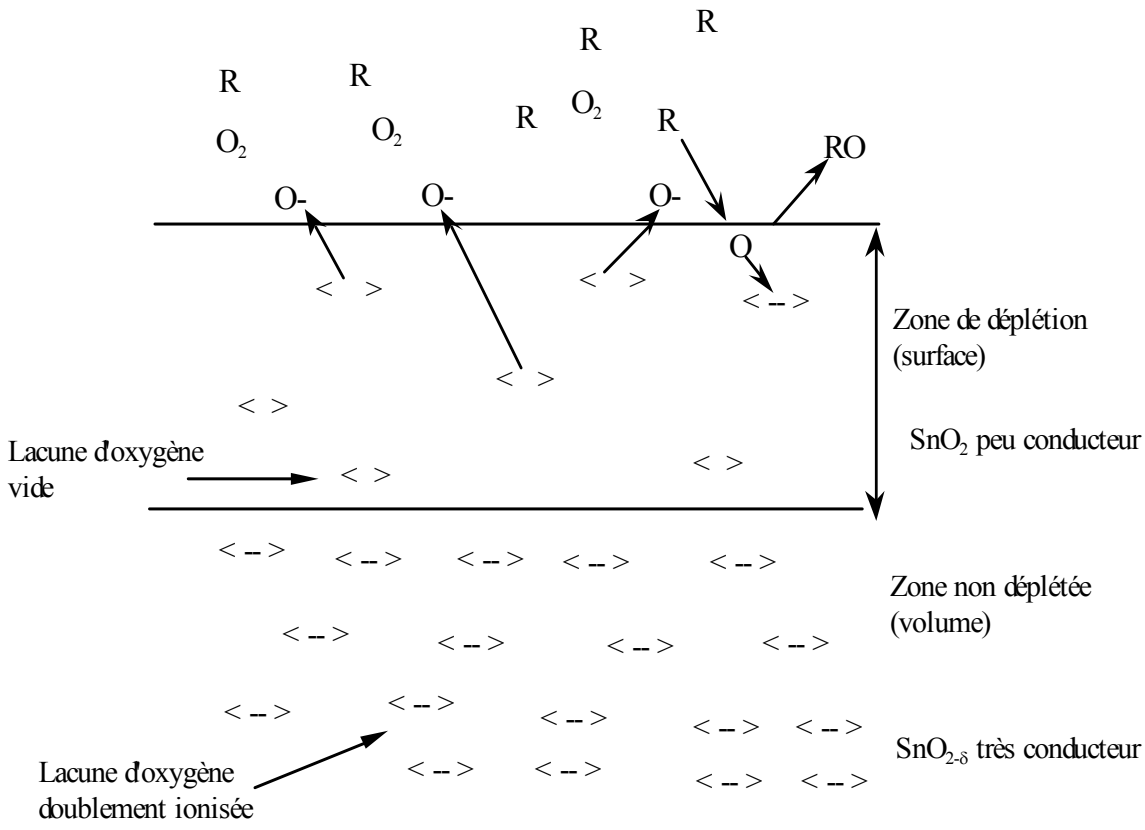


Figure I.4 : Formation d'une zone de déplétion à la surface de SnO_2.

III.3- Effet de l'adsorption gazeuse : SnO_2 polycristallin

Dans le cas de SnO_2 polycristallin il faut considérer chaque grain comme un petit monocristal, c'est à dire un volume fini qui présente une couche de déplétion à sa surface. Les modèles présentés précédemment restent valables, mais il faut tenir compte en plus dans ce cas de la présence des barrières de potentiel dues aux joints de grains.

La jonction entre deux grains crée une barrière de potentiel qui se manifeste par l'apparition d'effets capacitifs et une variation ohmique de la conductivité électrique. Ceci peut s'expliquer par l'existence d'états électroniques localisés aux joints de grains et principalement liés à des défauts de structure (discontinuité de surface) ou à la ségrégation d'impuretés dans la zone de joints. Leur remplissage donne lieu à la formation des barrières de potentiel qui modulent le passage des électrons d'un grain à un autre.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

III.4- Modèle d'interaction solide-gaz à la surface de SnO_2 polycristallin

Les mécanismes réactionnels susceptibles de se produire lors de l'adsorption des espèces gazeuses à la surface de SnO_2 polycristallin dépendent pour la plupart des caractéristiques de l'élément sensible et de la phase gazeuse environnante. Plusieurs phénomènes se produisent lors de ces interactions en raison des inhomogénéités dues à la forme polycristalline des échantillons (joints de grains) et à la présence des impuretés introduites au cours de l'élaboration [YAM92, HEI82, MOR82].

La mesure de conductance d'un matériau polycristallin, sous forme d'une céramique élaborée à partir de poudre frittée ou d'une couche mince déposée sur un substrat, révèle la participation de plusieurs phénomènes physico-chimiques. Il existe en effet trois contributions principales : le grain lui-même qui se comporte comme un monocristal, le joint de grain et l'interface métal-semiconducteur localisée aux électrodes.

Le schéma de la figure I.5 décrit une modélisation des phénomènes lors de l'interaction entre un solide polycristallin et un gaz. Le dispositif électrique équivalent peut être considéré comme une succession d'éléments résistifs traduisant le comportement intrinsèque des grains reliés entre eux par des éléments résistifs et capacitifs représentant les barrières de potentiel aux différentes interfaces (jonction métal-semiconducteur et joints de grains).

L'utilisation de la méthode des impédances complexes [GAU92] a permis d'étudier séparément le rôle joué par les grains et les joints de grains dans l'évolution de la conductance sous air et sous polluant. La complexité des phénomènes qui interviennent rend l'exploitation ainsi qu'une explication de la variation de la conductance électrique très difficiles. Les études faites par Pijolat [PIJ86] rendent compte de ces difficultés. Les réactions qui décrivent les différentes interactions dépendent toutes, de la température et du site sur lequel elles se produisent (sur le grain, au niveau du joint de grains, électrodes...). Il faut

aussi tenir compte de l'adsorption de différentes espèces gazeuses à la surface, et particulièrement de la présence de groupements hydroxyles qui peuvent affecter de façon remarquable les propriétés électriques de SnO_2.

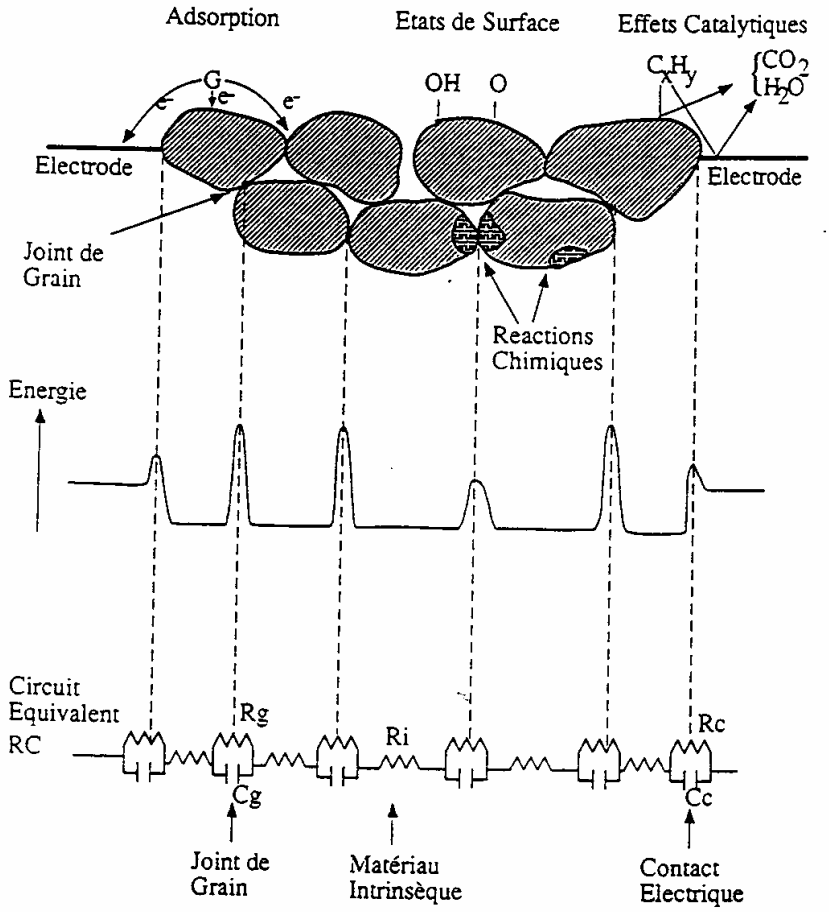


Figure I.5 : Modélisation électrique des phénomènes mis en jeu entre un solide polycristallin et un gaz. D'après [LAL84].

III.5- Interaction SnO_2 -gaz réducteurs

III.5.1 Réponse électrique de SnO_2 en présence d'un gaz

L'une des propriétés essentielles de SnO_2 pour la détection des gaz polluants, est l'augmentation systématique de sa conductivité électrique en présence d'un grand nombre de gaz réducteurs : H_2S, HS, CO, les alcanes (méthane,...), les alcools (éthanol,..), les acides carboxyliques etc. De plus, lors d'un balayage en température entre l'ambiante et 500-700°C, la courbe de

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

conductance présente souvent un maximum (figure I.6) [PIJ86, BRE89, NOV87].

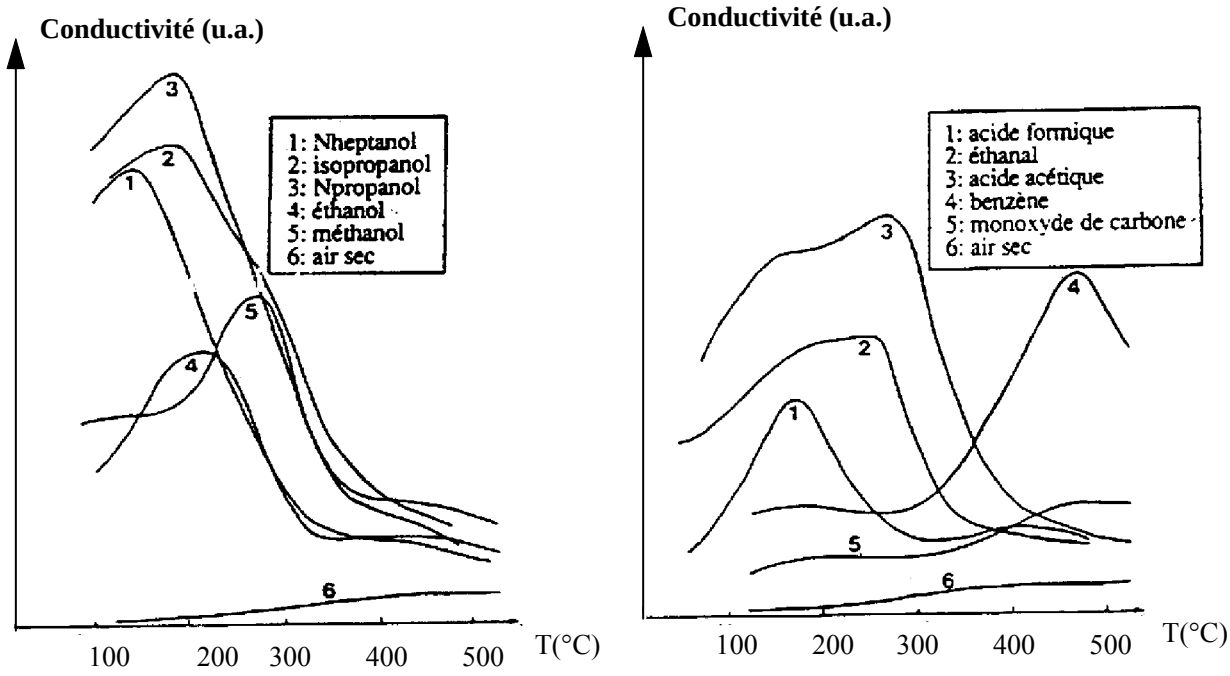


Figure I.6 : Conductance de SnO_2 polycristallin en fonction de la température pour différents gaz [BRE89].

Pour analyser ces courbes, il faut absolument tenir compte de la présence possible d'humidité. En effet, il est fréquement mentionné que la réponse électrique en présence d'un gaz réducteur est très sensible à l'humidité [CLI83, MOR82]. Yamazoe [YAM79] a montré que la surface de SnO_2 adsorbe une quantité beaucoup plus importante d'eau que d'oxygène. En réalisant des mesures de thermodésorption, Egashira a mis en évidence plusieurs pics de désorption d'eau qu'il a attribués à l'existence de groupes hydroxylés adsorbés à la surface [EGA81].

La coexistence de vapeur d'eau avec le gaz réducteur, modifie, principalement la forme de la courbe de conductance. Au contact avec la surface de SnO_2, l'eau peut se dissocier pour former des groupes hydroxyles. Ces groupes sont capables de réagir avec l'oxygène de réseau (ou de surface) entraînant la formation de lacunes qui conduisent à une augmentation de la conductivité électrique à basse température ($T<350°C$) [KOH89, MCA87].

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Cette eau peut avoir plusieurs origines :

- être contenue dans l'air avec le polluant,
- être produite par l'interaction du polluant avec SnO_2,
- être préalablement présente sur la surface de SnO_2 sous la forme de groupes hydroxyles et désorber par activation thermique [MOS87].

Au cours de notre travail, l'effet de l'humidité ne sera pas examiné (on travaillera sous air sec). Seuls seront pris en compte les effets de dopage. Nous avons cependant vérifié que les séjours de nos échantillons sous air ambiant ainsi que la présence de quelques traces d'eau n'ont modifié que le comportement sous air.

Dans le but d'expliquer la courbe de conductance en présence d'un gaz particulier, la première démarche est d'essayer de cerner les types de réactions à la surface de SnO_2.

Nous allons dans ce qui suit, rappeler quelques principes des mécanismes d'interaction de SnO_2 avec le monoxyde de carbone. Pour les autres gaz, on peut mentionner, l'étude faite par Kohl qui, par thermodésorption des produits d'interaction, a pu remonter aux différents mécanismes d'interactions [KOH89].

III.5.2- Interaction SnO_2-CO

La présence de CO modifie radicalement la réponse électrique du dioxyde d'étain [YAM83, MATU88, YAM92]. Fluler [FLU73] a étudié à diverses températures, l'influence de la concentration de CO sur la vitesse de réaction (dégagement de CO_2). Il propose le schéma réactionnel suivant :

$$(O\ Sn\ O) + CO \longrightarrow (O\ Sn\ O\ CO) \quad (4)$$

$$(O\ Sn\ O\ CO) \longrightarrow (O\ Sn) + CO_2 \quad (5)$$

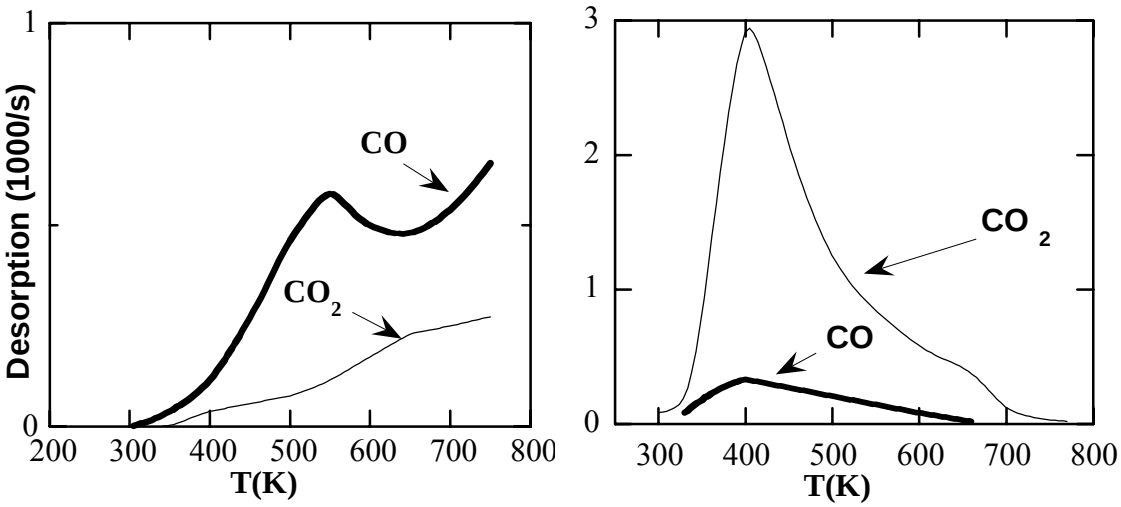
$$(O\ Sn) + 1/2O_2 \longrightarrow O\ Sn\ O \quad (6)$$

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

le départ de l'oxygène augmente le nombre de lacunes et, par conséquent, la conductivité électrique. Fuller fait l'hypothèse que la réaction (5) est irréversible et que la réaction (6) est très rapide [FLU83]. Bien que ce modèle décrive les variations de réponse électrique obtenues en faisant varier la pression de CO, il ne tient pas compte de l'influence de la pression d'oxygène.

Le modèle précédent est repris par Kohl et Thoren qui, après avoir exposé au CO, la face (101) d'un monocristal de SnO_2, de même que des échantillons frittés, observent la désorption du CO et du CO_2 (figure I.7). Le CO a donc été oxydé en CO_2. Kohl explique cette oxydation par la consommation d'oxygène de réseau (réaction 5).

A la différence de ce qui se produit sur le plan (101) d'un monocristal, les échantillons frittés désorbent plus de CO_2 que de CO (figure I.7) ce qui peut se comprendre par le fait que dans un échantillon fritté de nombreuses faces cristallines autres que (101) sont représentées. Elles possèdent aussi des sites d'adsorption qui contribueront aux réactions d'oxydation.



(a) (b)

Figure I.7 : Spectre de thermodésorption après exposition au CO.

(a) : face (101) d'un monocristal [THOR85].

(b) : échantillon fritté [KOH89].

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

IV- Microstructure et propriétés électriques de SnO_2

La microstructure des couches (taille des grains, rapport surface-volume, porosité,...) joue un rôle important sur les propriétés électriques d'un oxyde semi-conducteur puisque la hauteur des barrières de potentiel qui existent entre les grains dépend essentiellement de la morphologie du matériau de départ et des conditions de synthèse.

Des études concernant la conductance sous air ainsi que la sensibilité en fonction de la taille des grains ont été effectuées sur des couches minces [PIN80, KOJ88, GAU92], ainsi que sur du dioxyde d'étain fritté [VIN92, MUR83, YAM90]. De façon générale, les auteurs s'accordent sur le fait que les matériaux constitués de cristallites de très petite dimension sont les plus sensibles à l'action des gaz [YAM91, MUR83, HAN83, PAR84]. Les travaux de Yamazoe ont fait la preuve de cet effet de taille. Une augmentation de la résistance lorsque la taille des cristallites est inférieure à 6 nm (figure I.8). Une sensibilité particulièrement importante en présence de monoxyde de carbone ou de l'hydrogène a été aussi remarquée pour des tailles de grain de l'ordre de 5 nm (figure I.9).

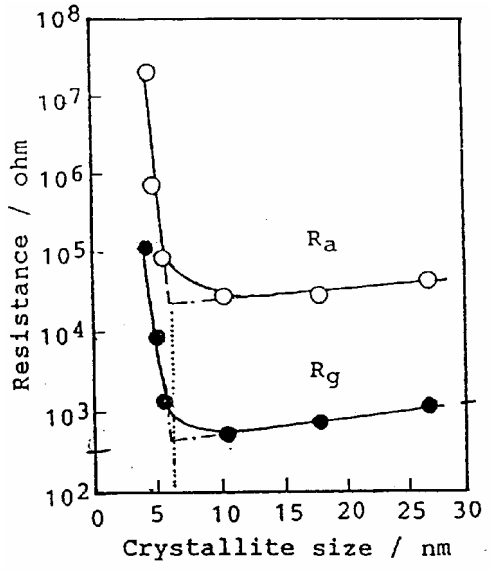


Figure I.8 : Influence de la taille des cristallites sur la résistance électrique mesurée à 300°C, du matériau recuit à 400°C sous air sec (R_a) et sous 800 ppm H_2 (R_g) [YAM91].

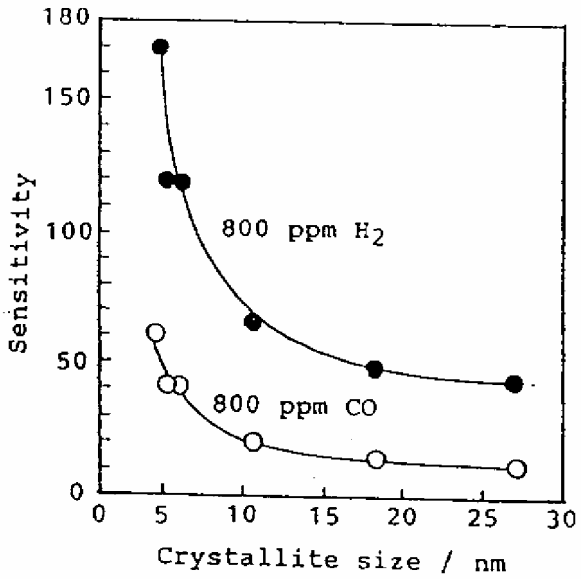


Figure I.9 : Influence de la taille des cristallites sur la sensibilité au gaz à 300°C, du matériau recuit à 400°C [YAM91, la sensibilité dans cet article est définie comme: $S = R_a/R_g$)

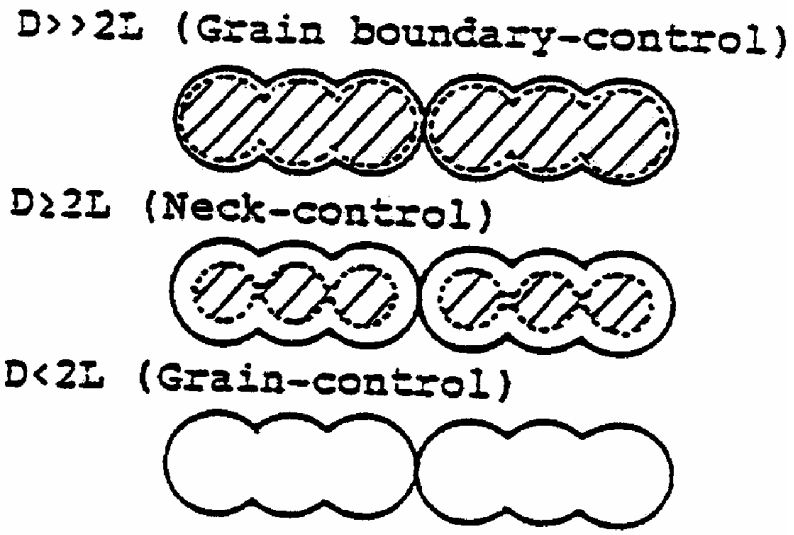
Il apparaît que la hauteur de barrière de potentiel est très influencée par la taille des grains. Pour expliquer cet effet, Williams [WIL85] et Yamazoe [YAM92], présentent un modèle qui tient compte de la qualité du frittage (figure I.10). Dans ce modèle, la couche mince de SnO_2 est constituée de grains de petite taille (5 à 30 nm de diamètre) reliés entre eux par des cols, et formant de petits amas. Selon la taille D du grain et l'épaisseur de la zone de déplétion L (estimée à 3 nm par Ogawa *et al* [OGA82] pour les couches minces élaborées par évaporation réactive), Yamazoe distingue trois modes de conduction :

Pour les gros grains ($D >> 2L$), la zone de déplétion peu conductrice est localisée à la surface des amas de grains, et la conductance de l'ensemble est contrôlée par des joints de grain.

Lorsque la taille de grains D est du même ordre de grandeur que 2L ($D \geq 2L$) , le contrôle de la conductance s'effectue au niveau du col entre deux grains dans un amas, qui devient brusquement bloquant ou passant selon D.

Dans le troisième cas, les grains sont très petits ($D<2L$). Ils sont alors entièrement déplétés et la conductance est contrôlée par le grain.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005



Zone hachurée : zone non déplétée (forte conductivité)

Zone non hachurée : zone déplétée (faible conductivité)

Figure I.10 : Modèle de conduction dans SnO_2. D'après [YAM92]

Pour découpler l'évolution des propriétés électriques de celle des paramètres structuraux, on a cherché à limiter le grossissement des grains au cours du traitement thermique par l'utilisation d'ajouts métalliques étrangers (Zn, Cu,...) [DUV83, HAN83, MCA88].

Enfin, les propriétés électriques des couches de SnO_2 semblent être aussi influencées par leurs épaisseurs. De nombreuses études montrent l'effet de la variation de l'épaisseur des couches sur la largeur de la zone de déplétion et par conséquent sur la résistivité [BRU94, GAU92]. Cet effet se manifeste seulement pour des épaisseurs très faibles de quelques nanomètres.

En conclusion, toutes les études portant sur l'influence de la taille des grains, attribuent l'augmentation de la sensibilité, à une augmentation de la surface d'adsorption accessible aux gaz lorsque la taille de grain diminue [YAM91, OGA82].

V- Rôle des ajouts catalytiques dans la détection des gaz

V.1- Généralités

La réponse caractéristique d'un capteur à semi-conducteur polycristallin, par exemple SnO_2, peut être modifiée par plusieurs facteurs. La taille des

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

particules, la structure des pores, la densité des joints de grains sont des facteurs très importants dans le fonctionnement des détecteurs. La connaissance de l'influence de tous ces facteurs microstructuraux apparaît primordiale. Les études déjà citées [YAM91, GAU92, XU91, VIN92, COLE92] s'accordent toutes sur le fait qu'une variation de la microstructure s'accompagne toujours d'une variation plus ou moins importante des propriétés électriques du matériau étudié. Un autre facteur, qui apparaît déterminant, est la présence des ajouts métalliques qui modifient de façon remarquable la nature de réponse du matériau. Une grande attention doit être apportée pour distinguer l'effet de ces ajouts et de leur interférence avec des autres facteurs (microstructure, humidité...). Il faut en particulier, pour effectuer une étude fiable de l'effet des ajouts, disposer d'une série d'échantillons élaborés dans les mêmes conditions pour fixer les paramètres microstructuraux.

V.1.1- But recherché

Seiyama [SEI83] et Aucouturier [AUC86] ont été les premiers à constater une amélioration des propriétés électriques de SnO_2 par l'incorporation de petits grains de métaux ou d'oxydes métalliques. C'est à partir de là que les voies de recherche se sont multipliées pour étudier l'effet des ajouts, et en particulier, pour atteindre les objectifs suivants :

- améliorer la sensibilité et de la sélectivité (élimination de l'interférence des autres gaz, humidité,...),
- diminuer la consommation électrique du capteur par le biais d'une réduction de sa température de fonctionnement,
- raccourcir le temps de réponse (temps nécessaire pour atteindre 90% de la valeur maximale de la conductance) et de régénération (temps nécessaire pour le retour au point de départ),

V.1.2- Types d'ajouts possibles [GAU92]

Les principaux types d'ajouts sont :

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

(1) Les ajouts de frittage mélangés aux poudres, qui accélèrent ou bloquent la croissance des grains et la densification [KIM89, XU92].

(2) Les dopants, au sens propre du terme, qui sont des atomes qui viennent en positions interstitielles ou en substitution à l'intérieur même des grains et qui augmentent la conductivité de la masse [JOU85]. C'est ce type de dopage qui est principalement utilisé pour les électrodes transparentes.

(3) Les ajouts catalytiques parfois aussi qualifiés de "dopants". Ce sont des métaux (Pt, Pd,...) ou des oxydes (ZnO) qui peuvent aussi jouer le rôle d'agent de frittage [NOM89, MOS87, YAM79].

C'est le dernier type qui a retenu le plus l'attention pour les applications de type capteurs de gaz. L'addition de faibles quantités de certains métaux nobles (Pd, Pt,...) améliore de façon remarquable la réponse de SnO_2 vis-à-vis de gaz comme CO, CH_4, H_2S [KOH90, MATU92, SEI75, SEM90]. Le résultat de la présence des ajouts catalytiques dépend de leur forme chimique (métal, oxyde), de la quantité ajoutée et de leur microstructure (géométrie, taille).

V.1.3- Effets des ajouts métalliques sur l'interaction SnO_2-gaz

Les dopants métalliques superficiels peuvent agir sur l'interaction de la couche sensible avec l'environnement, au niveau thermodynamique et cinétique [DEM91]. McAleer *et al* [MCA88] ont montré que du fait de la présence des dopants, l'adsorption de l'oxygène de l'air peut s'opérer à plus basse température et avec une cinétique plus rapide. Cette présence peut également abaisser la température de désorption d'eau provenant de l'humidité ambiante ou de la réaction de la surface de SnO_2 avec certains gaz réducteurs.

L'adjonction des dopants se traduit généralement par le déplacement vers les basses température d'un maximum de conductance avec des sensibilités plus élevées que celle de SnO_2 pur (figure I.11 [GAU93]). Pour expliquer ces effets, deux mécanismes (figure I.12) sont généralement proposés [MATU88] :

- un effet chimique dit "spillover", dans lequel le réactant (gaz), à une température convenable, vient s'adsorber en premier à la surface du catalyseur pour être activé ou dissocié puis migre vers la surface de SnO_2. Les espèces chimiques résultant vont réagir avec l'oxygène adsorbé à la surface qui, en partant, libère des électrons et augmente par conséquent, la conductivité électrique de surface du semi-conducteur. Le catalyseur peut, en effet, accélérer les réactions (combustion) et conduire à une meilleure réponse, dans la plupart des cas décalée vers les basses températures [MATU88, MCA88, YAM91]. Le catalyseur peut aussi, produire de nouvelles espèces chimiques par combustion partielle des réactants et modifier ainsi la réponse électrique [MOS87].

- A la différence de l'effet "Spillover", l'effet électronique est caractérisé par un échange direct d'électrons entre le catalyseur (donneur ou accepteur) et la surface de SnO_2, et par conséquent un changement de sa conductivité. Cette situation apparaît lors de l'interaction directe du gaz réducteur sur un dopant superficiel oxydé qui se réduit. La variation de l'état électronique du métal contrôle la variation de la position du niveau de Fermi. En effet, il est bien établi que le contact des métaux avec un semi-conducteur produit une barrière de potentiel de type Schottky. La hauteur de cette barrière est contrôlée par le type d'interaction qui existe entre le métal et l'atmosphère qui l'entoure et l'interaction métal semi-conducteur. Des capteurs de gaz utilisant ce type de jonction métal-semi conducteur ont été déjà proposés [TON80, HARR80]. Le deuxième mécanisme est valide pour le cas de l'argent [MATU88, YAM83, YAM91, ZHA97].

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

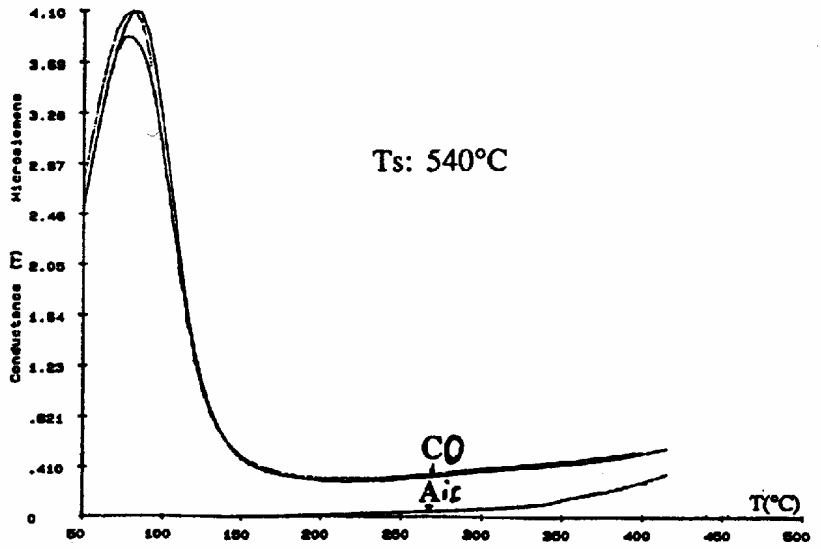


Figure I.11 : Réponse au CO d'une couche élaborée à 540°C avec une solution source contenant 3% (atomique) de palladium [GAU93].

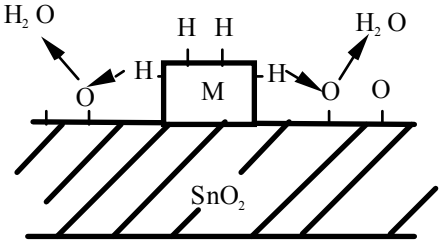
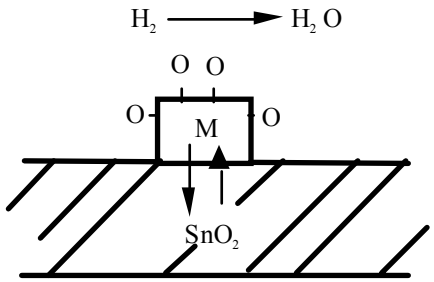
Type	Chemical sensitization	Electronic sensitization
Schematic model		
Role of additives	Activation and spillover of reactants	Electron donors or acceptors to or from SnO_2
Origin of conductivity change	Change of oxidation state of SnO_2	Change of oxidation state of additives
	(a)	(b)

Figure I.12 : Les deux mécanismes lors de l'interaction d'un gaz avec un dopant superficiel [MATU88].(a) : Effet "Spillover", (b) : Transfert électronique

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

V.2- Dopage au palladium et au platine

L'amélioration des performances des capteurs par l'ajout de métaux nobles s'est surtout développée dans les années 80. En tête des métaux utilisés, qu'on trouve dans presque tous les capteurs à base de SnO_2, viennent le palladium et le platine. Seiyama [SEI72] et Yamazoe [YAM83] ont montré qu'un dopage au platine ou au palladium présente plusieurs avantages par rapport aux autres types de dopant (Co, Mn, Ni, Cu, Ru,...) :

- La réponse du capteur est réversible et stable à l'action de l'eau et des gaz présents dans la gamme de température généralement utilisée (de la température ambiante jusqu'à 600°C) [MOS87, MCA88],

- La taille de grains des couches dopées évolue peu au cours d'un recuit.

- La sensibilité vis-à-vis de gaz comme CO, H_2, CH_4,...est accrue et un déplacement du maximum de réponse électrique a lieu vers le domaine des basses températures [YAM83, YAM90, GAU93, DUH89].

Ces avantages ne peuvent être obtenus que par une très bonne maîtrise de la méthode d'élaboration et de dopage. Le dopage au palladium ou au platine peut s'effectuer de différentes manières [GAU92] :

(1) Les poudres sont imprégnées par une solution contenant un sel de palladium ou de platine, avant [YAM83, MATU88] ou après frittage [MOS87]. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation.

(2) Pour les couches minces, les techniques sont plus variées :

* Un sel de palladium ou de platine est mélangé à la solution source de précurseur d'étain pour la pulvérisation chimique réactive [NOM89, LAB93],

* Une couche mince de dopant (1-5 nm) est déposée à la surface des couches [DEM91],

Une couche plus épaisse (100-200 nm) est déposée puis chauffée pour que le dopant (Pd, Pt) diffuse à la surface des grains de SnO_2 et aux joints de grains. La couche superficielle résiduelle est ensuite enlevée.

Généralement, dans le cas des couches minces, le palladium ou le platine forme des agrégats de quelques manomètres de diamètre [FRY89, SCH91, LAB93].

V.2.1- Etat d'oxydation des dopants

Avant de rappeler les principes élémentaires du rôle du palladium et du platine, il est nécessaire de discuter la forme sous laquelle les deux dopants existent en présence de SnO_2.

L'état d'oxydation des atomes de palladium ou de platine varie selon qu'ils sont placés en surface ou à l'intérieur des aggrégats. Il dépend aussi de la température et de la nature de l'atmosphère qui les entoure. On s'accorde généralement sur le fait que le dopant sous atmosphère oxydante se trouve à l'état d'oxyde (particules de faible taille 1-10 nm) et d'un mélange de métal et d'oxyde pour les particules plus grosses. Yamazoe [YAM83] et Matsushima [MATU88] ont montré, par des mesures XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) de l'énergie de liaison pour le platine $4f_{7/2}$(75.2 eV) et le palladium $3d_{5/2}$ (336.8 eV), que les deux dopants se trouvent à l'état d'oxyde.

Selon la température d'élaboration, le platine peut exister sous différentes formes [GAL96] : un état métallique, oxydé comme PtO_2, PtO_x ou $Pt(OH)_2$ ou un mélange métal-oxyde. La présence de l'hydroxyde est thermodynamiquement instable et, par simple recuit à 300°C, il se transforme en platine. Pour des températures d'élaboration comprises entre 400 et 650°C le platine se trouve à l'état d'oxyde [GEO97].

La connaissance de l'état d'oxydation des agrégats métalliques constitue le premier pas à franchir pour une bonne compréhension des mécanismes réactionnels. C'est particulièrement vrai lorsqu'intervient un échange électronique suite à un changement dans l'état d'oxydation d'un dopant.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

V.5.2- Mécanismes d'interaction Pd(Pt) - SnO_2

Bien que les mécanismes qui gèrent les différentes interactions semblent pour le moment encore mal définis, les travaux de Yamazoe [YAM83] apportent quelques éléments d'interprétation. Les auteurs ont étudié par XPS l'effet des additifs (Pd, Pt, Ag) sur SnO_2. Les énergies de liaisons de l'état $O1s_{1/2}$ et Sn $3_{d5/2}$ par rapport à SnO_2 varient dans le cas de SnO_2 dopé argent, tandis qu'aucun changement n'a été détecté dans le cas du palladium et du platine. Un traitement sous hydrogène de SnO_2 dopé Ag fait remonter ces énergies à des valeurs comparables à celle de SnO_2 pur tandis qu'a la suite d'un traitement sous O_2, elles reprennent leurs valeurs initiales. Ce changement est toujours accompagné d'une évolution de l'argent entre l'état métallique (sous H_2) et oxydé (sous O_2). Bien que les auteurs observent un changement dans l'état d'oxydation du platine et du palladium après ce traitement, ils constatent que les niveaux d'énergie de Sn et O restent inchangés.

Sur la base de ces résultats, les auteurs proposent les mécanismes suivants :

- Dans le cas de l'argent, l'effet électronique est dominant. Exposé à l'air chaque particule d'argent est constituée par le mélange Ag et Ag_2O qui forme le couple rédox Ag^+/Ag^0. Pour établir l'équilibre le niveau de Fermi (E_f) doit s'ajuster au potentiel de l'électrode Ag^+/Ag^0. Il en résulte la formation d'une zone pauvre en électrons (zone de charge d'espace) et l'augmentation de la résistivité de surface. Au contact des gaz réducteurs (H_2), l'état d'oxydation de l'argent change pour devenir Ag^0. Le niveau de Fermi remonte pour établir l'équilibre avec le travail de sortie de l'argent métallique (4.49 eV). Un transfert d'électron s'établit de l'argent métal vers la bande de conduction de SnO_2 et une augmentation de la conductivité électrique est alors observée. Le mécanisme décrit ci-dessus est représenté dans la figure I.13.

- Dans le cas de Pd-SnO_2 et Pt-SnO_2 les auteurs considèrent qu'un effet chimique (Spillover) est prépondérante.

Matsushima a fait une analyse en fonction de la concentration de palladium. Les énergies des liaisons ($Sn_{3d5/2}$ et $O_1s_{1/2}$) sont sensibles à la variation de la quantité de palladium incorporé (figure I.14) [MATU88]. Un minimum est observé autour de 3% Pd. L'auteur considère que le palladium agit sur la réponse électrique du SnO_2 de la même façon que l'argent.

Cet effet de la concentration explique bien pourquoi Yamazoe n'a pas observé d'effet électronique en travaillant avec une concentration de 10% de Pd. Cette interaction électronique apparaît pour une concentration de 3% de Pd (maximum de décalage dans BE). McAleer [MCA87, MCA88], relie l'apparition de l'interaction électronique à la petite taille des particules (1-10 nm). Le nombre des particules de faibles tailles décroît rapidement lorsqu'on dépasse une certaine concentration de Pd.

Enfin, plusieurs auteurs ont montré l'existence d'une concentration optimale de palladium à déposer à la surface de SnO_2. Pour cette concentration qui correspondrait à une couverture optimale de la surface de SnO_2 par de petits grains de palladium, l'interaction électronique entre SnO_2 et le palladium est la plus élevée [YAM90, MATU92, GAU93]. Nous allons revenir sur ce point dans les autres chapitres.

Pour le platine les études ne sont pas assez développées et leurs conclusions restent encore contradictoires. Yamazoe n'observe pas de modification des énergies de liaison de l'étain et de l'oxygène et propose un effet spillover pour expliquer l'évolution de la conductance sous gaz [YAM83].

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

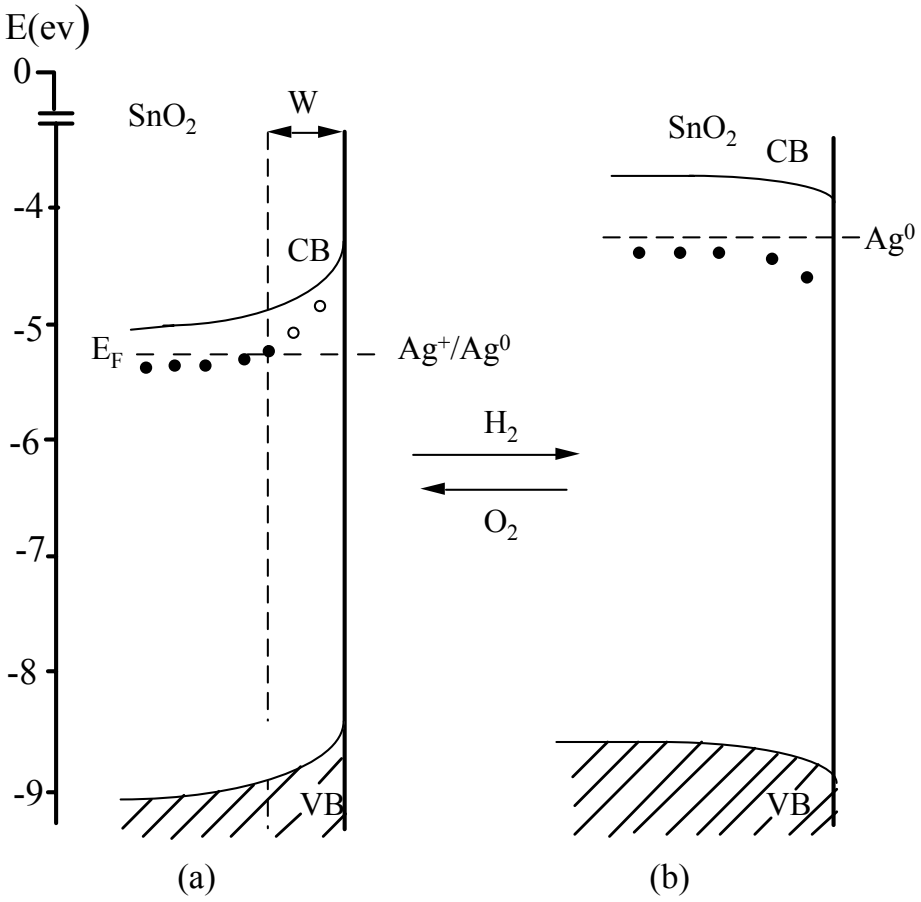


Figure I.13 : Diagrammes de bande de Ag-SnO_2, W: largeur de la zone de déplétion

(a) : Ag dans un état oxydé

(b) : Ag dans un état réduit

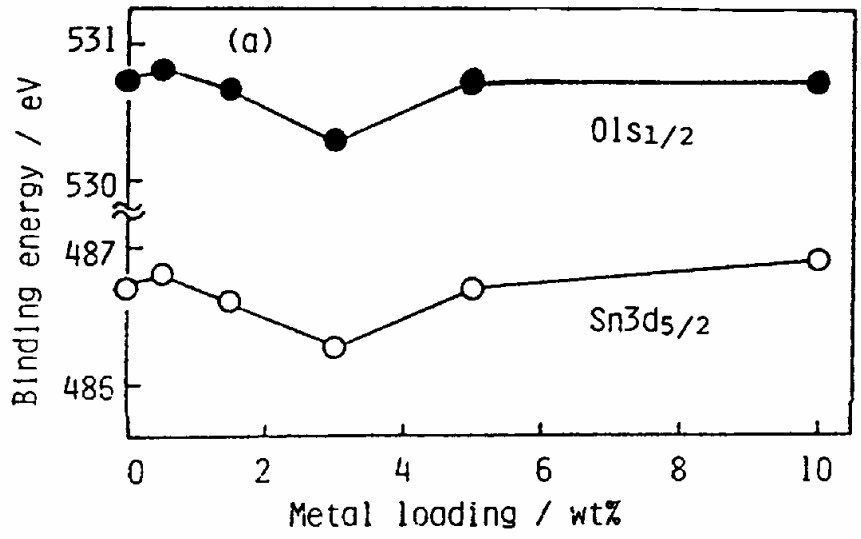


Figure I.14 : Variation de l'énergie de liaison des atomes d'étain et d'oxygène en fonction de la quantité de Pd dans Pd-SnO_2 [MATU88].

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

V.5.3- Catalyse de la réaction d'oxydation de CO à la surface de platine et de palladium

Depuis plus de deux siècles, les chercheurs se sont intéressés à la réaction d'oxydation sur les métaux du groupe VII, et particulièrement à la compréhension des mécanismes d'interaction, à l'activité et la sélectivité du métal [SEX77, KRE79, GOO80, NOR82]. A titre d'exemple, les études de la réaction de formation de l'eau par catalyse de l'oxydation de l'hydrogène ont débuté avec Faraday en 1849 [FRA49], cent ans plus tard Langmuir donne les principales étapes d'oxydation de H_2 et de CO à la surface des métaux nobles [LAN22].

Depuis les études de Langmuir, l'oxydation de CO catalysée par le platine ou le palladium a pris une grande place dans la recherche scientifique grâce à son intérêt d'un point de vue pratique plus que fondamental [MATS77, GOL78, ENG78].

Deux mécanismes sont généralement proposés pour expliquer l'interaction de ces métaux avec CO [CAM80] :

- mécanisme de Langmuir–Hinshelwood (LH) : selon ce mécanisme, il est nécessaire que le CO s'adsorbe fortement (chimisorbe) sur la surface du métal avant que la réaction ait lieu. Les différentes étapes de la réaction s'écrivent:

$$CO_{gaz} \longrightarrow CO_{ads} \quad (13)$$

$$O_{2gaz} \longrightarrow 2O_{ads} \quad (14)$$

$$CO_{ads} + O_{ads} \longrightarrow CO_2 \quad (15)$$

- mécanisme d'Eley-Rideal (ER) : dans ce cas, le CO réagit avec l'oxygène chimisorbé, soit directement après l'impact soit après un séjour momentané sur sites d'adsorption peu actifs. Le mécanisme se déroule dans ce cas en deux étapes seulement :

$$O_{2gaz} \longrightarrow 2O_{ads} \quad (16)$$

$$CO_{gaz} + O_{ads} \longrightarrow CO_2 \quad (17)$$

Palmer et Smith, en étudiant le temps de résidence de CO avant son oxydation à la surface de platine concluent que la réaction suit le mécanisme de

Langmuir-Hinshelwood, au moins dans le domaine des hautes températures [PAL74]. Le même résultat a été obtenu par Matsushima en travaillant à basse température [MATS79, MATS78]. Les deux mécanismes sont illustrés dans la figure I.15.

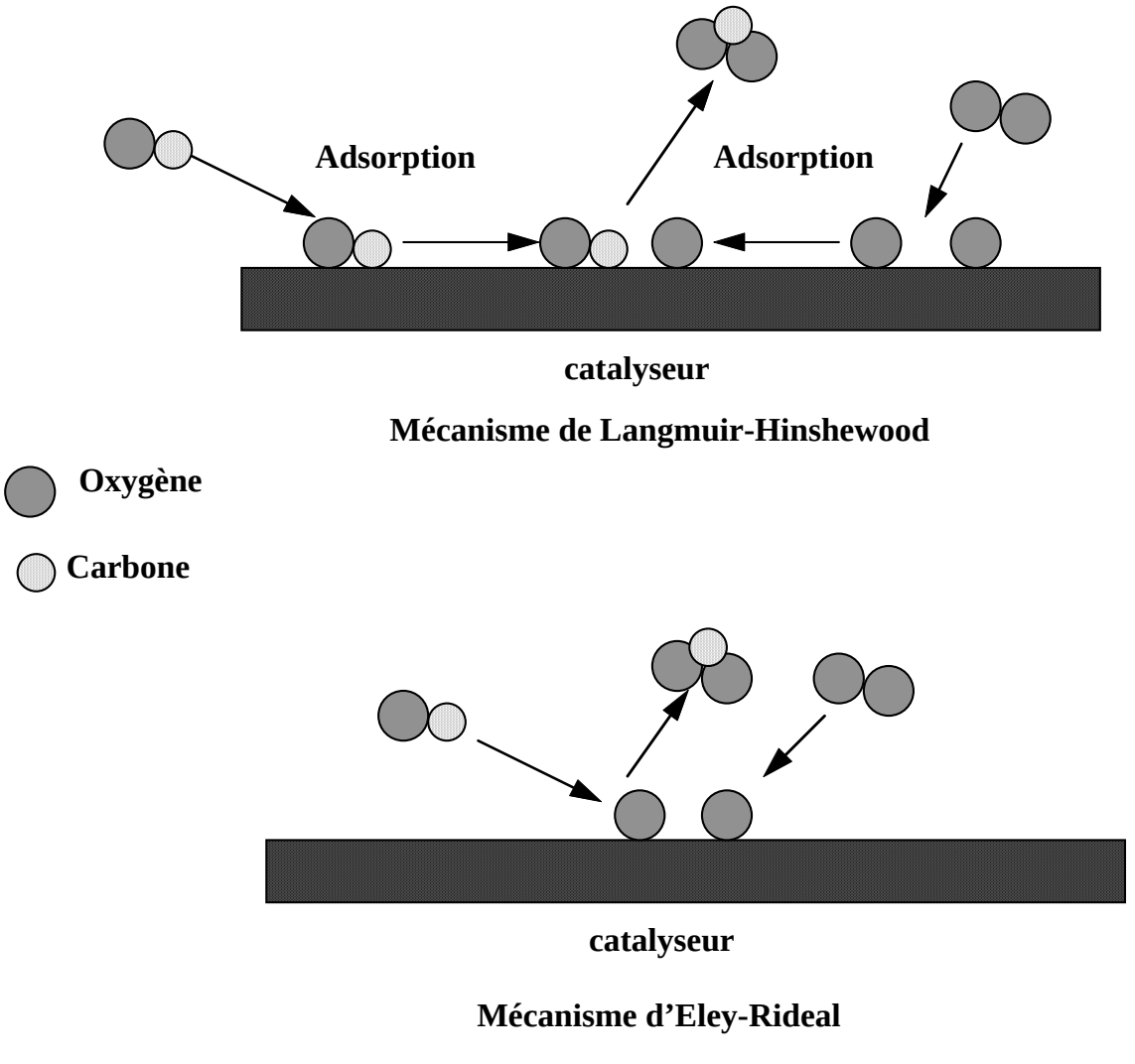


Figure I.15 : Mécanisme d'interaction à la surface d'un catalyseur, entre le monxoyde de carbone et l'oxygène.

a- Effet de la température sur la réaction

Des études par TDP (temperature programmed desorption) ont montré que la réaction a lieu à une température de 47°C [MATS83, GLA85, ALL94] et se manifeste par la présence d'un pic de désorption de dioxyde de carbone (β_1 type). Plusieurs autres pics de désorption du CO_2 sont présents à plus basse

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

température. Ils correspondent à la réaction de CO avec l'oxygène qui existe (en fonction de la température) sous différents états d'adsorption [YOS95].

En utilisant l'isotope ^{18}O, pour l'oxygène de CO et l'isotope ^{16}O, pour l'oxygène chimisorbé à la surface, les auteurs confirment que la réaction se fait par oxydation de CO avec l'oxygène préadsorbé et élimine l'hypothèse d'une adsorption dissociative du monoxyde de carbone.

La figure I.16 montre les différents réactants et produits de réaction en fonction de la température.

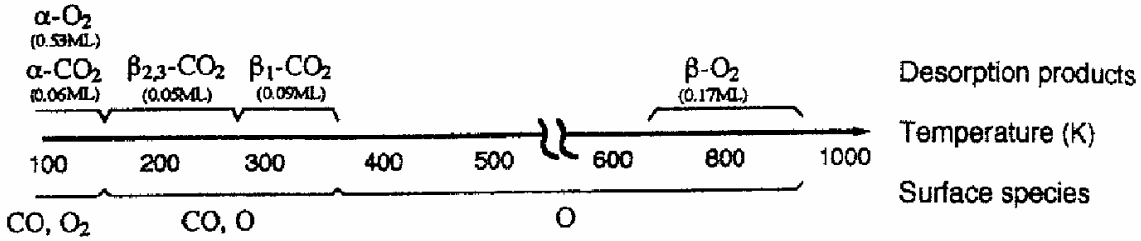


Figure I.16 : Résumé des différentes formes d'oxydation de CO à la surface de Pt(111) qui apparaît lors d'une augmentation de la température. D'après [YOS95].

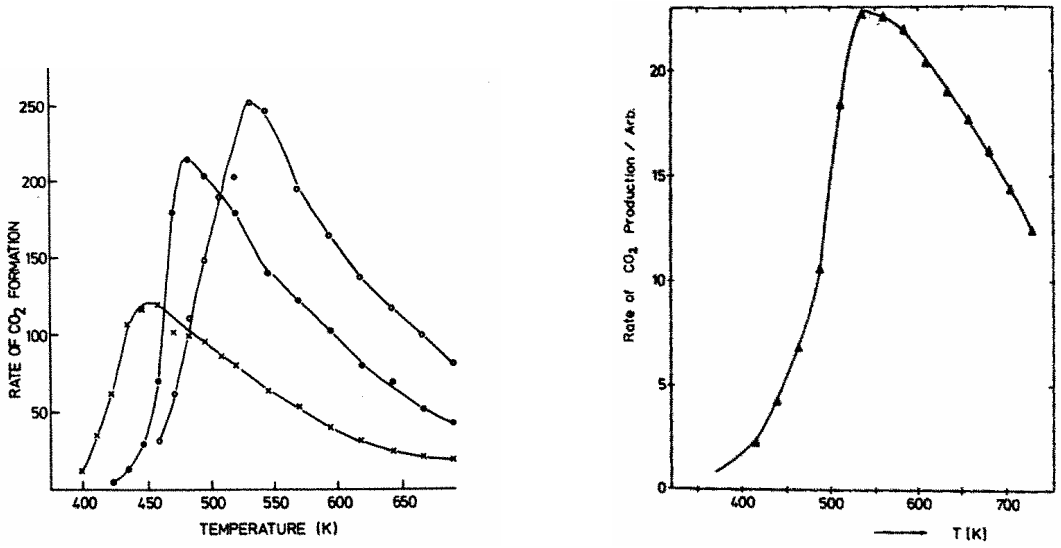
La vitesse de formation de CO_2 présente toujours un maximum à basse température dû à une désorption très rapide de CO à haute température (figure I.17) [ENG78, CAM80]. Dans ce domaine de température, la probabilité pour qu'une molécule de monoxyde de carbone et un atome d'oxygène se rencontrent est très faible et la réaction d'oxydation n'aura pas lieu ou très faiblement. A plus basse température, en-dessous de la température à laquelle la vitese de la réaction d'oxydation atteint son maximum, la chute du taux de production de CO_2, est liée à l'adsorption de CO qui inhibe l'adsorption de l'oxygène et par conséquent la réaction d'oxydation.

Ces résultats, permettent d'estimer la température adéquate à laquelle le CO à la fois ne se désorbe pas trop vite et devient suffisamment mobile. En d'autres termes il s'agit de la température qui permet au monoxyde de carbone de

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

s'adsorber et d'acquérir l'énergie cinétique nécessaire pour diffuser vers l'oxygène préadsorbé.

Il faut noter que l'utilisation de métal sous forme polycristalline favorise davantage la désorption de CO_2, en raison de l'existence d'un nombre plus important de sites d'adsorption. Rumpf *et al* [RUM88] ont montré que pour un polycristal formé de particules de faible taille, la vitesse d'oxydation de CO augmente lorsque la température diminue (figure I.18). Stara *et al* ont montré que l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation de CO à la surface du palladium diminue lorsque la taille des particules diminue. La surface Pd(111) d'un monocristal présente l'énergie d'activation la plus élevée (45 kJ/mole). L'énergie correspondante pour des particules de diamètre 2,5 nm se réduit à 19 kJ/mole [STA92].



(a) (b)

Figure I.17 : Vitesse de production de CO_2

(a) CO sur Pd (111) : Pression de CO (×)1.10^{-7} Torr, (•) 3.10^{-7} Torr et (o) 1.10^{-6} Torr [ENG78].
(b) CO sur Pt(111) [CAM80].

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

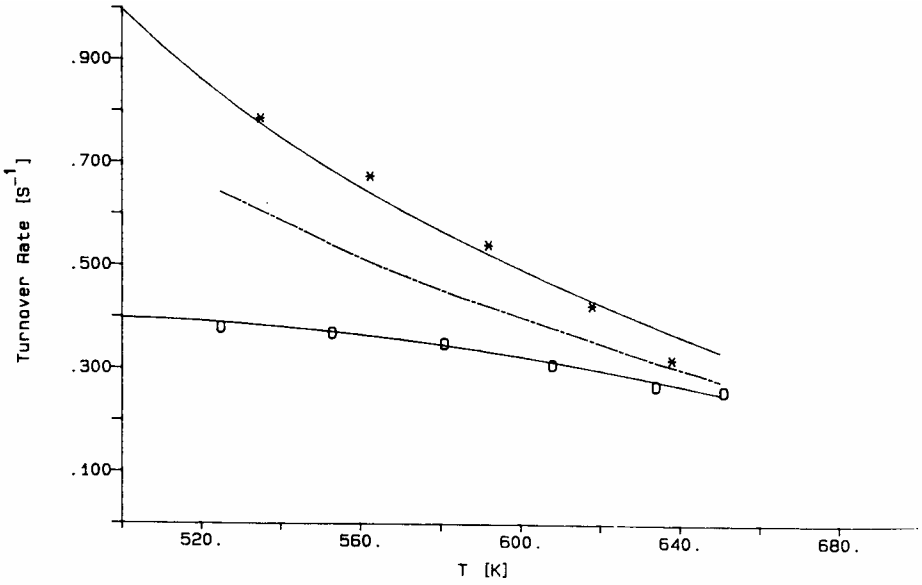


Figure I.18 :Vitesse d'oxydation de CO sur Pd déposé sur Al_2O_3 en fonction de la température : (○)D = 3.7 nm, n = 1,3 × 10^{12} cm^{-2} et (*)D = 3,9 nm, n = 1,6 10^{10} cm^{-2}, n : densité des particules, D : taille des particules. D'après [RUM88].

b- Effet de taille des particules métaliques sur l'oxydation de CO

La réaction d'oxydation de CO à la surface de palladium ou de platine est sensible à la structure et à la morphologie des particules et plus particulièrement à leur taille. Henry *et al* ont montré que la vitesse de la réaction augmente beaucoup lorsque les particules ont une taille très faible [HEN89, BEC96]. Cet effet a été observé aussi par Rumpf *et al* [RUM88]. Dans le cas de Pd/Al_2O_3, la vitesse d'oxydation de CO augmente rapidement lorsque la taille des particules devient inférieure à 3 nm. Pour des tailles de particules plus importantes (> 5 nm), la vitesse de la réaction reste constante, et comparable à celle obtenue avec un monocristal (figure I.19). Récemment, Menon *et al* [MEN98] ont monté qu'une diminution de la taille des particules métalliques (Pd, Rh) facilite non seulement la réaction d'oxydation de CO avec l'oxygène adsorbé mais aussi leur adsorption par le biais d'une diminution des énergies nécessaires à cette réaction.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

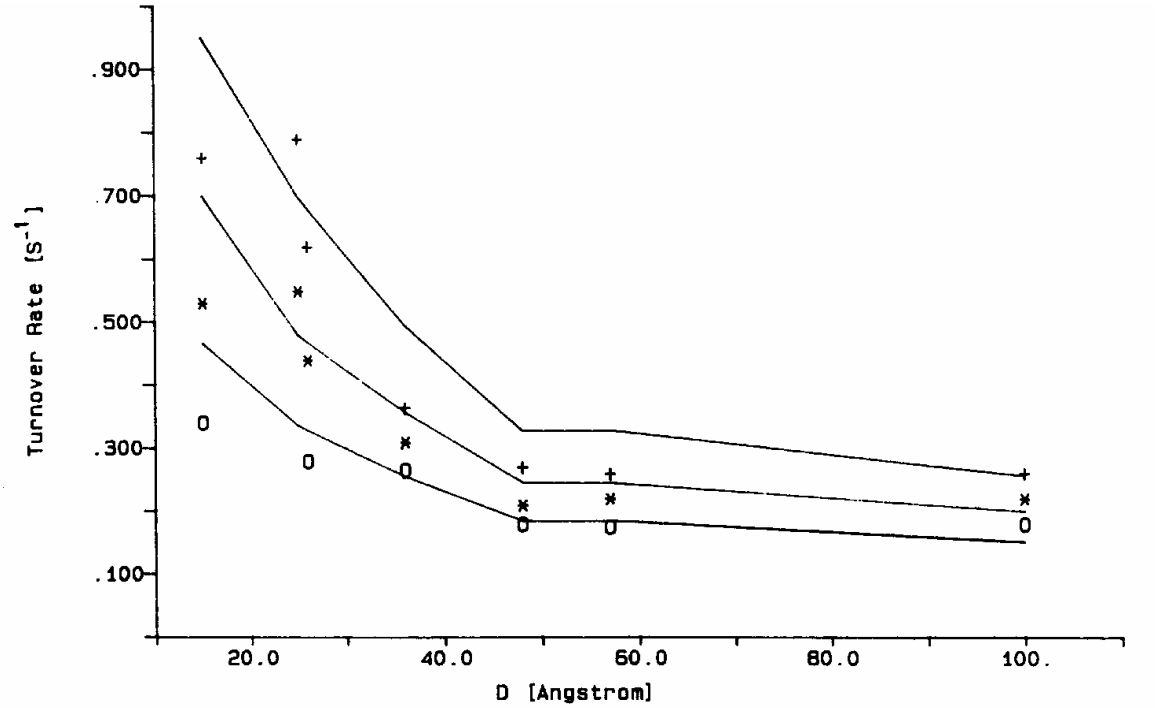


Figure I.19 : Vitesse de la réaction d'oxydation de CO en fonction de la taille des particules de Pd pour différentes températures de substrat : (+) 277°C, (∗) 327°C et (○) 377°C. D'après [RUM88].

VI- Conclusion du chapitre I

Dans ce chapitre nous avons rappelé les propriété physiques générales du composé SnO_2 et plus particulièrement celles qui permettront dans la suite de ce travail d'interpréter son comportement sous gaz réducteur, qu'un élément catalytique soit incorporé ou non.

La caractéristique essentielle de ce matériau semi-conducteur est l'existence au voisinage de sa surface d'une zone de déplétion superficielle à faible densité de porteurs qui peut s'enrichir en porteurs libres par transfert électronique lorsque des lacunes d'oxygène de surface sont créées. Ces dernières peuvent par exemple être obtenues par réaction d'oxydation du CO. Une modification de la concentration électronique dans la zone de déplétion entraîne une évolution de la conductance électrique. C'est cette propriété qui est à l'origine de l'emploi de films minces de SnO_2 polycristallins comme éléments sensibles dans les capteurs de gaz polluants réducteurs comme CO, H_2S ou NO_x.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Lorsqu'il est obtenu sous forme de couche mince polycristalline, la conductance du matériau est essentiellement contrôlée par la taille des grains (et donc par la densité des joints de grains). En présence d'un gaz réducteur, une sensibilité maximale est obtenue avec des grains de petite taille offrant une surface spécifique optimale.

Il est possible d'améliorer grandement les caractéristiques de SnO_2 pur (sensibilité, sélectivité, température de fonctionnement et vieillissement) en incorporant dans les films, sous forme d'agrégats de taille nanométrique, de petites quantités (quelques pourcent atomiques) de métal comme le platine ou le palladium. Deux types d'effets sont généralement invoqués pour interpréter les améliorations apportées par l'incorporation de ces agrégats :

** l'effet "spillover" (ou chimique) : dans ce cas les agrégats agissent comme des éléments catalyseurs pour la dissociation des entités chimiques adsorbées à leur surface et qui migrent ensuite vers les oxygène adsorbés en surface du SnO_2 avec lesquels ils réagissent et désorbent.

** un transfert électronique direct entre les particules de métal et la surface des grains de SnO_2. Cette situation apparaît lors de l'interaction directe du gaz réducteur sur un dopant superficiel oxydé qui se réduit. Dans ce cas les agrégats jouent le rôle classique de catalyseur pour l'oxydation du CO qui peut être décrit selon un modèle classique de type Langmuir-Hinshelwood.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

CHAPITRE II

ELABORATION DE COUCHES MINCES DE SnO_2 PAR LE PROCEDE PYROSOL

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

CHAPITRE II

ELABORATION DE COUCHES MINCES DE SnO_2 PAR LE PROCEDE PYROSOL

I- Introduction

L'intégration sans cesse plus poussée des dispositifs, surtout dans le domaine de la micro-électronique, exige le développement de techniques de dépôt de plus en plus sophistiquées pour l'élaboration de matériaux sous forme de couches minces. Deux catégories de méthodes de dépôt le plus fréquemment utilisées sont à distinguer :

- Les procédés physiques : évaporation, pulvérisation cathodique, dépôt ionique ou "ion plating",

- Les procédés chimiques : dépôt chimique en phase vapeur (CVD), pulvérisation chimique réactive.

Dans la suite, nous décrirons la méthode de dépôt par pulvérisation chimique réactive qui a été utilisée pour élaborer les couches pures et dopées de dioxyde d'étain.

II- La pulvérisation chimique réactive : procédé Pyrosol

Cette technique est une modification de la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), processus dans lequel un film de matériau solide est déposé sur un substrat de même nature ou sur un substrat de nature différente, grâce à la décomposition d'un gaz sur ou près de la surface du substrat [AUD85]. On peut, soit chauffer l'enceinte et le substrat (réacteur à parois chaudes) soit ne chauffer que le substrat (réacteur à parois froides). La décomposition chimique peut être activée thermiquement, par un plasma (PECVD) ou par une irradiation avec des particules ou des photons d'énergie suffisante. Cette technique de dépôt a permis l'élaboration [SAMI97] :

- de films métalliques (Al),

- de films isolants ou de passivation (oxyde et nitrure de silicium, Al_2O_3, etc.),

- de films monocristallins de très grande pureté : épitaxie en phase vapeur de semi-conducteur élémentaire (Si) ou des composés binaires (GaAs, AlAs, CdTe, ZnTe, etc.), et de leurs alliages,

- de films polycristallins de grande surface (cellules solaires silicium par exemple).

Le film obtenu peut être amorphe, polycristallin ou monocristallin et ses propriétés dépendent en particulier :

- de la composition, de la pression et du flux du gaz utilisé pour le dépôt,

- de la nature chimique du substrat, de la préparation de sa surface et de sa structure. Il faut en particulier tenir compte des phénomènes de reconstruction de surface car le nombre de sites d'adsorption dépend fortement de la structure cristallographique de surface et de son mode d'élaboration,

- de la température de dépôt (température de substrat).

Dans la pulvérisation chimique réactive, le matériau source est utilisé sous forme liquide. De fines gouttelettes contenant les espèces à déposer sont obtenues par nébulisation ou pulvérisation, d'une solution liquide. L'aérosol formé est ensuite transporté par un gaz vecteur jusqu'à proximité du substrat. Selon la température de ce dernier, plusieurs modes de décomposition de la solution source sont possibles. Un dépôt CVD classique se produit lorsque la température du substrat permet l'évaporation du solvant et la diffusion des vapeurs de précurseur vers le substrat pour produire à son contact une réaction en phase hétérogène. Le processus de dépôt se déroule en deux étapes: la pulvérisation et la pyrolyse.

II.1- <u>Pulvérisation</u>

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Deux méthodes sont généralement utilisées pour pulvériser la solution contenant le matériau source :

- la pulvérisation pneumatique : la production du brouillard est réalisée par un gaz comprimé qui aspire et fait éclater le liquide.

- La pulvérisation ultrasonore : l'aérosol est généré à partir des vibrations haute fréquence produites au sein de la solution, et localisées vers la surface libre du liquide. Lorsqu'un faisceau d'ultrasons est dirigé vers une interface gaz-liquide, il se forme un geyser dont la hauteur est fonction de l'intensité acoustique. Ce geyser s'accompagne de la production d'un aérosol, résultant des vibrations engendrées à la surface du liquide et de la cavitation à l'interface gaz-liquide (figure II.1). C'est le procédé Pyrosol.

Lorsque l'amplitude des vibrations atteint $\lambda/2$, il y a éjection des gouttelettes de diamètre moyen $d = \lambda/2$ avec :

$\lambda = (2\pi t/\delta f^2)^{1/3}$:	longueur d'onde de vibration à la surface de liquide,
t	tension superficielle du liquide,
δ	densité du liquide,
f	fréquence des ultrasons.

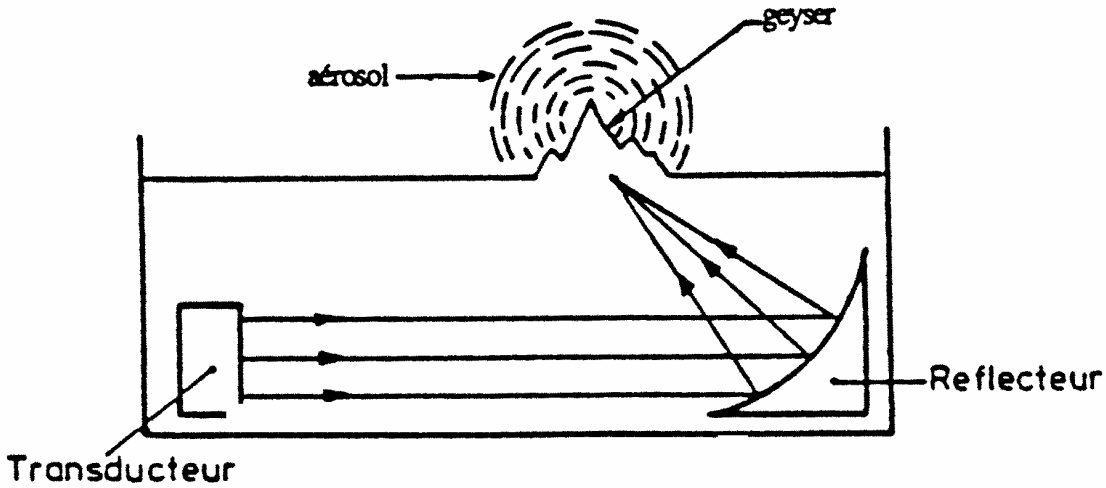


Figure II.1 : Principe de la pulvérisation ultrasonore.

L'homogénéité de l'aérosol est meilleure que celle obtenue par pulvérisation pneumatique. Avec cette méthode le diamètre moyen des gouttelettes qui varie comme $f^{-2/3}$ est cinq à six fois plus petit (figure II.2).

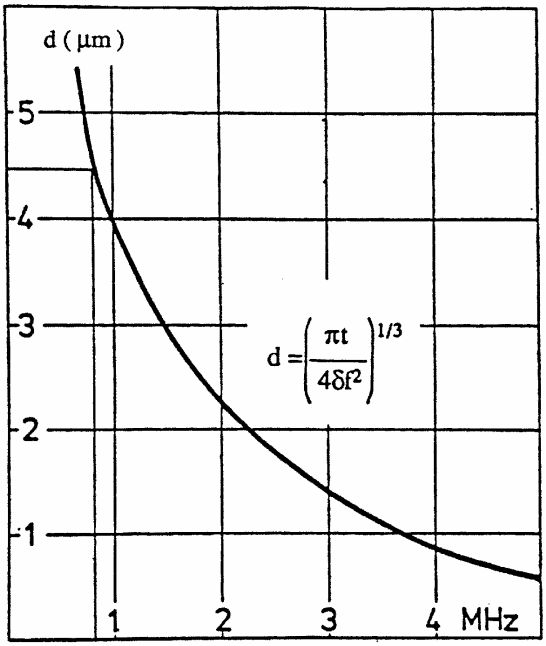


Figure II.2 : Variation du diamètre moyen des gouttelettes d'aérosol en fonction de la fréquence du signal ultrasonore au sein du liquide (eau).

II.2- La pyrolyse

En fonction de la température du substrat, Spitz et Viguié [VIG75] ont proposé différents modes de décomposition des gouttelettes de l'aérosol (figure I-3).

Schéma A : la gouttelette atteint le substrat ; le solvant s'évapore en laissant un précipité qui se décompose alors à l'état solide.

Schéma B : le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteigne la surface à revêtir et le précipité frappe le substrat en se décomposant en phase solide.

Schéma C : le solvant s'évapore, le précipité fond et se vaporise (ou se sublime). Il y a alors diffusion des vapeurs vers le substrat et production d'une réaction en phase hétérogène lors du contact [VIG72, VYG75]. C'est le processus classique du dépôt chimique en phase vapeur. On peut remarquer qu'il est alors possible de définir, comme en CVD, une zone d'évaporation et une zone

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

de réaction, la zone d'évaporation présentant, ici, un profil plus complexe, puisque le solvant doit être évaporé.

Schéma D : à plus haute température, la réaction chimique n'a plus lieu en phase hétérogène, mais en phase homogène (gazeuse) avec production de fines particules de poudre qui peuvent se déposer sur le substrat.

Les meilleures couches sont obtenues avec le schéma C qui correspond aux conditions de dépôt chimique en phase vapeur. Une répartition large en taille des gouttelettes conduira à un processus mixte.

La distribution homogène en taille des gouttelettes obtenues par la pulvérisation ultrasonore permet, en ajustant convenablement la température du substrat, de se placer uniquement dans le cas C ; les couches obtenues sont alors adhérentes et de très bonne qualité.

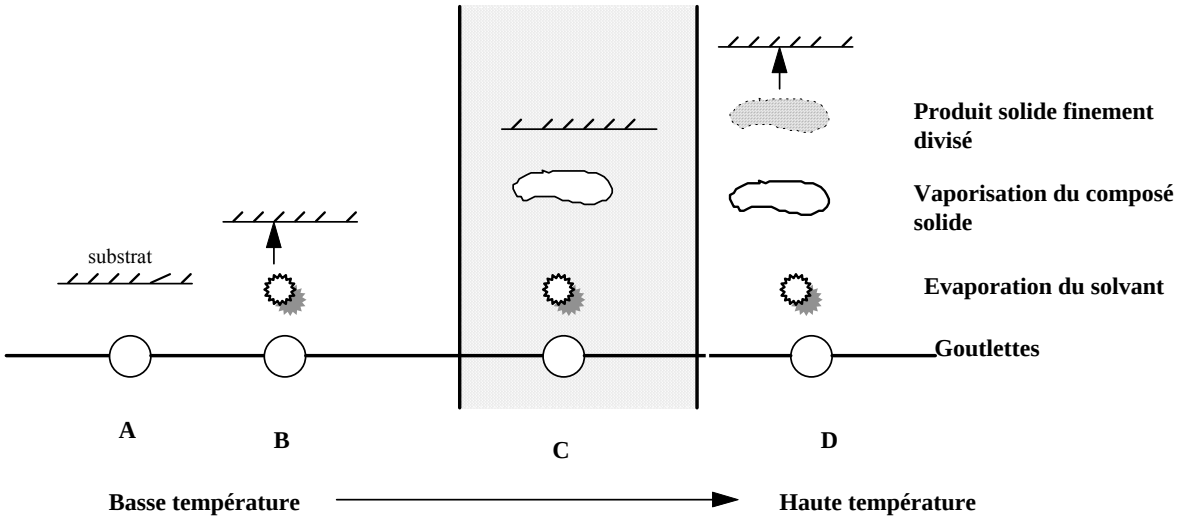


Figure II.3 : Schéma de décomposition d'un aérosol en fonction de la température.

III- Croissance et microstructure des couches minces obtenues par le procédé Pyrosol

La microstructure des couches minces est étroitement liée aux conditions d'élaboration (procédé utilisé, température de substrat, nature du matériau...). Les couches présentent généralement plusieurs types de défauts structuraux et chimiques : distorsion des liaisons atomiques et modification des nombres de

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

coordination, dislocations, inhomogénéités de composition et impuretés, joints de grains...

III.1- Les étapes de formation d'une couche mince

La croissance des films élaborés par condensation à partir d'une phase gazeuse, se décompose principalement en quatre étapes :

III.1.1- La condensation

Près de la surface du substrat, la phase gazeuse attirée par les moments dipolaires et quadripolaires des atomes de surface, se condense. Les atomes sont alors physisorbés (adatomes) et peuvent être soit désorbés et retourner à la phase gazeuse, soit interagir avec d'autres adatomes pour former un îlot stable chimisorbé.

Dans une approche purement cinématique où on ne tient pas compte de l'affinité chimique de la surface et des molécules de gaz, l'atome qui vient frapper la surface a une énergie cinétique incidente E_i (avant le choc) et E_{ac} (après le choc). Le choc peut être élastique ($E_i = E_{ac}$) ou inélastique ($E_{ac} < E_i$). Si après le choc, l'énergie E_{ac} est supérieure à l'énergie de désorption, l'atome sera réfléchi par la surface ; dans le cas contraire, on aura adsorption de l'atome sur la surface.

III.1.2- La nucléation

Les îlots formés se développent par collisions avec des adatomes à la surface du substrat. En atteignant leur taille critique correspondant à une énergie libre maximale, les îlots absorbent d'autres adatomes et les îlots sous-critiques. C'est la nucléation.

III.1.3- La coalescence

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots,

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres.

Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt polycristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe [BRY77].

III.1.4- La croissance

Une fois la coalescence des îlots terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides. La croissance peut être bidimensionnelle ou tridimensionnel suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat.

III.2- Classification des modes de croissance

Dans une approche simple, on classe la croissance de films minces sur un substrat en trois catégories [KERN79, VEN84] schématiquement illustrées sur la figure II.4 :

III.2.1- La croissance en îlots (mode Volmer-Weber)

Dans ce mode de croissance, de petits amas nucléent directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci (figure II.4a). Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. C'est donc une croissance tridimensionnelle ; un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

III.2.2- La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe)

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction adatome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface (figure II.4b) : on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche.

III.2.3- La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov)

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire : la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former le ou les premières couches ; cependant, comme l'énergie d'interaction adatome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots (figure II.4c).

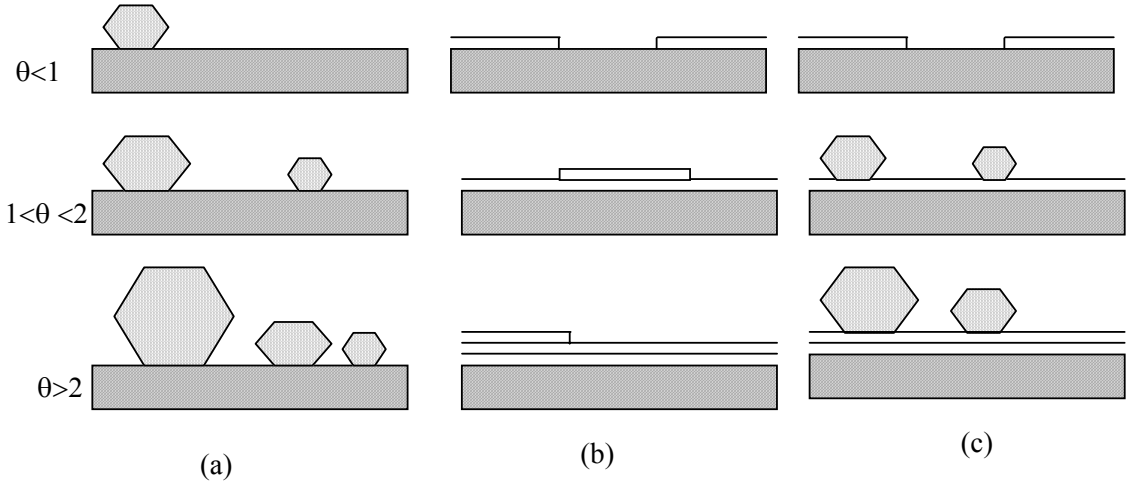


Figure II.4 : Les différents modes de croissance des couches minces.

(a) la croissance en îlots,

(b) la croissance en couches,

(c) la croissance mixte.

III.3- Microstructure des couches minces

La mobilité des adatomes, la nature du substrat, les conditions d'élaboration..., sont des paramètres déterminants pour la croissance et le type de structure d'une couche. Suivant ces facteurs, généralement pour les dépôts par CVD deux types de structures sont observés :

III.2.1- Structure de type nodulaire

Ce type de structure est généralement observé pour les composés ayant un point de fusion faible. Ce dernier permet une meilleure auto-diffusion de surface et une relaxation structurale importante. Il en résulte une microstructure de type nodulaire formée par un empilement d'amas de grains monocristallins plus ou moins sphériques.

III.2.2- Structure de type colonnaire

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Dans ce cas, la faible mobilité des adatomes ne permet pas la diffusion vers des sites de nucléation favorables. Les particules incidentes se fixent là où elles arrivent et sont incorporées à la couche croissante.

Cette structure très fréquemment observée dans les matériaux en couches minces, se caractérise par une croissance en épaisseur plus importante qu'en surface, ce qui conduit à la formation d'un arrangement désordonné et instable de colonnes de matière dense entourées de zones moins denses. Les colonnes sont cylindriques, côniques ou paraboliques et leur longueur augmente avec la température du substrat et l'épaisseur de la couche (figure II.5).

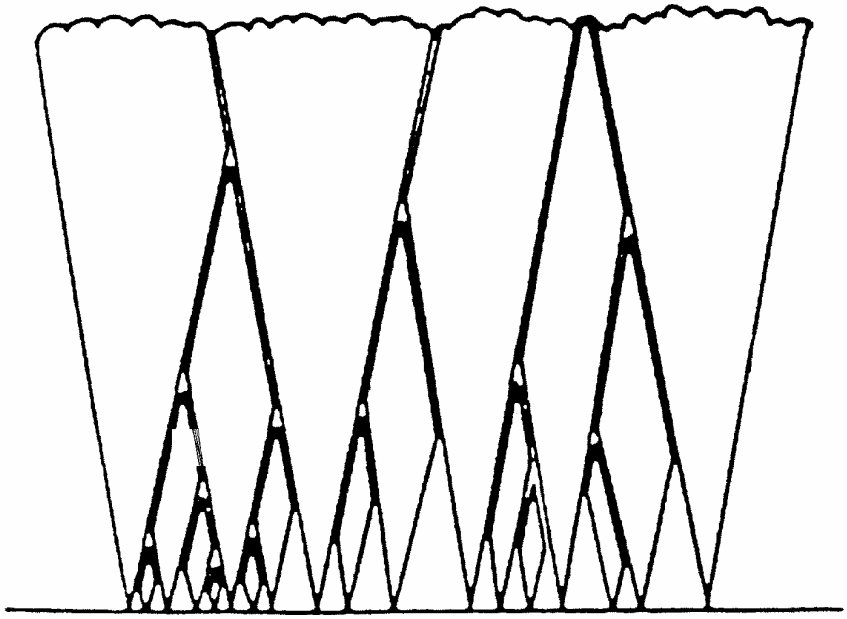


Figure II.5 : Aspect schématique d'une structure colonnaire [CEL90].

III.2.3- Influence de la température de dépôt sur la microstructure

La structure d'un dépôt en couche minces dépend fortement de la température de dépôt et du type d'élaboration. Le modèle empirique de croissance par évaporation sous vide proposé par Movchan et Demchishin [MOV69], permet de corréler les microstructures observées avec la température réduite T/T_f (Température de dépôt/Température de fusion du matériau). Un modèle similaire concernant les dépôts par pulvérisation cathodique a été proposé par Thornton [THO77].

Pour les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD), Pierson [PIE91] propose un modèle structural équivalent aux deux modèles précédents, dans lequel on distingue trois structures principales selon la température de dépôts (figure II.6).

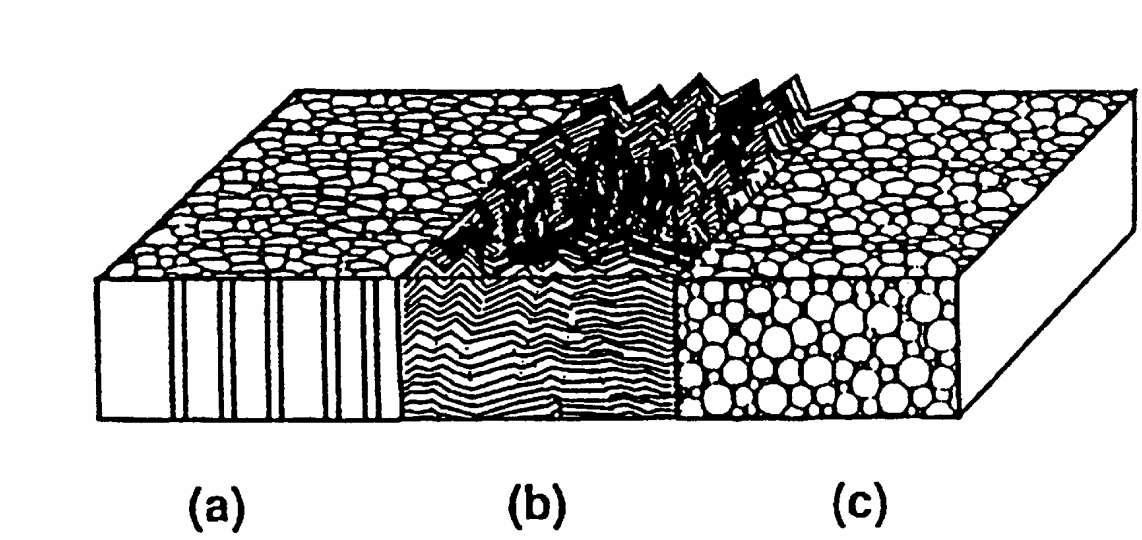


Figure II.6 : Effet de la température sur la texture d'un dépôt par CVD.
D'après [PIE91].

A basse température, on a une structure morphologique de type (a) constituée de grains de forme colonnaire, dont le sommet est recouvert d'une sorte de dôme aplati. Lorsque la température de dépôt augmente, on trouve une structure de type (b) en feuillets avec des grains plus facettés. Enfin, la structure haute température est constituée de petits grains de forme sphérique.

IV- Mise en œuvre expérimentale du procédé Pyrosol

L'adaptation de la méthode Pyrosol à l'élaboration de couches de dioxyde d'étain ainsi que l'étude de l'influence de paramètres de dépôt comme la température, la nature du gaz et la pression dans le réacteur, ont été bien décrites par les travaux de B. Gautheron [GAU92].

La mise en œuvre expérimentale du procédé Pyrosol implique trois étapes successives :

- le choix de la solution source,

- la production d'un aérosol par pulvérisation ultrasonore,

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

- le transport de ce dernier par un gaz vecteur,

- sa pyrolyse au voisinage du substrat chauffé.

IV.1- Choix de la solution source [GAU92]

Le choix de la solution est primordial puisqu'il contribue pour une grande part à fixer les conditions de la réaction chimique qui déterminent elles-mêmes le processus de dépôt et la microstructure du film.

Ce choix passe par un compromis optimal entre le composé source proprement dit et le solvant. Il doit en particulier permettre :

- d'obtenir : une bonne solubilité du composé source dans le solvant, une compatibilité optimale solvant-soluté et une bonne stabilité de la solution à température et pression ambiantes. Le composé source doit en outre être le plus volatile possible.

- d'utiliser : des températures de sublimation du composé et d'évaporation du solvant suffisamment basses devant la température de la réaction,

- de préparer des solutions à un coût raisonnable.

IV.2- Système de pulvérisation

La pulvérisation de la solution source est réalisée par un générateur haute fréquence. Ce dernier excite un transducteur piézoélectrique placé à la base d'un pot de pulvérisation (figure II.7). Le transducteur qui transforme la tension alternative appliquée en vibration mécanique comprend une céramique piézoélectrique de composition (Ba, Pd, Zn) TiO_3 équipée de deux électrodes.

Le débit d'aérosol généré est fonction de la pression de vapeur, de la viscosité et de la tension superficielle du liquide. Le débit peut s 'exprimer sous la forme empirique suivante [GER64] :

$A^2 = c\beta$ avec $\beta = p/\eta t$

A : débit d'aérosol,

c : constante,

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

p : pression du vapeur du liquide,

η : viscosité du liquide,

t : tension superficielle du liquide.

Toutes ces caractéristiques varient avec la température. Avec une température bien contrôlée, le débit d'aérosol dépend de la puissance acoustique d'excitation de la céramique, de la fréquence d'accord et du débit du gaz vecteur.

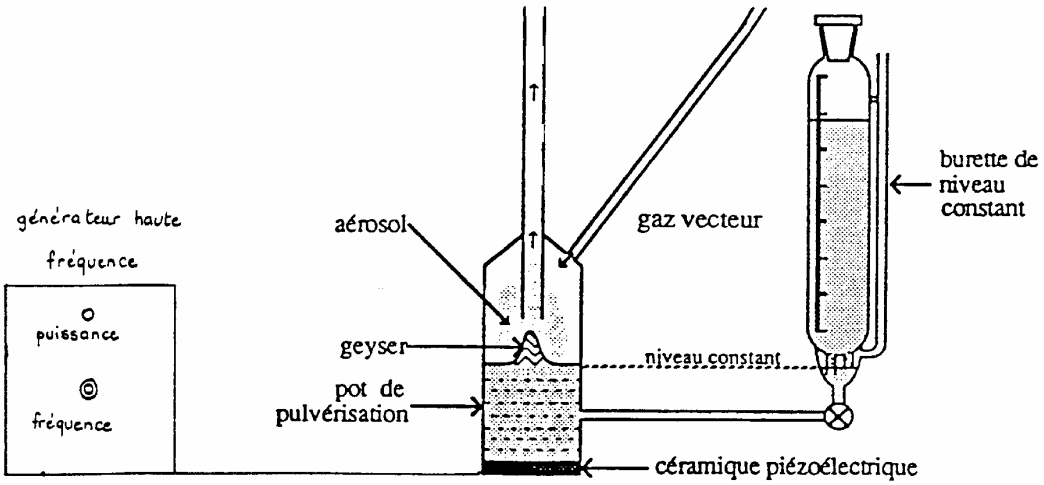


Figure.II-7 : Système de pulvérisation ultra-sonore.

IV.3- Transport de l'aérosol par le gaz vecteur

La nature et la qualité du gaz vecteur constituent des facteurs déterminants pour la microstructure et la cinétique de dépôt. La présence d'impuretés ou d'humidité non contrôlée peut modifier, d'une part, la microstructure des couches et, d'autre part, la nature et la vitesse des réactions mises en jeu. Le choix du gaz vecteur apparaît alors primordial et une étude détaillée des caractéristiques de l'atmosphère de dépôt doit être toujours envisagée.

IV.4- Appareillage utilisé

La figure II.8 donne une vue d'ensemble de l'appareillage utilisé dans notre laboratoire pour l'élaboration de couches minces de SnO_2 pures et dopées. Cet appareillage se compose :

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

- D’une zone de pulvérisation, comprenant le pot, le générateur haute fréquence et une éprouvette à niveau constant qui maintient constant le niveau de liquide dans le pot,

- D’une zone de pyrolyse, comprenant une buse conique et un four à bain d’étain.

Les détails de la mise au point et du mode opératoire de l’appareillage sont présentés dans la thèse de A. Tiburcio Silver [TIB89].

Les originalités de cet appareillage sont :

- Sa buse conique : elle est évasée en forme de cône pour conserver un flux laminaire sur une section assez large. Cette configuration permet d'obtenir un dépôt homogène en épaisseur.

- Le four à bain d'étain : il permet d’homogénéiser la température du substrat. Le bain d'étain est placé dans un creuset métallique qui favorise le transport de chaleur entre le bain et l'élément chauffant. Ce dernier est constitué par un enroulement (THERMOCOAX SEI 15/100) à résistance électrique. La mesure de la température est effectuée par un thermocouple (THERMOCOAX SKA 15/50), dont la position est ajustée afin qu'il soit très proche de l'interface bain-substrat.

- La hotte à flux laminaire : l’ensemble de l’appareillage est placé à l’intérieur d’une hotte à flux laminaire, afin d’assurer l’évacuation des gaz au cours du dépôt. L’air de la hotte, est prélevé dans l’atmosphère, préfiltré, déshumidifié, pulsé sur la buse puis aspiré et évacué vers l’extérieur.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

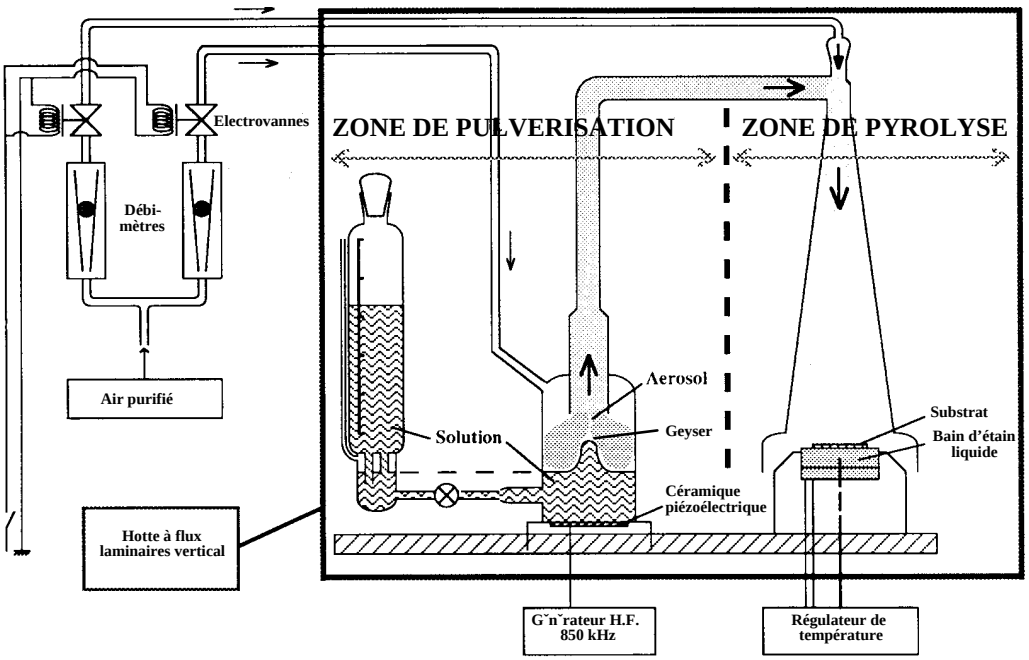


Figure II.8 : Schéma de l'appareillage utilisé au laboratoire.

V-Paramètres expérimentaux

Des études antérieures faites sur plusieurs dépôts de SnO_2 pur, à partir des différents mélanges solvants-précurseurs, ont permis de sélectionner la solution de dibutyl diacétate d'étain comme précurseur d'étain et l'acétylacétone comme solvant (AcAc) [GAU92].

Les précurseurs de palladium et de platine utilisés pour le dopage sont respectivement l'acétylacétonate de palladium $Pd(A_cA_c)_2$ qui se dissout à 0,04M dans l'AcAc et l'acétylacétonate de platine $Pt(A_CA_C)_2$ qui se dissout à 0,05M dans le même solvant. Les solutions sont préparées de telle façon que la somme des concentrations de dopants et d'étain soit égale à 0,2 M. Nous avons fait varier à chaque fois la concentration de palladium ou bien de platine. Dans les prochains chapitres, les concentrations dans la solution source seront exprimées en pourcentage atomique de dopants (Pd ou Pt) par rapport à l'étain ([Pt(Pd)]/[Sn]%) Dans les couches, les concentrations seront données en pourcentage atomique de dopants par rapport à la composition totale du film ([Pt(Pd)]/[O]+ [Sn]+ [Pt(Pd)]%).

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Plusieurs facteurs expérimentaux (vitesse de dépôt, humidité du gaz vecteur, température de dépôt...) modifient la porosité des couches car ils contrôlent le taux de croissance, la microstructure et la composition.

Toutes les couches sont déposées sur des substrats de silicium oxydé. Le substrat choisi présente les avantages suivants :

- La couche d'oxyde, d'une épaisseur d'environ 1 μm, isole la couche de SnO_2 du substrat de silicium conducteur (R=30 Ω.cm),

- Le substrat présente un bon état de surface et l'oxydation du silicium est facile,

- Dans le but d'une industrialisation, la technologie du silicium est très bien contrôlée.

Pour étudier l'état d'oxydation des agrégats de Pd ou Pt incorporés dans des couches présentant une sensibilité maximale et pour minimiser les interférences possibles avec d'autres facteurs comme la microstructure ou l'humidité, nous avons utilisé les conditions d'élaboration suivantes :

- La température d'élaboration est fixée à 520°C. Dans ce cas la microstructure de tous les échantillons est similaire,

- Le gaz vecteur utilisé est l'air sec pour le palladium et l'air humide pour le platine,

- L'épaisseur des couches est fixée à 1 μm,

- Tous les films sont déposés sur des substrats de silicium oxydé. Dans quelques cas particuliers cependant (les expériences utilisant l'abrasion ionique, où l'influence du substrat est importante) ils sont déposés sur des substrats de silicium non oxydé.

VI- Conclusion du chapitre II

Nos échantillons ont été préparés par pyrolyse d'un aérosol généré par ultrasons à partir d'une solution de précurseurs volatils (procédé Pyrosol), méthode simple et économique, fréquemment utilisée pour l'élaboration de films

minces par voie chimique. Les films de SnO_2 dopés avec des éléments comme le platine ou le palladium sont obtenus par co-dépôt : la solution source contient, dans ce cas, un mélange des précurseurs d'étain et de métal dopant.

Un nombre substantiel d'études antérieures ont montré que les meilleures propriétés pour la détection des gaz polluants étaient obtenues avec :

** comme solvant : l'acétylacétone,

** comme précurseur d'étain : le dibutyl diacétate d'étain,

** comme précurseur de platine/palladium : l'acétylacétonate de chaque métal qui se dissout à 0,05M et 0,04M respectivement,

** une température de substrat de 520°C.

Nous avons par conséquent utilisé ces conditions pour élaborer des films de 1μm d'épaisseur sur des substrats de silicium oxydé.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

CHAPITRE III

ETUDES ANALYTIQUES ET MICROSTRUCTURALES DES COUCHES DE SnO_2 DOPE PLATINE

CHAPITRE III

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

ETUDES ANALYTIQUES ET MICROSTRUCTURALES DES COUCHES DE SnO_2 DOPE PLATINE

I- Introduction

Comme nous l'avons déjà signalé au chapitre I, les propriétés électriques des couches de dioxyde d'étain dépendent fortement de leur microstructure et en particulier de la taille de grains et de la nature des joints de grains. Ainsi, Yamazoe [YAM90] a montré que seuls les matériaux constitués de cristallites de faible dimension sont sensibles à l'action des gaz environnants.

Au cours de ce chapitre, nous présenterons des caractérisations analytiques, réalisées sur des films de SnO_2 platinés. Les études effectuées par microanalyse X (microsonde de Castaing) et spectrométrie de masse (SNMS : Secondary Neutral Mass Spectroscopy), ont permis de suivre l'évolution de la concentration de platine dans les couches en fonction de sa concentration dans les solutions sources. La sensibilité des couches à un traitement thermique sous gaz à été étudiée par spectroscopie Auger (AES). Ainsi, l'évolution de la stoechiométrie en oxygène a été déterminée en fonction de la concentration en platine et de la nature du gaz au contact des films.

Note : Les analyses SNMS et Auger ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Minérale à l'Université Lomonossov de Moscou (LDIM).

Les caractérisations microstructurales par diffraction des rayons X (DRX), Microscopie à Force Atomique (AFM) et Microscopie Electronique en Transmission (MET), avaient pour but d'analyser l'effet de l'incorporation de platine sur la morphologie des couches (taille de grains, rugosité). Les observations de microscopie électronique ont permis d'évaluer la distribution en taille des particules de platine en fonction de la concentration. Des études antérieures avaient en effet montré l'existence de corrélations importantes entre les vitesses des réactions d'oxydation et la taille des particules métalliques [BEC96, MEN98].

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Ce chapitre présente les résultats obtenus sur quatre échantillons élaborés à partir de quatre solutions contenant, 0, 3, 6, 12 % en pourcentage atomique de platine ([Pt]/[Sn]%). Pour les mesures électriques et les analyses MET, les échantillons sont déposés sur des substrats de silicium (100) oxydé thermiquement (l'épaisseur de l'oxyde est d'environ 1 μm). Les échantillons élaborés pour les tests SNMS et Auger sont déposés sur du silicium non oxydé (sauf dans le cas de SnO_2 pur qui est déposé sur du Si oxydé).

Nous avons vu chapitre II que tous les films sont élaborés à 520°C et qu'ils ont tous, sauf indication contraire, une épaisseur de l'ordre de 1 μm.

II- Caractérisations analytiques

II.1- Evolution de la concentration de platine dans les couches

Les concentrations de Pt dans les couches sont déterminées en utilisant un microanalyseur à sonde électronique (EPMA, Cameca-SX50). Le principe de fonctionnement est basé sur la spectrométrie des rayons X, émis par un échantillon sous l'effet d'un faisceau incident d'électrons. Le faisceau incident peut être focalisé sur l'objet, constituant ainsi une sonde très fine, permettant une analyse à l'échelle du micromètre (microsonde).

Nous avons utilisé un monocristal de SnO_2 et de Pt métallique comme témoin pour le calcul des concentrations de l'étain et du platine. La mesure du rapport des intensités de RX caractéristiques de l'échantillon avec celles du témoin, permet d'accéder à la concentration. Les analyses sont effectuées, sur la base de la moyenne des résultats obtenus avec quatre tensions d'accélération (8, 12, 16, 20 kV), par le programme (SMAX-Strata). Ce programme permet de traiter les structures type couches minces et multicouches et utilise le modèle de Pouchou et Pichoir [POU90].

La concentration de platine ([Pt]/([Sn]+[Pt]+[O])) dans le film augmente avec sa concentration dans la solution source ([Pt]/[Sn]) (tableau III.1).

[Pt]/[Sn] dans la	[Pt]/([Sn]+[Pt]+[O]) dans le film
0%	-
3%	0,63%
6%	2,04%
12%	6,28%

Tableau III.1 : Evolution de la composition et microstructure des couches en fonction de la concentration de platine dans la solution source.

Note : Pour des raisons de brièveté, dans la suite de ce travail toutes les concentrations seront exprimées en pourcentage atomique de platine par rapport à l'étain, dans la solution source ([Pt]/[Sn]%).

II.2- Profils de répartition des atomes (Pt, Si, Sn) dans la couche (travail réalisé en collaboration avec le laboratoire de chimie minérale à Moscou)

Les profils de concentration en fonction de la profondeur de Sn, Pt et Si, sont déterminés pour les quatre échantillons (0, 3, 6 et 12% Pt), en utilisant la Spectrométrie de Masse des atomes Secondaires Neutres (SNMS). L'analyse a été effectuée sur un appareil de type INA-3, Leybold.

II.2.1- Principe de l'analyse

Sous l'effet d'un bombardement ionique, un solide subit plusieurs interactions avec le faisceau des ions primaires. En effet, les collisions atomiques, entre un ion primaire d'énergie supérieure à une centaine d'électronvolts et les atomes localisés dans les premières couches atomiques de la surface d'un solide, conduisent à l'éjection dans le vide de particules secondaires ; atomes, agrégats, électrons et photons. Une partie des atomes éjectés est ionisée. Ces ions secondaires, positifs ou négatifs, ont des rapports masse/charge qui sont caractéristiques des éléments analysés. Une analyse par un spectromètre de masse permet de connaître la nature des éléments à la surface et, éventuellement, d'en déterminer la concentration.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Cette méthode spectrométrique permet aussi de déterminer les profils de concentration d'éléments, en fonction de la profondeur, en utilisant l'abrasion ionique des couches atomiques superficielles.

Pour augmenter le degré d'ionisation des ions secondaires et le rendement de pulvérisation, une post ionisation est souvent nécessaire. C'est le principe de la spectrométrie de masse des atomes secondaires neutres La post ionisation peut être réalisée par un faisceau laser rasant la surface de l'échantillon, par un bombardement électronique ou un plasma d'électrons.

II.2.2- Résultats

Pour toutes les couches de SnO_2 dopées, la distribution de platine est homogène sur toute l'épaisseur de la couche (figure III.1). Dans le cas des couches dopées, déposées sur du silicium, aucune interdiffusion n'est observée entre SnO_2 et Si : le spectre SNMS montre une limite très nette entre le substrat et la couche (figure III.1). Par contre, le spectre de SnO_2 pur, déposé sur du silicium oxydé montre une interdiffusion entre SnO_2 et le substrat de silicium (de 280 à 480 secondes du temps de pulvérisation, soit « quelques dizaines d'Angström ». En effet, comme le montre la répartition en profondeur de l'étain et du silicium, l'interface entre SnO_2 et Si n'est pas abrupte. La diffusion de l'oxygène de part et d'autre de l'interface de séparation des deux couches conduit à la formation d'un mélange ternaire Sn-O-Si [GAU92].

Cette interdiffusion a été aussi observée sur des couches déposées sur des substrats d'alumine ou de silicium oxydé [GAU92]. D'autres études antérieures, qui ont trait à l'élaboration et à la caractérisation électrique des films amorphes de composition SnO_x/SiO_y, confirment la formation possible d'une couche d'interdiffusion entre la couche de SnO_2 et l'oxyde du substrat de silicium [CAR67, DAL92, HOG68, ISL90, KHA91, KHA90, RAH87].

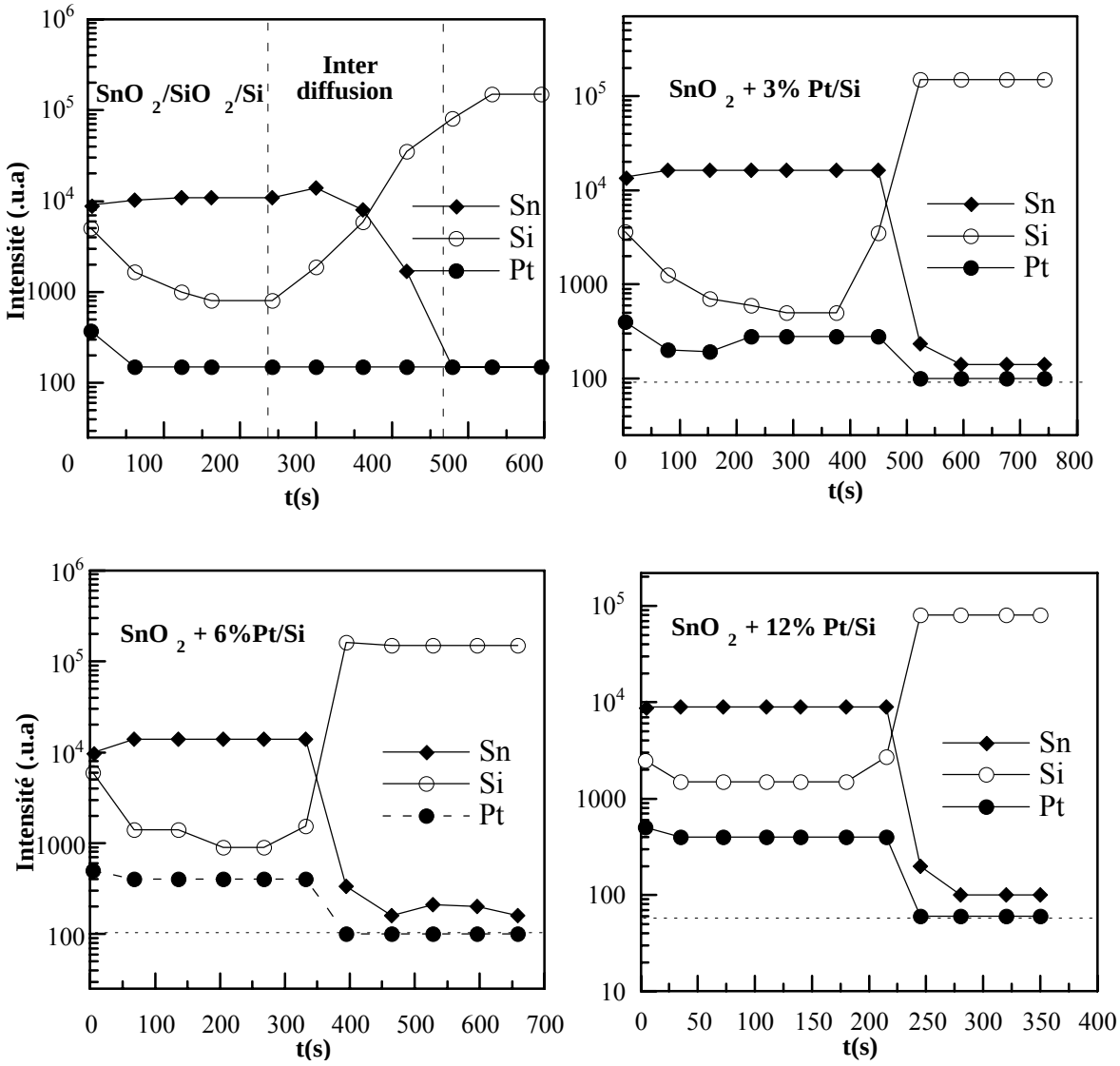


Figure III.1 : Profil de répartition en profondeur de l'étain (Sn), du platine (Pt) et du silicium (Si) (SNMS) pour des couches de SnO_2 élaborées avec différentes concentrations de Pt. Pour 3, 6 et 12% Pt le niveau de fond est indiqué par une droite en pointillé.

En relation avec les mesures faites par Microanalyse X, les profils de concentration (SNMS) montrent une augmentation de l'intensité relative au platine avec l'augmentation de sa concentration dans la solution source.

II.3- Analyse des couches minces de SnO_2 par spectroscopie Auger

C'est une technique qui, en raison du faible libre parcours moyen des électrons, sonde les films sur une profondeur de quelques couches atomiques. Le but de cette étude est de suivre l'évolution de la stœchiométrie en oxygène de

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

surface en fonction de la concentration du dopage et du traitement thermique sous polluant. Pour ce faire on mesure les intensités d'émission de l'oxygène et de l'étain et on détermine leur rapport qui est proportionnel à celui des concentrations.

II.3.1- Principe de la méthode

Lorsqu'un solide est soumis à un bombardement d'électrons, les électrons des couches internes des atomes du solide sont éjectés et deux voies de désexcitation sont alors possibles : émissions de rayons X ou émission d'électrons Auger [EBE89, AIG90].

L'électron éjecté laisse un trou sur la couche K. Un électron de niveau d'énergie supérieur (L_1 par exemple) vient combler le vide, libérant une énergie E_K-E_{L1}. Cette énergie qui pourrait apparaître sous forme d'un photon X, peut aussi se retrouver sous la forme de l'éjection d'un électron de moindre énergie L_2 (figure III.2). Il s'agit d'un électron Auger KL_1L_2 dont l'énergie cinétique vaut approximativement $E_{KL1L2} = E_K$-E_{L1}-E_{L2}, caractéristique de l'élément dans son environnement chimique.

Les pics Auger (donnés par le spectre en énergie N(E)), sortent très faiblement d'un important fond continu, en raison de l'existence d'un fond important d'électrons primaires ayant subit des diffusions inélastiques multiples. Une technique de dérivation électronique (dN(E) / dE) est souvent utilisée pour améliorer le rapport signal sur bruit.

En général, un appareillage de spectrométrie d'électrons Auger est équipé par des canons à abrasion ionique in situ (sous vide) ; ceci permet d'obtenir rapidement des profils de distribution des éléments sur des zones d'analyse très petites.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

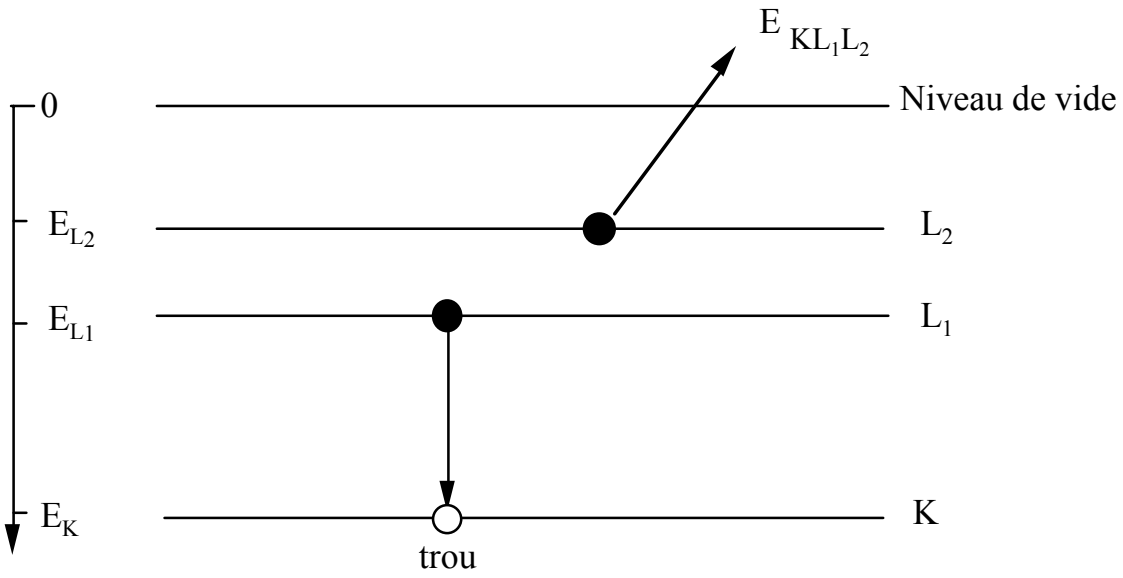


Figure III.2 : Principe de l'émission Auger.

II.3.2- Conditions d'analyse

Les analyses Auger (Jump 10-CCS)) sont faites sur 6-8 points différents sous un vide de 10^{-9} torr, pour éviter la contamination de la surface. Le diamètre du faisceau d'électrons (énergie des électrons : 3 keV, courant : $10^{-8} – 10^{-9}$ A) est de 0.1 μm et les points sont espacés par 5 à 10 μm. Le spectre dérivé est enregistré entre 50 et 1000 eV. Les témoins ont été un moncristal de SnO_2 et du platine métallique. La mesure des intensités des transitions Auger de Sn(432 eV) et de O(510 eV), permet de suivre l'évolution de leur rapport (I(O)/I(Sn), selon différentes conditions : concentration de Pt et traitement thermique sous gaz.

II.3.3- Evolution du rapport [O]/[Sn]

La variation du rapport d'intensité I(O)/I(Sn) de chaque échantillon, (I(O)/I(Sn) = K [O]/[Sn] avec K fonction des sections efficaces d'ionisation des deux atomes), a été déterminée juste après élaboration. Le rapport d'intensité est mesuré à la surface des couches et après abrasion ionique de la surface pendant 3 minutes (érosion d'environ 30 nm de matière), en utilisant une source d'ions primaires d'Ar^+ avec une tension d'accélération de 3 keV (figure III.3).

Le tableau III.2 montre que le rapport I(O)/I(Sn) à la surface est plus important que le rapport volumique. Cette différence est due à l'adsorption des espèces oxygénées à la surface (groupes hydroxyles), résultat déjà obtenu par

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

d'autres auteurs [BRU94, GAU92]. Bruno [BRU94] a, par exemple, montré que, pour deux échantillons, le premier élaboré à 325°C sans traitement thermique et le deuxième à 450°C suivi d'un recuit à 600°C sous air pendant 15h, il apparaît une différence de stoechiométrie très nette entre la surface et le volume de film.

L'analyse des surfaces des couches brutes de dépôt montre l'absence de carbone (transition Auger à 272eV) sauf dans le cas des couches de SnO_2 dopées 12 % Pt. Cette pollution, très superficielle, est probablement due à l'adsorption en surface d'espèces carbonées provenant de l'atmosphère ambiante, puisque le pic de carbone disparaît après quelques minutes d'abrasion ionique sous argon (figure III.3). Le carbone semble avoir tendance à se lier au platine et sa concentration augmente par conséquent avec la quantité de dopage.

Le rapport I(O)/I(Sn) à la surface des couches et après abrasion ionique augmente avec la concentration de platine. Le platine active donc l'adsorption de l'oxygène à la surface.

Un recuit à 400°C sous oxygène pur augmente de façon remarquable, le rapport d'intensité I(O)/I(Sn). Ce résultat est plus marqué sur les couches platinées que sur les couches de SnO_2 pures (Tableau III.2).

Dans le cas d'un traitement sous un gaz réducteur à une température de 400°C (1% de CO dans N_2), on observe une diminution du rapport I(O)/I(Sn) (tableau III.2). L'oxydation de CO en CO_2 consomme donc l'oxygène adsorbé soit à la surface de SnO_2, soit à la surface des particules de platine. La concentration d'oxygène dans le cas des couches platinées est beaucoup plus sensible à ce traitement. Ce résultat a été également observé par Gaggiotti [GAG94]. Nous devons, également, mentionner un résultat très important : le changement dans le rapport I(O)/I(Sn), observé sous CO, est le plus marqué pour les couche de SnO_2 dopée 3 % Pt. Le rapport présente un minimum par rapport aux couches de SnO_2 pures et dopées avec 6 et 12%.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

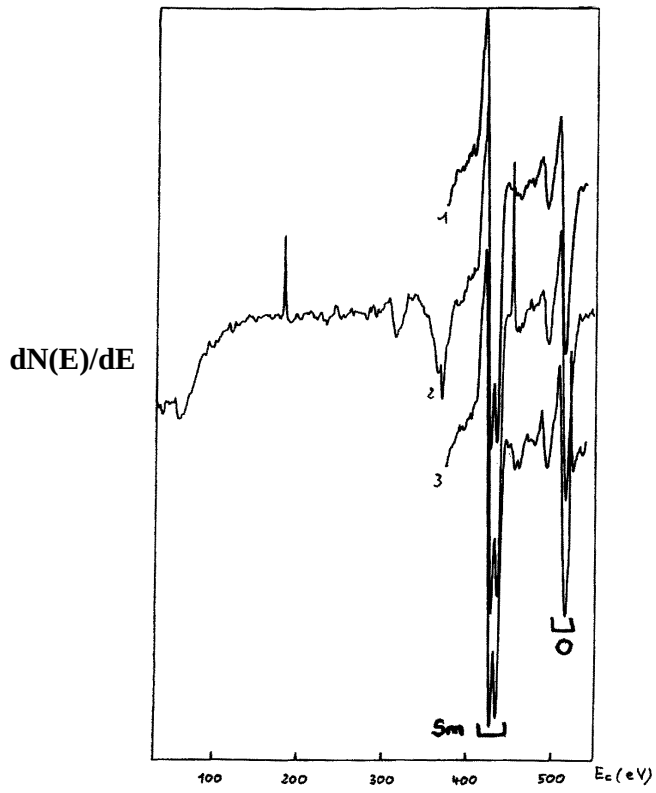


Figure III.3 : Spectre Auger d'une couche de SnO_2 dopée 6 % Pt (2.04 at Pt % dans la couche). Trois spectres parmi les 6 analysés sur 6 points différents sont présentés. Les spectres sont la moyenne de 6 mesures effectuées sur chaque point.

[Pt]/Sn] dans la solution	I(O)/I(Sn) Couches analysées juste après élaboration		I(O)/I(Sn) sur la surface Couches analysées après un recuit	
	sur la surface	Après abrasion	sous O_2	Sous CO/N_2 CO/N_2
0%	0,68	0,50	0,74	0,71
3%	0,73	0,52	0,81	0,55
6%	0,7	0,53	0,85	0,67
12%	0,8	0,61	0,96	0,79

Tableau III. 2 : Analyses par spectrométrie Auger, des échantillons après élaboration et après un recuit sous O_2 et sous 1 % CO/N_2 à 400°C. La précision sur le rapport I(O)/I(Sn) est de ± 0.01 pour les analyses des couches juste après élaboration et de ± 0.04 pour les analyses faites après un recuit.

II.3.4- Rôle du platine dans la chimisorption de l'oxygène

Nous avons vu que la quantité d'oxygène adsorbé augmente avec l'incorporation du platine (Tableau III.2). La question est maintenant de savoir si

l'oxygène est chimisorbé à la surface de SnO_2 ou s'il y a oxydation totale des agrégats de platine. Pour cela, nous avons supposé que le platine existe sous la forme d'une deuxième phase séparée des grains de SnO_2, soit sous la forme d'oxyde de Pt (PtO_2), soit sous une forme métallique. Cette hypothèse est bien justifiée puisque Galdikas *et al*, ont montré que les seules phases stables dans nos conditions de travail (520°C) sont le platine métallique et le platine oxydé; les autres phases telles que $Pt(OH)_2$ sont instables et se transforment à la suite de l'augmentation de la température, en forme oxydée de platine [GAL96, GEO96]. La composition globale d'un film s'écrit alors :

$(1-x)\ SnO_2 + k\ x\ PtO_2 + (1-k)\ x\ Pt$

où k représente la proportion de platine à l'état oxydé ($0 \leq k \leq 1$). et $k = [PtO_2] / ([PtO_2]+[Pt])$

L'augmentation relative du rapport Re = I(O)/I(Sn) ($\Delta Re/Re$) mesuré après abrasion, par AES, dans les 3 couches dopées (3, 6 et 12%) par rapport à SnO_2 pur est supérieure ou égale à celle calculée ($\Delta Rc/Rc$), en supposant que tout le platine se trouve à l'état oxydé avec k = 1(tableau III.3). Il faut bien noter que les conditions des analyses Auger ne favorisent pas l'oxydation (vide secondaire de l'ordre de 10^{-9} torr et une température de chauffage de 100°C). Le tableau III.3 montre aussi qu'un recuit sous oxygène provoque une augmentation plus importante du rapport I(O)/I(Sn) dans les trois échantillons, même si on suppose que les agrégats de platine se trouvent totalement à l'état oxydés. Il est donc bien évident qu'un excès d'oxygène existe, lorsque le platine est incorporé dans les couches. Cet excès ne peut pas être dû à une oxydation totale des agrégats de platine, mais, probablement, à une chimisorption supplémentaire de l'oxygène sur la surface de dioxyde d'étain.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

x	ΔRc/Rc calculé avec k = 1	ΔRe/Re mesuré (AES)		
		après élaboration	après un recuit sous O_2	après recuit sous CO/N_2
0	0	0	0	0
0.018	0.018	0.04	0.09	- 0.23
0.06	0.06	0.06	0.14	- 0.06
0.19	0.21	0.22	0.3	0.11

Tableau III.3 : Evolution relative de rapport Re = I(O)/I(Sn) mesuré par AES (après abrasion ionique) et de rapport calculé Rc en supposant k= 1 (dans ce cas x = concentration atomique du Pt).

III- Analyse microstructurale

Pour l'analyse de la microstructure par diffraction de rayons X nous avons utilisé un diffractomètre Siemens (θ /2θ) équipé d'un tube classique à anticathode de cuivre (λ = 0,15405 nm). Les spectres peuvent être indexés sur la base d'une structure type cassitérite [CART89] avec a = 0,475nm et c = 0,318nm. Les pics les plus intenses sont les raies 101 et 110 (figure III.4). Aucune raie de platine métallique ou oxydé n'est détectée, même pour les couches riches en platine (figure III.5), ce qui peut s'expliquer facilement par la forte dilution du platine. Si de plus les particules sont nanométriques et c'est bien ce à quoi nous nous attendons, l'effet de taille contribue encore à rendre plus difficile la détection du signal du Pt dans les spectres de diffraction.

III.1- Taille des grains de SnO_2

Les tailles de grains ont été évaluées à partir de la largeur à mi-hauteur Δ (mesurée en 2θ) du pic de diffraction à l'aide de la formule de Debye Scherrer [GUI64] :

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

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

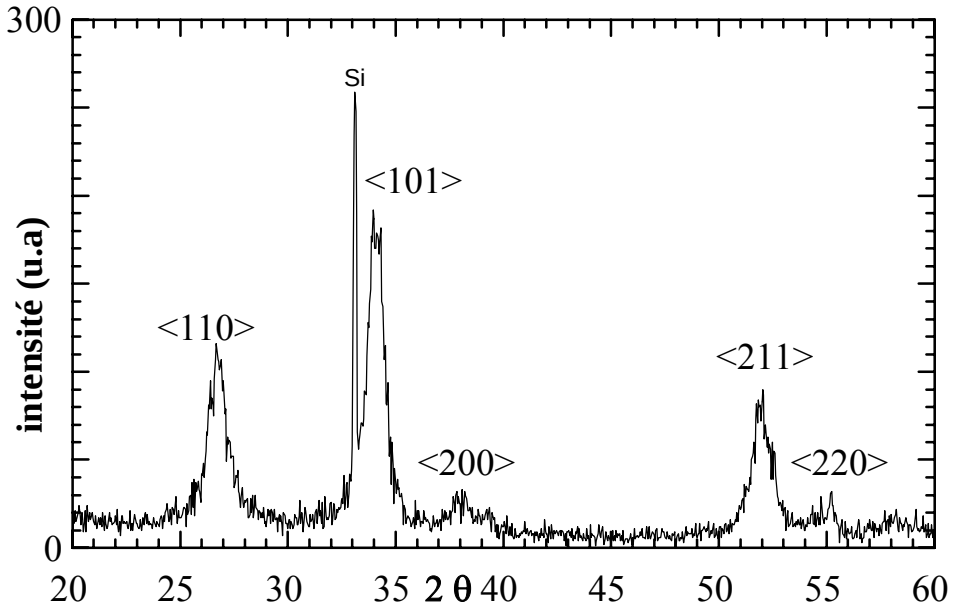
où λ est la longueur d'onde du faisceau et θ l'angle d'incidence.

L'élargissement dû à l'appareillage peut être corrigé en prenant pour valeur de la largeur à mi-hauteur : $\boxed{\Delta' = \sqrt{\Delta^2 - \Delta_0^2}}$ où Δ_0 est la valeur mesurée avec un échantillon pour lequel la largeur de raie est théoriquement nulle, c'est à dire un échantillon composé de grains gros (typiquement de l'ordre du micron).

Le tableau III.4 donne la variation de diamètre moyen des grains de SnO_2 obtenu à partir des profils de diffraction 101 et 110. Le diamètre évolue entre 12 et 7 nm lorsque la concentration en platine dans le solution passe de 0 à 12 %.

[Pt]/[Sn] dans la	Taille des cristallites (nm)		I_{110}/I_{101}
0%	12	10,6	0,64
3%	11,2	7,8	0,51
6%	9,7	7,2	0,57
12%	7	9,2	0,75

Tableau III.4 : Evolution de la taille de grains de SnO_2 avec la concentration de l'élément dopant.



tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Figure III.4 : Spectre de DRX d'une couche de SnO_2 pure.

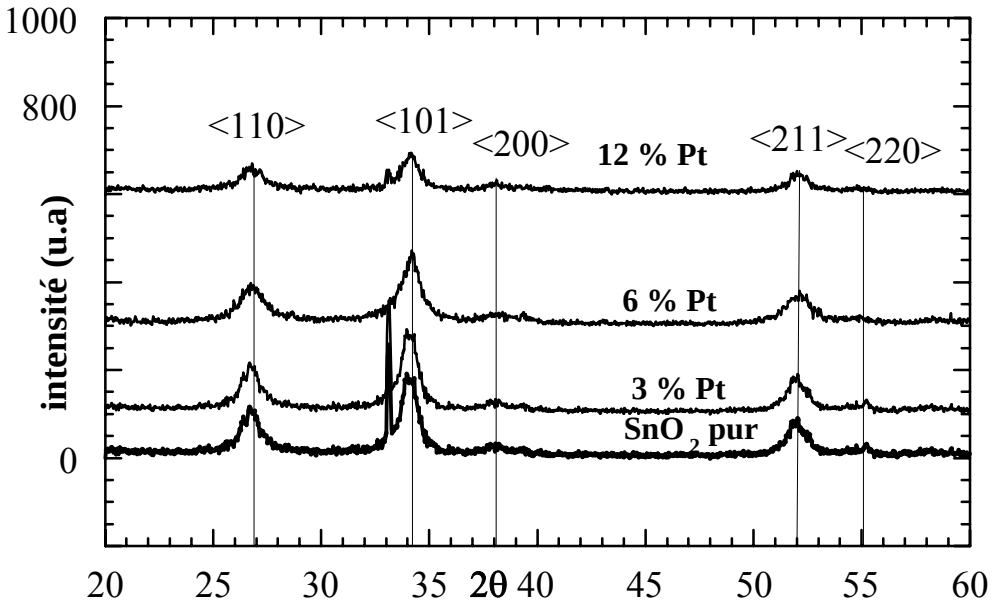


Figure III.5 : Spectre de DRX des couches de SnO_2 pour différentes concentrations de platine dans la solution source.

Cette évolution peut s'expliquer par une diminution des vitesses de croissance des grains lorsque la quantité de dopant du co-dépôt augmente. Ce comportement a été aussi obtenu sur d'autres couches platinées élaborées à différentes températures [LAB93, GAI96]. Les recuits à des températures élevées provoquent aussi une augmentation très importante de la taille des cristallites. Le matériau doit donc être recuit à une température bien précise pour obtenir une taille de grain optimale.

III.2- Epaisseur des couches

L'épaisseur des couches est estimée à 1 μm à l'aide d'observations sur la tranche effectuées en utilisant un microscope électronique à balayage (JSM, Joel). On peut aussi estimer l'épaisseur à partir du temps de dépôt en fixant le débit des gaz vecteurs, la fréquence et la puissance appliquée sur le transducteur piézoélectrique et la température de substrat.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

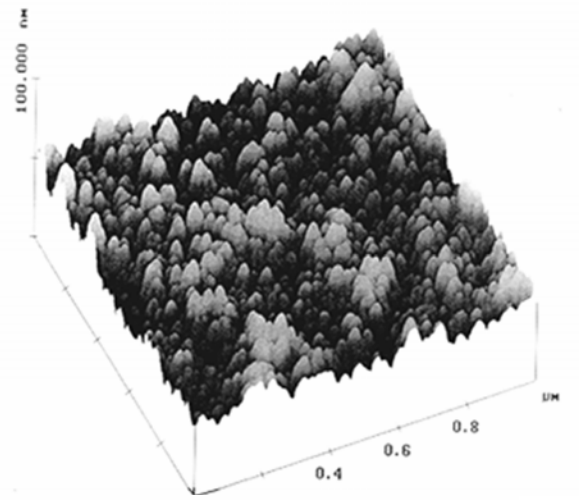
III.3- Morphologie des couches : étude par microscopie à force atomique

L'analyse par microscopie à force atomique, consiste à explorer la surface de l'échantillon à l'aide d'une sonde (pointe) de très petite dimension, placée à proximité immédiate et à mesurer l'intensité des différentes interactions qui apparaissent entre la sonde et la surface de l'objet. Dans le cas du microscope à force atomique, ce sont les forces interatomiques, entre la pointe et la surface, qui seront exploitées.

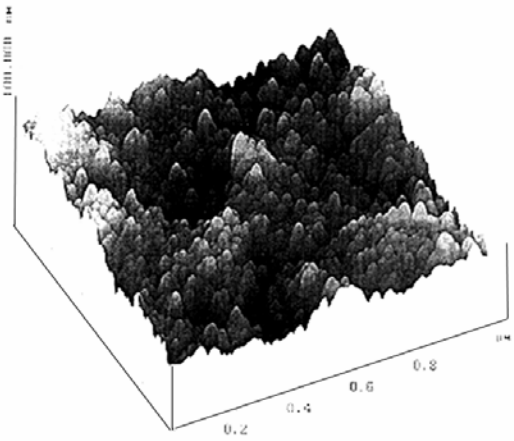
Deux types de mesures sont possibles : le premier consiste à garder constante, par un système de rétroaction, la force appliquée par la surface sur la pointe. On enregistre, dans ce cas, une image h = f(xy) h étant la distance surface pointe et xy la position de la pointe par rapport à la surface. Ce type d'images montre directement la topographie de surface. La deuxième possibilité consiste à garder h constante et à mesurer la variation de la force d'interaction.

Nous avons adopté la première stratégie de mesure pour analyser la morphologie des couches de SnO_2 pur et dopé au Pt (figure III.6). Elles présentent toutes une structure granuleuse, avec la présence d'agglomérats de grains dont la taille est très comparable à celle obtenue par diffraction X (de 6 à 12 nm). La rugosité de surface (Rms) augmente avec le dopage. Elle passe de 5,4 nm pour SnO_2 pur, à 7,75 nm pour les couches dopées 10% Pt.

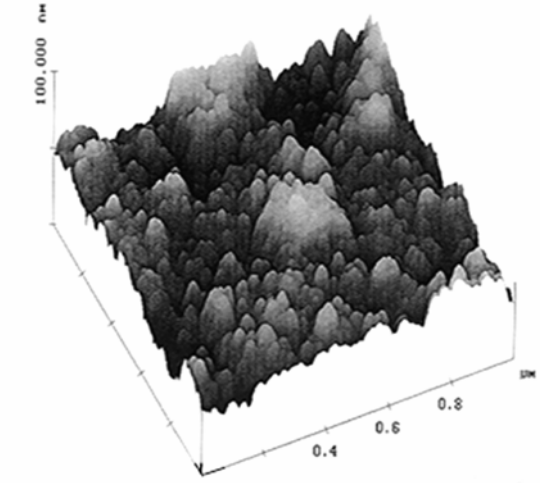
tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005



a) SnO_2 pur (Rms : 5,4 nm)



b) SnO_2 dopé 3% Pt (7,4 nm)



c) SnO_2 dopé 10% Pt (7,75nm)

Figure III.6 : Morphologie des couches de SnO_2 pures et dopées platine, observée par microscopie à force atomique

.

IV- Taille des particules de platine : étude par Microscopie Electronique à Transmission

Plusieurs études antérieures menées avec d'autres dopants métalliques ont mis en évidence des corrélations entre la taille des particules et leurs interactions avec les gaz réducteurs [BEC96] [LAD81]. Nous avons essayé, par des observations en Microscopie Electronique en Transmission (MET), d'estimer la taille des particules de platine dispersées dans les couches de SnO_2.

IV.1- Mode opératoire

Les échantillons ont été préparés pour des observations en vue plane, dans le but d'estimer la taille et le nombre des particules de platine sur une surface suffisante. D'autres échantillons préparés pour des observations sur la tranche ont permis d'analyser l'homogénéité de distribution des particules, depuis le substrat jusqu'à la surface libre de la couche.

L'amincissement des échantillons jusqu'à la transparence aux électrons est réalisé par polissage mécanique suivi d'une abrasion ionique (par des ions d'argon accélérés) [MATK99].

Les observations sont réalisées sur un microscope électronique JEM 200CX, avec une tension d'accélération de 200 kV. Les négatifs, ainsi obtenus, sont tout d'abord scannés puis les données transférées sur un Macintosh Power PC. La détermination de la statistique de distribution de taille des particules de platine est obtenue à l'aide d'un programme spécial de traitement d'image (NIH program) [RAS95]. Ce programme permet de sélectionner et de compter les particules ayant une taille inférieure à une limite préalablement choisie.

IV.2- Taille des particules

Les micrographies MET obtenues montrent toutes la présence d'une structure polycristalline très fine (figure III.7 : cas de SnO_2 dopé 8% Pt). Les variations de contraste observées indiquent la présence de deux types de particules bien distinctes :

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

- Les plus grosses particules dont la taille varie entre 10 et 30 nm correspondent aux grains de dioxyde d'étain.

- D'autres particules de quelques nanomètres de diamètre, qui entourent les cristallites de SnO_2, sont attribuées à des particules de platine dispersées dans la couche.

Le fait que les grosses particules correspondent à des grains du SnO_2 a été bien vérifié : le spectre de diffraction électronique (figure III.8), permet d'indexer tous les anneaux de diffraction obtenus sur la base des paramètres de maille de SnO_2, avec une structure type rutile (groupe de espace $P4_2/mnm$).

La position des deux anneaux de diffraction (111) et (200) les plus intenses relatifs au platine est indiquée sur la figure III.8 mais ils n'ont pu être détectés. Ceci est lié à la très faible quantité de Pt incorporée dans la couche et à la taille nanométrique des particules.

Pour les analyses de la taille et de la densité des particules de platine, une surface de 100 * 150 nm^2 de la micrographie MET est utilisée. Les observations sur la tranche (figure III.9) montrent une bonne homogénéité de distribution des particules tout au long de la direction normale à la surface.

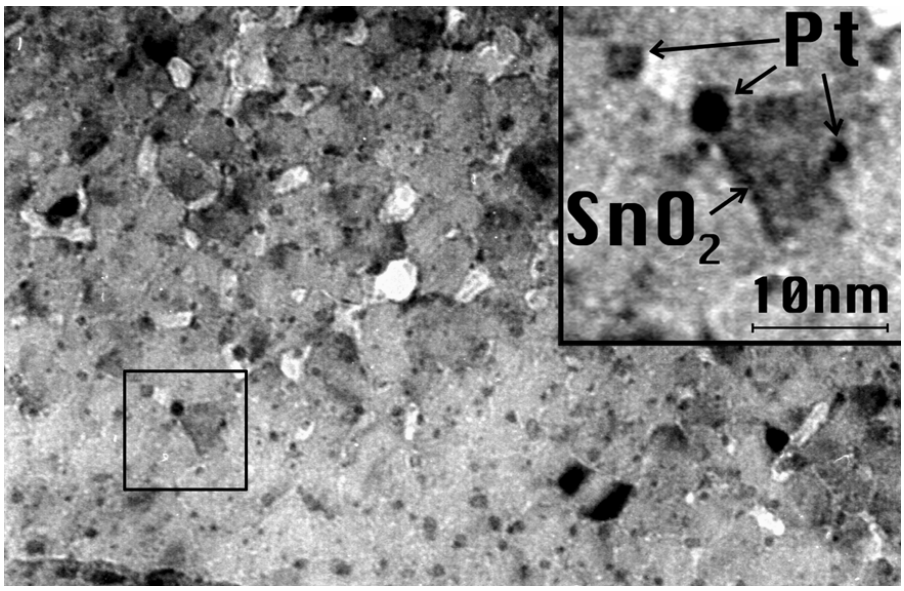


Figure III. 7 : Micrographie d'une couche de SnO_2 dopée 8% Pt.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

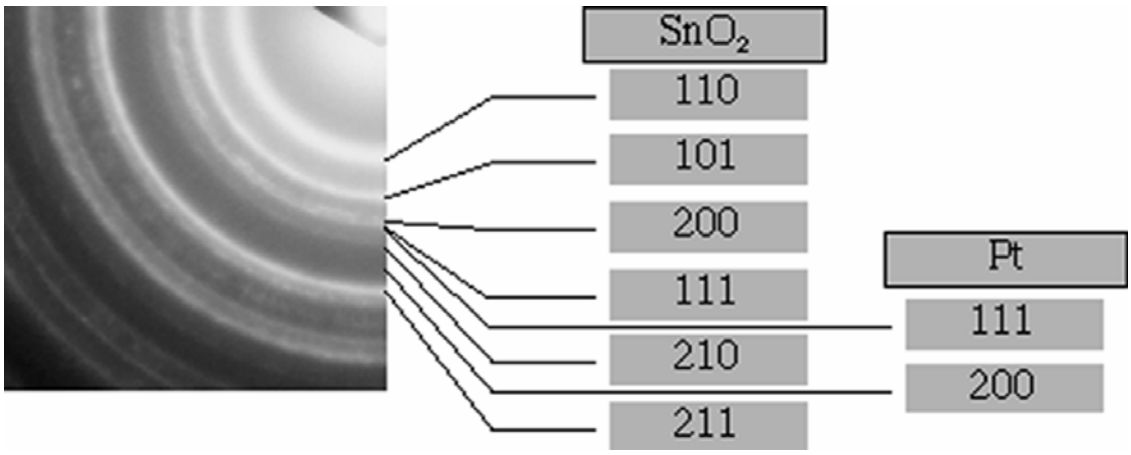


Figure III.8 : Diagramme de diffraction électronique obtenu pour SnO_2 dopé 8%Pt.

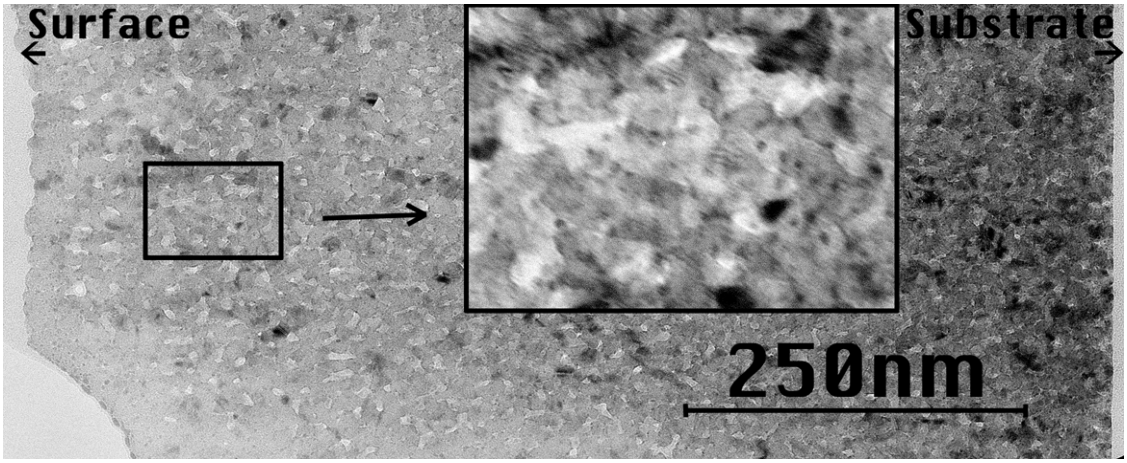


Figure III.9 : Observation sur la tranche d'une couche de SnO_2 dopé Pt La distribution des particules de platine est homogène sur toute l'image.

Les petites particules sphériques (platine) sont sélectionnées et comptées selon leur taille [MATK99]. La figure III.10, montre la distribution des tailles des particules de platine en fonction de la concentration de platine dans la solution source. La densité de particules par unité de surface ($n/\mu m^2$), présente un minimum pour une concentration de 3% Pt, puis augmente pour saturer au-dessus de 8%Pt (figure III.11). La taille moyenne des particules reste pratiquement constante pour des concentrations inférieures à 6% puis augmente sans présenter de saturation.

L'évolution de la taille et de la densité peut s'interpréter en terme de nucléation-croissance. Pour des concentrations faibles, l'apport de Pt tend à saturer le nombre de sites de nucléation ce qui s'obtient pour une concentration de 8%. Pendant les premiers stades de la phase de nucléation la taille augmente peu. Puis les particules se

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

mettent à grossir, l'apport additionnel d'atomes de platine permet le passage à la phase de croissance par agglomération avec les particules déjà existantes.

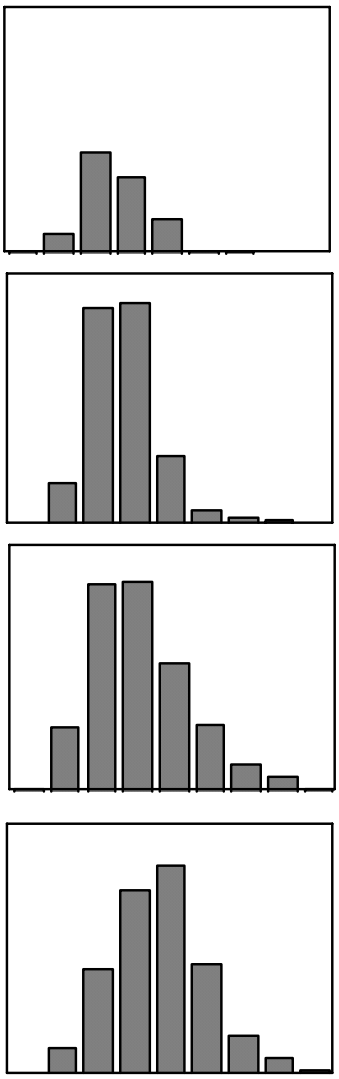


Figure III.10 : Distribution de taille des particules de platine en fonction de leurs concentrations dans la solution précurseur.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

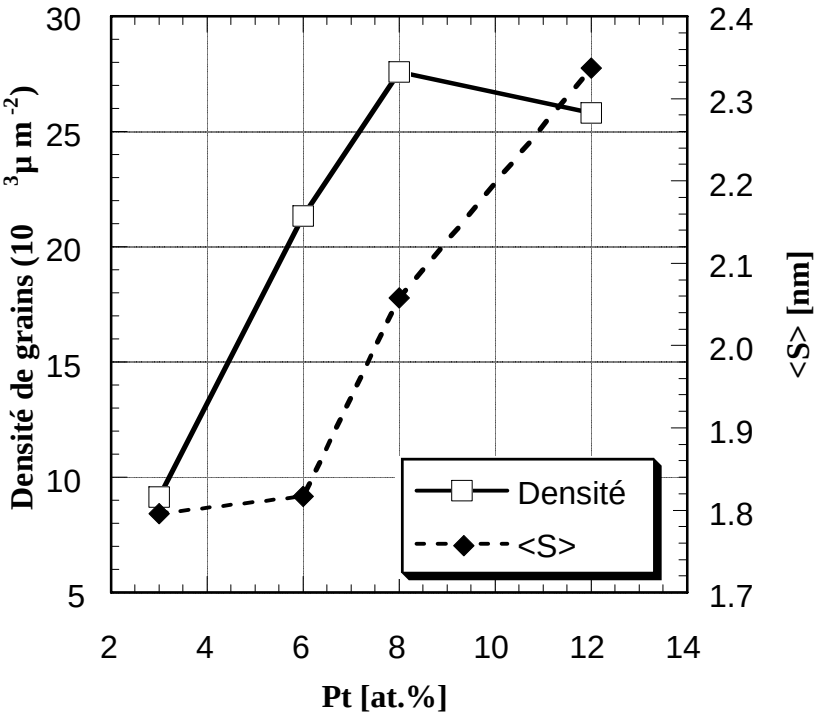


Figure III.11 : Evolution de la densité et de la taille (S) des particules de platine en fonction de la concentration dans la solution source.

V- Conclusion du chapitre III

Dans ce chapitre nous avons présenté les profils de composition chimique et les principales caractéristiques de la microstructure de nos échantillons.

Les résultats obtenus par microanalyse à sonde électronique (Microsonde de Castaing), dans un domaine de concentration 0-12% at de Pt dans la solution source, montrent que la composition en Pt dans les films varie entre 0 et 6,28%. La méthode Pyrosol permet donc de contrôler finement la composition en dopant.

Les profils de concentrations de Sn, Pt et Si ont été obtenus par Spectrométrie de Masse des atomes Secondaires Neutres (SNMS) le long d'une direction normale à la couche. La distribution des atomes d'étain le long de cette direction est dans l'ensemble homogène et les interfaces sont franches lorsque le dépôt du film est effectué sur des substrats de silicium. Des interfaces plus diffuses apparaissent dans le cas où une couche de silice est intercalée entre le dépôt de SnO_2 et le substrat de silicium.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Pour tenter de déterminer la composition en oxygène de nos films et plus spécifiquement la concentration en oxygène au voisinage de la surface, nous avons effectué des analyses par spectroscopie Auger, technique qui permet de sonder des épaisseurs de l'ordre du nanomètre. Les résultats montrent que :

- la présence de platine favorise la chimisorption de l'oxygène à la surface de SnO_2. Un recuit sous oxygène confirme ce résultat, le rapport I(O)/I(Sn) est plus élevé que celui obtenu sur les couches testées après élaboration et sur la couche de SnO_2 pure.

- la concentration en oxygène sur la surface des couches de SnO_2 dopées platine est plus sensible au traitement d'oxydation et de réduction que celle des couches de SnO_2 pures. Pour un traitement sous CO le rapport I(O)/I(Sn) passe de 0,74 à 0,71 pour SnO_2 pur. Par contre, il passe de 0,81 à 0,55 pour SnO_2 dopé 3% Pt.

- la concentration 3% Pt (0,63% dans la couche) dans la solution source, apparaît comme la valeur optimale pour laquelle la concentration d'oxygène est la plus sensible à la présence du monoxyde de carbone.

La microstructure des films a été examinée par diffraction des rayons X, microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à transmmission (MET).

La taille des grains de SnO_2 estimée à partir de l'élargissement des profils de diffraction X, est plus importante pour les plus faibles concentrations en dopant. Dans tous les cas, la taille des grains n'excède pas 12 nm. Celle des particules de métal dopant n'a pu être déterminée par diffraction X puisque dans les conditions opératoires utilisées, aucune contribution significative du Pt (ou de son oxyde PtO_2) n'a pu être détectée dans les spectres. L'absence de signal est liée aux très faibles concentrations et à des tailles d'objets diffractant trop petites.

La rugosité de surface estimée par AFM augmente avec le dopage et passe de 5,4nm pour SnO_2 pur à 7,75 nm pour des couches dopées à 10% en Pt.

Des analyses par microscopie électronique en transmission ont montré que l'évolution de la taille et de la densité peut s'interpréter en terme de nucléation-croissance. Pour des concentrations faibles, l'apport de Pt tend à saturer le nombre de

sites de nucléation ce qui s'obtient pour une concentration de 8%. Pendant les premiers stades de la phase de nucléation la taille augmente peu. Puis les particules se mettent à grossir, l'apport additionnel d'atomes de platine permet le passage à la phase de croissance par agglomération avec les particules déjà existantes.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

CHAPITRE IV

INTERACTION SOLIDE-GAZ A LA SURFACE DE FILMS MINCES DE SnO_2 DOPES AVEC LE PLATINE, EN PRESENCE DE CO : ANALYSE DE LA REPONSE ELECTRIQUE

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

CHAPITRE IV

INTERACTION SOLIDE-GAZ A LA SURFACE DE FILMS MINCES DE SnO_2 DOPES AVEC LE PLATINE, EN PRESENCE DE CO : ANALYSE DE LA REPONSE ELECTRIQUE

I- Introduction

Dans ce chapitre, nous détaillerons le comportement électrique en régime statique (en fonction de la température) et en régime dynamique (à température fixe et en fonction de l'atmosphère) des films de SnO_2 dopés platine en présence de monoxyde de carbone.

Cette étude porte sur trois points :

- montrer l'effet de la présence de platine sur la réponse électrique de SnO_2 en présence de CO,

- étudier l'évolution de la réponse électrique en fonction de la quantité de platine incorporée (en fonction de la taille des particules),

- analyser le comportement électrique des films dans une atmosphère dépourvue d'oxygène (N_2+ CO) afin de :

* limiter le nombre de paramètres qui interviennent dans l'interaction entre les couches et l'atmosphère environnante. Ceci permet de mieux cerner la nature de l'interaction avec le monoxyde de carbone et d'éviter l'interférence entre les effets dus à la présence simultanée d'oxygène et de monoxyde de carbone,

* comparer le comportement des couches dopées au platine avec celui des couches non dopées dans les mêmes conditions. Cette comparaison permettra de conclure sur la nature de l'interaction Pt-CO,

* analyser l'évolution de la cinétique des réactions chimiques en fonction de la température afin de déterminer les facteurs qui contrôlent la réponse électrique,

* comparer ces mesures avec les mesures effectuées en conditions réelles (air + CO) et analyser ainsi le rôle de l'oxygène dans le processus de détection.

II- Technique expérimentale

II.1- Enceinte de test

Une enceinte de test a été mise en place au laboratoire ; elle permet des mesures de conductivité de type deux pointes sur six capteurs dont on peut faire évoluer la température entre la température ambiante et 500°C dans une atmosphère contrôlée (figure IV.1). La température de la plaque chauffante est contrôlée par un régulateur programmateur (CORECI MICROCOR III P).

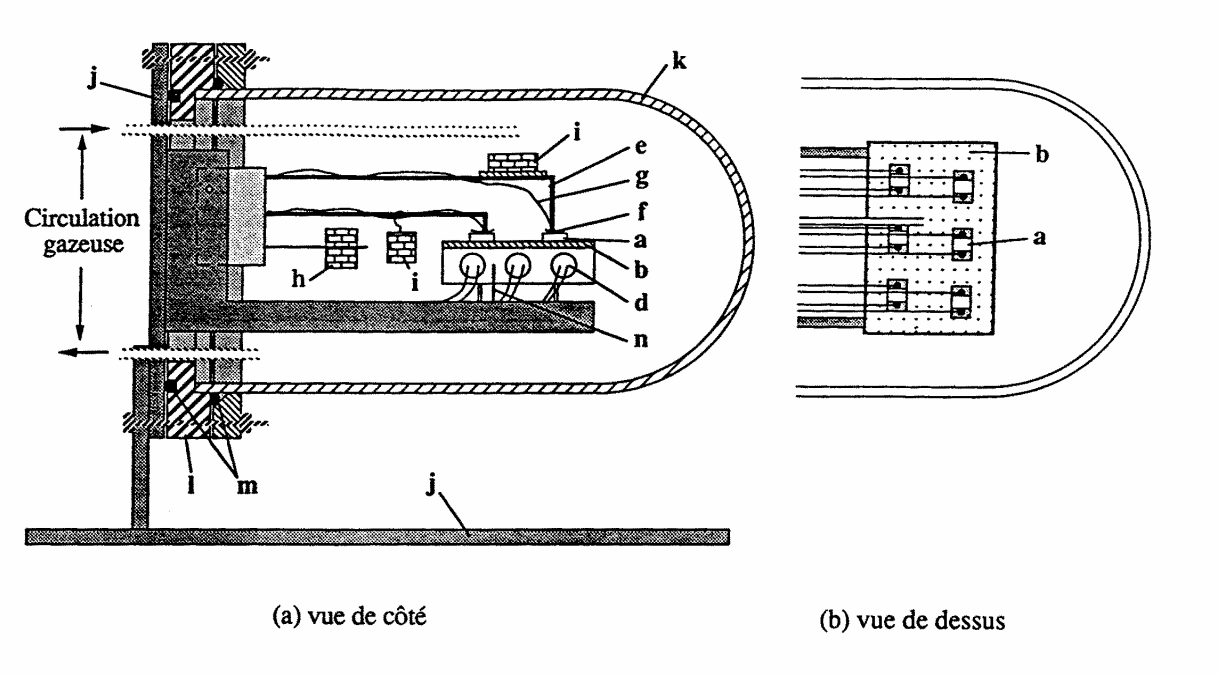


Figure IV.1 : Enceinte de test pour six capteurs

Les gaz utilisés proviennent de trois bouteilles : une bouteille d'air sec (Air Liquide, type K, teneur en eau ≤ 5 ppm), la deuxième bouteille est remplie d'un mélange d'air sec et de 300 ppm de CO et la troisième bouteille contient 900 ppm de CO dans de l'azote. Les gaz utilisés en Spectroscopie Auger et en XAS sont de même nature, ceci pour faciliter la comparaison des résultats.

Sur la figure IV.1, on distingue les six capteurs (a) posés sur un bloc de laiton (b), la mise en température est obtenue par des carottes chauffantes. Les contacts électriques sont pris sur les capteurs par deux tiges en inox (e), aux extrémités desquelles se trouve une bille d'or (f) ; un fil de platine (g) permet la liaison électrique. La pression exercée sur les contacts est obtenue par les contre poids (h) et les masses (i). L'ensemble est placé à l'intérieur d'une cloche en quartz (k) et fixé sur un bâti (j) par une bride en inox (l). Les éléments chauffants et le thermocouple (n) sont reliés à un régulateur de température.

Un micro-ordinateur de type PC commande les cyclages en température de l'enceinte de mesure, la circulation gazeuse et les mesures électriques. La mesure de la conductance est faite en appliquant 1 volt à l'ensemble capteur (R_c) plus une résistance de mesure R_m en série (figure IV.2). La résistance du capteur sera

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

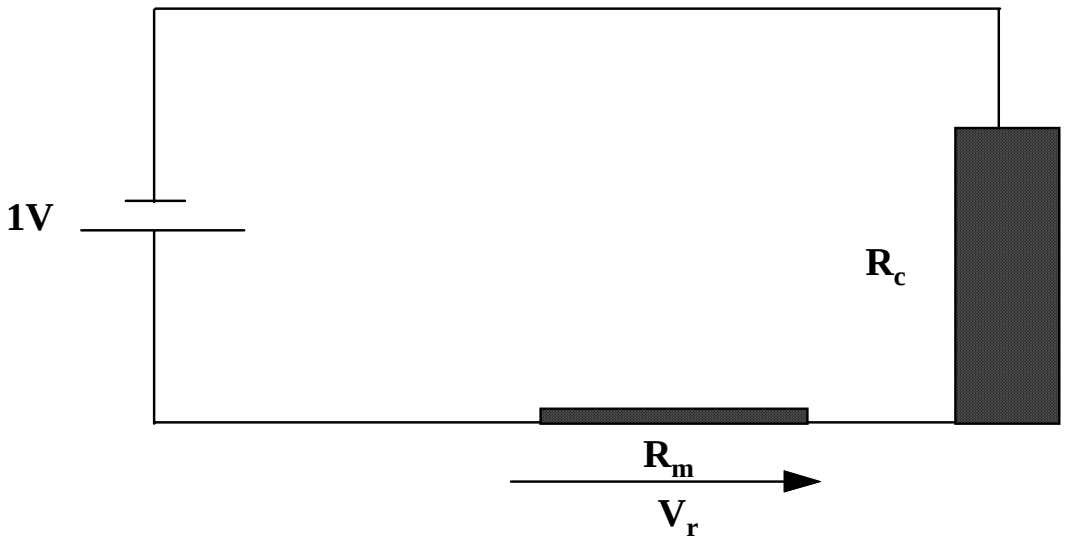


Figure IV.2 : Circuit de mesure de conductance.

alors donnée par la formule suivante : $R_c = R_m (1-V_r)/V_r$. Nous avons aussi la possibilité de faire des mesures en cinétique en changeant à chaque cycle la concentration de polluant.

Pour les contacts électriques, des électrodes d'or sont successivement déposées sur la couche par sputtering (50 nm), puis par évaporation sous vide [GAU93].

II.2- Procédures d'analyse

Trois types de mesures sont possibles :

- des mesures de conductance en fonction de la température : G (T),

- des mesures de conductance en fonction du temps à température constante (mode cinétique) : G (t),

- des mesures de courants en fonction de la tension : I(U)

Dans le présent travail, seuls ont été réalisés les deux premiers types de mesures dont nous allons décrire la procédure d'acquisition.

II.2.1- Procédure d'acquisition des mesures G (T) [GAU92]

En mode dynamique, le programme débute par un balayage sous gaz polluant (air + 300 ppm CO ou N_2 + 900 ppm CO). Les échantillons sont tout d'abord portés à 500°C en cinq minutes (figure IV.3) puis maintenus à cette température pendant trente minutes. Ce palier permet un nettoyage de la surface de SnO_2, des espèces chimiques capables de s'adsorber à basse température. Il permet principalement, de libérer la

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

surface des groupes hydroxyles qui se forment suite à l'adsorption de l'humidité de l'atmosphère ambiante. Egashira [EGA81] a montré, en effet, que la plupart de ces groupes se désorbent à des température inférieures à 500°C. Après ce palier, on mesure la conductance du premier capteur, puis celle du second, et ainsi de suite jusqu'au sixième.

Les mesures de conductance sont faites tous les cinq degrés, pendant la descente lente en température, contrôlée par le régulateur programmateur. Les mesures sont faites jusqu'à 100°C pendant 50 mn (8°C/mn). Une rampe additionnelle de 30 minutes est ajoutée pour descendre à 50°C (1,7°C/mn). La cellule est ensuite balayée sous air pur. Les échantillons subissent le même cycle thermique et les mesures de conductance sont réalisées de manière identique.

La comparaison des conductances mesurées sous air et sous polluant permet de calculer la sensibilité définie par $S(T) = (G(T) - G_0(T)) / G_0(T)$ où $G(T)$ est la conductance mesurée sous polluant et $G_0(T)$ celle mesurée sous air pur.

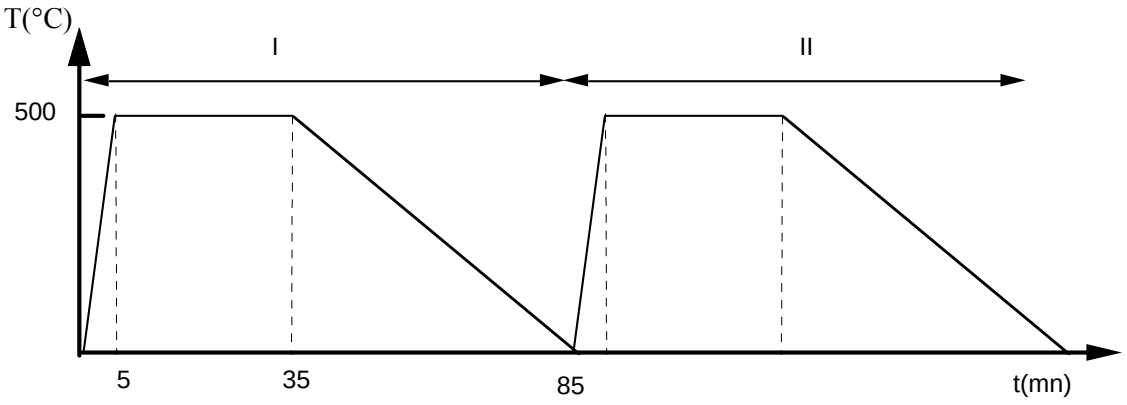


Figure IV.3 : Cycle thermique pour les mesures G (T).

I : air + polluant

II : air sec.

II.2.2- Procédure d'acquisition des mesures G(t)

Les mesures en cinétique sont toujours effectuées à température constante (figure IV.4). La valeur de cette température est choisie entre l'ambiante et 500°C. A la température de mesure, le programme fait d'abord un balayage sous air pur (pendant 20 mn). Pendant cette période la conductance G_0 est mesurée toutes les 20 secondes. La cellule est ensuite balayée par un mélange contenant le gaz polluant et la conductance est mesurée pendant une période dont la durée est fixée par l'utilisateur.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Ce cycle sous polluant est suivi par un cycle sous air pur. Le nombre de séries de mesures (série = cycle sous polluant + cycle sous air pur) peut être choisi entre 1 et 10 séries. Pendant chaque cycle le programme fait cent mesures.

Une phase de recuit est possible avant chaque mesure à la température désirée.

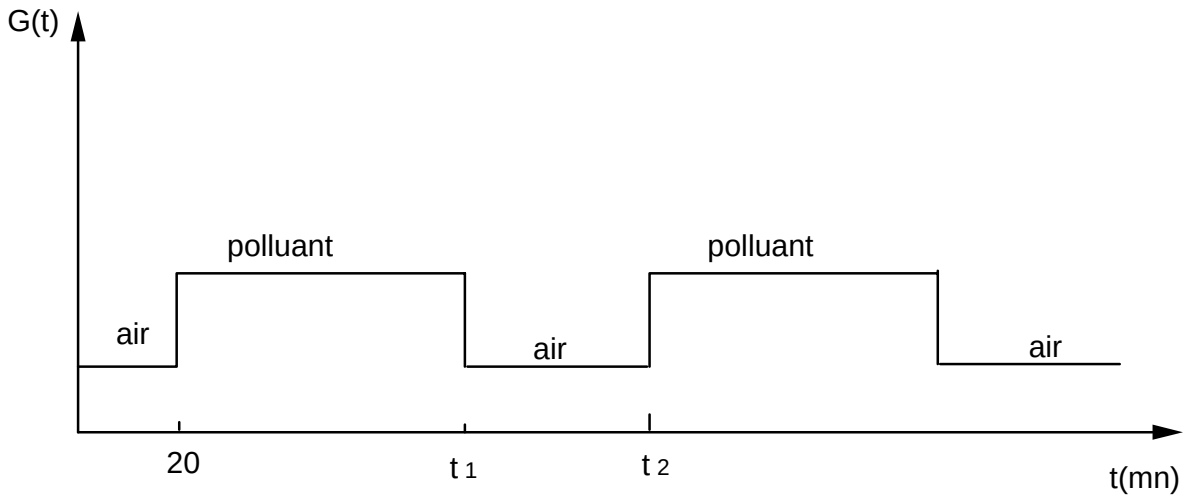


Figure IV.4 : Procédure d'acquisition des mesures électriques en régime dynamiques.

III- Conductance électrique des couches de SnO_2 dopées avec le platine

III.1- Evolution thermique de la conductance

III.1.1- Conductance sous air pur

Dans le cas des couches non dopées et sous air pur, la conductivité augmente avec la température (comportement typique d'un semi-conducteur) ; en plus, on observe généralement un maximum assez large vers 200-250°C dont la présence est corrélée à la présence des groupes hydroxyles adsorbés à la surface des couches lors de l'élaboration [MCA87, YAM79, PIJ86].

L'incorporation des agrégats métalliques (3 et 6%) provoque une augmentation de la résistivité des couches, aucun pic de conductance n'apparaît vers 200-250°C (figure IV.5). Ce résultat est en accord avec l'augmentation de la concentration d'oxygène à la surface du SnO_2 observée lors des analyses Auger (chapitre 3). L'augmentation de la densité surfacique de l'oxygène chimisorbé provoque en effet une augmentation de la largeur de la zone de déplétion. La diminution de la taille des grains, due au dopage, conduit à une augmentation de la densité de joints de grains et,

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

par conséquent, à une résistivité plus importante. L'absence de pic de conductance peut s'expliquer par la présence des dopants qui empêche l'adsorption des groupes hydroxyles ou leur interaction avec SnO_2. Le dopant oxydé peut aussi épingler le niveau de Fermi à son travail de sortie et diminuer ainsi la conductivité de surface [MAT88].

Aux concentrations plus élevées en dopant (cas de 12% de platine) la réponse électrique mesurée, sous polluant ou sous air, présente une augmentation monotone avec la température. La conductance sous air est élevée, mais, aucun maximum relatif n'apparaît dans toute la gamme de température explorée.

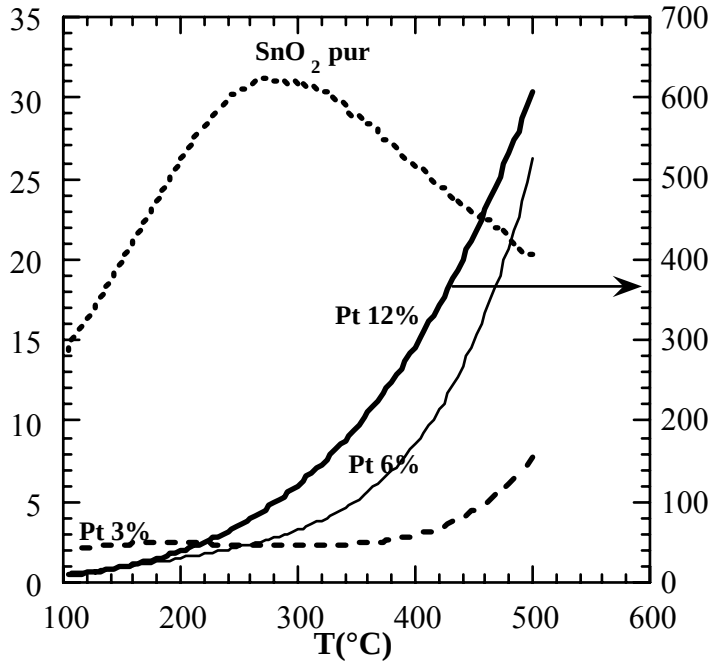


Figure IV.5 : Evolution de la conductance sous air en fonction de la concentration de platine dans la solution source.

III.1.2- Conductance sous air + CO et N_2 + CO

Nous avons effectué des mesures de conductance sous air pur et sous polluant (air/CO ou N_2/CO). Les figures IV.6 et IV.7 montrent que les couches de SnO_2 dopées 3 et 6% Pt sont plus sensibles au monoxyde de carbone dans l'air, que les couches de SnO_2 pures ou dopées 12% Pt. SnO_2 dopé 3 et 6% Pt présente en effet, un pic de conductance sous CO à basse température (vers 100°C), la sensibilité la plus importante étant obtenue pour une couche dopée 3% Pt (S = 760).

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

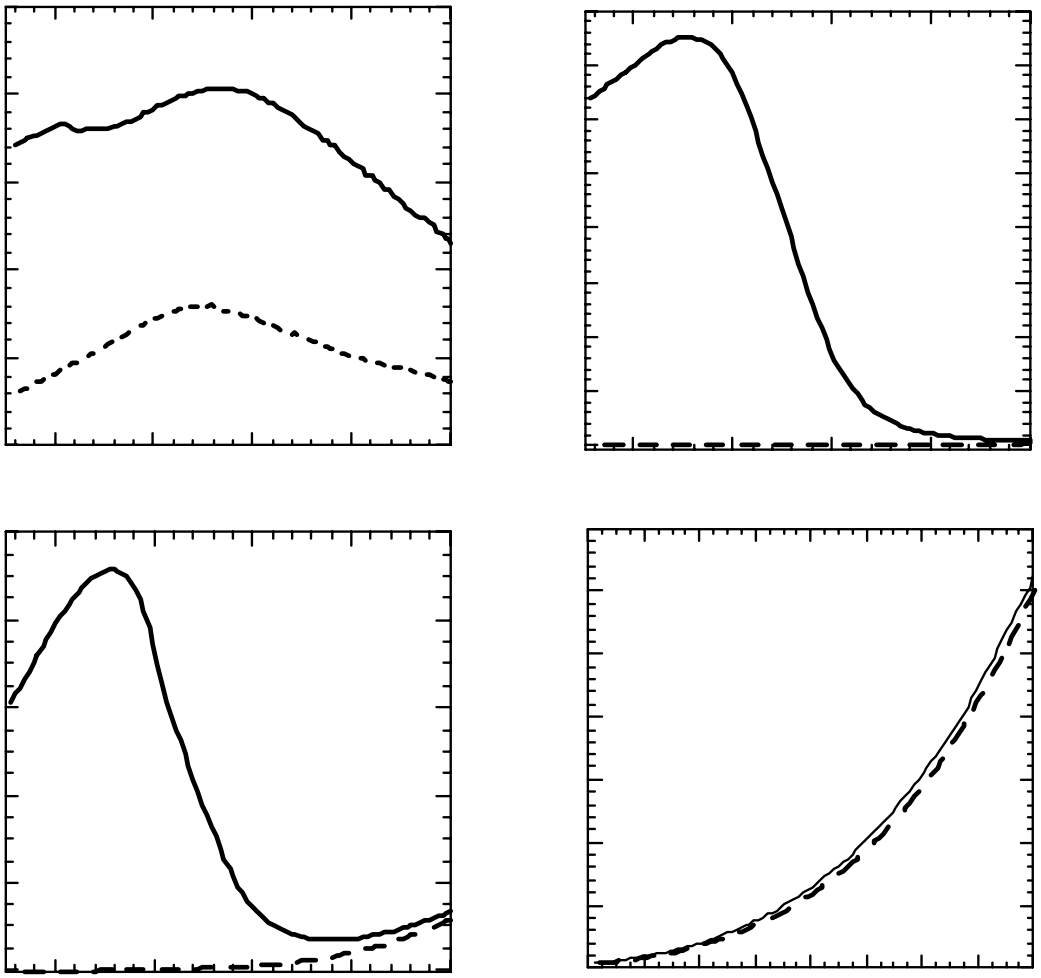


Figure IV.6 : Effet de la concentration de platine (dans la solution source) sur la conductance des films de SnO_2 mesurée en fonction de la température sous air pur et air + CO (300 ppm) : ---- air pur —— air + CO(300 ppm).

A des températures supérieures à 350°C la conductance des couches dopées 6 et 12% augmente. Pour SnO_2 dopé 12% Pt la conductance augmente de façon monotone sur tout le domaine de température examiné. Pour SnO_2 pur, un faible pic de conductance est observé vers 250°C.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

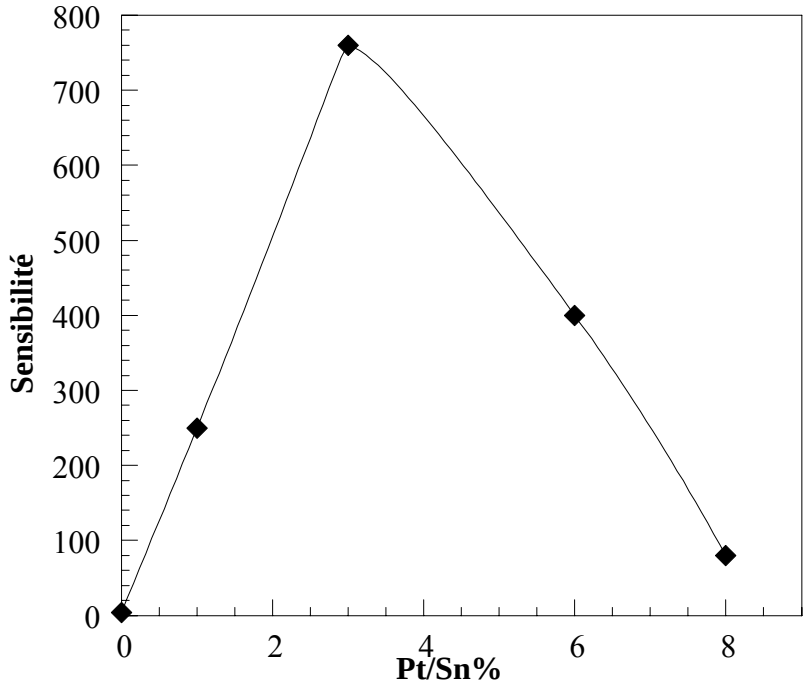


Figure IV.7 : Evolution de la sensibilité électrique sous air/CO en fonction de la concentration de platine. La valeur de sensibilité pour une concentration de 1% Pt est tirée des travaux de A. Tadeev [TAD98].

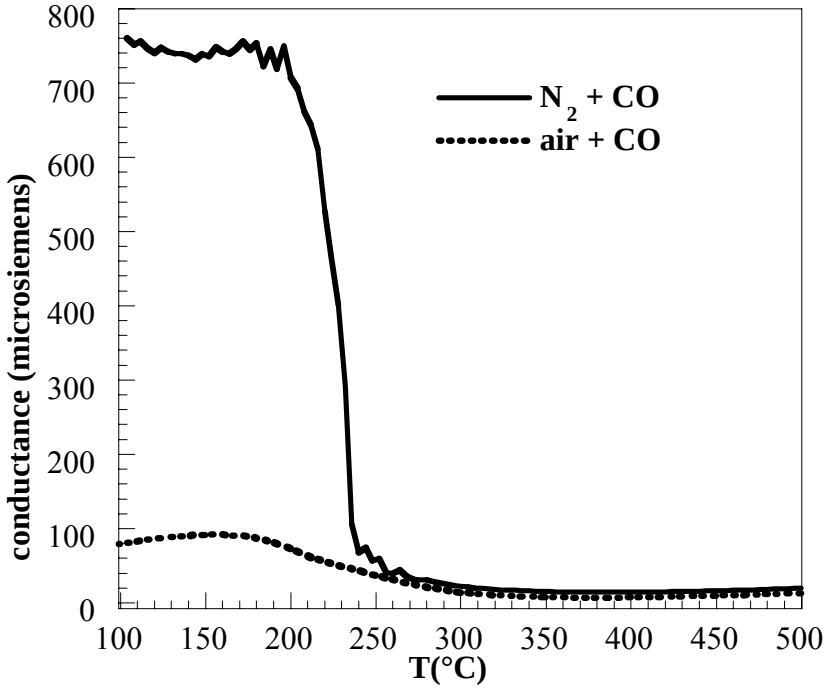


Figure IV.8 : Conductance de SnO_2 + 6 % Pt sous N_2 + 900 ppm CO comparée avec la conductance mesurée sous air + CO.

Les courbes de conductance sous N_2 + CO, obtenues avec les couches dopées 3 et 6% Pt, ne présentent pas de maximum mais une transition vers 250°C et un plateau à basse température caractérisé par une sensibilité très importante (figure IV.8). La sensibilité est maximale pour SnO_2 dopé 3% Pt ($S \cong 4000$). Les couches dopées 12% Pt ne présentent pas de réponse, même sous N_2/ CO.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

III.2- Analyse en cinétique

III.2.1- CO/N_2

a- Cas des couches dopées

Sous N_2 + CO, les mesures en mode cinétique montrent en général l'existence de trois régions (figure IV.9). Presque immédiatement après l'introduction de CO, on observe une augmentation relativement modérée de la

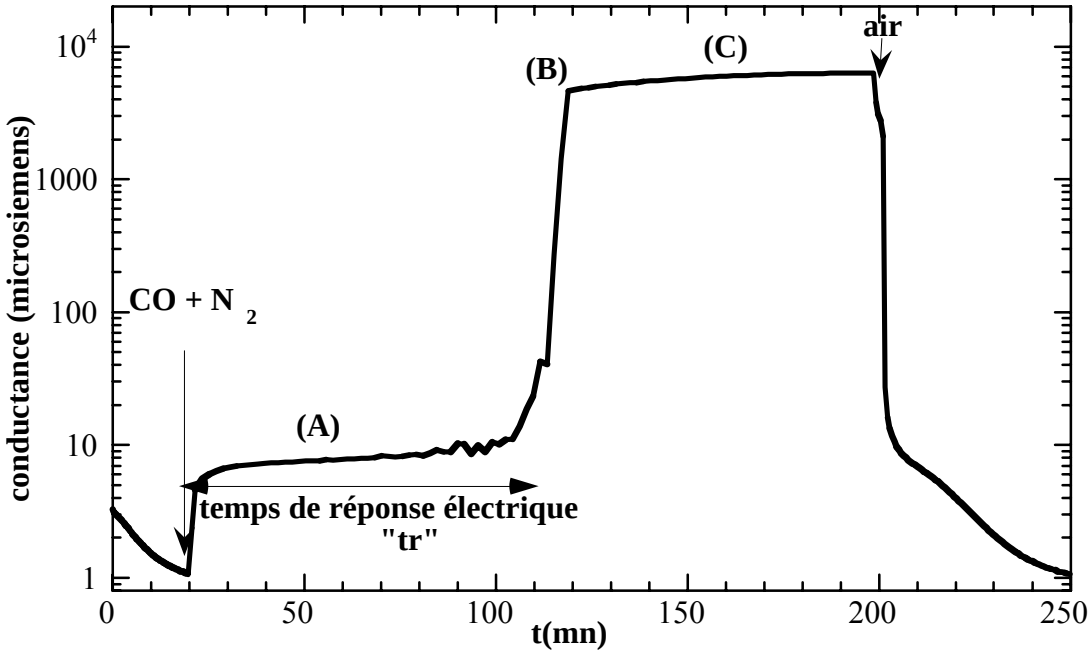


Figure IV.9 : Mesures en cinétique à 200°C sous CO/N_2 (cas SnO_2 + 3% Pt). Le temps de réponse "tr" est l'intervalle entre le moment de l'introduction du gaz polluant et le moment où la remontée brutale et importante a lieu (à ± 5 mn près).

conductance électrique, suivie par une période que nous appellerons "temps de réponse-tr" pendant laquelle la valeur de la conductance évolue très peu (région A). Ensuite, on observe une augmentation rapide et importante de la conductance (région B). Enfin, la conductance se stabilise et tend vers une valeur constante (région C).

Ce comportement électrique original permet, par la mise en évidence de plusieurs régimes dans l'évolution de la conductance, de suivre l'évolution des interactions à court et long terme. Les interactions à court terme se traduisent, dans notre cas, par la présence d'un plateau de conductance de faible amplitude.

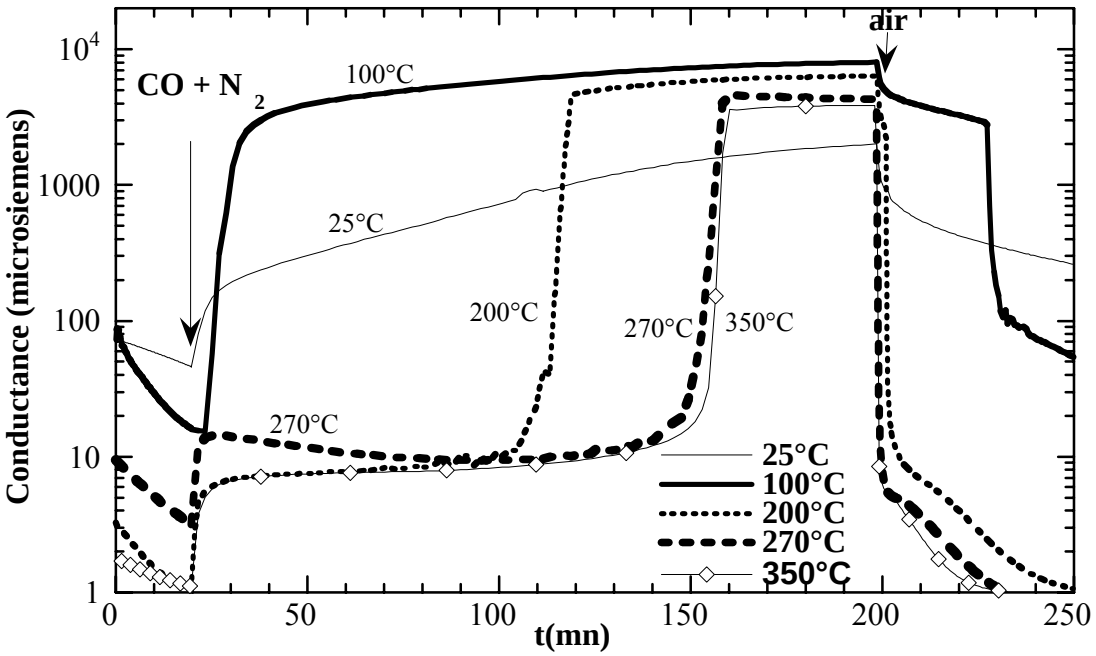


Figure IV.10 : Régime dynamique sous N_2 + CO à différentes températures obtenu pour un échantillon dopé 3% en platine (pour la clarté de la figure nous avons présenté seulement 4 mesures).

Les interactions à long terme induisent de leur côté l'apparition d'un deuxième régime dans la courbe de conductance. La présence de deux plateaux, indique clairement l'existence de deux types d'interactions à l'origine de cette évolution particulière.

Effet de la température

Afin de suivre la cinétique des réponses électriques (partie A et C), nous avons effectué plusieurs séries de mesures de conductance à différentes températures (figure IV.10). La réponse électrique rapide est (estimée par la mesure du temps de réponse) à basse température et lente dans le régime de haute température (≥ 200°C). Ainsi vers 100°C la région (B) de la réponse tend à rejoindre la première partie. Le maximum de conductance électrique de la région C est observé à une température de l'ordre de 100°C, en accord avec les mesures réalisées en régime statique.

Cette évolution particulière du temps de réponse (figure IV.11), est en relation avec la rapidité d'une ou de plusieurs réactions chimiques, dont la cinétique dépend fortement de la température.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

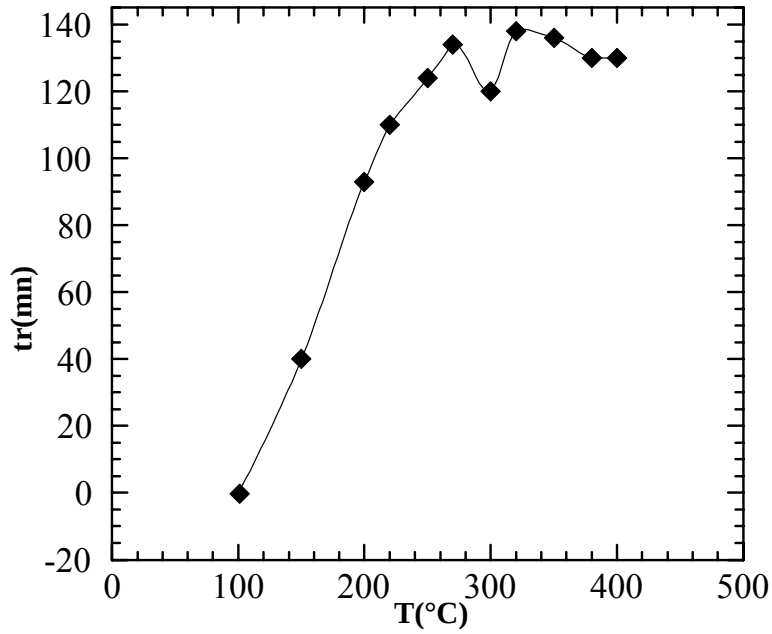


Figure IV.11 : Temps de réponse électrique en fonction de la température de mesure.

Influence du débit de CO

Le temps de réponse "tr" devient de plus en plus court lorsque le débit de gaz polluant augmente (figure IV.12). L'augmentation de la quantité de CO qui balaye la surface du capteur, accélère la réaction qui aboutit au deuxième plateau de conductance.

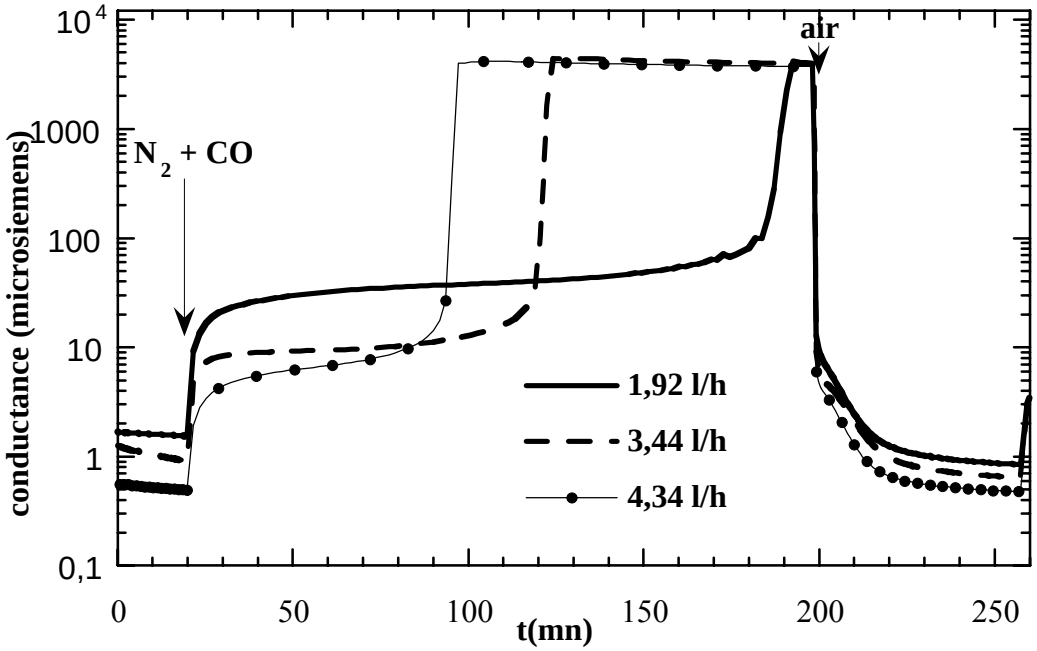


Figure IV.12 : Effet du débit de N_2 + CO sur la réponse électrique de SnO_2 + 3 % Pt mesuré en régime dynamique.

Influence de la concentration de dopage

Le temps de réponse électrique dépend faiblement du taux de dopage. La

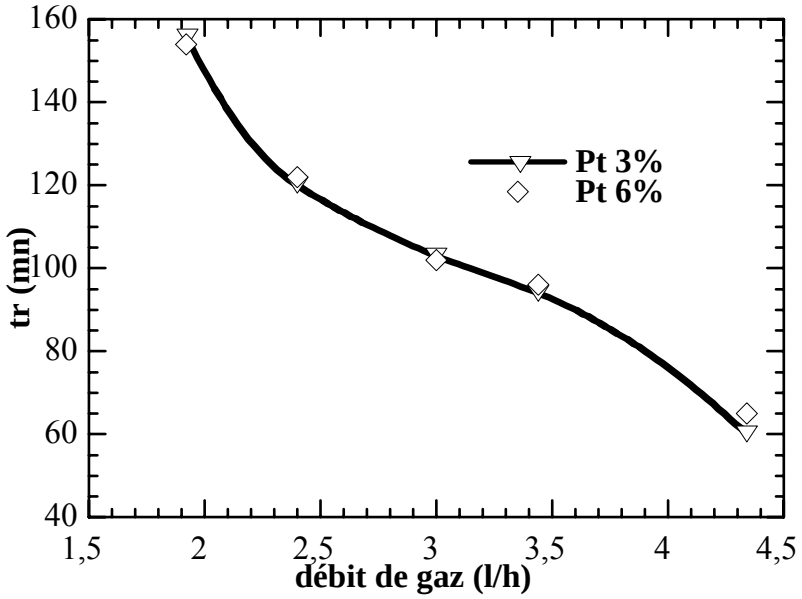


Figure IV.13 : Evolution du temps de réponse électrique (tr) en fonction du débit de gaz polluant (N_2 + CO).

figure IV.13 montre son évolution (à 300°C) pour deux concentrations de platine (3 et 6%) et pour des débits de gaz variant entre 1,9 l/h et 4,3 l/h..

Reproductibilité des mesures

La reproductibilité des données de conductance sous N_2/CO a été testée en effectuant plusieurs cycles de mesures, en particulier à 300°C (figure IV.14). Ainsi, alors que la valeur du maximum de G(T) varie d'un cycle à l'autre, en régime dynamique les courbes sont très reproductibles. Nous avons en particulier montré que le temps de réponse et le maximum de conductance sont très voisins pour tous les cycles.

Dans la figure IV.14, les mesures dans le cas de SnO_2 dopé 12% Pt, sont représentées à titre comparatif. Une faible réactivité de l'échantillon Pt 12% vis-à-vis du CO se traduit par une faible réponse électrique.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

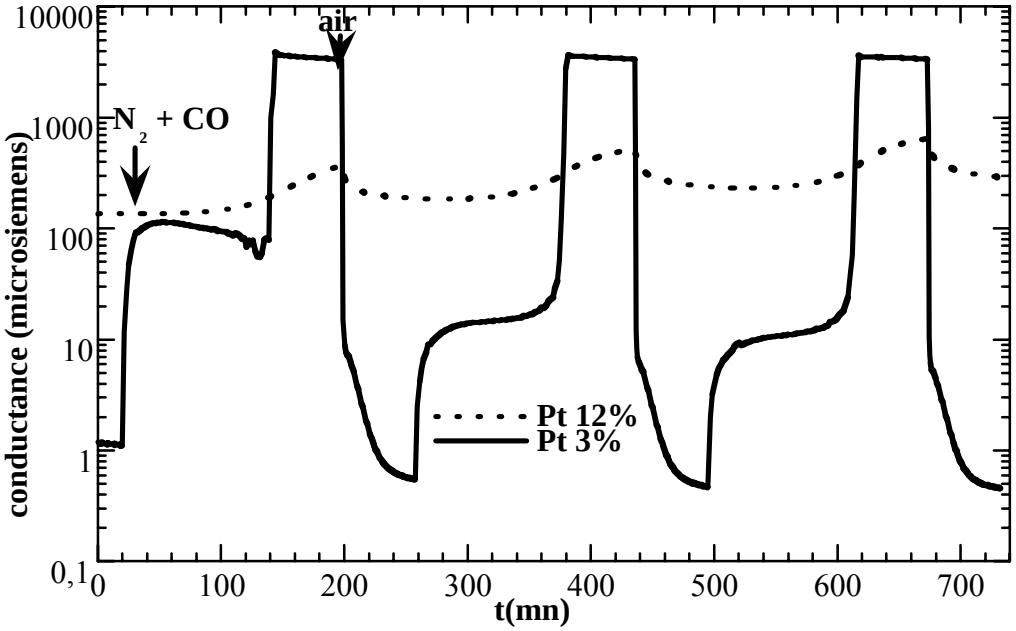


Figure IV.14 : Stabilité et reproductibilité de la réponse électrique sous N_2/CO (T = 300°C). Deux cas extrêmes sont présentés, SnO_2 dopé 3 et 12%.

Le deuxième plateau (région C) est très stable dans le temps. Des cycles longs ont fait la preuve de cette stabilité et après 9 heures de mesure aucune évolution n'est observée sur la partie C de la courbe de conductance (figure IV.15).

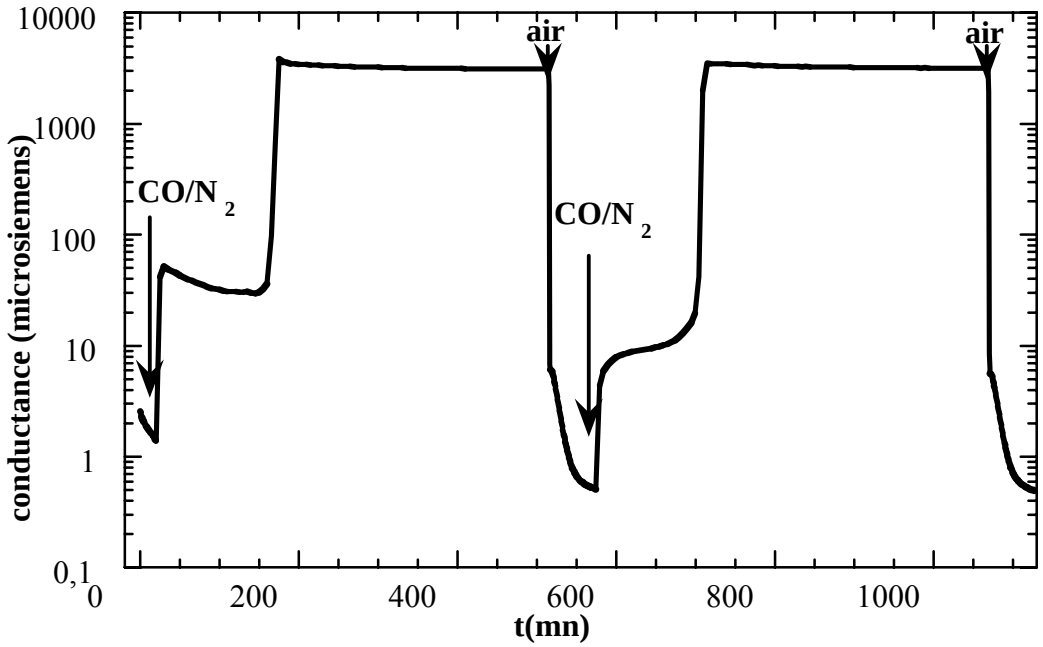


Figure IV.15 : Stabilité de la réponse électrique sous CO en fonction de temps de mesure (T = 300°C).

b- SnO_2 pur

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Même avec des cycles très longs (500 mn), les couches de SnO_2 pur ne présentent, sous CO/N_2, qu'une augmentation monotone de la conductance en fonction du temps (figure IV.16 et IV.17). A basse température, la cinétique de la réponse électrique de SnO_2 devient très lente et l'échantillon devient insensible à une variation de la nature de l'atmosphère. L'origine de cette réponse électrique de SnO_2 pur est la présence des réactions de surface entre l'oxygène adsorbé et les molécules des gaz polluants [VOL87, KOH95]. Dans le cas des couches de SnO_2 polycrystallines, une concentration élevée d'oxygène adsorbé à la surface et faiblement lié à la matrice est à l'origine de sa sensibilité vis-à-vis de plusieurs polluants. Dans la plage de température étudiée, une réduction de SnO_2 jusqu'à

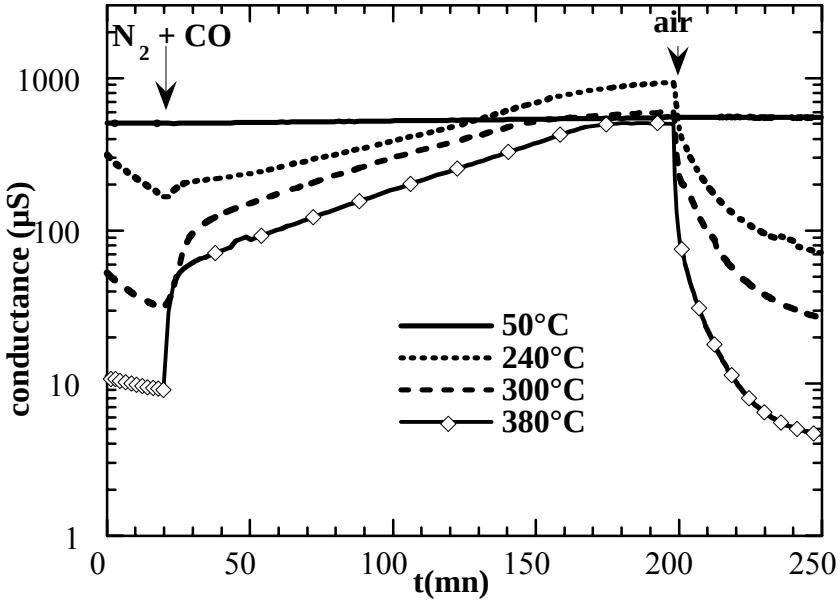


Figure IV.16 : Evolution de la conductance électrique sous N_2 + CO dans le cas des couches non dopées.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

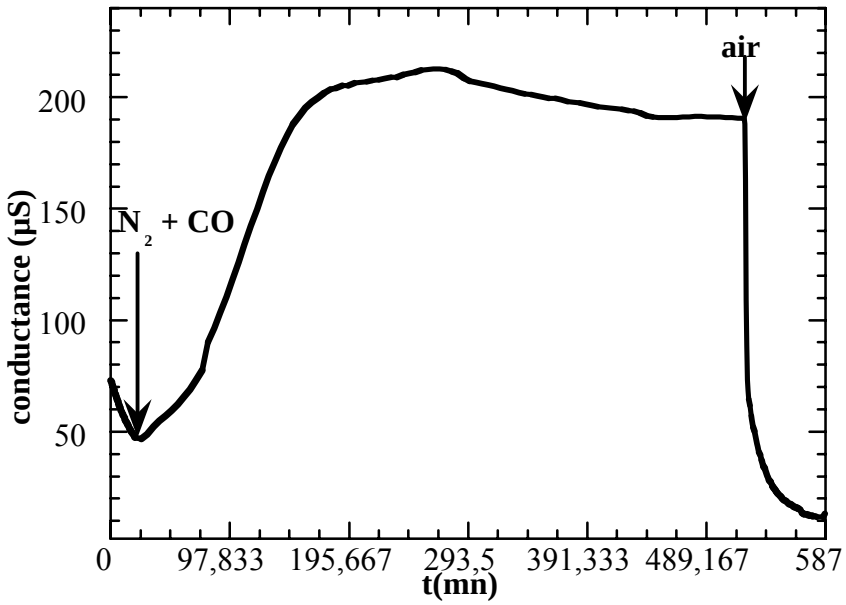


Figure IV.17 : Réponse électrique de SnO_2 pur en présence de N2 + CO (duré d'un cycle sous CO : 500 mn).

sa forme métallique (Sn) est exclue. Klärding [LEM63] a montré, qu'en présence de CO, la réduction totale de SnO_2 ne commence que vers 400°C.

La comparaison des mesures obtenues sur les couches dopées et non dopées montre de façon très claire que la présence du platine est à l'origine du deuxième plateau de la courbe de conductance. La réponse électrique de SnO_2 pur est semblable au premier plateau des couches platinées. Nous pouvons, ainsi, conclure que ces deux parties ont la même origine (consommation de l'oxygène adsorbé à la surface). Le deuxième régime - et nous nous attacherons à le montrer par la suite - est lié à un changement de l'état d'oxydation du platine.

III.2.2- air + CO

A 300°C sous air + CO (figure IV.18) seule est présente la première région (A) de la courbe de conductance obtenue sous CO/N_2. Cet effet, comme nous le détaillerons dans le chapitre V, peut être expliqué par :

- La consommation d'oxygène adsorbé à la surface conduisant à une augmentation de la conductance,

- Une désorption très rapide de CO avant qu'il entre en interaction avec l'oxygène du métal.

- La chimisorption d'oxygène qui sous air peut gêner le passage des agrégats de platine à l'état réduit et, par conséquent, empêcher l'apparition du deuxième pic de

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

conductance. L'oxygène consommé par le monoxyde de carbone est partiellement remplacé par l'oxygène présent dans l'air.

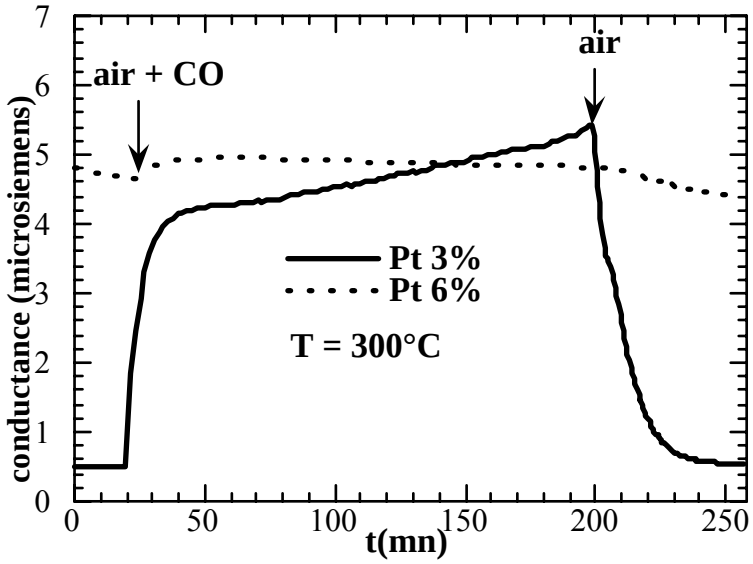


Figure IV.18 : Mesure électrique en cinétique, d'une couche de SnO_2 + 3 ou 6 % de Pt, sous air + CO (T = 300°C).

A basse température (100°C), le maximum de conductance observé sous air + CO est beaucoup plus élevé que celui mesuré à 300°C (figure IV.19). Dans ce domaine de température, l'interaction SnO_2/Pt/CO atteint vraisemblablement son maximum.

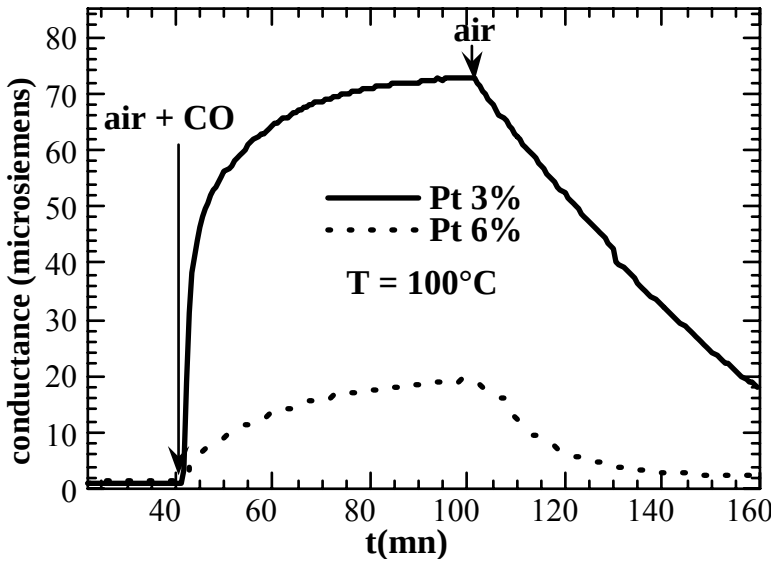


Figure IV.19 : Mesure électrique en cinétique, d'une couche de SnO_2 + 3 ou 6 % de Pt, sous air + CO (T = 100°C).

IV- Conclusion du chapitre IV

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de la présence de platine sur la réponse électrique de SnO_2 vis-à-vis de CO. Les résultats les plus importants sont :

- L'apparition d'un pic de conductance à basse température avec l'incorporation de platine, dans le cas de CO dans l'air.

- Seules les couches faiblement dopées sont sensible à la présence de CO. Le pic de conductance disparaît pour des concentrations du platine plus élevées que 8%. La taille des particules de platine semble jouer un rôle primordial dans le processus de détection.

- Sous N_2 + CO, en régime dynamique la conductance électrique des couches platinée présente une évolution en deux étapes:

* un premier palier où la conductance reste pratiquement constante est atteint rapidement après l'introduction du mélange réducteur.

** après une période dont la durée dépend fortement de la température et qui varie de quelques minutes à 140 minutes, la conductance augmente fortement et atteint un deuxième palier dont la valeur est plusieurs centaines de fois supérieure à celle du premier.

- L'absence du deuxième plateau de conductance dans le cas des couches pures, montre que la présence du platine est à l'origine de ce régime.

- La présence d'oxygène (cas air + CO) modifie la réponse électrique surtout à haute température. Seul le premier plateau de conductance a été observé.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

CHAPITRE V

PREMIERE PARTIE

ANALYSES PAR ABSORPTION X *IN-SITU* DU COMPORTEMENT DES PARTICULES DE Pt

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

I.I- Introduction à la technique XAS

Le développement effectif de la technique XAFS (X-Ray Absorption Fine Structure) a eu lieu avec l'apparition des sources polychromatiques de rayons X très intenses appelés rayonnement synchrotron et permettant l'enregistrement de nombreux spectres de compositions variées dans des temps raisonnables. La véritable "explosion" date de 1975, quand Kincaid et Eisenberger publient les premiers spectres d'absorption enregistrées à Stanfort dans le domaine des rayons X «durs » [KIN75, EIS75]. En 1971, Lytle, Stern et Sayers [SAY71] fondent l'analyse moderne des structures fines au delà du seuil d'absorption, où ils mettent en évidence l'importance de la transformée de Fourier du signal EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) qui permet d'accéder à la distribution radiale des atomes voisins autour de l'atome absorbeur. Ces progrès théoriques accompagnés par les innovations technologiques dans le domaine du rayonnement synchrotron, ont permis à l'absorption X de s'affirmer comme une technique majeure pour l'analyse de la matière [LAG86, MURA91].

Dans cette partie nous allons décrire les principes de cette méthode ainsi que les principales étapes de traitement des spectres. Pour plus d'informations, on peut se reporter aux ouvrages spécialisés sur le sujet [LAG86, KON88, MIC90].

I.I.1- Aspect phénoménologique des interactions photons-matière

Au cours de l'interaction du rayonnement X avec la matière plusieurs processus ont lieu [GUI64, COM67] :

- diffusion élastique sur le nuage électronique des atomes diffuseurs sans perte d'énergie. Ce phénomène de diffusion élastique conduit à la diffraction et est la base de la cristallographie.

- le photon incident transfert une partie de son énergie à un électron qui acquiert de l'énergie cinétique. C'est la diffusion inélastique.

- les photons incidents peuvent être absorbés par les atomes : c'est l'effet photoélectrique. L'atome excité réémet alors deux sortes de rayonnements secondaires

: des électrons et des rayons X (de fluorescence) dont la longueur d'onde n'a pas de rapport avec la longueur d'onde primaire mais est caractéristique de l'atome excité. Physiquement, l'absorption aura lieu lorsque l'énergie du photon incident est supérieure à l'énergie de liaison E_l de l'électron d'une couche de niveau profond. L'électron est alors arraché et expulsé dans le continuum avec l'énergie $(E - E_l)$.

On caractérise généralement l'absorption d'un faisceau monochromatique d'énergie $h\nu$ par un matériau d'épaisseur x, à l'aide d'un coefficient d'absorption linéaire $\mu(h\nu)$. La variation infinitésimale de l'intensité à la traversée d'une couche de matériaux dx est donnée par $dI = \mu\, dx$ ce qui s'intègre facilement en donnant pour l'intensité transmise l'expression suivante (figure V.1) :

$$I_t = I_0 \exp(-\mu x)$$

où I_0 est l'intensité du rayonnement incident et I_t celle du rayonnement transmis.

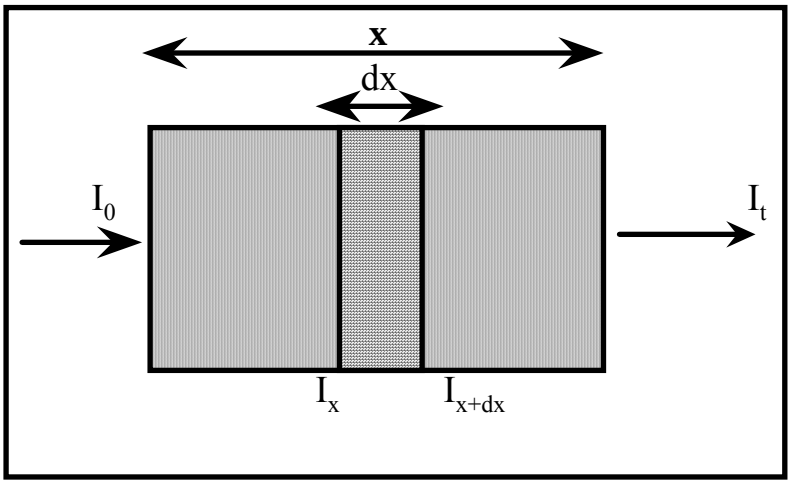


Figure V.1 : Absorption du rayonnement X d'intensité I_0, $I_t = I_0 \exp(-\mu x)$. I_t représente l'intensité du rayonnement transmis et x l'épaisseur traversée.

L'intensité de l'émission secondaire est liée à l'absorption. Ainsi, aux raies caractéristiques d'émission correspondent dans le rayonnement transmis des pertes caractéristiques d'intensité et d'énergie. En effet, suite à l'éjection du photoélectron, le retour de l'atome excité à l'état stationnaire suit une série de processus de désexcitations spontanées classées en deux catégories [PET86, FONT98] (figure V.2) :

- Désexcitation dite radiative (ou de fluorescence), où un électron d'une couche électronique moins profonde vient combler le trou laissé par le photoélectron. Cette

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

transition électronique est accompagnée par l'émission d'un rayonnement caractéristique dont la longueur d'onde correspond à l'énergie perdue par l'électron. L'intensité du rayonnement de fluorescence sera alors directement proportionnelle à la probabilité de création d'un trou et par conséquent au coefficient d'absorption.

- Désexcitation dite non radiative. Dans ce cas l'énergie cédée par

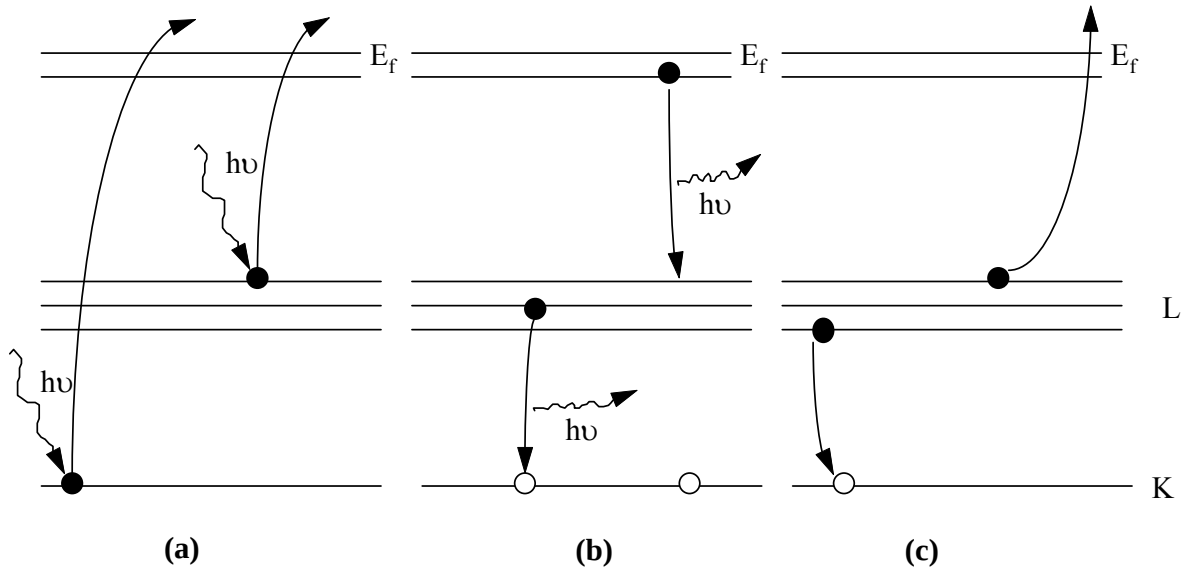


Figure V.2 : Diagrammes des processus d'interaction d'un photon X avec un atome (d'après [PET86]) :
(a) absorption photoélectrique
(b) désexcitation radiative (fluorescence)
(c) désexcitation non radiative (Auger)

l'électron qui a servi à combler le trou, permet non pas l'émission d'un photon X mais l'éjection d'un électron de moindre énergie (électron Auger).

I.I.2- <u>Principe de la spectrométrie d'absorption X</u>

Une expérience d'absorption X consiste à mesurer le coefficient d'absorption dans un domaine d'énergie autour d'un seuil caractéristique de l'un des éléments du matériau étudié. Le spectre d'absorption présente des arêtes d'absorption correspondant à chaque seuil d'excitation d'un niveau atomique de l'un des éléments en question.

Dans le cas d'un atome isolé, le spectre d'absorption présente une allure simple en fonction de l'énergie, au delà du seuil, il décroît rapidement en suivant une loi en E^{-3} (figure V.3). Comme le montre le figure V.3, la présence des atomes

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

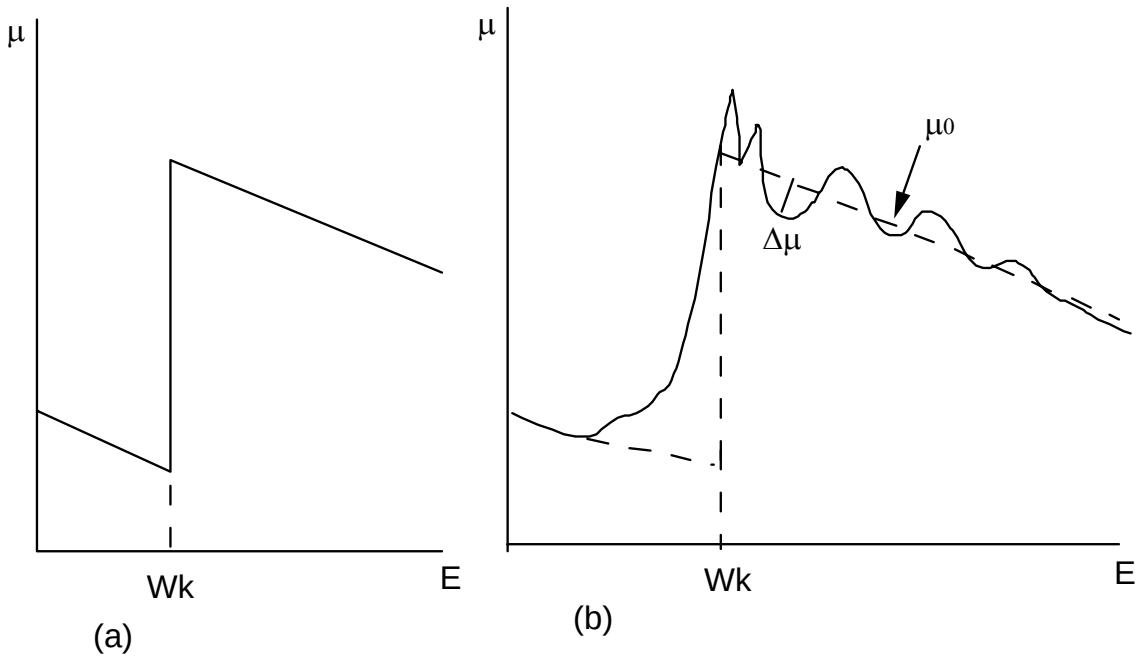


Figure V.3 : Variation du coefficient d'absorption d'un élément au voisinage du seuil K, en fonction de l'énergie des photons X incidents.

(a) cas d'un atome isolé,

(b) en présence de voisinage ($\Delta\mu$: amplitudes des oscillations autour de l'absorption atomique μ_0).

voisins à côté de l'atome absorbeur modifie radicalement la forme du spectre. Des structures fines apparaissent avant, sur, et après les seuils d'absorption. Après le seuil, ces oscillations s'appellent oscillations EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

I.I.3- <u>Structure fine autour d'un seuil d'absorption</u>

I.I.3.1- Origine des oscillations EXAFS

Rappelons que l'absorption de rayons X est caractérisée par un coefficient qu'on a noté $\mu(h\nu)$. Un raisonnement à l'échelle microscopique permet de montrer que le coefficient $\mu(h\nu)$ (cm^{-1}) est simplement relié aux sections efficaces d'adsorption σ_a (cm^2) des atomes présents dans le matériau :

$$\mu(h\nu) = \sum_a C_a \rho \frac{N}{m_a} \sigma_a$$ où :

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

C_a est la concentration d'atomes a dans le matériau (fraction massique), ρ la masse volumique du matériau (g/cm^3), N le nombre d'Avogadro et m_a la masse molaire de l'atome a (g/mol).

La section efficace d'absorption atomique est déterminée à partir de la règle d'or de Fermi. Elle est essentiellement modulée par la fonction d'onde finale de l'électron éjecté, donc de la nature de l'interférence entre les ondes photoélectriques incidente et rétrodiffusée. En effet, une partie de l'onde associée au photoélectron émis par le rayonnement X incident est rétrodiffusée par les atomes voisins de l'atome source (figure V.4). Les ondes diffusées qui reviennent sur l'atome central avant la fin du stade d'excitation, interfèrent avec l'onde émise, leurs amplitudes s'ajoutent ou se retranchent à celles de cette dernière, selon la différence de phase, donc selon la distance des voisins.

Les oscillations du coefficient d'absorption au-delà du seuil, sont donc dues à la variation de l'état final du photoélectron éjecté. Un changement dans l'énergie du photon incident induit un changement dans la phase de l'onde rétrodiffusée ; il en résulte une variation périodique de l'amplitude de l'onde photoélectrique résultante en fonction de l'énergie incidente.

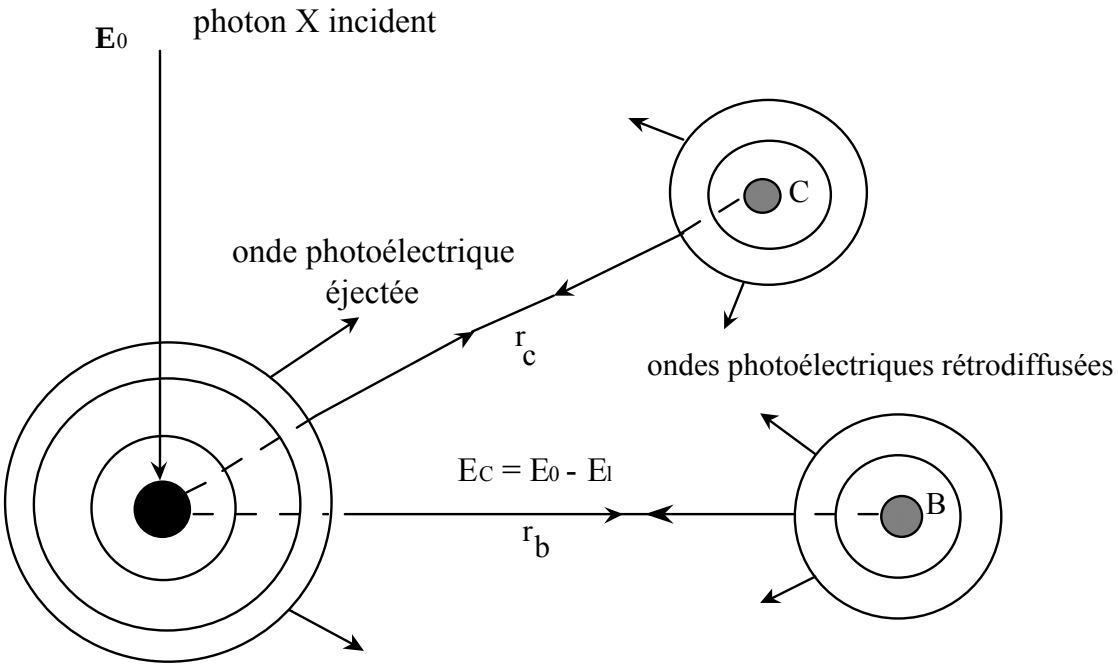


Figure V.4: Représentation de l'interférence entre l'onde photoélectrique émise par l'atome centrale (A) et les ondes rétrodiffusées par les atomes proches

voisins (B) et (C). E_l : énergie de liaison relative au niveau électronique sondé.

Dans le modèle présenté ci-dessus, on ne tient compte que du phénomène de rétrodiffusion simple du photoélectron du aux premiers voisins qui est de toute façon prépondérant. Dans le domaine bien au-delà du seuil, le photoélectron est éjecté avec une énergie cinétique importante, son libre parcours moyen est alors petit et seuls sont à considérer les phénomènes de diffusion simple avec les atomes entourant l'atome absorbeur. On ne sonde alors que le voisinage immédiat de l'atome absorbeur.

Pour représenter les oscillations EXAFS, on définit la fonction d'absorption normalisée comme étant la composante oscillante $\chi(k)$ du coefficient d'absorption $\mu(k)$ autour de la valeur atomique $\mu_1(k)$: $\chi(k) = (\mu(k) - \mu_1(k)) / \mu_1(k)$. Dans le cas de diffusions simples $\chi(k)$ est une somme de sinusoïdes amorties. Le produit $k\chi(k)$ est donné par l'expression suivante [LYT71, MIC90] :

$$k\chi(k) = -S_0 \sum_i \frac{N_i}{R_i^2} \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \exp(-\frac{R_i}{\lambda(k)}) |f_i(\pi,k)| \sin(2kR_i + 2\delta(k) + \varphi_i(k))$$

- k est le nombre d'onde du photoélectron. Il est relié à l'énergie cinétique du photoélectron E_c par la relation suivante : $E_c = h\nu - E_0 = h^2k^2/8m_e\pi^2$ avec E_l l'énergie de liaison de la couche considérée, soit $k = 0,512\sqrt{E - E_l(eV)}$,

- S_0 : terme de réduction dû aux effets multiélectroniques, il résulte de la participation des électrons de valence dans le processus d'absorption,

- N_i : nombre de rétrodiffuseurs de type i à la distance R_i,

- $|f_i(\pi,k)|$: Amplitude de rétrodiffusion des atomes à la distance R_i, il représente la norme de facteur du diffusion $f(\theta,k)$ dans le cas ou $\theta = \pi$ (rétrodiffusion simple)

- σ_i^2: Facteur de Debye Waller, qui tient compte des fluctuations de distance (statique et agitation thermique)

- λ : Libre parcours moyen du photoélectron qui rend compte des pertes inélastiques,

- $\delta(k)$: Déphasage à l'émission dû au potentiel de l'atome absorbeur,

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

- $\varphi_i(k)$: Déphasage introduit au cours de la rétrodiffusion par les atomes voisins i.

Comme le montre l'expression précédente, l'amplitude de la fonction d'oscillation EXAFS diminue avec le carré de la distance des voisins et avec le libre parcours moyen du photoélectron. Ce dernier se limite, dans le domaine EXAFS, à quelques Angströms seulement et l'espace sondé par le photoélectron sera alors restreint à une ou deux couches maximum, autour de l'atome absorbeur. Les deux propriétés mentionnées ci-dessus (distance et libre parcours moyen) confèrent ainsi à l'EXAFS le caractère d'une sonde sélective et locale de l'environnement atomique radial d'un élément choisi, ce qui constitue un atout majeur dans l'étude des petits agrégats.

I.I.3.2- Analyse des différentes régions d'un spectre d'absorption

Dans la figure V.5, on a représenté les différentes régions d'un spectre d'absorption. On distingue clairement :

a- Le préseuil

C'est le domaine avant et près du seuil (préseuil). Dans ce cas, l'énergie des photons X est inférieure à l'énergie d'ionisation de la couche considérée. L'absorption est due aux autres couches électroniques de l'atome et/ou aux autres éléments constitutifs du matériau.

b- La région XANES

La région XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) comprend deux parties. La première contient le seuil d'absorption qui correspond à la transition d'un électron vers des états discrets. Elle est marquée par une transition brutale du coefficient d'absorption au niveau de seuil. La position du seuil est déterminée par le premier point d'inflexion du spectre. Elle correspond à la position du maximum du spectre d'absorption dérivé. La hauteur de cette partie, qui sera nommée raie blanche, est liée à la probabilité de transition vers les états discrets.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

La deuxième partie s'étend à environ 50 eV au–delà du seuil et correspond à l'éjection d'un électron vers les états du continuum, avec une faible énergie cinétique. Dans ce dernier cas, le libre parcours moyen du photoélectron est grand et il sera impliqué dans des processus de diffusion multiple avec les voisins de l'absorbeur.

Pour suivre l'évolution de l'état d'oxydation du platine au cours des expériences *in-situ*, nous allons utiliser la corrélation entre l'absorption du rayonnement au seuil L_{III} du Pt et la variation du taux d'occupation de la bande 5d du métal.

La théorie des groupes prévoit au seuil L_{III} ($2p_{3/2}$) du platine, des transitions électroniques vers les états vides du niveau $5d_{5/2}$ (en application de la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$), avec J nombre quantique relatif au moment angulaire total. La hauteur de la raie blanche (calculée en mesurant la différence au seuil entre le maximum d'absorption obtenu et l'absorption atomique - elle sera notée par la suite "hwl" : height of the white line -) sera alors directement liée au nombre des états inoccupés au-dessus du niveau de Fermi [MAN84]. Chaque déficit en électron se traduit par une augmentation de la hauteur de la raie blanche.

En effet, en présence d'un atome étranger (noté X) à la surface du platine, deux cas se présentent :

* Si X est plus électronégatif que le platine (cas de l'oxygène par exemple), le nombre des états inoccupés du niveau 5d du platine augmente à cause de passage d'un électron du platine vers la bande de valence de l'atome X. La probabilité de transition devenue ainsi plus importante conduit à une augmentation de l'intensité d'absorption et, par conséquent, de la hauteur de la raie blanche.

* Dans le cas contraire, en présence d'un atome plus électropositif ou d'une espèce chimique qui réagit avec l'oxygène lié au platine (CO par exemple), les niveaux d du platine se remplissent et donnent l'effet inverse au cas précédent.

En conclusion, une augmentation dans hwl signifie un passage du platine à un état oxydé tandis qu'une diminution correspond à une réaction de réduction.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

La potentialité de la technique dans l'étude des phénomènes de catalyse des métaux nobles et, surtout, pour suivre l'évolution de leurs états d'oxydation pendant leur interaction avec des gaz réducteurs a été démontrée par plusieurs travaux [BAZ88, BAZ89, CAB89, SAY84].

c- EXAFS

La partie EXAFS, qui s'étend de 50 à 1000 eV au-delà du seuil d'absorption, correspond à l'éjection d'un électron de cœur vers les états de continuum avec une énergie cinétique importante. Son libre parcours moyen est alors petit et le photoélectron est impliqué dans des phénomènes de diffusion simple avec les atomes entourant l'atome absorbeur.

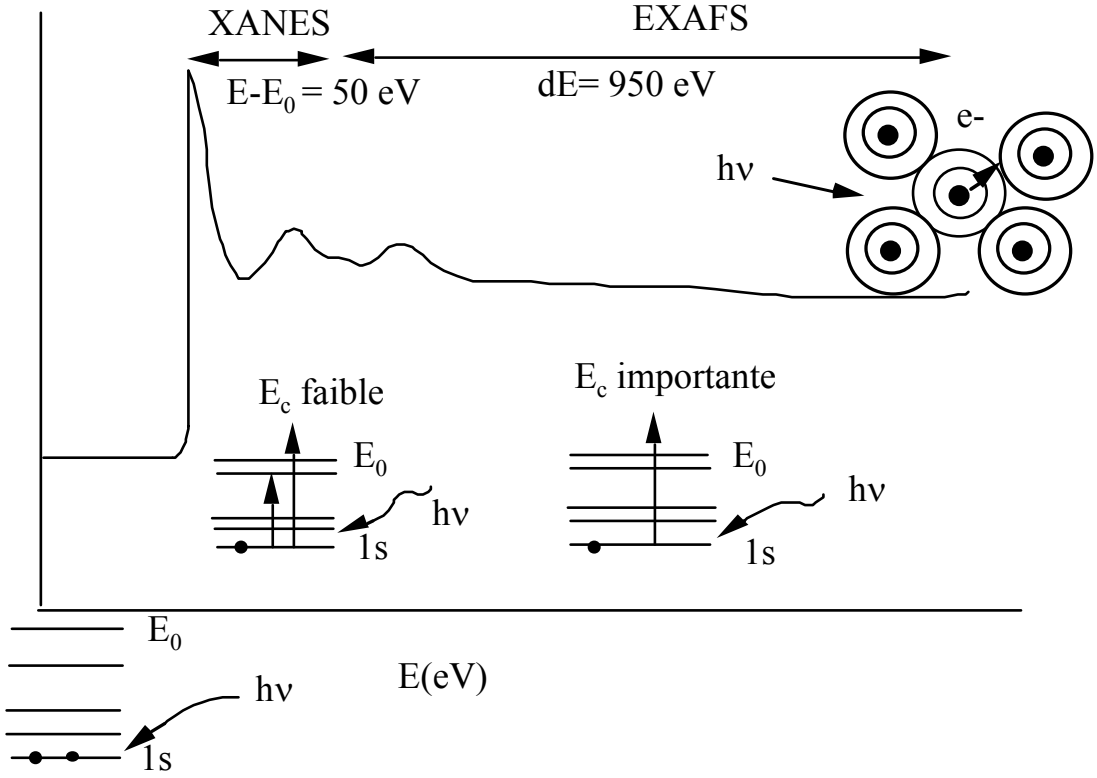


Figure V.5 : Spectre d'absorption des rayons X enregistré au seuil K d'un atome. D'après [CARTI97].

I.II- Conditions expérimentales

L'objectif de cette partie est d'étudier par spectroscopie d'absorption X, l'évolution de l'état d'oxydation et de l'environnement local des agrégats de platine,

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

en fonction de la nature du gaz environnant, de la température et de la concentration de platine. Nous avons choisi de travailler au seuil L_{III} du platine qui se situe à 11654 eV. Le choix du seuil L_{III} est basé sur la présence d'une forte probabilité de transition vers les états $5d_{5/2}$. Si on travaille au seuil L_{II} (niveau $p_{1/2}$), seules les transitions vers des états pleins du niveau électronique $5d_{3/2}$ sont permises et aucune raie blanche n'est alors observée. Mattheiss *et al* [MATT80] ont montré ainsi, que la densité d'états inoccupés qui participent à l'absorption photoélectrique est caractérisée principalement par un moment angulaire total égal à 5/2.

Du fait de la dispersion des agrégats de Pt, il faut s'attendre à récupérer un signal très faible et il est donc nécessaire de disposer d'un faisceau incident très intense. De plus pour pouvoir travailler au voisinage d'un seuil d'absorption déterminé l'énergie du faisceau X inident doit pouvoir être modifiée. Ces deux caractéristiques (intensité et longueur d'onde accordable) sont disponibles au centre européen de rayonnement synchrotron (ESRF).

I.II.1- Préparation spécifique des échantillons pour l'analyse XAS *in-situ*

La figure V.6, résume les différentes étapes de préparation des échantillons pour l'EXAFS, en commençant par le nettoyage de substrat jusqu'à l'élaboration des couches minces de SnO_2.

Pour assurer une meilleure homogénéité de la température de surface, ainsi que pour éviter l'utilisation de plaques chauffantes encombrantes et génantes pour le fonctionnement des appareillages de mesure, nous avons décidé pour chauffer les échantillons d'utiliser des substrats de silicium (dimension 2*2 cm^2), silicium conducteur dopé au bore qui présente une résistivité comprise entre 2,6 et 6 Ω*cm. Un régulateur de température permet, par l'injection d'un courant à travers deux électrodes de siliciure de titane ($TiSi_2$) déposées sur la face arrière du substrat, de faire varier la température entre 20 et 400°C.

Pour réaliser les électrodes de $TiSi_2$, nous avons commencé par le dépôt par pulvérisation cathodique d'une fine couche de titane (380 nm) sur deux bandes du

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

substrat. Dans la chambre de pulvérisation les ions primaires (Ar^+) sont accélérés sous une tension de 10 kV et focalisés vers la cible de titane placée à la cathode. Après ce dépôt, les échantillons subissent un recuit sous hydrogène à 900°C pendant 5 mn. Ce recuit permet la formation de $TiSi_2$ très conducteur. Une fine couche d'or est ensuite déposée sur la couche de $TiSi_2$ par sputtering puis par évaporation sous vide.

Dans le cas où des mesures électriques sont envisagées, deux électrodes (d'or) sont déposées sur la couche et seront reliées à l'appareillage de mesure par deux fils électriques en or. La figure V.7 montre une vue d'ensemble de la cellule de mesure. On distingue les fils de connexion pour le chauffage et la mesure de conductance. L'échantillon, placé au centre de la cellule, est isolé de cette dernière par des feuilles de mica et de tubes de silice (bonne isolation thermique et électrique). L'ensemble est fixé sur une flasque circulaire qui permet à travers des passages étanches de connecter la cellule de mesure aux appareillages externes (figure V.8).

I.II.2- Mesure d'absorption

Par suite de la polarisation du faisceau synchrotron dans le plan horizontal, toutes les expériences d'absorption sont réalisées dans ce plan. En raison de la faible concentration des agrégats de platine, nous avons choisi de travailler en mode fluorescence, afin de limiter la contribution du substrat. Les échantillons sont placés à 45° par rapport au faisceau incident et au détecteur, le détecteur étant orienté à 90° par rapport au faisceau incident, cette disposition permet d'éviter les contributions de rayonnement diffusé élastiquement et inélastiquement (effet Compton). L'intensité du rayonnement diffusé est, en effet, nulle lorsqu'elle est mesurée dans la direction parallèle au champ électrique du rayonnement incident. La focalisation du faisceau est assurée par deux cristaux (Si) parallèles qui fournissent un faisceau monochromatique dans la même direction que le faisceau incident (figure V.9). La rotation du monochromateur permet une variation continue de l'énergie du rayonnement incident. Un système d'acquisition piloté par ordinateur permet de visualiser automatiquement les spectres d'absorption. En mode fluorescence, le coefficient d'absorption est mesuré par un calcul direct du rapport de l'intensité du rayonnement de fluorescence par l'intensité de rayonnement incident (I_f/I_0) [LEN97].

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Le spectre d'absorption est enregistré au niveau du seuil L_{III} du platine sur la ligne BM32 de l'ESRF. La figure V.10, montre un schéma d'ensemble de la ligne où on distingue trois parties :

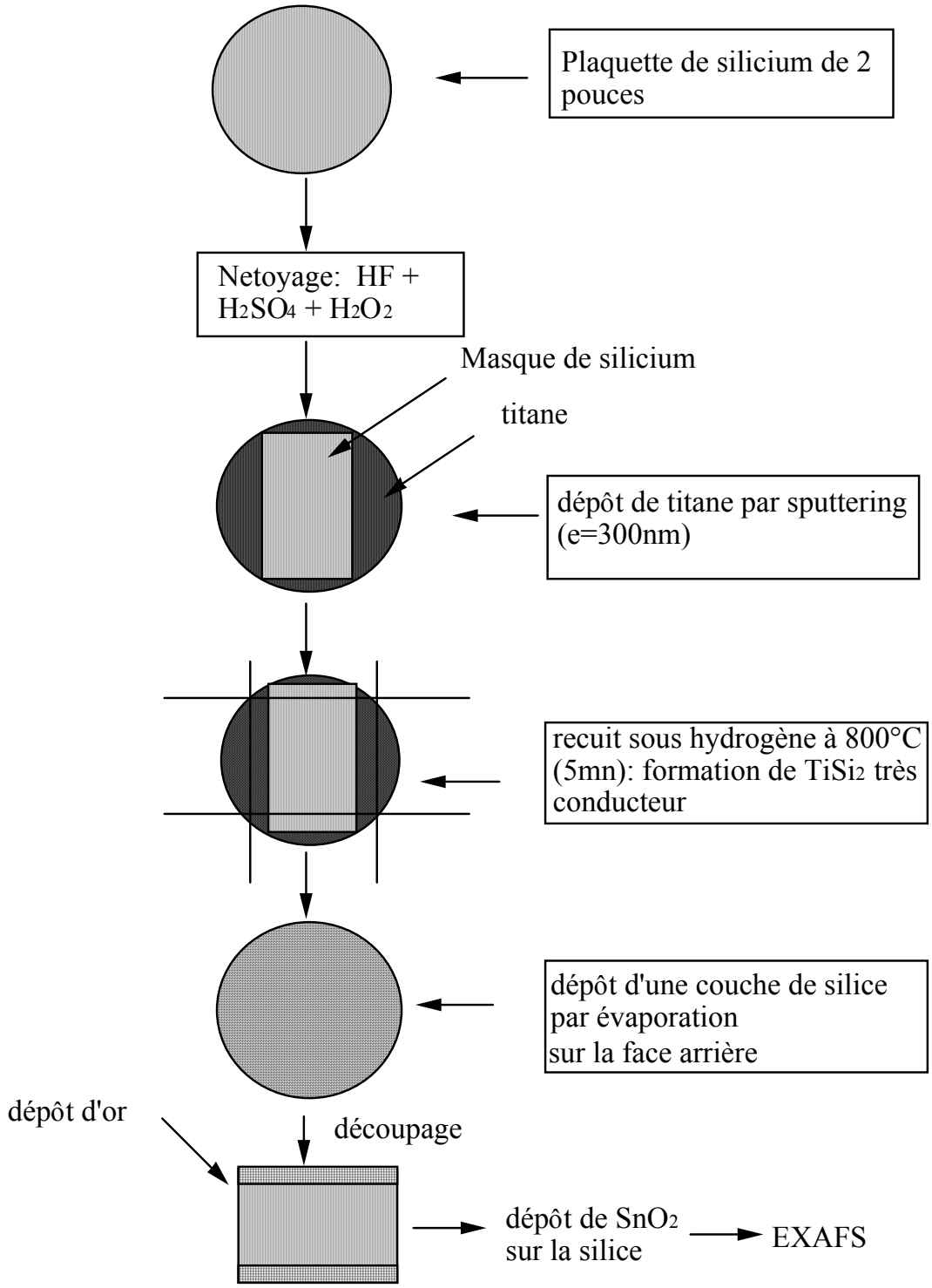


Figure V.6 : Les étapes de préparation des échantillons pour des analyses *in-situ* EXAFS.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

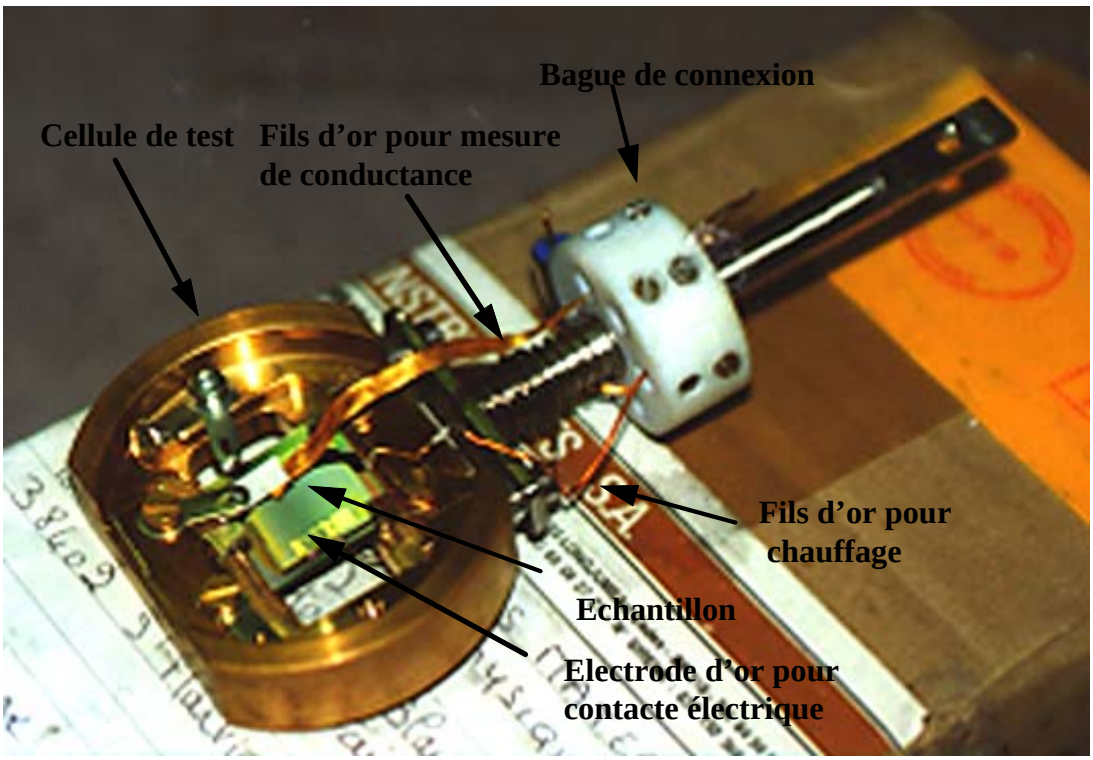


Figure V.7 : Cellule de test conçue spécialement pour des mesures EXAFS *in-situ*.

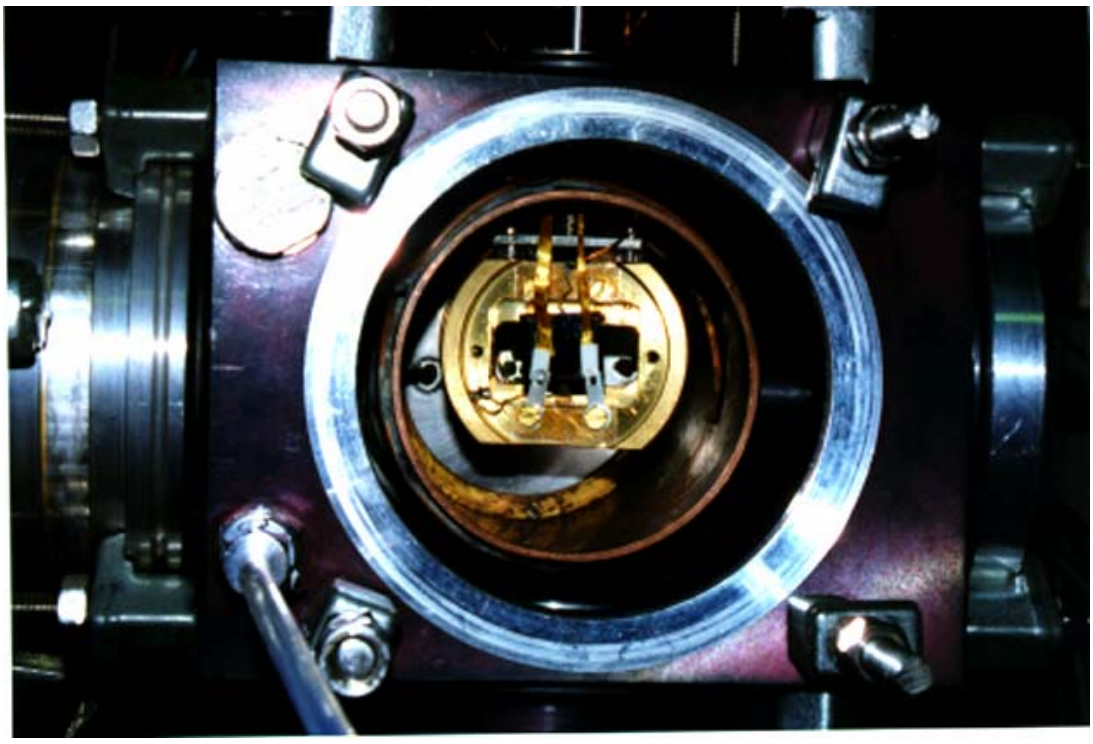


Figure V.8 : Cellule de test montée en position de mesure.

- La cabane optique : son principal rôle est d'assurer la monochromatisation et la focalisation des faisceaux incidents. L'utilisation des miroirs à rayons X en incidence

rasante, permet d'atteindre une largeur verticale de faisceau qui peut descendre en-dessous de 150 µm.

- La cabane expérimentale : elle comporte essentiellement la cellule de mesure et le détecteur de RX. Tous les deux sont montés sur une table à hauteur réglable qui assure un réglage fin de leur position mutuelle, ainsi que leur alignement par rapport au faisceau de rayonnement synchrotron incident.

- La cabane de contrôle : les expérimentateurs doivent suivre le déroulement de l'expérience à partir de cette salle. Au moment de l'expérience,

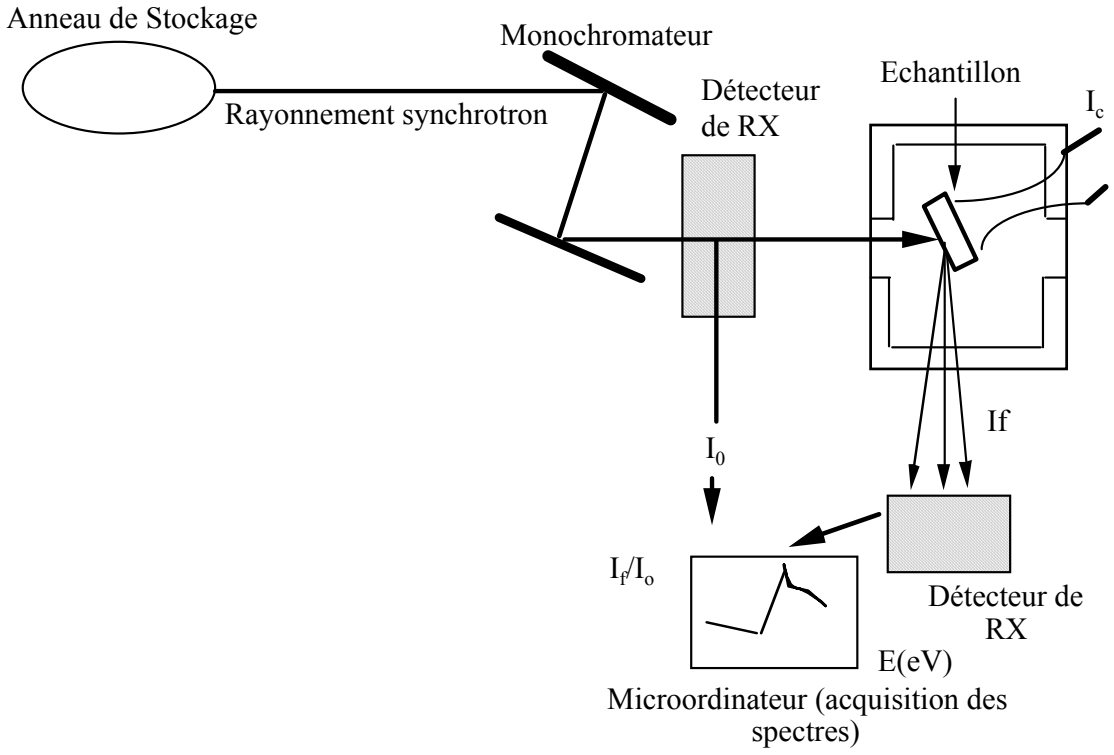


Figure V.9 : Montage expérimental des analyses EXAFS (XANES) sous atmosphère contrôlée. Ic, courant injecté pour le chauffage de substrat.

I_0 : intensité du rayonnement incident

I_f : intensité du rayonnement de fluorescence

I_c : intensité du courant de chauffage

l'accès à la cabane optique et expérimentale est, en effet, impossible, afin de s'affranchir complètement des risques d'irradiation. Des ordinateurs installés dans la

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

salle de contrôle permettent de contrôler le fonctionnement de tous les éléments de la ligne (depuis les éléments d'insertion jusqu'à la détection du signal).

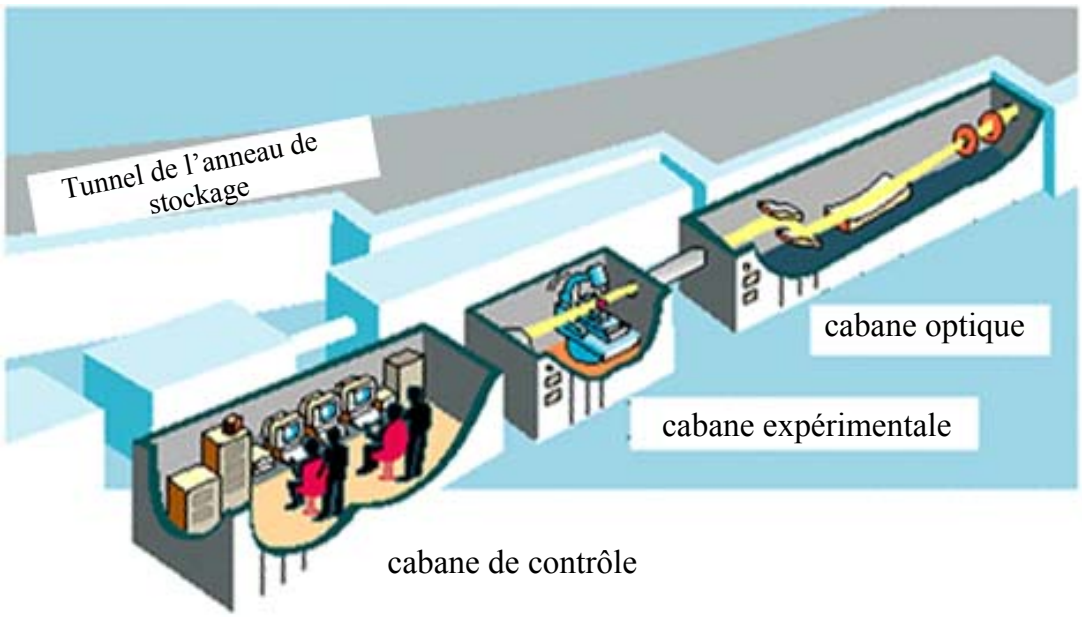


Figure V.10 : Vue d'ensemble de la ligne d'expérience.

I.III- Résultats et discussions

I.III.1- <u>Etat d'oxydation des agrégats de platine</u>

Nos résultats seront comparés avec les spectres de référence d'oxyde de platine (PtO_2) et de platine métallique.

Nous montrons, dans la figure V.11, les spectres d'absorption du platine oxydé et du platine métallique.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

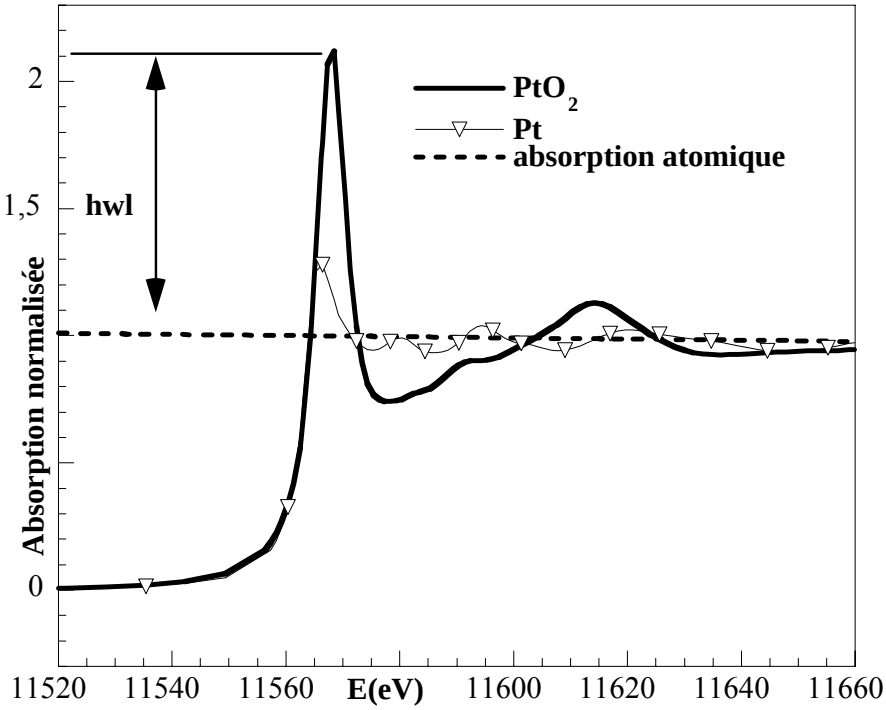


Figure V.11 : Comparaison entre les spectres d'absorption du platine oxydé et de platine métallique.

I.III.1.1- Effet de la concentration de platine

La hauteur de la raie blanche est plus importante dans le cas des faibles concentrations de Pt (3 et 6%), ce qui correspond à un état oxydé (figure V.12). Pour une concentration de 12%, les agrégats de platine ont un comportement métallique. Ce comportement peut s'interpréter de la façon suivante : les atomes de surface ont une densité électronique plus faible que les atomes de volume, puisqu'ils ont (dans le cas des métaux nobles tels que Pt, Pd...) une configuration électronique qui se rapproche de $5d^9s^1$. A titre de comparaison les atomes de volume ont une configuration électronique de type $5d^{9.7}s^1$ [MCH90, VAR93]. Ce déficit en électrons, lié à un nombre de liaisons pendantes qui augmente avec la diminution de la taille, accroît la probabilité de transitions des électrons de niveau du cœur et conduit à une augmentation de hwl. La diminution de la taille peut aussi augmenter la densité de défauts et, par conséquent, le nombre des sites d'adsorption pour l'oxygène de l'air donnant lieu à des liaisons similaires à celles du composé PtO_2.

L'apparition du caractère métallique avec l'augmentation de la concentration de platine s'accompagne d'un décalage du seuil d'absorption par rapport au seuil du

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

platine métallique (figure V.13). Ce décalage diminue avec la concentration : il passe de 1,75 eV dans le cas de Pt 3% à 0,6 eV pour Pt 12%. En effet, la présence d'oxygène autour du platine augmente l'énergie nécessaire aux transitions électroniques vers des états externes (énergie de seuil).

Sous air, les oscillations EXAFS au seuil L_{III} du platine (cas Pt 6%), sont comparables à celles observées avec la référence de PtO_2 (figure V.14). Dans ce cas, l'environnement local du platine est formé essentiellement des atomes d'oxygène.

Pour des tailles de particules très importantes, (cas de 12 % Pt), seule la surface est oxydée et c'est l'état métallique de volume qui domine (hwl est plus élevée que celle observée sur le platine métallique). Contrairement aux petites particules, le platine 12% est inactif vis-àvis de la présence de monoxyde de carbone. L'analyse par microscopie électronique en transmission a montré l'existence d'une distribution dans la taille des particules. Dans le cas, des couches dopées 12% Pt, une diminution du nombre de particules de faible taille (donc actives), empêche d'observer l'évolution de leur état d'oxydation et seul un effet global des différentes tailles de particules est observé par XAS.

Pour les petits agrégats, l'existence de platine dans un état oxydé s'explique par un nombre d'atomes de surface plus important par rapport aux grosses particules (effet de surface spécifique).

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

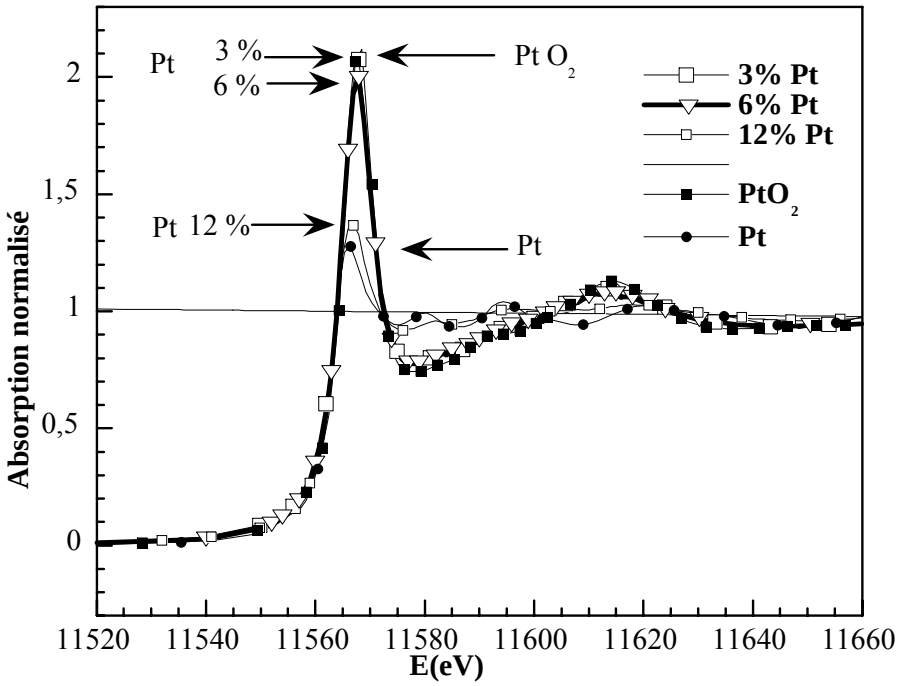


Figure V.12 : Evolution de l'état d'oxydation du platine sous air en fonction de sa concentration dans la solution source (le trait horizontal représente l'absorption atomique après seuil).

Dans cette analyse, nous avons montré que l'état d'oxydation des agrégats de platine est fonction de leur taille. Une augmentation de la concen-

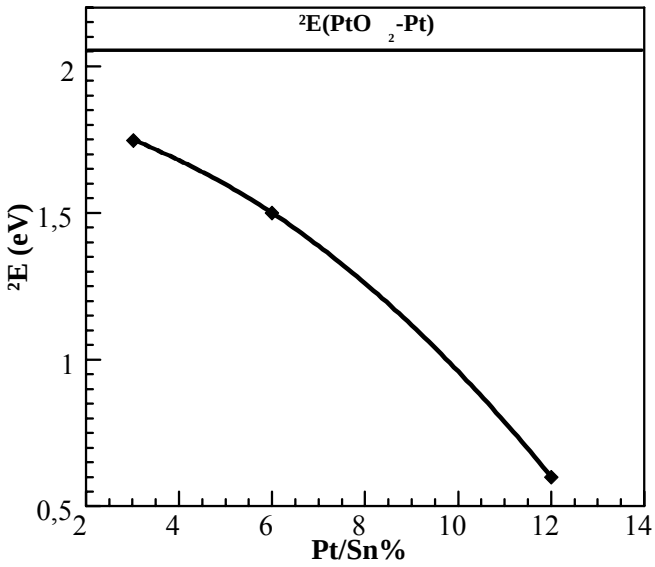


Figure V.13 : Décalage du seuil d'absorption (ΔE) mesuré par rapport au seuil de Pt métallique sous air pur et à température ambiante. A titre de comparaison, nous avons présenté la différence d'énergie calculée au seuil entre PtO_2 et Pt.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tration de dopant induit, soit l'apparition de grosses particules à caractère totalement métallique coexistant avec de petites particules oxydées, soit l'apparition d'une distribution dans l'état d'oxydation des particules, les plus grosses étant métalliques en volume et oxydées en surface.

I.III.1.2- Evolution de l'état d'oxydation du platine en fonction de la nature du gaz et de la température

a) Effet de la nature de l'atmosphère

Les échantillons sont mis en contact avec trois types d'atmosphères : air, 300 ppm de CO dans l'air et 900 ppm de CO dans l'azote.

Pour les couches dopées avec 12 % de Pt, les agrégats de platine gardent un comportement métallique quelle que soit la nature de l'atmosphère environnante (oxydant sous air ou réducteur sous CO) et la température.

Sous air, à une température de 350°C, les spectres d'absorption du platine dans les cas de 3 et 6% sont comparables à celui du platine oxydé avec une liaison type PtO_2 (figure V.14). En présence de 300 ppm CO (dans l'air) et à une température de 350°C, la hauteur de la raie blanche diminue légèrement ; c'est la signature d'une compétition entre la réduction des agrégats de platine et leur ré-oxydation.

Après l'introduction de 900 ppm CO dans N_2, le platine reste à l'état oxydé pendant une certaine période (≅ 50 mn à 350°C). On observe ensuite une chute très rapide de la hauteur de la raie blanche, signature du passage des agrégats de platine à un état réduit (figure V.15). Une liaison type Pt-C remplace la liaison Pt-O observée sous air pur, comme le montre la comparaison des oscillations EXAFS obtenues sur nos spectres avec les références (figure V.14). Sous N_2+ CO, des fréquences d'oscillations différentes de celles observées avec PtO_2 apparaissent.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

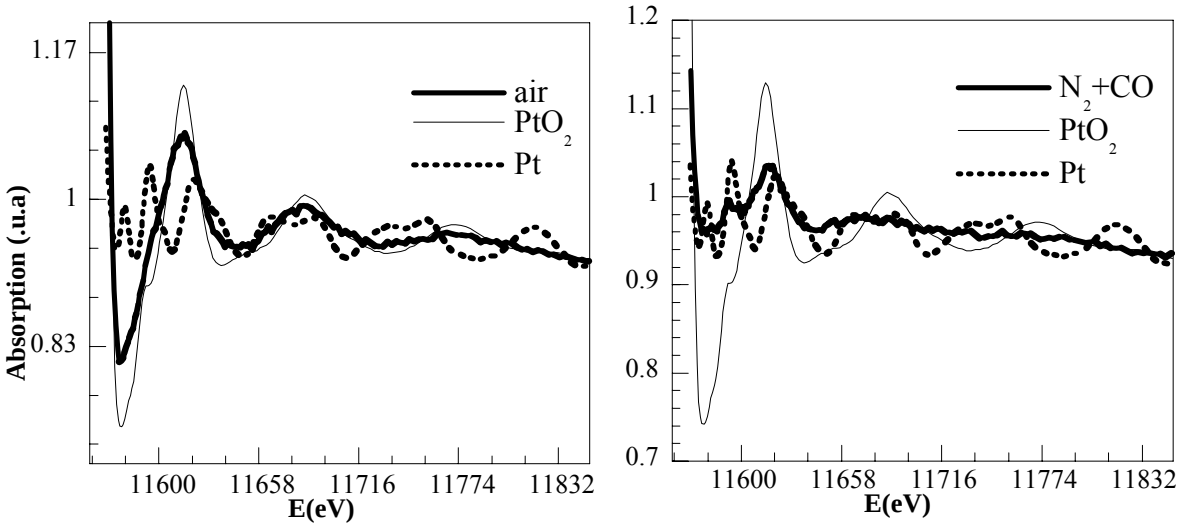


Figure V.14 : Oscillations EXAFS en fonction de la nature de l'atmosphère environnante (cas SnO_2 + 6 % Pt) et comparaison avec les spectres de références (de Pt et PtO_2). T = 350°C.

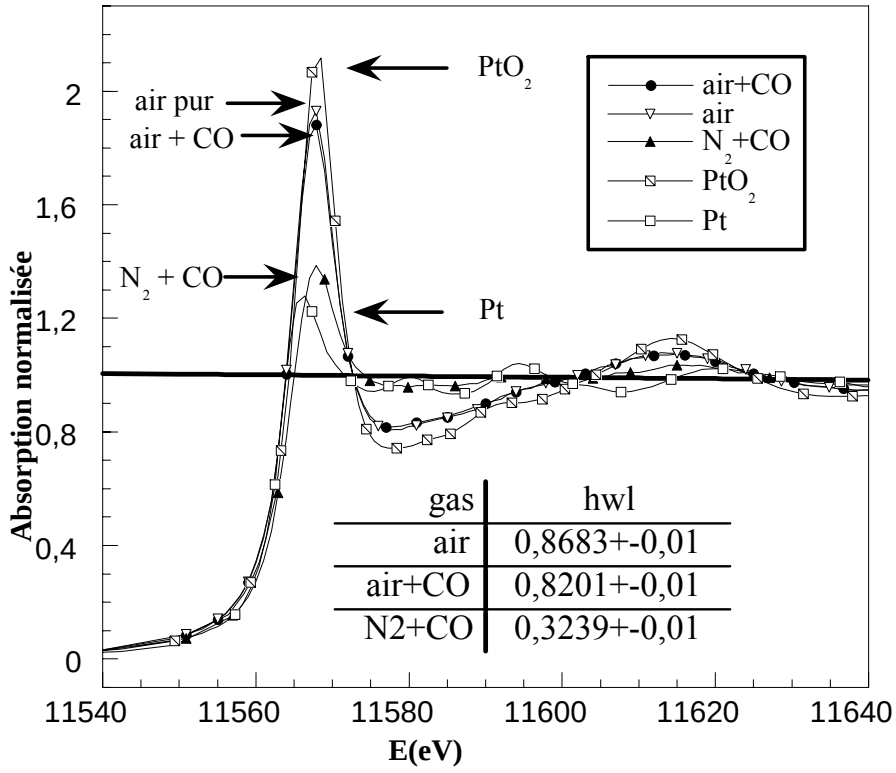


Figure V.15 : Evolution de la hauteur de la raie blanche (hwl) au seuil L_{III} du platine (SnO_2 + 6% Pt) en fonction de la nature du gaz : air pur, air + CO (300 ppm) et N_2 + CO (900 ppm).

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Le tableau de la figure V.15 montre la variation de l'intensité de la raie blanche avec le changement de la nature de l'atmosphère : la chute de hwl signifie que le platine passe d'un état oxydé à un état réduit.

L'effet de taille des particules peut s'expliquer par l'augmentation du nombre de sites d'adsorption favorables à la réaction d'oxydation avec la diminution de la taille des particules. Cet effet a été observé par plusieurs auteurs dans le cas du palladium, pour lequel la vitesse d'oxydation de CO chute lorsque la taille des particules dépasse 4 nm [HEN89, BEC96].

b) Etude de la cinétique de la réaction de réduction des agrégats de Pt sous CO

En raison du peu d'évolution de l'état d'oxydation du platine en fonction de la température et du gaz, la couche dopée avec une concentration de 12% ne sera pas étudiée par la suite.

Comme nous l'avons déjà remarqué précédemment, c'est l'état d'oxydation du platine dans les échantillons 3 et 6% qui est le plus sensible à une variation de la nature de l'atmosphère. Au contact avec un gaz réducteur (CO), les agrégats de platine oxydés se réduisent.

Nous avons essayé de suivre la cinétique de réduction des agrégats des couches dopées à 3 et 6% en suivant l'évolution de la raie blanche en fonction du temps, de la température et du gaz. En effet, l'intensité du faisceau X permet des acquisitions rapides de spectres, ce qui permet de suivre avec une période de quelques minutes l'évolution de hwl et, par conséquent, toute variation dans l'état d'oxydation du platine. Cette étude va nous permettre d'estimer la vitesse de la réaction de réduction (sous $CO + N_2$) en fonction de la température.

Dans le but de comparer nos mesures XAS avec les mesures électriques, nous avons gardé les mêmes conditions expérimentales (température et gaz) et le même échantillon (SnO_2 + 3% (6)Pt). A cet effet, l'échantillon SnO_2 + 6 % Pt est mis sous atmosphère contrôlée (alternance entre air pur et N_2 + 900 ppm CO) et nous avons fait varier la température entre 400°C et 25°C. A chaque température, nous avons mesuré le temps mis par les agrégats de platine sous CO/N_2 pour passer d'un état oxydé à un

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

état réduit (temps entre l'introduction de CO et la chute rapide de hwl), ou dans le cas contraire, pour passer à un état oxydé sous air (augmentation de hwl).

Les résultats sont représentés dans la figure V.16. Les principales conclusions de cette expérience sont :

- La cinétique de la réaction du réduction des agrégats de platine sous CO est fortement dépendante de la température. Dans la région haute température (T ≥ 200°C), la réaction a une cinétique très lente ; le temps nécessaire pour une réduction totale des agrégats de platine augmente avec la température (dit temps du réduction des agrégats de platine). La réaction devient, cependant, de plus en plus rapide lorsque la température diminue. Elle est pratiquement instantanée vers 100°C. Sous air la réaction d'oxydation a un comportement contraire, elle devient de plus en plus rapide avec l'augmentation de la température.

- A haute température l'évolution de la hauteur de la raie blanche, présente trois régions (figure V.17). Après l'introduction de CO/N_2, les agrégats de platine gardent leur état d'oxydation intact (région A) pendant une période dont la durée dépend de la température (nommée temps de réduction des agrégats de platine). Un deuxième régime commence avec le début de la réduction des agrégats (marqué par une chute de hwl, région B). Enfin, les agrégats de platine passent à l'état métallique et la réaction de réduction continue mais à faible

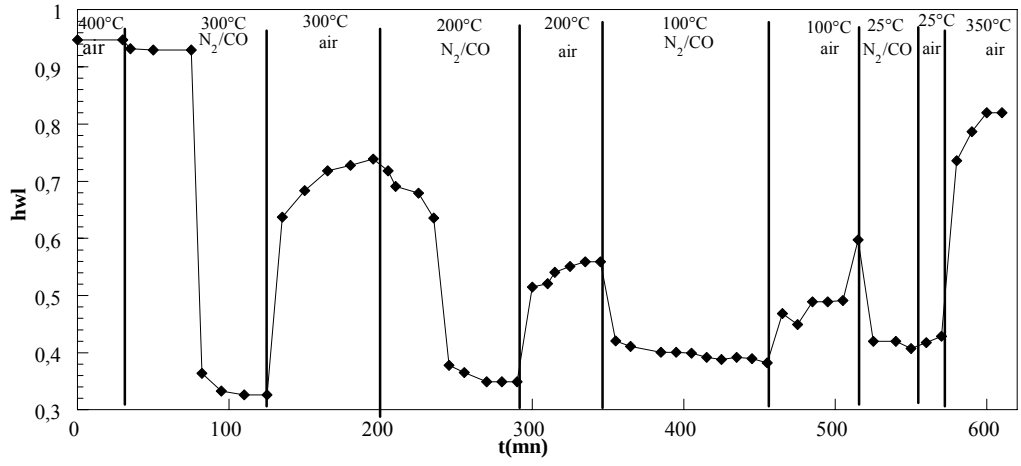
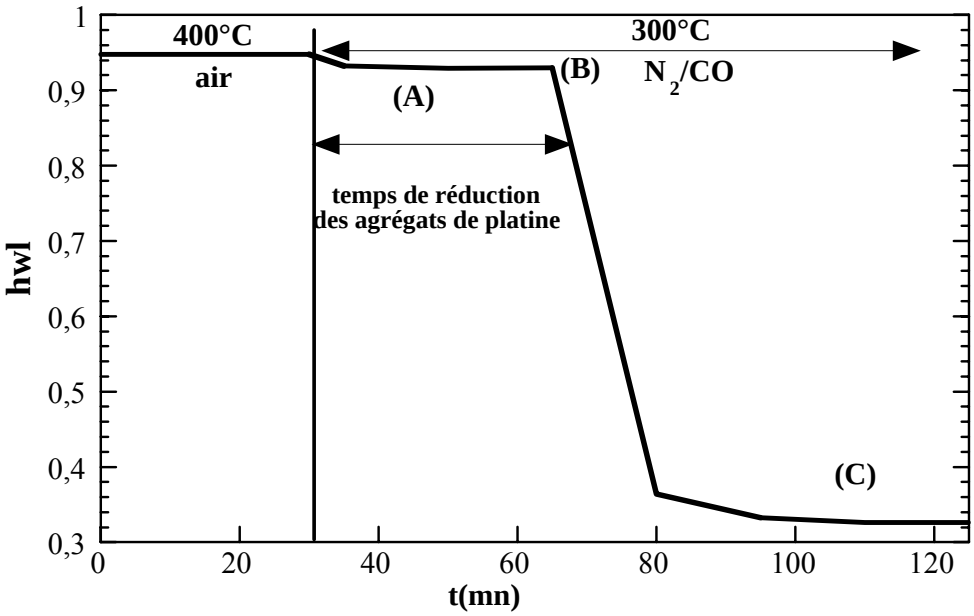


Figure V.16 : Evolution de la hauteur de la raie blanche (hwl) en fonction du gaz, de la température et du temps. Cas de SnO_2 + 6 % Pt.

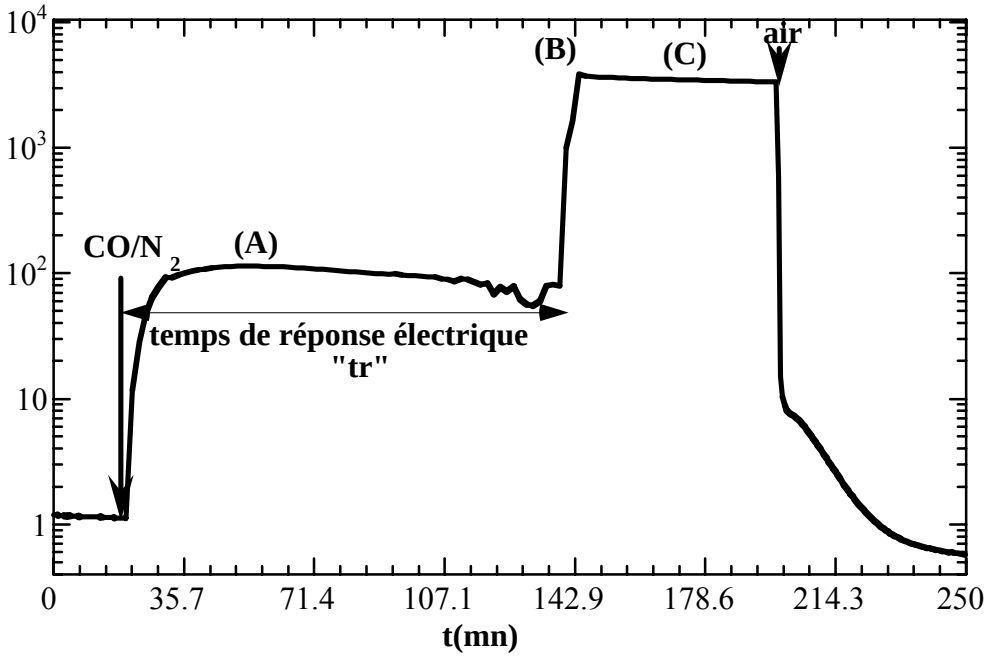
vitesse (région C). Notons, qu'à basse température (vers 100°C), seuls existent le deuxième (B) et le troisième régime (C). Un comportement similaire a été observé

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005



(a)



(b)

Figure V.17 : Les différentes étapes de réduction des agrégats de platine à 300°C (a) et l'évolution de la conductance électrique en présence de N_2 +CO (b) .

avec SnO_2 dopé 3% Pt (figure V.18). Dans la figure V.18, les spectres ont été arbitrairement décalés en énergie, pour mieux suivre l'évolution de la hauteur de la raie blanche.

Une parfaite coïncidence entre le comportement électrique des couches sous CO/N_2 et l'état d'oxydation du platine dans les mêmes conditions a été mise en évidence (figure V.17). Ce comportement montre bien que chaque modification de l'état d'oxydation du platine se traduit par un changement dans la réponse électrique vis à vis de CO.

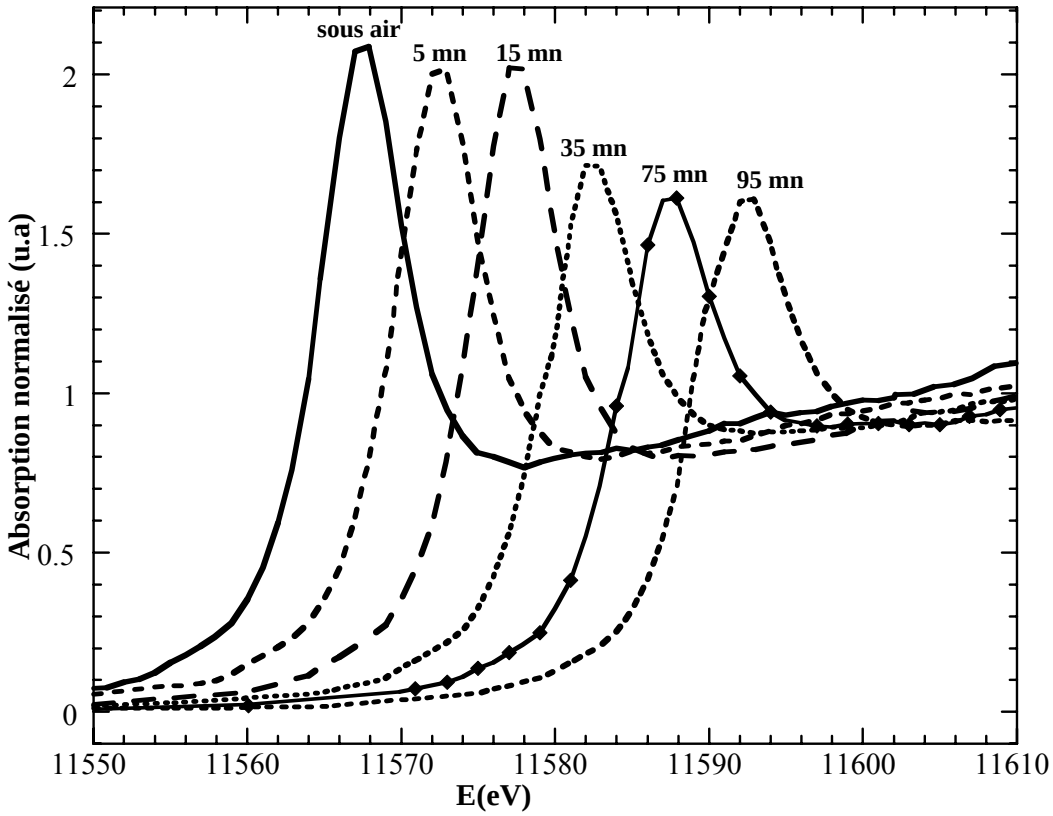


Figure V.18 : Evolution de la hauteur de la raie blanche en fonction du temps, en présence de N_2 + CO à 200°C (cas SnO_2 + 3%Pt). Celle de la raie blanche sous air est indiquée à titre de comparaison. Un décalage en énergie est ajouté (par rapport à la raie blanche sous air) entre les différents spectres pour une meilleure lecture.

I.III.2- Analyse *in-situ* de l'environnement local du platine

I.III.2.1- Traitement du signal EXAFS

L'analyse quantitative du signal EXAFS a été effectuée à l'aide du programme "EXAFS" [ABE88]. Ce programme permet, par un traitement de la partie EXAFS du spectre d'absorption (compris entre 50 eV et 1000 eV au-delà du seuil), de déterminer la nature et le nombre des atomes qui entourent l'atome absorbeur.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Un examen très attentif de la formule EXAFS permet de définir les étapes successives de l'analyse d'un spectre (figure V.19). Le traitement des données consiste en une succession d'étapes qui sont décrites très précisément dans la thèse de A. Michalowicz [MIC90] et dans l'article présenté par Gurman [GUR95]. Les deux auteurs décrivent l'origine de la formule EXAFS et les différents stades d'analyse des spectres d'absorption

α) Extraction du signal EXAFS

Il faut obtenir les valeurs de χ défini par : $\chi = \frac{\mu(E) - \mu_i(E)}{\mu_i(E) - \mu_0(E)}$ où $\mu(E)$ est l'intensité d'absorption mesurée, $\mu_0(E)$ est une fonction qui représente le fond continu. C'est souvent une extrapolation linéaire à tout le domaine en énergie de l'absorption de l'échantillon avant seuil (préseuil). $\mu_0(E)$ représente des transitions vers d'autres niveaux électroniques et l'absorption due à la présence d'atomes autres que l'atome absorbeur. $\mu_1(E)$ représente l'absorption atomique (atome absorbeur supposé isolé).

Le calcul de $\mu_1(E)$ se fait par modélisation, en utilisant l'absorption totale mesurée ; $\mu(E)$ est la somme du signal EXAFS (partie oscillante) et de l'absorption atomique caractérisée par une décroissance lente en fonction de l'énergie. Dans la plupart des cas, $\mu_1(E)$ est modélisé par un polynôme (généralement de degré 4 ou 5) dont les coefficients sont déterminés par une méthode de moindres carrés dans un domaine d'énergie déterminé par un point après seuil (à environ 50 eV) et un point situé à la fin du spectre d'absorption. Dans ce travail, nous avons utilisé dans la plupart des cas, la fonction spline qui consiste à modéliser l'absorption atomique par plusieurs polynômes dans des domaines d'énergie adjacents. Pour le calcul de la fonction EXAFS ($\chi(k)$), l'origine des énergies, E_0, doit être précisée puisque $k = 0,512\sqrt{E - E_0(eV)}$. La position de E_0 est choisie manuellement, au premier point d'inflexion.

β) Calcul de la fonction de distribution radiale et filtrage

Le calcul de la transformée de Fourier du signal (TF) EXAFS permet de remonter à la fonction de distribution radiale des premiers atomes voisins autour de

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

l'absorbeur. Chaque pic correspond à une couche de voisins et un filtrage de Fourier (transformée de Fourier inverse) permet d'isoler sa contribution.

Le signal EXAFS est généralement pondéré par la fonction k^n ($0 < n \leq 3$), de façon à renforcer le poids des valeurs de $\chi(k)$ pour les grandes valeurs de k. Tout au long de ce travail nous avons utilisé n = 3.

γ) Simulation et affinements

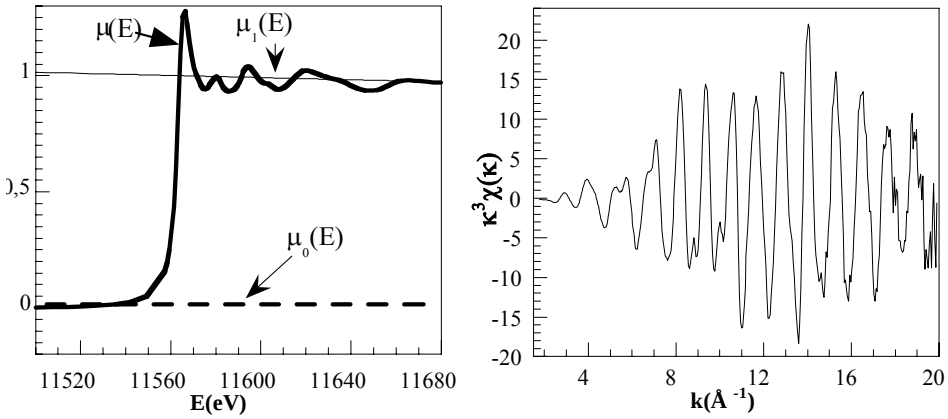
Ces étapes du programme ont pour but de reconstruire numériquement le signal EXAFS, filtré lors de l'étape précédente. Au début, elles sont effectuées manuellement, avec simulation puis, automatiquement, par ajustement (affinement) par la méthode des moindres carrés, des courbes expérimentales et théoriques. La modélisation du spectre expérimental obtenu, en utilisant la formule théorique et des paramètres atomiques (amplitude et phase) calculés ou extraits d'un système modèle, permet de tirer les autres paramètres expérimentaux, tels que N, R et σ.

La qualité de l'affinement est contrôlée par un facteur d'accord défini par:

$$\rho = \frac{\sum_k w(k)\left[\chi_{\exp}(k) - \chi_{th}(k, P_i)\right]^2}{\sum_k w(k)\left[\chi_{\exp}(k)\right]^2}$$

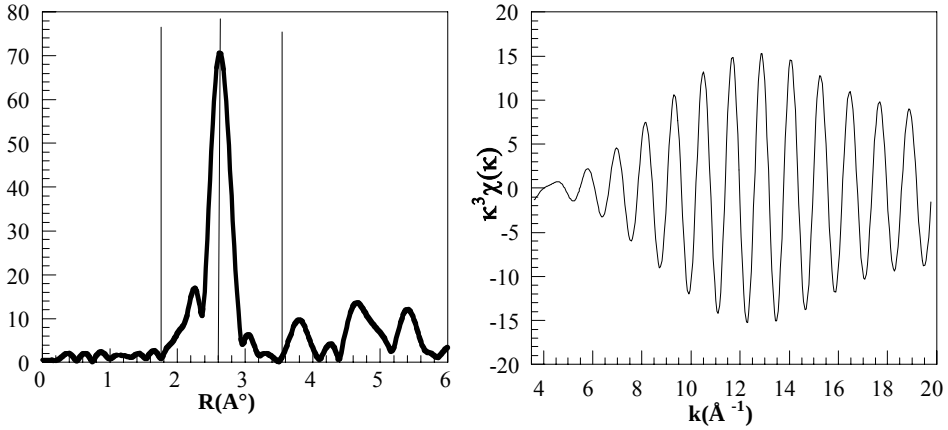
où les P_i sont les paramètres à affiner et w(k) une fonction de pondération. Avec w(k) = 1, lorsque le facteur d'accord est de l'ordre de 10^{-3} on considère que l'affinement est terminé.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005



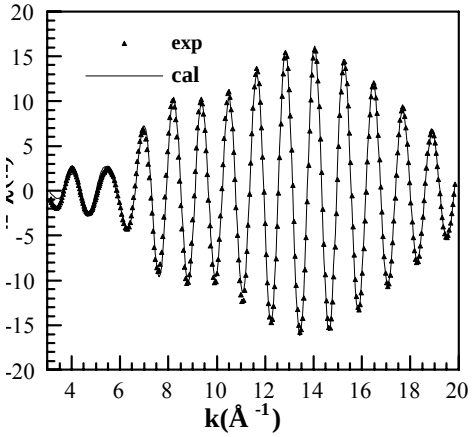
(a) (b)

α) Extraction de signal EXAFS : (a) Spectre d'absorption au seuil L_{III} de Pt métallique, (b) ignal EXAFS au seuil L_{III} de Pt.



(a) (b)

) Calcul de la fonction de distribution radiale et filtrage au seuil L_{III} du Pt métallique : (a) ımplitude de la transformée de Fourier, (b) Signal EXAFS dû à la première couche 'atomes de platine.



γ) Meilleur fit obtenu avec la première couche de Pt

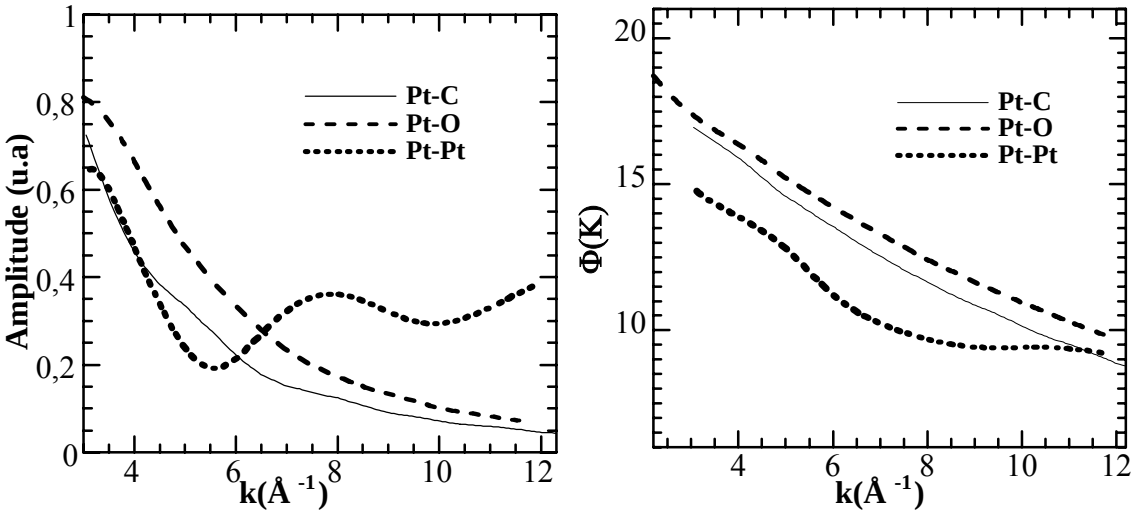
igure V.19 : Quelques étapes du traitement EXAFS

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

I.III.2.2- Résultats

Lors de nos affinements, nous avons utilisé l'amplitude et la phase de McKale pour le couple Pt-C [MCK88], ainsi que les amplitudes et les phases expérimentales (extraites du spectre de platine métallique et de PtO_2) pour le couple Pt-Pt et Pt-O (figure V.20).



(a) (b)

Figure V.20 : Termes d'amplitude (a) et de phase $\phi(k)$ (b). Pour la liaison Pt-C les données sont calculées théoriquement par McKale [MCK88]. Pour les couples Pt-Pt et Pt-O les données sont expérimentales.

La figure V. 21, montre l'amplitude de la TF au seuil L_{III} du platine, obtenue dans le cas de SnO_2 dopé avec 6% de platine (après un balayage de 70 mn sous gaz). Sous air, une comparaison avec les TF des spectres EXAFS des références (PtO_2 et Pt métallique) montre que la première couche autour de l'atome de platine est formée d'entités oxygène ; cela confirme bien le résultat obtenu avec l'analyse de la partie XANES, qui montre un état oxydé du Pt. En présence de CO (cas N_2 + 900ppm CO), le pic obtenu dans la TF conduit à une distance intermédiaire entre les distances Pt-Pt et Pt-O.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

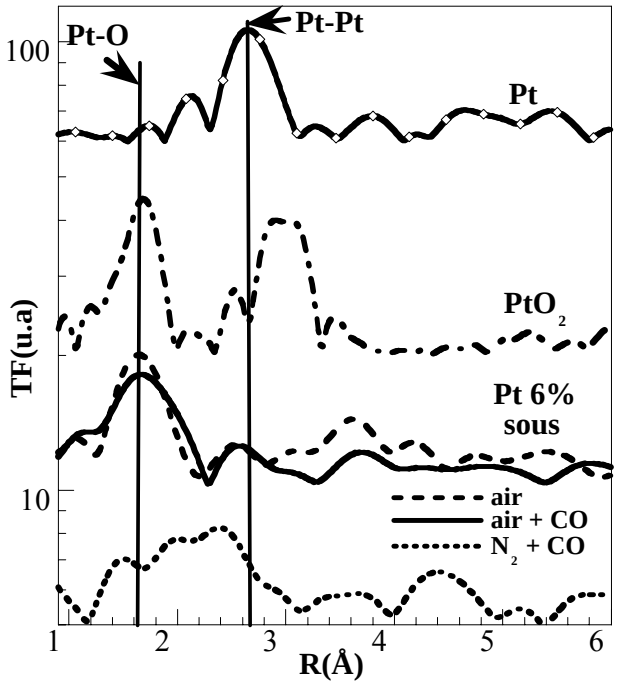


Figure V.21 : Amplitude de la transformée de Fourier du spectre EXAFS au seuil L_{III} du platine, dans le cas de SnO_2 dopé 6% Pt sous balayage gazeux. Les références de Pt et PtO_2 sont aussi indiquées. Les premières distances Pt-Pt et Pt-O sont repérées avec un trait vertical.

Dans le cas de SnO_2 dopé 12% Pt, la principale distance observée correspond à une distance Pt-Pt métallique (figure V.22).

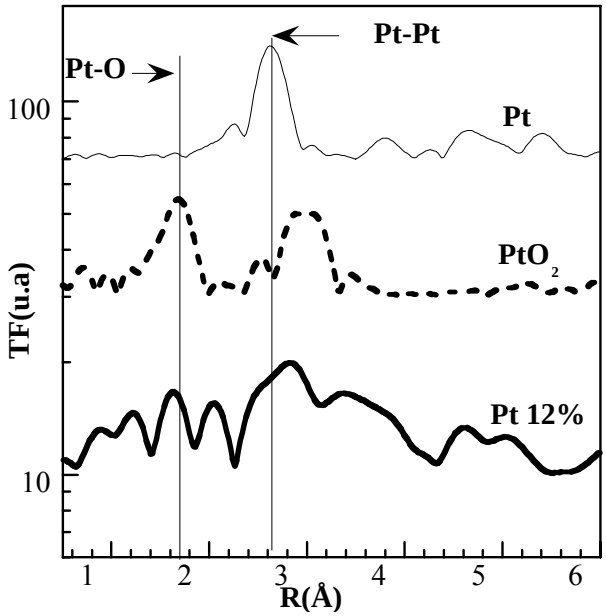


Figure V.22 : Amplitude de la transformée de Fourier du spectre EXAFS au seuil L_{III} du platine dans le cas de SnO_2 dopé 12% Pt sous air.

Après avoir sélectionné le premier maximum de la TF, une transformée de Fourrier inverse est effectuée afin d'isoler la contribution de la couche correspondante.

Les spectres obtenus confirment l'existence de l'oxygène dans la première couche autour du platine. Sous CO et dans le cas de Pt12%, aux grandes valeurs de k, la fréquence des oscillations est proche de celle du platine métallique ce qui montre que des liaisons Pt-Pt (0,277nm) sont présentes dans les agrégats (figure V.23).

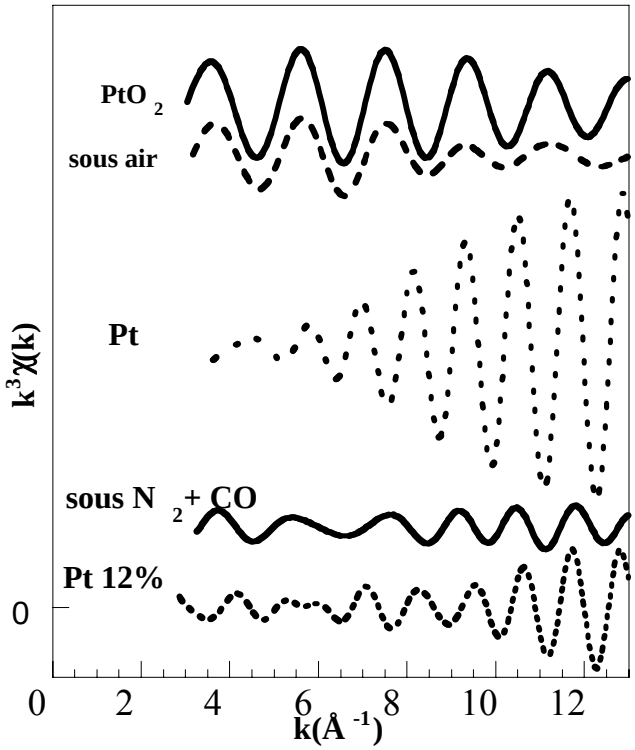


Figure V.23 : Isolation des oscillations EXAFS dues à la première couche autour du platine

La figure V.24 montre les meilleurs fits obtenus dans les trois cas (6%Pt sous air et sous CO et 12% Pt), comparés à la partie réelle des spectres EXAFS expérimentaux. Le tableau V.1 résume les résultats des fits. Rappelons que dans la référence de PtO_2 on a 6 oxygène autour du Pt à une distance de 0,204 nm [ELA97]. Dans le cas du platine métallique, on trouve 12 voisins du platine à une distance de 0,277 nm [ELA97, VIA79].

Les principaux résultats de cette analyse confirment les analyses déjà annoncées avec la partie XANES. Deux états différents du platine ont été observés, oxydé sous air et réduit sous CO. Suite à l'oxydation de CO avec l'oxygène, la libération des sites d'adsorption permet la formation des liaisons Pt-C. Dans le cas de Pt 12%, la coexistence de platine et d'oxygène indique bien qu'avec une augmentation de taille, les particules de platine présentent un comportement métallique mais elles sont oxydées à la surface. En passant de Pt 6% à Pt12%, le nombre des atomes voisins

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

augmente de 5 à 8, indiquant, selon les modèles, une augmentation de la taille de particule de platine [BAZ93, MOO95],.

La distance Pt-Pt observée dans le cas de Pt 6% (0,248 nm) sous CO ou dans le cas de Pt 12% (0,273 nm) est plus courte que celle obtenue dans le cas du platine métallique (0,277 nm). Cette différence déjà observée par plusieurs auteurs [CAB93, LAG83], s'explique par la contraction de cette distance avec la diminution de la taille des particules.

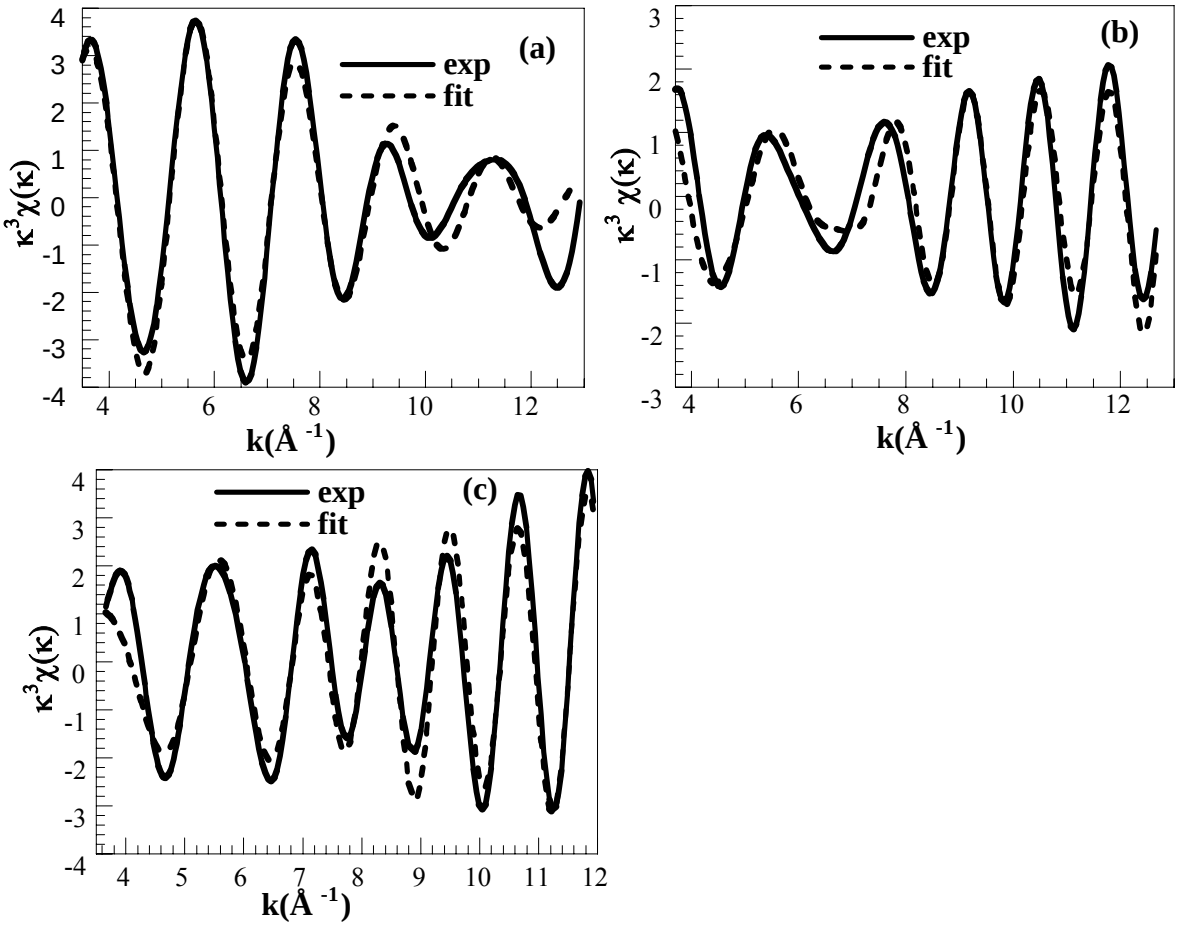


Figure V.24 : Comparaison entre les spectres EXAFS expérimentaux (exp) et les meilleurs fit obtenus (cal) : (a) Pt6% sous air, (b) Pt6% sous N_2/CO et (c) Pt12% sous air.

nature des atomes voisins	distance (nm)	nombre
oxygène	0,1964	5,32

(a)

nature des atomes voisins	distance (nm)	nombre

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

carbone	0,189	1,97
oxygène	0,203	2,32
platine	0,248	0,9

(b)

nature des atomes voisins	distance (nm)	nombre
oxygène	0,1959	3,73
platine	0,2732	3,813

(c)

Référence	Nature des premiers voisins	Distance (nm)	Nombre
α-PtO_2	O	0,204	6
Pt	Pt	0,277	12

(d)

Tableau V.1 : Paramètres de coordination (distances et nombres) des atomes voisins de l'atome de platine dans le cas de : (a) Pt 6% sous air, (b) Pt 6% sous N_2/CO, (c) Pt 12% sous air, (d) des composés de références.

I.IV- Conclusion

Les principales conclusions que nous tirons de cette première partie du chapitre V sont :

- Les agrégats de platine sont sensibles à un changement d'atmosphère, s'ils sont incorporés en faible concentration dans la couche ; dans notre cas, nous avons trouvé une concentration optimale de 3 % (0,63% dans la couche). Les couches dopées avec 12% de Pt sont très peu sensibles à ce type de traitement.

Pour les couches dopées 3 ou 6% de Pt :

- La vitesse de la réaction de CO à la surface des agrégats de platine passe par un maximum à basse température (vers 100°C).

- Sous N_2 + CO, le platine présente deux états d'oxydation. Au contact de CO, le platine garde son état oxydé, tout au long d'une période, dont la durée diminue avec la température. Après cette période les agrégats de platine se réduisent et des liaisons Pt-C se substituent aux liaisons Pt-O.

- L'évolution en fonction du temps de l'état d'oxydation du platine sous CO, est très corrélée à celle de la conductance électrique. Dans les deux cas, trois régimes de variation sont observés. Un premier régime marqué par une augmentation modérée de la conductance électrique qui se stabilise après quelques minutes et présente une sorte

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

de plateau. Au cours de cette étape le platine reste oxydé. Dans le deuxième régime, la réduction des agrégats de platine est accompagnée d'une augmentation importante et rapide de la conductance électrique. Finalement, dans le troisième régime, la conductance électrique diminue légèrement et présente une sorte de plateau stable dans le temps. Ce deuxième plateau de conductance apparaît à la suite de la réduction des agrégats de platine et confirme l'existence d'une interaction électronique entre le platine et la bande de conduction de SnO_2. Dans un état réduit, les agrégats de platine se comportent comme des donneurs d'électrons et augmentent ainsi la conductance.

La réaction d'oxydation du platine devient de plus en plus lente avec la diminution de la température, en accord avec la cinétique du retour à la ligne de base observée sur la conductance électrique.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

CHAPITRE V

DEUXIEME PARTIE

ANALYSES *IN-SITU* SIMULTANEES PAR ABSORPTION X ET MESURES DE CONDUCTANCE ELECTRIQUE

Dans cette partie, nous présenterons une autre expérience, réalisée à l'ESRF, au cours de laquelle le comportement électrique du capteur de SnO_2 dopé platine, a été suivi, en même temps que l'évolution de l'état d'oxydation des agrégats métalliques.

Ce type d'expérience, permet de corréler directement la variation observée sur la conductance à l'évolution de l'état d'oxydation du platine. Il facilite la discussion sur la nature de l'interaction à l'origine de la réponse électrique observée en présence de CO.

II.I- Montage expérimental

Pour les mesures XAS, nous avons gardé le montage présenté dans la partie I de ce chapitre. Pour la mesure de conductance, deux contacts électriques pris sur la couche sont reliés à l'appareillage de mesure par deux fils d'or.

Nous avons adopté la procédure de mesure utilisée auparavant pour les mesures de conductance. Un programme informatique sur PC permet le déclenchement et l'arrêt des mesures ainsi que la régulation du débit de gaz polluants et de la température. L'ensemble de l'appareillage de mesure est présenté dans la figure V.25.

L'évolution de l'état d'oxydation du platine est suivie par des enregistrements des spectres d'absorption acquis rapidement pour éviter de récupérer un signal intégré sur une trop longue période d'évolution. L'acquisition d'un spectre dure 4 minutes environ ; elle est répétée toutes les 7 à 8 minutes. Les portions de courbe de conductance à évolution rapide peuvent ainsi être facilement couplées aux modifications des spectres d'absorption.

La figure V.26 montre une vue d'ensemble de la cabane d'expérience, en présence des matériels électroniques et informatiques utilisés pour le réglage de la température et pour la mesure de conductance.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

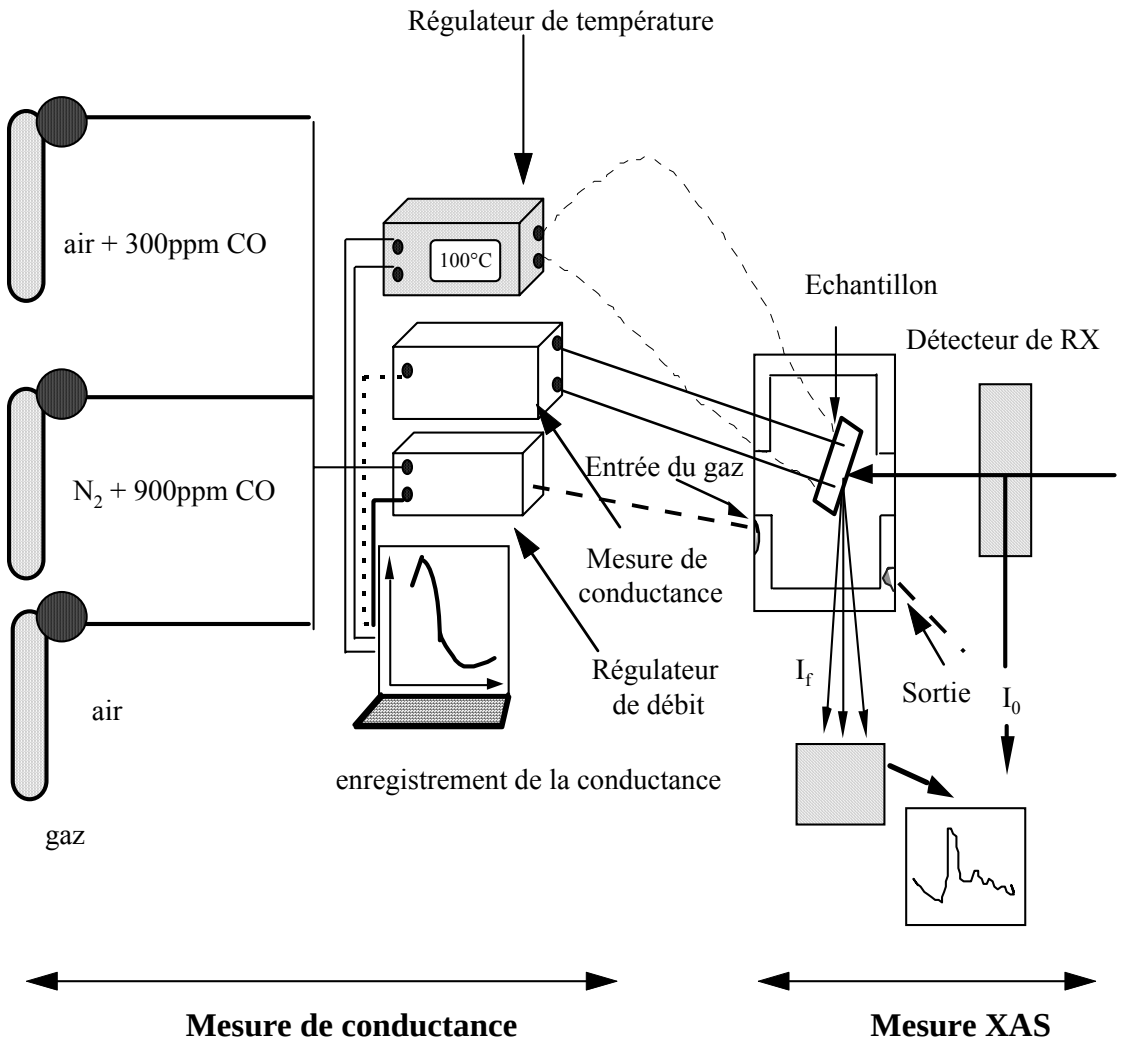


Figure V. 25 : Montage expérimental utilisé pour des mesures simultanées d'absorption X et de conductance électrique.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

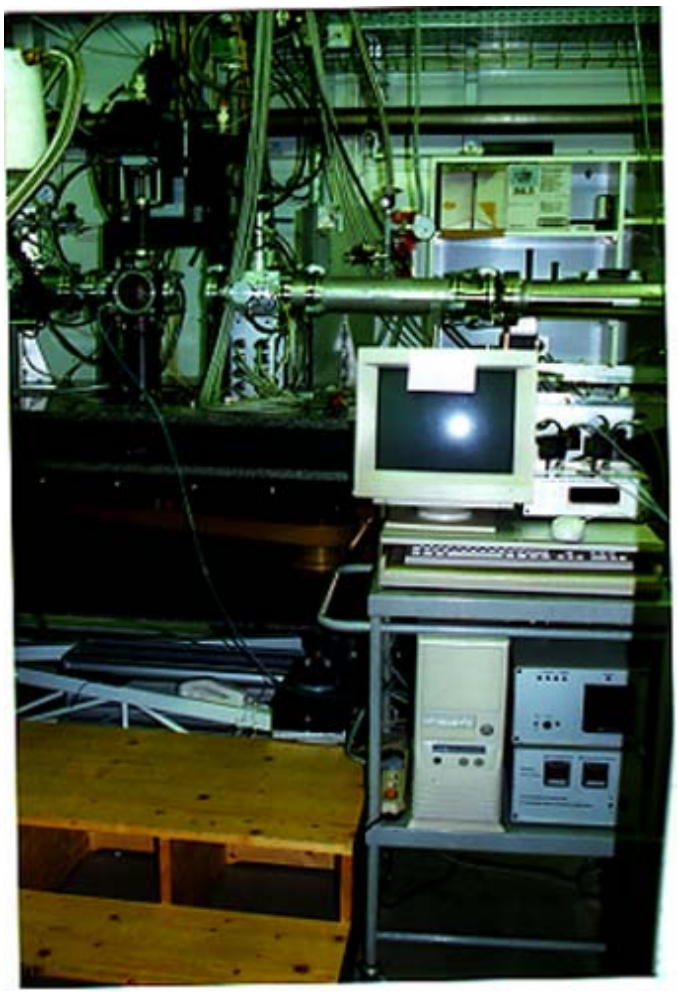


Figure V. 26 : Vue d'ensemble de l'appareillage de mesure.

II.II- Régime statique

Nous avons suivi, par des mesures *in-situ* en fonction de la température, l'évolution de la conductance électrique en même temps que l'état d'oxydation du platine. Rappelons qu'une augmentation de la hauteur de la raie blanche ou un décalage de la position du seuil vers les hautes énergies, signifie une oxydation de platine.

Sous air + CO, nous avons testé une couche de SnO_2 dopé 6% Pt. La figure V.27 présente l'évolution de la conductance (avec 40°C< T< 200°C), ainsi que la variation de la hauteur de la raie blanche (hwl), mesurée simultanément. Les mesures ont été réalisées pendant la descente en température.

Les deux évolutions montrent clairement que le pic de conductance (observé entre 150 et 120°C) est la conséquence de la réduction des agrégats de platine. Un minimum dans les courbes de conductance est généralement observé avant l'apparition

de ce pic (T>150°C). Dans cet intervalle de température, le monoxyde de carbone s'adsorbe simplement à la surface des agrégats métalliques sans réagir avec l'oxygène pré-adsorbé. Cette hypothèse, est en accord avec le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. Ce mécanisme, généralement proposé pour expliquer l'oxydation de CO à la surface du platine, est basée sur la chimisorption du CO à la surface [PAL74, FAI80, ERT90]. Les expériences d'absorption X *in-situ* réalisées par Bae et al [BAE96] ont montré que l'adsorption de CO à la surface du platine est accompagnée par une transition électronique du platine (2p3/2) vers des états inoccupés de monoxyde de carbone (2π ou 5σ). Cette transition induit une augmentation de la hauteur de la raie blanche.

Au-dessous de 150°C, la réaction de réduction des agrégats de platine commence en même temps que l'augmentation de la conductance. Vers 130°C, les agrégats de platine atteignent l'état le plus réduit. C'est aussi la température à laquelle la conductance atteint son maximum.

A basse température (T<100°C), le platine s'oxyde de nouveau et la conductance diminue. Dans ce cas, c'est la faible mobilité de CO qui est la cause principale de cette diminution. Le monoxyde de carbone peut aussi continuer à s'adsorber à la surface des agrégats de platine, en empêchant la chimisorption de l'oxygène de l'air. En effet, Campbell *et al* [CAM80] ont aussi observé un comportement similaire lors d'expériences sur la réaction d'oxydation de CO à la surface du platine. Ils ont pu détecter un maximum dans la vitesse de production de CO_2 vers 157°C. Au-dessus de cette température la diminution du taux de production de CO_2, est liée à une désorption très rapide du monoxyde de carbone. A basse température, la diminution du taux de production de CO_2 est expliquée par l'adsorption de CO qui inhibe la chimisorption de l'oxygène et, par conséquent, la réaction d'oxydation [CAM80, ENG78].

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

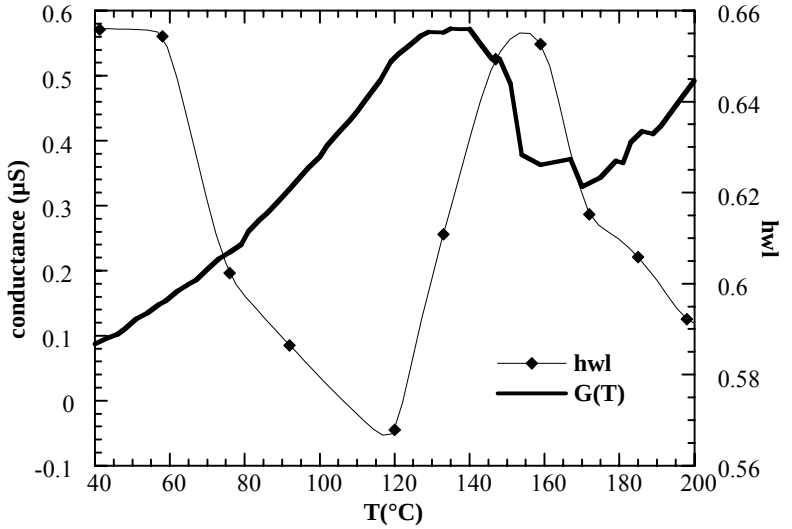


Figure V.27 : Evolution simultanée de la conductance électrique de SnO_2 dopé 6% Pt et de l'état d'oxydation du platine, sous air + CO.

L'évolution de l'inverse de hwl (1/hwl) et celle de la conductance élec-

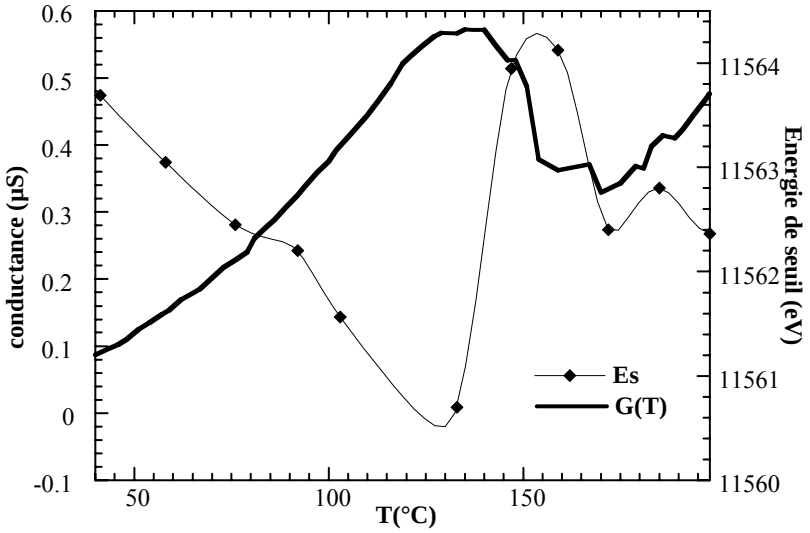


Figure V.28 : Evolution de la conductance électrique de SnO_2 dopé 6% Pt sous air + CO en fonction de la température. Corrélation avec l'évolution de la position du seuil d'absorption.

-trique nous indiquent que la présence du maximum de conductance est directement corrélée à la réaction de réduction des agrégats de platine (figure V.29). La vitesse de la réaction d'oxydation de CO à la surface du platine atteint, en effet, son maximum vers 130°C.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

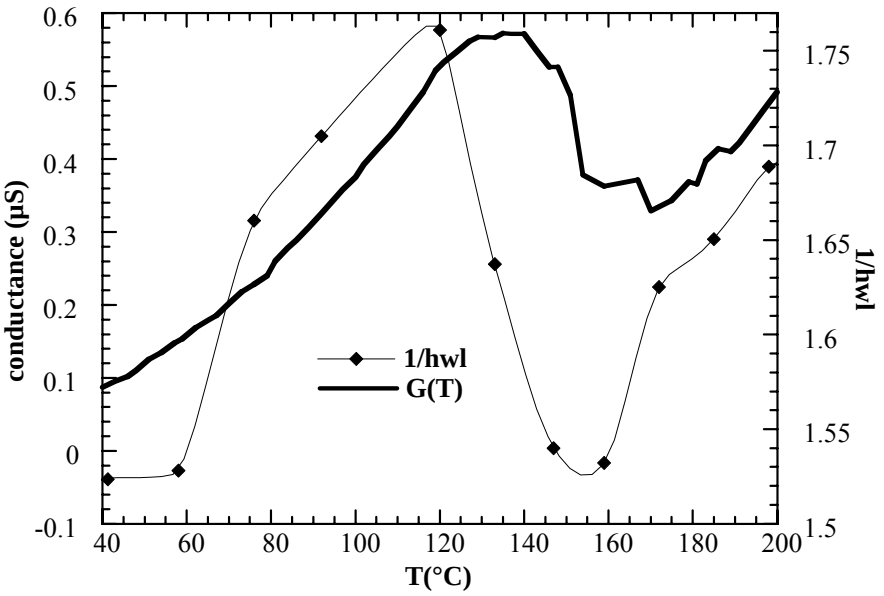


Figure V.29 : Evolution de la conductance électrique et de l'inverse de hwl mesuré en fonction de la température.

II.III- Régime dynamique

Sous N_2 + CO, l'évolution de la conductance électrique ainsi que l'état d'oxydation du platine ont été suivis en fonction du temps (T = 300°C). Les figure V.30 et V.31 montrent bien que la présence d'un deuxième plateau de conductance sous N_2 + CO est la conséquence de la réduction des agrégats de platine.

Durant toute la première période de mesure les agrégats de platine restent dans un état oxydé. Quelques minutes après l'introduction de CO l'intensité d'absorption augmente : le CO commence par s'adsorber à la surface du platine, avant d'entrer en interaction avec l'oxygène préalablement adsorbé (mécanisme de Langmuir–Hinshelwood (LH).

Des oscillations de type mentionnées ci-dessus ont été observées par plusieurs auteurs au cours d'expériences sur la réaction d'oxydation de CO à la surface de plusieurs métaux de transition, notamment le platine et le palladium [TUR81, SAL82, HAGE96]. En mesurant le taux de production de CO_2, les auteurs observent une sorte d'oscillation très régulière dont la présence et la périodicité dépend fortement de la température et de la pression partielle de CO. Dans le cas du platine, par exemple, elles sont observées sur un large intervalle de pression partielle de CO ($0{,}001<PCO/PO_2<0{,}045$), et de température ($150°C<T<350°C$). Les auteurs ont associé ces oscillations à une modification réversible de l'état de surface de catalyseur.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Oxydée au départ, la surface du métal se réduit lentement en présence de CO qui en consommant l'oxygène chimisorbé (mécanisme de LH), augmente le taux de production de CO_2. Une fois tout l'oxygène de surface consommé, on observe une chute dans le taux de production. Ce cycle se poursuit ainsi, avec une nouvelle chimisorption de l'oxygène et une nouvelle réaction d'oxydo-réduction de métal.

Ces oscillations ne sont pas observées sur la conductance électrique. La procédure de mesure utilisée, ne permet de faire qu'une mesure toutes les 2 à 3 minutes et on effectue la moyenne sur plusieurs mesures ce qui a pour effet de faire disparaître les oscillations éventuelles.

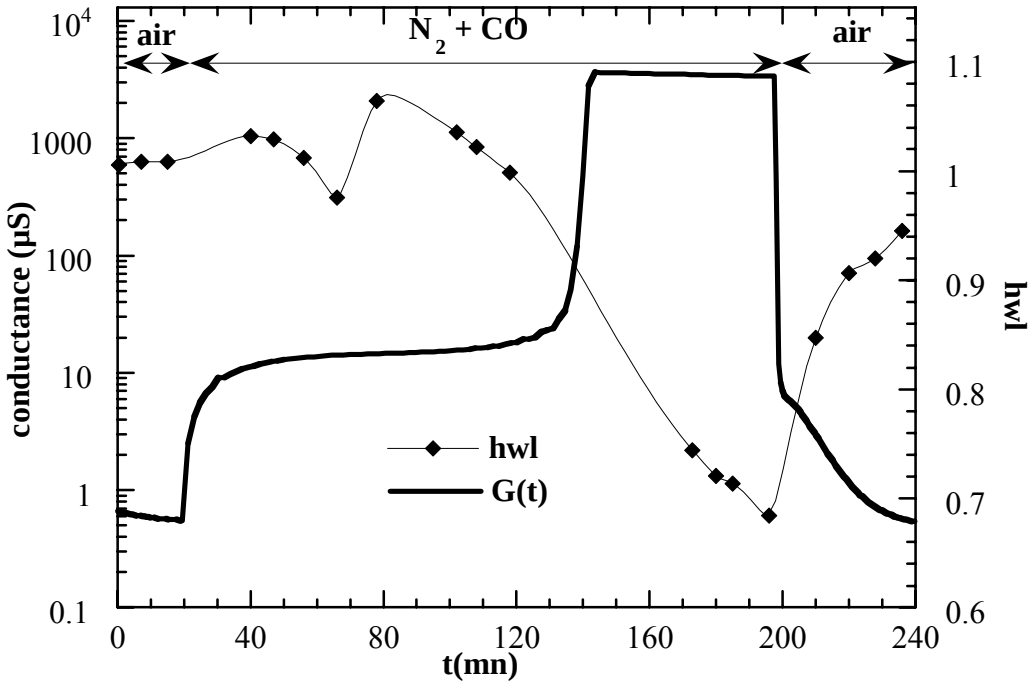


Figure V.30 : Cinétique de la réaction de réduction des agrégats de platine et évolution de la conductance électrique. Cas de SnO_2 + 3% Pt.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

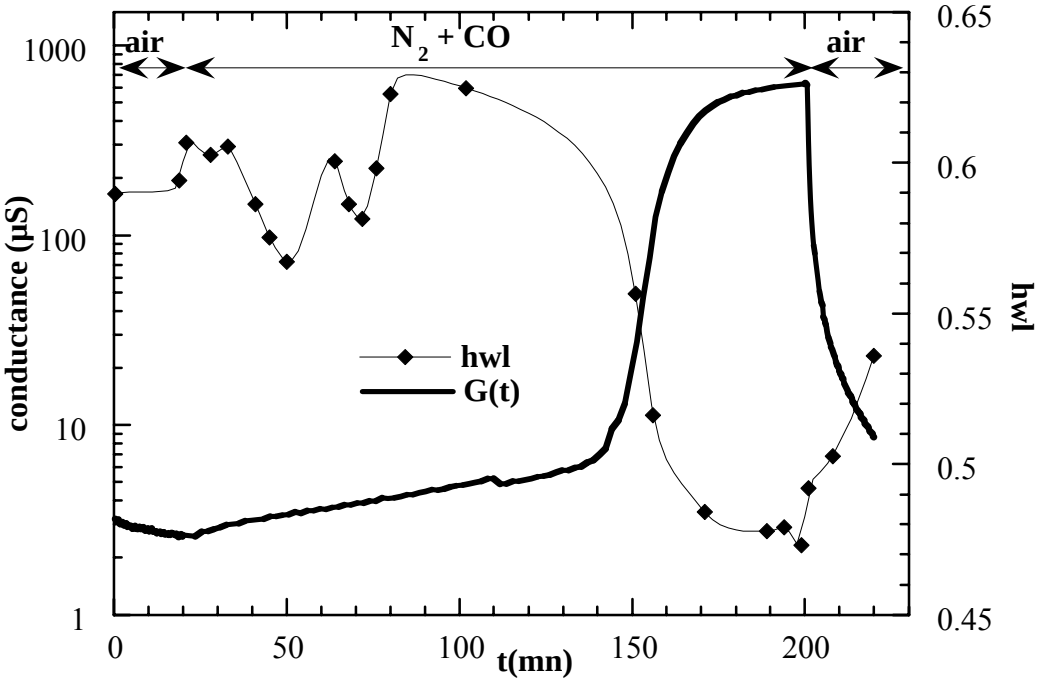


Figure V.31 : Cinétique de la réaction de réduction des agrégats de platine et évolution de la conductance électrique. Cas de SnO_2 + 6% Pt

Dans le cas de SnO_2 dopé 6% Pt, le premier plateau de conductance est moins net. Une conductivité importante sous air ou une faible participation de l'oxygène de SnO_2 à la réaction d'oxydoréduction du platine, est à l'origine de ce comportement.

A basse température (120°C), la cinétique de réduction des agrégats de platine est rapide. La figure V.32 montre que la rapidité de la réaction de réduction induit l'apparition du deuxième plateau de conductance seulement, quelques minutes après l'introduction du polluant. La présence d'oscillations, après l'étape de réduction des agrégats de platine, est liée à la réaction d'oxydo-réduction de platine.

Le passage sous air est marqué par une chute brutale de la conductance électrique de SnO_2 accompagnée par une réoxydation des agrégats de platine qui se manifeste par l'augmentation de hwl.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

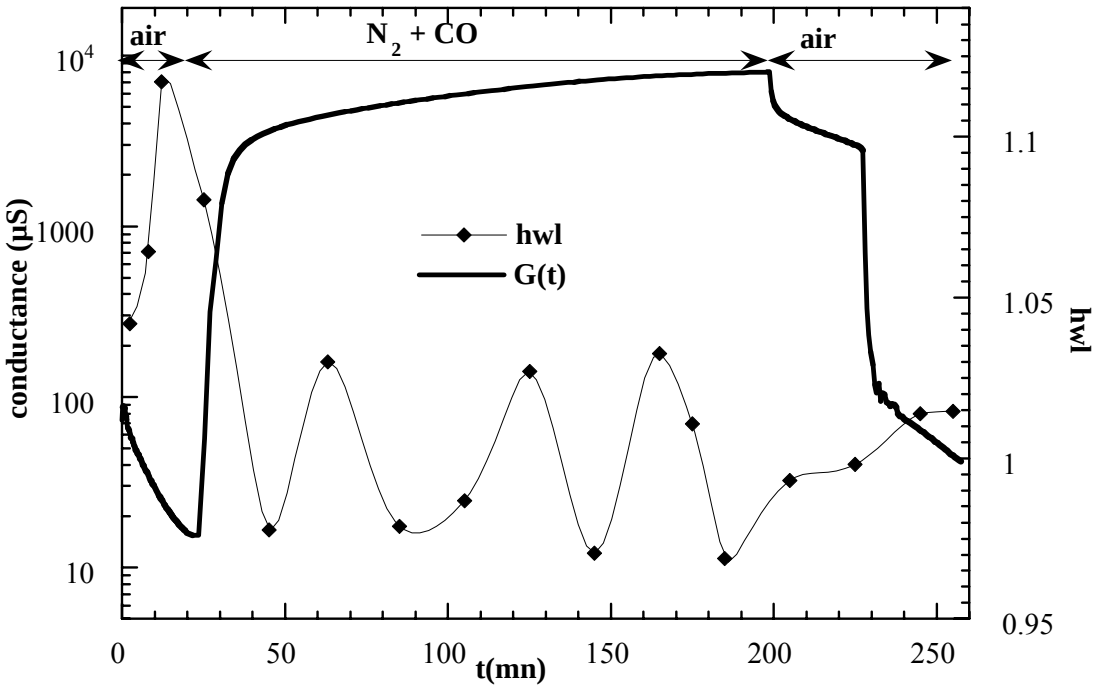


Figure V.32 : Mesure en cinétique sous N_2 + CO à 120°C (cas SnO_2 + 3% Pt).

II.IV- Conclusion

Dans cette partie, nous avons mis en évidence à l'aide d'expériences *in-situ* simultanées d'absorption X et de mesure de conductance électrique, l'existence d'une relation directe entre la réponse électrique et l'évolution de l'état d'oxydation du platine. Sous air + CO, la présence d'un pic de conductance à basse température, est liée directement à la réduction d'agrégats de platine. Cette réaction de réduction est aussi à l'origine du deuxième plateau observé sur la conductance électrique mesurée en régime dynamique.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

CHAPITRE V

TROISIEME PARTIE

DISCUSSION ET MODELISATION

Dans cette partie, les corrélations entre les différents résultats expérimentaux obtenus (AES, XAS, G(t,T)) seront utilisées pour mettre en évidence le rôle joué, sur la variation de la réponse électrique de SnO_2 dopé platine, par le taux de dopage, la température et la nature du gaz. L'origine du comportement électrique observé sous N_2+ CO sera recherché en relation avec la réduction des agrégats de platine.

III.I- Influence de la concentration en dopant

Nous avons montré que les couches les plus sensibles à la présence de CO sont les couches dopées avec de faibles concentrations de Pt. Toutes nos analyses montrent que, dans notre cas, nous avons une concentration optimale de platine de 3% (0.63% dans la couche). Pour cette concentration, la quantité d'oxygène chimisorbée à la surface de SnO_2 est la plus sensible à un traitement thermique sous CO ou sous O_2 (voir les analyses Auger) : les couches de SnO_2 présentent un maximum de sensibilité (tests électriques), et les analyses XAS montrent une sensibilité très importante de l'état d'oxydation de platine à toute variation de l'atmosphère gazeuse et de la température.

Pour des concentrations plus élevées (12 %), la quantité d'oxygène chimisorbé à la surface est presque insensible aux différents traitements. Les couches ne présentent aucune réponse électrique, résultat confirmé par EXAFS où les agrégats de platine ne changent pas leur état d'oxydation quelles que soient les conditions expérimentales.

Cet effet de concentration s'explique par une augmentation de la taille des particules de platine avec la quantité incorporée (analyses MET). La taille contrôle, en effet, le changement de l'état d'oxydation de platine et son activité catalytique. L'adsorption et la désorption de l'oxygène sont favorisées surtout aux faibles concentrations (Auger). Notons ici que cet effet de taille est aussi présent dans les composés au palladium [MAT88, McA87] et à l'argent [YAM83]. Seules les particules de taille très faible (de l'ordre de quelque nm) favorisent des interactions électroniques fortes entre les dopants et SnO_2. Un comportement similaire a été mis en évidence au cours de la réaction d'oxydation de CO sur des particules de palladium de faible taille [HEN89, HEN90].

D'autres études ont montré que l'activité catalytique des particules métalliques dépend essentiellement de deux facteurs : leur taille et leur densité. Les travaux de

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Matolin et al [MATO86, MATO98], ont démontré clairement que la vitesse d'oxydation de CO sur le palladium (système CO + O_2/Pd/Al_2O_3) augmente avec :

- La diminution de la taille des particules. Ceci peut s'expliquer, dans le cas des catalyses hétérogènes, par deux raisons. La première est l'augmentation du nombre d'atomes de surface qui présentent des liaisons pendantes capables de servir de site d'adsorption. Il est ainsi connu sous le nom d'effet géométrique qui peut se traduire aussi par une large accessibilité des molécules gazeuses aux sites du sommet et des arrêtes des particules (sites actifs). La deuxième raison, connue sous le nom d'effet électronique, suggère une évolution de l'état électronique des particules avec l'évolution de leur taille [BON85]. Les auteurs mentionnent que les atomes de surface présentent toujours un déficit en électron par rapport aux atomes du volume. Ce déficit, leur confère une grande réactivité vis-à-vis des gaz environnants.

- Une diminution de la densité des particules (nombre de particules par unité de surface). Matolin *et al* [MATO86] ont élaboré des particules de palladium de taille similaire (4,5 nm) mais avec deux densités différentes ($1,2*10^{12}/cm^2$ et $1,1*10^{11}/cm^2$). Les auteurs ont remarqué que l'activité catalytique des particules augment d'une manière significative avec la diminution de densité. Une augmentation du flux des molécules de CO vers les particules de palladium, par la diffusion sur la surface du substrat d'alumine, est identifiée comme étant la cause probable de cette évolution. Le processus de croissance conduit, en effet, avec l'augmentation du nombre des particules, à la formation d'agglomérats plus denses. Cette agglomération de particules diminue, par conséquent, la zone de diffusion disponible par particule de métal (connue sous le nom de zone de capture).

Pour notre part (système CO + O_2/Pt/SnO_2), nous avons mis en évidence l'existence de ces deux effets. L'augmentation de la sensibilité avec la diminution de la taille des particules de platine (cas de Pt 3, 6% et Pt 8, 12%) est corrélée avec une

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

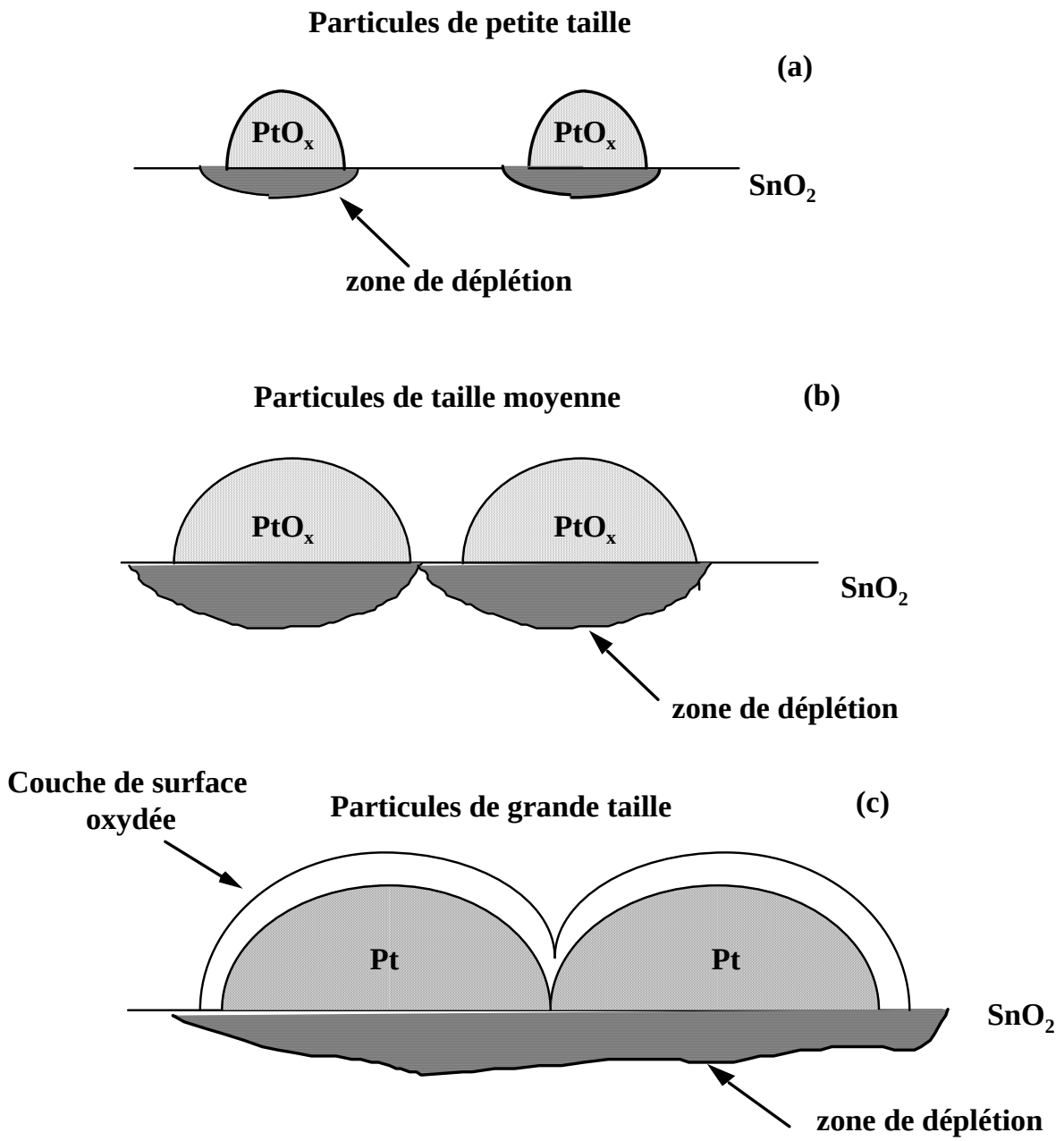


Figure V.33 : Modèle de Zhang appliqué dans le cas du Pt. (a) et (c) réponse électrique faible, (b) sensibilité maximale.

forte activité catalytique vis-à-vis du CO, et ce d'autant plus que les particules sont petites (3 et 6%). L'effet de la densité est présent dans le cas des couches de SnO_2 dopées 3 et 6% Pt. Dans ces deux cas, les agrégats de platine ont une taille très proche mais avec une densité beaucoup plus élevée dans le cas de Pt 6%.

Zhang et al [ZHA97] ont étudié l'influence de la taille des particules d'argent sur la réponse électrique des couches de SnO_2 dopé Ag. Ils ont mis en évidence l'existence d'une taille optimale qui confère aux couches testées sous hydrogène une sensibilité

maximale. Leur modèle comporte trois cas qui dépendent de la taille des particules (figure V.33) :

- Cas (a) : pour des tailles très faibles, les particules (totalement oxydées) très dispersées sont éloignées les unes des autres. L'évolution de leur état d'oxydation ne sera donc senti que localement, d'où une réponse électrique faible.

- Cas (b) : pour des tailles intermédiaires, une dispersion optimale des particules est obtenue. Cette dispersion permet, aux différentes régions de déplétion de se chevaucher et l'influence d'un changement dans l'état d'oxydation des particules sera sentie par toute la surface de SnO_2. Cette configuration permettra ainsi, d'obtenir une sensibilité maximale.

- Cas (c) : dans le cas de grosses particules (concentration élevée), seule la surface est oxydée et sera concernée par la présence d'un gaz réducteur.

Au vu de l'analogie entre nos résultats et ceux présentées par Zhang *et al*, on peut considèrer que ce modèle est applicable dans le cas des couches de SnO_2 dopées platine.

A haute température quelle que soit la nature de l'atmosphère (air pur ou CO), la conductance électrique des couches de SnO_2 dopées augmente avec la quantité de platine incorporée. Cette évolution est sans doute liée au nombre de jonctions Pt(métal)-SnO_2 qui s'accroît avec la quantité de platine et à la nature semi-conductrice de SnO_2.

III.II- Evolution en fonction de la température

Les analyses XANES montrent que la réaction de réduction des agrégats de platine sous CO est possible dans tous les domaines de température étudiés avec des cinétiques très différentes. A basse température, la réduction rapide des agrégats de Pt sous CO s'accompagne d'une augmentation importante de la conductance électrique. Le pic de conductance observé à basse température est lié la réaction de réduction des agrégats de platine.

L'influence de la température se manifeste surtout dans la cinétique de réduction des agrégats de platine. En effet, l'évolution thermique du temps de réponse électrique (chapitre IV) et du temps nécessaire à la réduction des agrégats de platine,

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

vont dans le même sens (figure V.34). La différence observée entre les deux temps est liée à une légère variation dans le débit du gaz polluant.

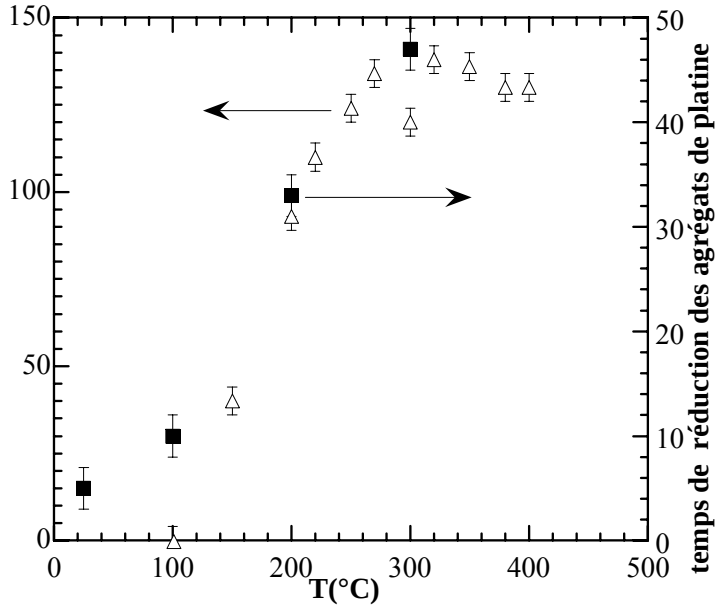


Figure V.34 : Evolution thermique du temps de réponse électrique (Δ) et du temps de réduction des agrégats de Pt(▪) (exprimé en minutes) obtenue à partir des résultats XANES.

III.III- Modèle d'interaction entre Pt-SnO_2 et CO

Sur la base de ces résultats, un modèle d'interaction peut être proposé ; Il permettra en particulier de prendre en compte l'évolution de la conductance électrique observée en régime dynamique et statique.

III.III.1- <u>Régime dynamique</u>

Dans ce régime on distinguera deux domaines de température :

III.III.1.1- Cas N_2 + CO

<u>Domaine haute température</u>

Dans le domaine de haute température (T ≥ 200°C) et sous CO/N_2 le platine oxydé réagit avec CO selon la réaction :

$$PtO_2 + CO \longrightarrow Pt + CO_2 \qquad (1)$$

Le platine réagit, ensuite, rapidement avec l'oxygène adsorbé à la surface de SnO_2 et retrouve son état oxydé selon la réaction :

$$Pt + 2O_{ads} \longrightarrow PtO_2 \qquad (2)$$

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Suite à ces réactions, la réponse électrique est modérée (région A dans la figure V.17). La diminution de la concentration de l'oxygène chimisorbé, ainsi qu'un déséquilibre entre les réactions en faveur de la réduction des agrégats de platine, conduisent à un changement de la conductance électrique. La modification s'effectue par l'intermédiaire d'une variation de la largeur de la zone de déplétion et au passage d'une faible proportion de platine à un état moins oxydé.

Après une période, dont la durée dépend fortement de la température, tout l'oxygène chimisorbé sera désorbé par le platine (la réaction (2) devient impossible). Les agrégats de platine continuent à oxyder CO selon la réaction (1) et donc se réduisent (figure V.16). A l'état réduit, les agrégats de platine se comportent comme des donneurs d'électrons et augmentent la conductance électrique (région B figure V.17).

La libération des sites d'adsorption du platine par l'oxygène permet non seulement la formation des liaisons Pt-Pt, mais aussi des liaisons Pt-C, liées à l'adsorption de CO. Pour la formation de ces dernières liaisons, le platine récupère des électrons précédemment cédés à SnO_2. Cette restauration d'électrons se traduit dans la réponse électrique par une légère diminution de la conductance électrique ce qui correspond à la région C dans la figure V.17.

Domaine basse température

A basse température, la diffusion de surface l'oxygène est très faible : seule, la réaction (1) est importante. Les agrégats de platine en présence de CO se réduisent rapidement et seule la deuxième partie de réponse électrique est observée (région B).

D'autres oxydes présentent ce type d'évolution en fonction de la température. Duprez *et al* [DUP98, MAR96] ont proposé une interprétation en termes de diffusion et de mobilité des espèces adsorbées à la surface. Les travaux sur l'oxyde de cérium (CeO_2) expliquent, en partie, les résultats qu'on vient de présenter. La mesure de la mobilité de l'oxygène, par échange isotopique O^{16} et O^{18}, adsorbé à la surface de CeO_2 montre que la mobilité de l'oxygène n'est significative qu'à partir des hautes température (au-delà de 200°C).

III.III.1.2- Cas air + CO

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Dans le système air + CO (condition réelle de l'utilisation du capteur) et à haute température, il faut tenir compte de l'adsorption de l'oxygène de l'air à la surface (réaction 3) qui permet de remplacer, en partie, l'oxygène consommé par l'oxydation de CO. Les lacunes d'oxygènes crées provoquent une faible augmentation de la conductance électrique par rapport à celle mesurée sous air pur (figure IV.15). Notons que le platine garde, dans ce cas, son état oxydé et catalyse seulement la désorption de l'oxygène.

$$O_{gaz} \longrightarrow O_{ads} \quad (3)$$

A basse température, la forte augmentation de la conductance vers 100°C est liée à la réduction des agrégats de platine qui, en passant à l'état réduit cèdent des électrons à SnO_2, et augmentent la conductance électrique. Nous avons montré que, sous CO/N_2 et à basse température, la diffusion de l'oxygène est très faible et les agrégats de platine se réduisent rapidement. Dans cette gamme de température et sous air + CO, nous avons observé une interaction maximale entre CO et le platine (figure V.27).

III.III.1.3- Sous air pur

A toute température, en passant sous air, le platine réagit rapidement avec l'oxygène et la conductance électrique chute. La réaction d'oxydation devient de plus en plus difficile avec la diminution de la température (hwl augmente faiblement lorsque la température diminue). La formation des liaisons $Pt\text{-}O_x$, entraine une récupération des électrons précédemment injectés dans la bande de conduction de SnO_2 et une zone de déplétion dépourvue de charge libre se forme à l'interface platine-dioxyde d'étain.

III.III.2- <u>Régime statique</u>

En régime statique, la présence d'oxygène dans le gaz polluant modifie principalement l'évolution thermique de la conductance (figure IV.3). Dans le cas de N_2 + CO (figure IV.5), la conductance évolue rapidement et fortement vers 250°C, puis elle se stabilise. Le passage des agrégats à l'état métallique explique ce comportement. Sous air + CO, la conductance augmente progressivement en-dessous de 300°C, pour atteindre un maximum vers 150°C. Cette évolution est liée à une modification des vitesses des réactions (1), (2) et (3) et principalement à une augmentation de la vitesse de réduction des agrégats de platine qui atteint son

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

maximum à 150°C. Cette réduction engendre un transfert électronique du platine vers la bande de conduction de SnO_2 et augmente ainsi la conductance électrique. En-dessous de cette température, l'interaction Pt/CO est plus faible. CO peu mobile inhibe l'adsorption de l'oxygène et empêche la réaction d'oxydation [CAM80, ENG79]. Engagé dans une liaison type Pt-C, le platine récupère une proportion d'électrons transférés précédemment vers SnO_2, ce qui a pour effet de diminuer la conductance à plus basse température.

Ces explications basées sur les résultats des mesures électriques et des analyses XAS sont bien supportées par les travaux de Campbell [CAM80].

Une partie des résultats présentées ci-dessus sont en bon accord avec ceux de Geof *et al* [GEO96] sur SnO_2 dopé Pt. En utilisant la corrélation entre des mesures XPS (détermination des différents états d'oxydation des atomes en interaction avec CO) et des mesures MS (mass spectrometry), les auteurs ont déterminé les différents régimes d'oxydation de CO. Leurs principales conclusions sont :

- Aucune oxydation de CO n'est observée à la température ordinaire pour SnO_2 pur

- L'oxydation de CO sur SnO_2 se fait à $T \geq 200°C$

- Deux pics d'oxydation de CO sur SnO_2 dopé Pt sont présents à T = 100°C et T= 200°C. Le premier est corrélé à l'oxydation de CO sur le Pt oxydé ; le deuxième, à l'oxydation de CO sur la surface de SnO_2. L'absence du deuxième pic de conductance dans nos mesures est liée à l'étalement de la réaction d'oxydation de CO à la surface les particules du platine sur un domaine de température plus large, (la réaction d'oxydation de CO commence vers 300°C). Cette réaction masque l'effet d'une oxydation directe à la surface du dioxyde d'étain.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

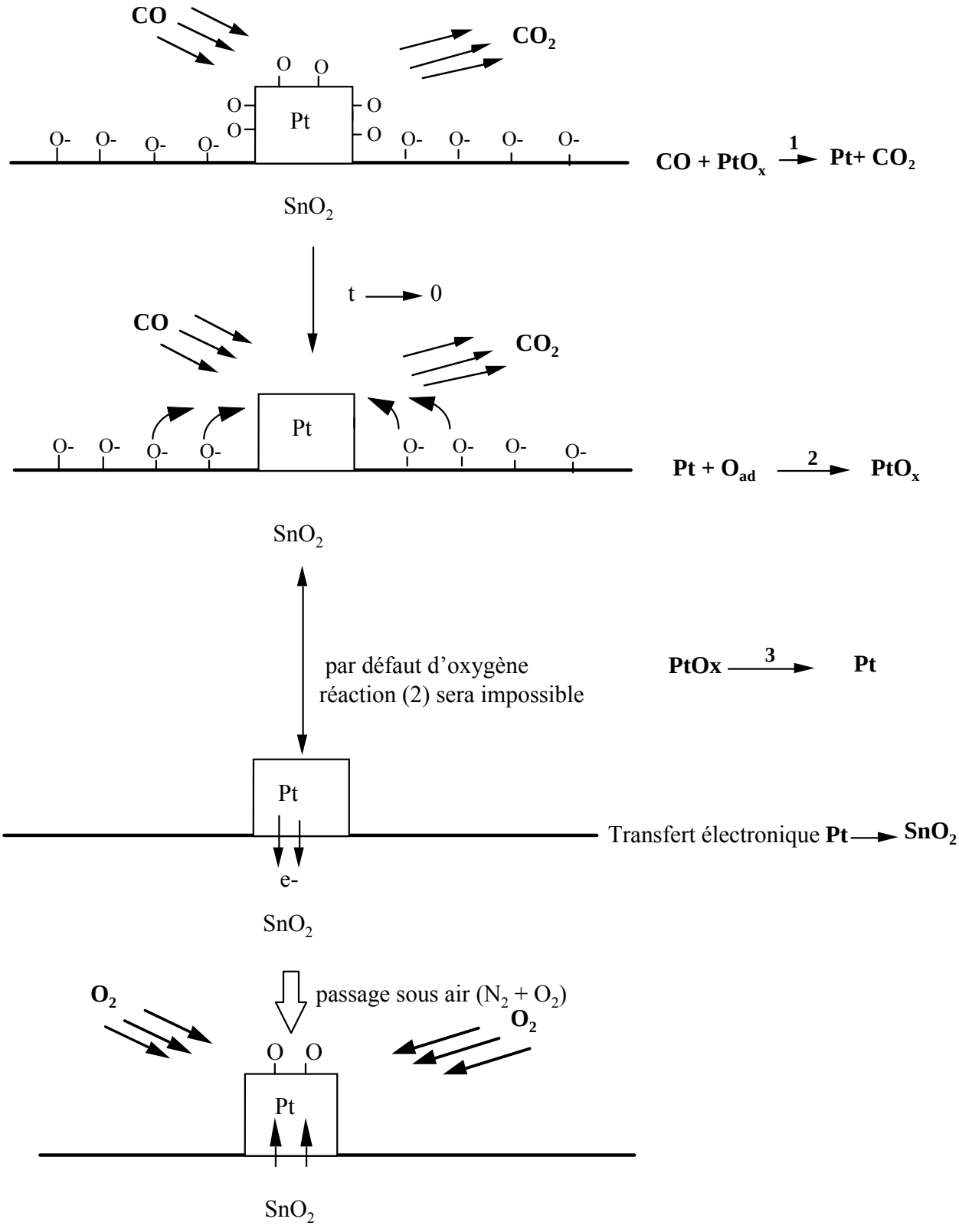


Figure V.35 : Mécanismes d'interaction CO/Pt/SnO_2 (t : temps).

Sur la figure V.35, nous avons résumé les différentes étapes de l'interaction Pt/CO. Notons simplement ici, qu'on a négligé l'interaction directe entre le monoxyde

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

de carbone et la surface de SnO_2 car la réponse électrique qui résulte de cette interaction (cas SnO_2 pur) est très faible par rapport à celle obtenue avec SnO_2 dopé.

III.IV- Conclusion du chapitre V

Nous conclurons ce chapitre avec un rapide bilan entre l'état des connaissances sur les interactions solide-gaz à la surface de SnO_2 au tout début de notre travail et sur ce qu'il est devenu en particulier dans le cas de CO, à la suite de notre étude.

Avant :

- L'effet de l'incorporation de platine sous forme de dopant était assez mal compris et donnait même lieu à controverse. Yamazoe, par exemple a proposé un effet de type spillover pour expliquer l'évolution de la conductance sous gaz [YAM83]. Geof *et al* [GEO96], expliquent eux la présence du pic de conductance à basse température par l'oxydation de CO à la surface du platine.

- A notre connaissance, jusqu'à nos travaux aucune étude *in-situ* de l'évolution de l'état du platine dispersé à la surface de grains de SnO_2 en films minces n'avait été réalisée. Cette étude aurait en particulier permis d'expliquer le rôle des particules métalliques dans le processus de détection. Elle aurait aussi permis d'observer dans des conditions réelles, l'évolution simultanée de la conductance électrique et de l'état du platine, et de déterminer la relation entre les deux.

- Si dans certains cas, le rôle des dopants (Pd, Ag) dans le processus de détection est dû à une interaction électronique avec SnO_2 [MATU88] [YAM90], les auteurs ne font mention d'aucun argument qui pourrait expliquer l'observation de cette interaction à basse température.

- Dans le cas des couches platinées, l'influence de la concentration du dopant n'a pas été suffisamment étudiée, en particulier, pour expliquer son effet sur la réponse électrique en présence d'un gaz polluant.

Au cours de notre travail, nous avons montré que :

- Un transfert électronique du platine vers SnO_2 est responsable du comportement électrique des couches de SnO_2 dopées au platine respectivement à haute et à basse température. Des mesures *in-situ* simultanées d'absorption X et de

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

conductance ont montré que le pic de conductance observé à basse température (sous air + CO) apparaît suite à la réduction des agrégats de platine.

- Très mobile à haute température, l'oxygène empêche la réduction des agrégats de platine et par conséquent l'augmentation de la conductance. A basse température, l'oxygène diffuse peu et les agrégats de platine se réduisent rapidement conduisant à l'apparition d'un pic de conductance électrique.

- L'état d'oxydation du platine et son évolution en présence de CO sont principalement contrôlés par la taille des agrégats. Dans le cas des échantillons dopés 12% Pt, le platine à toujours un comportement métallique et ses propriétés catalytiques sont faibles. Dans le cas des couches dopées 3 et 6% Pt, la taille des particules de platine est très faible et l'état d'oxydation du métal dépend, fortement, de la nature de l'atmosphère gazeuse environnante ainsi que de la température.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

CHAPITRE VI

INTERACTION SOLIDE-GAZ A LA SURFACE DE FILMS MINCES DE SnO_2 DOPES AU PLATINE, EN PRESENCE DE H_2S : ANALYSE PRELIMINAIRE

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

CHAPITRE VI

INTERACTION SOLIDE-GAZ A LA SURFACE DE FILMS MINCES DE SnO_2 DOPES AU PLATINE, EN PRESENCE DE H_2S : ANALYSE PRELIMINAIRE

Ce chapitre présente une étude préliminaire du comportement électrique de couche de SnO_2 dopé platine en présence de sulfure d'hydrogène (H_2S). L'objectif sera de comparer ce comportement à celui observé en présence de monoxyde de carbone. Des analyses *in-situ* menées simultanément par absorption X et mesure de conductance seront présentées. Elles ont pour but la détermination de la nature de l'interaction à l'origine de la réponse électrique en présence de H_2S.

I- Conductance électrique

I.1- Régime statique

La figure VI.1 montre la variation de conductance électrique en fonction de la température d'une couche de SnO_2 dopée 3% Pt sous N_2 + 100 ppm H_2S. Nous avons observé la présence d'un pic de conductance à basse température (au-dessous de 100°C). La valeur du maximum obtenue est beaucoup plus grande que celle obtenue sous CO. Les sensibilités enregistrées sous H_2S peuvent atteindre des valeurs dix fois plus élevées (figure VI.2).

Dans le cas de SnO_2 pur, les courbes de conductance présentent des pics très larges avec des maxima beaucoup moins élevés que ceux des couches dopées (figure VI.3). La sensibilité ne dépasse pas 60.

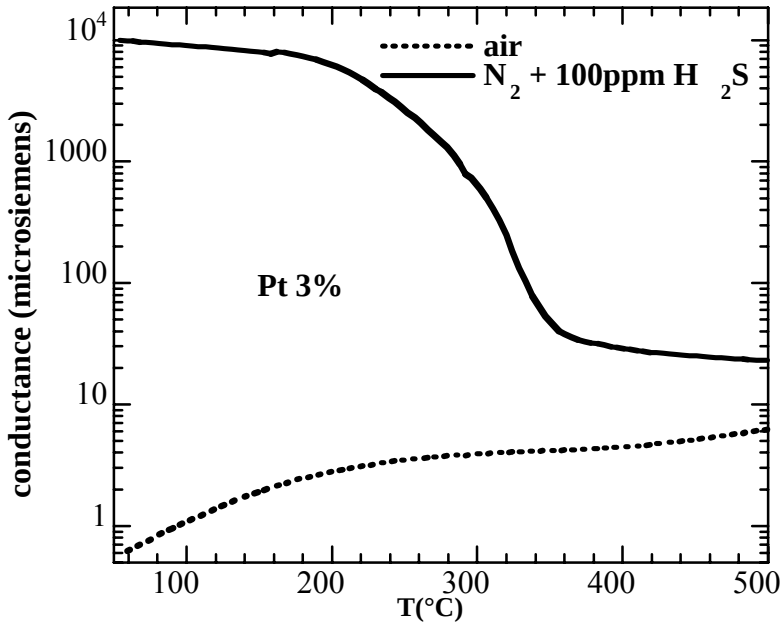


Figure VI.1 : Réponse électrique d'une couche de SnO_2 dopé Pt (3%) sous N_2 + 100ppm H_2S.

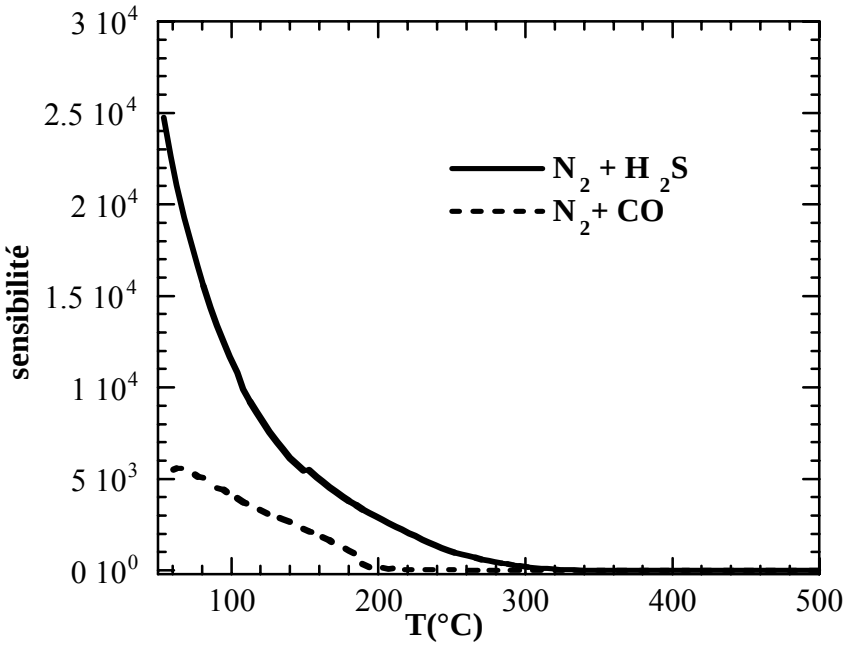


Figure VI.2 : Evolution de la sensibilité mesuré sous H_2S et sous CO en fonction de la température.

I.2- Régime dynamique

I.2.1- Cas de SnO_2 pur

Dans toute la gamme de température explorée (figure VI.4), l'évolution thermique de la conductance de SnO_2 pur présentent une croissance monotone. La cinétique de réaction du capteur change avec la température. Le temps de réaction et de

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

régénération diminue avec l'augmentation de la température de mesure. Deux réactions sont responsables de ce type de comportement. Une

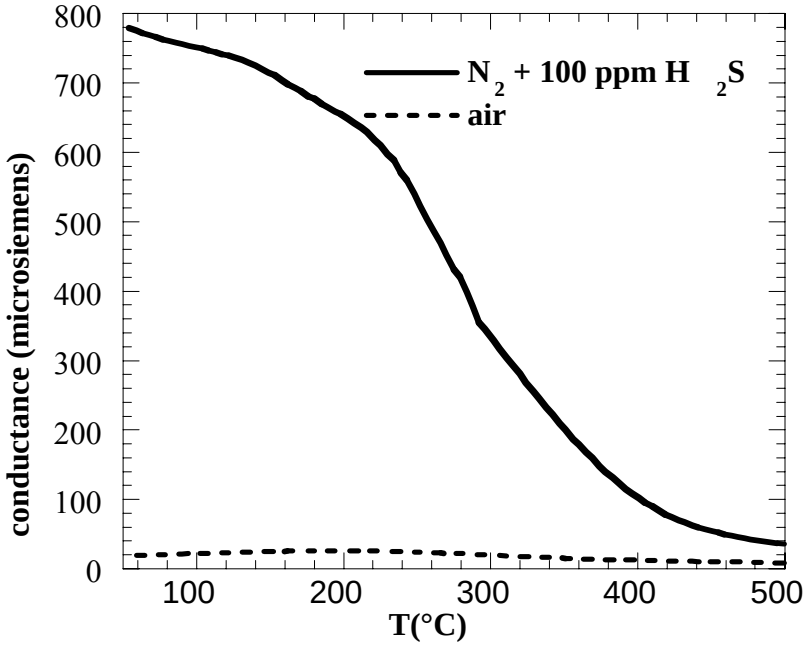


Figure VI.3 : Evolution de la réponse électrique de SnO_2 pur en fonction de la température en présence de H_2S.

réduction de la surface de SnO_2 selon la réaction [CAP81, ZEM88]:

$$H_2S + 3\ O^{2-} \longrightarrow SO_2 + H_2O + 6e^-$$

Les expériences de diffusion Raman réalisées par Pagnier *et al* [PAG99] ont prouvé que la formation réversible d'entités chimiques de type SnS_x est à l'origine de la variation de conductance de SnO_2 en contact de H_2S.

I.2.2- Cas des couches platinées

La conductance en mode cinétique sous H_2S présente un comportement différent de celui observé sous N_2 + CO. En-dessous de 350°C, la conductance augmente de façon monotone et tend asymptotiquement vers une valeur maximale (figure VI.5). Les différents régimes d'évolution obtenus avec CO ne sont pas observés dans ce cas. Bien que l'allure de la courbe ressemble à celle obtenue avec les couches non dopées, la valeur maximale atteinte avec les cou-

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

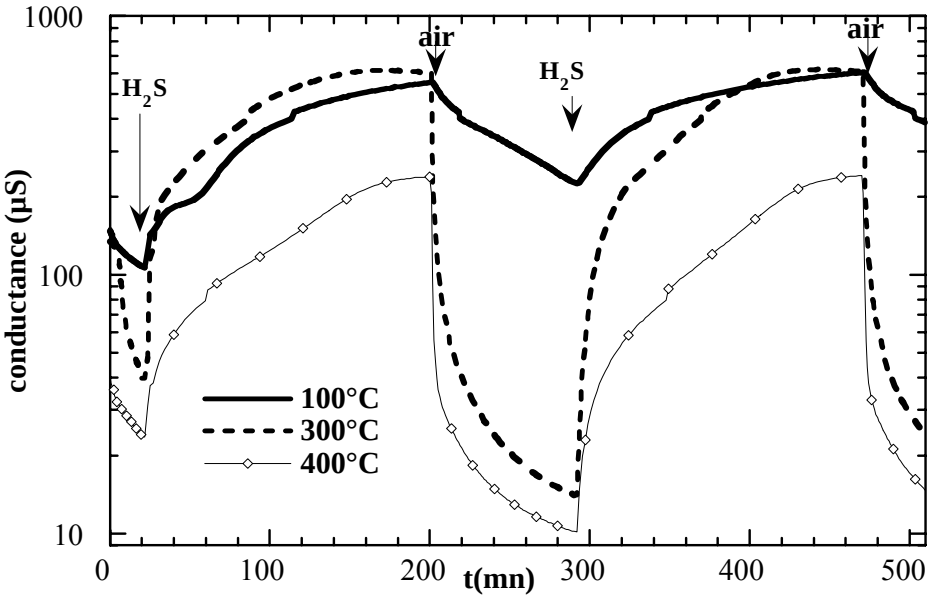


Figure VI.4 : Conductance électrique de SnO_2 en présence de H_2S.

ches dopées est beaucoup plus importante que celle obtenue avec SnO_2 pur (figure VI.6).

Avec la diminution de la température, la cinétique de réponse du capteur devient très lente : à 100°C après 90 mn le capteur ne parvient pas à rejoindre sa ligne de base.

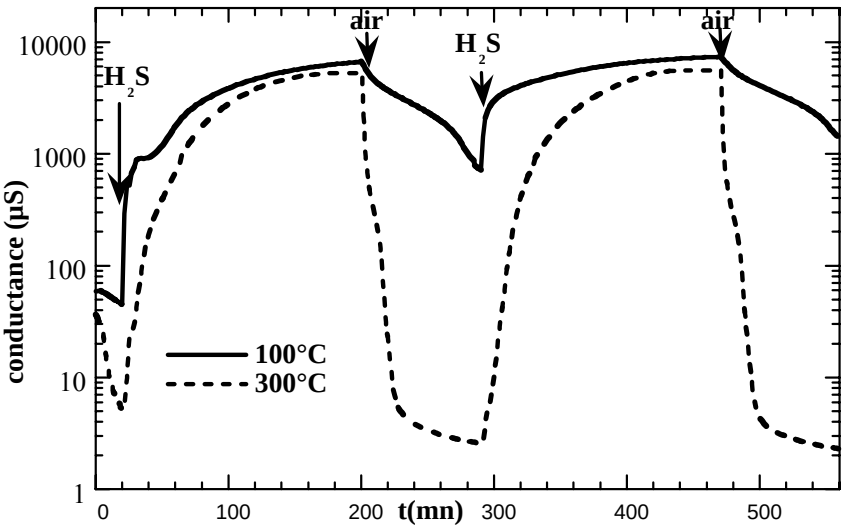


Figure VI.5 : Cinétique sous H_2S pour deux températures différentes (cas SnO_2 + 3% Pt).

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

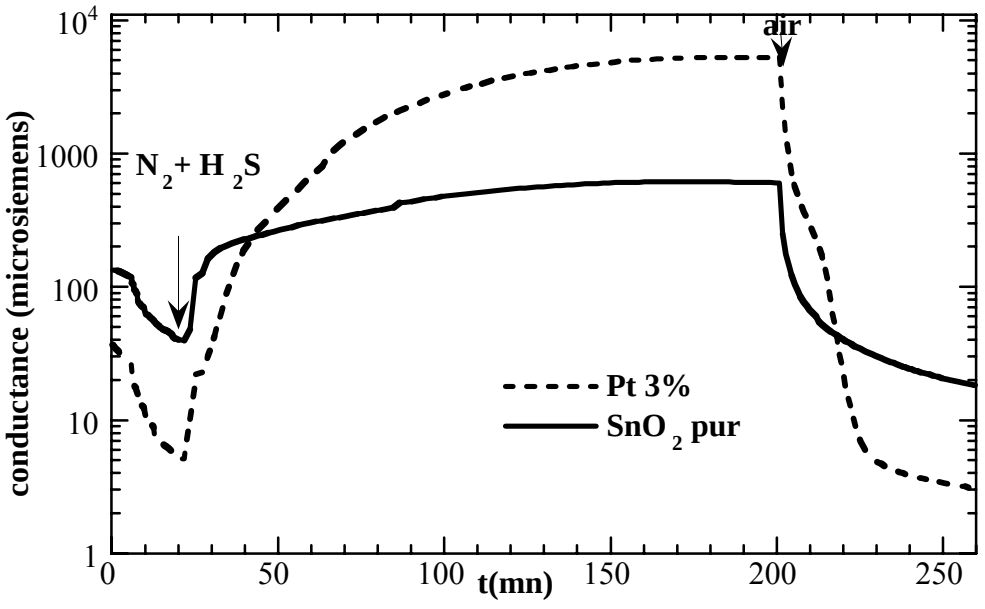


Figure VI.6 : Cinétique de la conductance sous H_2S des couches de SnO_2 dopées 3% Pt comparée avec celle obtenue avec SnO_2 pur (T = 300°C).

A plus haute température (T ≥ 400°C), les maxima atteints sont beaucoup moins élevés (cas de Pt 3% : G = 5500 µS à 300°C contre 194 µS à 400°C). Cependant, l'allure des courbes de conductance présente les régimes observés avec CO. Alors que les valeurs de conductance sous N_2 + CO sont très reproductibles, sous H_2S, la valeur du maximum change avec le cycle de mesure (figure VI.7).

Il est bien connu [JIT71] qu'au-dessus de 400°C, H_2S à l'état gazeux se décompose pour former de l'hydrogène (H_2) et du soufre (S_2). La diffusion de l'hydrogène réduit les agrégats de platine et conduit à l'apparition du deuxième changement dans la conductance électrique suite à un transfert électronique vers la bande de conduction du dioxyde d'étain. Cette interaction électronique entre le dopant et SnO_2 en présence d'hydrogène a été décrite dans le cas des couches dopées Pd ou Ag (voir chapitre I) : les dopants oxydés au départ (sous air) se réduisent au contact de l'hydrogène ce qui conduit à une augmentation de la conductance électrique [MATU88, YAM90].

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

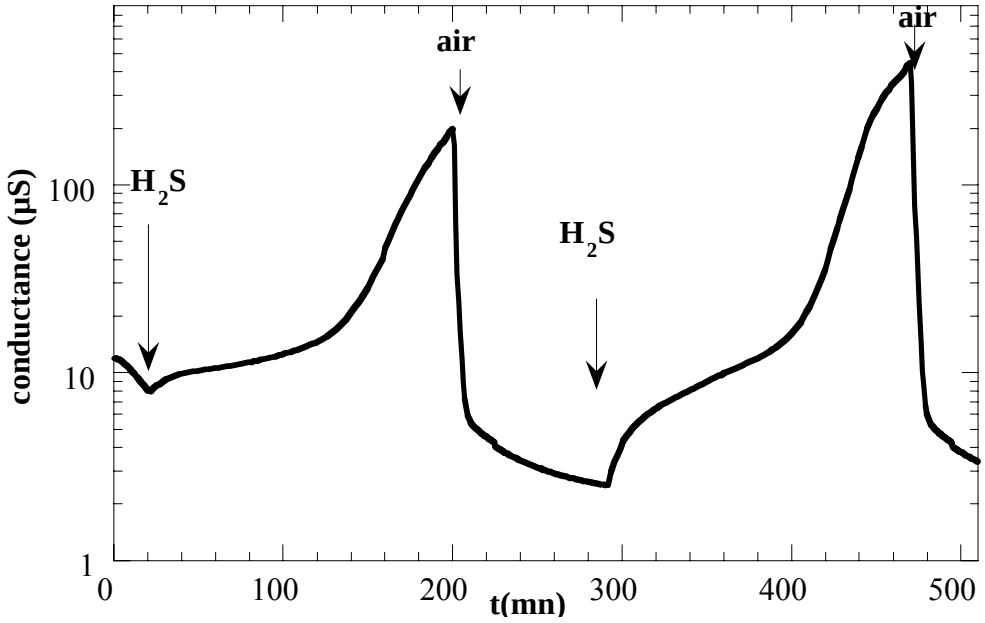


Figure VI.7 : Régime dynamique sous H_2S à 400°C (SnO_2 + 3% Pt).

II- Analyses *in-situ* simultanées par absorption X et mesure de conductance

Au cours d'expériences XANES *in-situ* couplées à des mesures de conductance sur des couches de SnO_2 dopées platine, le mode opératoire étant identique à celui des études avec CO (chapitre V), nous avons retrouvé les caractères principaux de l'évolution thermique de la réponse électrique.

Au contact de H_2S et en-dessous de 300°C, la raie blanche diminue fortement. A la différence des mesures effectuées sous CO, nous n'avons pas observé d'évolution notable de position du seuil. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'interaction Pt-H_2S conduit à la formation d'entités du type PtS et non au passage des agrégats de platine à un état réduit (comme c'était le cas sous CO). Le maximum d'interaction a été observé vers 200°C (figure VI.8), marqué par une chute très rapide de la hauteur de la raie blanche (augmentation dans la conductance électrique). A basse température ($T \leq$ 100°C), la cinétique de la réponse électrique est plus lente et la chute de hwl est observée 100 mn après l'introduction de H_2S (figure VI.9).

A plus haute température, la faible réponse électrique obtenue précédemment coïncide avec une très faible interaction entre le platine et H_2S (figure VI.10).

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

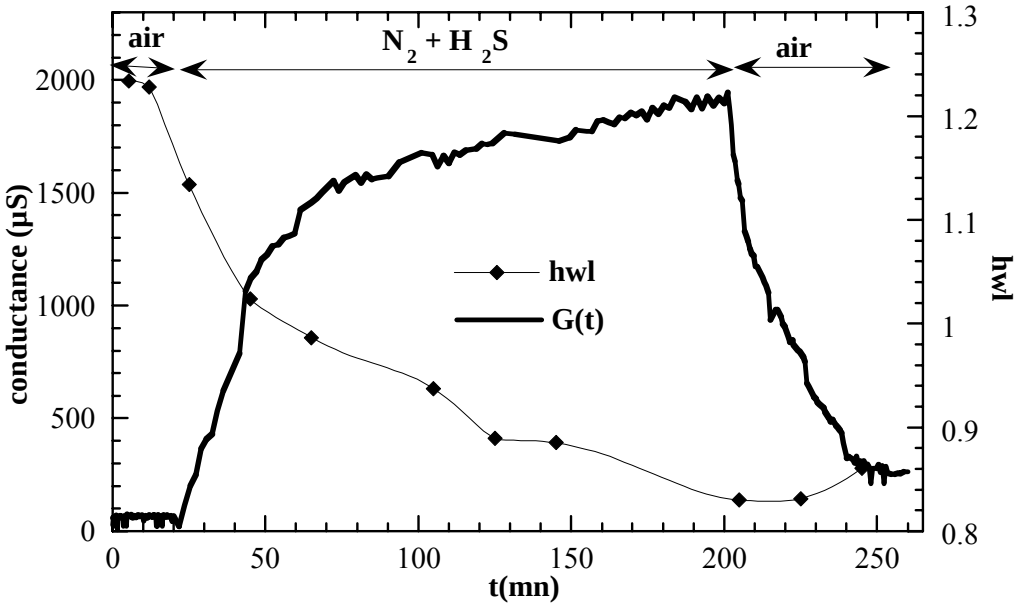


Figure VI.8 : Mesure simultanée, en fonction du temps, de la hauteur de la raie blanche et de la conductance électrique, en présence de H_2S (T = 200°C).

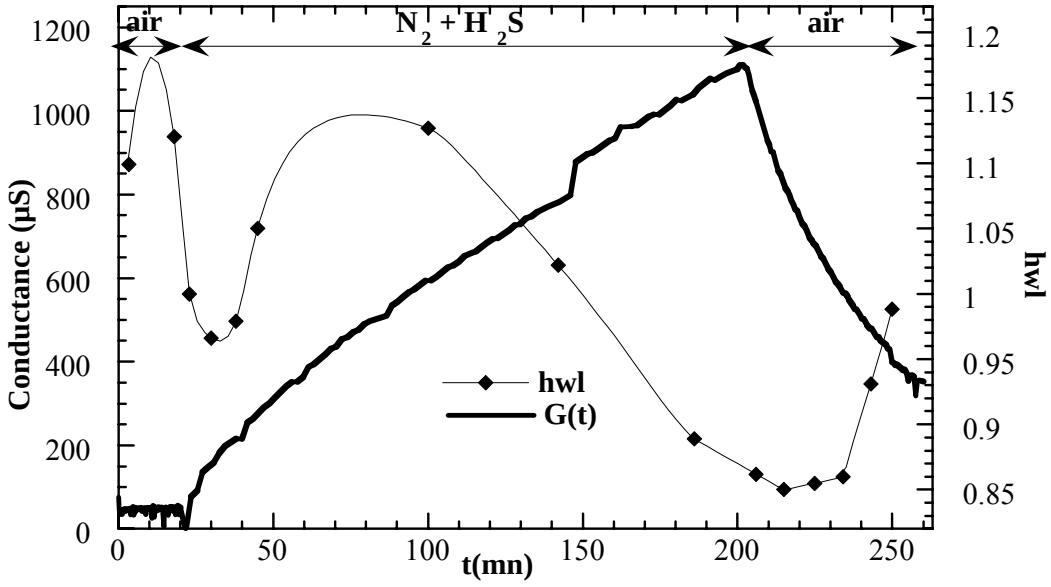


Figure VI.9 : Mesure simultanée, en fonction du temps, de la hauteur de la raie blanche et de la conductance électrique, en présence de H_2S (T = 100°C).

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

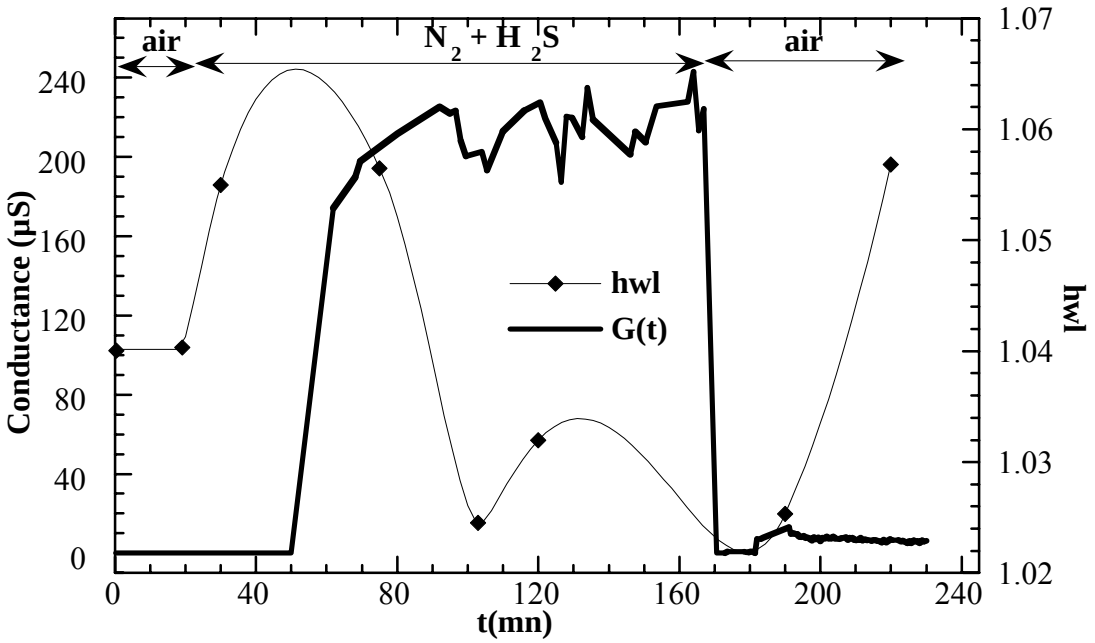


Figure VI.10 : Mesure simultanée, en fonction du temps, de la hauteur de la raie blanche et de la conductance électrique, en présence de H_2S (T = 300°C).

III- Discussion

En présence de H_2S, Rumyantseva *et al* observent un comportement électrique similaire avec des couches de SnO_2 dopé cuivre [RUMY97]. Des mesures par XPS, DRX [TAM92, SAR95] montrent que, sous air, CuO, « semi conducteur plus résistif que SnO_2 », interagit par transfert électronique avec la surface de SnO_2 (formation d'une jonction type p-n) pour conduire à un élément très résistif. En présence de sulfure d'hydrogène, l'oxyde de cuivre est sulfuré pour former CuS (bon conducteur) conduisant à une diminution importante de la résistivité électrique. Sous air, les couches dopées présentent une résistivité plus élevée que les couches pures et une résistivité beaucoup moins élevée en présence de H_2S. Ces deux propriétés permettent, à l'aide, d'un dopage approprié, d'obtenir des sensibilités très importantes [RUMY96].

A la lumière de ces résultats, l'évolution de la réponse électrique des couches platinées vis-à-vis de H_2S peut être résumée en quelques points :

* Une accélération par le platine de la réaction d'adsorption de H_2S et sa diffusion vers l'oxygène de surface ainsi qu'une augmentation de la vitesse de désorption des produits des réactions (effet spillover).

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

* Les agrégats métalliques peuvent réagir directement avec H_2S pour former des sulfures métalliques plus conducteurs. Cette hypothèse est supportée par une analyse *in-situ* de la sulfuration des particules de platine (sous H_2S). Oxydé (PtO_x) sous air, le platine, en présence de H_2S, forme des liaisons Pt-S qui remplace des liaisons Pt-O [BEN95]. Nos analyses XANES sont aussi en accord avec cette hypothèse. Elles prouvent que le platine oxydé au départ évolue vers un état plus conducteur.

Dans le cas des températures élevées ($T \geq 400°C$), une réaction directe entre les agrégats de platine et les produits de décomposition de H_2S, est possible. L'impact de la réduction des agrégats de platine se traduit par l'apparition d'un second pic de conductance.

IV- Conclusion du chapitre VI

La conductance des couches de SnO_2 dopé au platine est très sensible à la présence de H_2S et, en particulier en-dessous de 50°C. A cette température la sensibilité peut atteindre 30000.

Bien que la réponse électrique obtenue en régime statique soit très voisine de celle observée sous CO, en régime dynamique son allure générale est bien différente et sans doute liée à la formation d'entités sulfurées plus conductrices.

En cinétique, deux régimes peuvent être distingués :

* au-dessous de 350°C, la conductance augmente de façon monotone avec des maxima très élevés (par rapport à SnO_2 pur). Cette sensibilité coïncide avec une chute de la hauteur de la raie blanche en présence de H_2S. A la différence des mesures effectuées sous CO, nous n'avons pas observé d'évolution notable de la position du seuil. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'interaction Pt-H_2S conduit à la formation d'entités type PtS et non au passage des agrégats de platine à un état réduit (comme c'était le cas sous CO).

** à plus haute température ($T>350°C$), l'évolution de la conductance est similaire à celle observée sous N_2 + CO. Dans ce cas H_2S à l'état gazeux se décompose pour former de l'hydrogène et du soufre. La diffusion de l'hydrogène réduit les agrégats de platine et conduit à l'apparition du deuxième changement dans la conductance électrique suite à un transfert électronique vers la bande de conduction du dioxyde d'étain.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

CHAPITRE VII

CONDUCTANCE ELECTRIQUE DE COUCHES DOPEES AU PALLADIUM EN PRESENCE DE CO, H_2 ET H_2S

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

CHAPITRE VII
CONDUCTANCE ELECTRIQUE DE COUCHES DOPEES AU PALLADIUM EN PRESENCE DE CO, H_2 ET H_2S

I- Introduction

Ce chapitre est consacré aux propriétés électriques sous CO d'une série de couches de SnO_2 dopé palladium. Le palladium étant un élément de catalyse au même titre que le platine, d'éventuelles analogies sur le comportement électrique des films dopés au Pd pourront être interprétés au niveau des échanges solide-gaz à l'échelle atomique sur la base des résultats obtenus avec le platine.

Nous présenterons tout d'abord dans la première partie de ce chapitre un bref rappel des conditions d'élaboration et des propriétés microstructurales des couches dopées palladium, suivie d'une analyse des propriétés électriques sous CO. Une deuxième partie sera consacrée aux interactions avec deux autres gaz réducteurs, l'hydrogène (H_2) et le sulfure d'hydrogène (H_2S).

II- Conditions expérimentales

II.1- Elaboration

Pour comparer nos résultats avec ceux des couches dopées Pt, nous avons gardé les mêmes conditions d'élaboration.

Nous avons élaboré nos couches à une température de 520°C sous air sec. Dans ces conditions, Tadeev *et al* [TAD98] ont montré que les couches pures et dopées platine ou palladium présentent des propriétés microstructurales assez proches. Une comparaison des réponses des couches est alors possible. Les épaisseurs des couches sont estimées, sauf indication contraire, à 1µm.

Les couches sont élaborées avec des concentrations de Pd différentes : 3, 6, 8, 10, 12%. Des mesures de la concentration de Pd dans les couches et de la taille des grains de SnO_2 vont être présentées par la suite mais, pour des raisons de brièveté, nous

allons exprimer, les concentrations en pourcentage atomique de palladium par rapport à l'étain dans la solution source.

II.2- Mesures électriques

La première partie de ce travail, porte sur les mélanges : air + 300 ppm CO et N_2 + 900 ppm CO. Les premières mesures sont de type G(T) entre 50 et 500°C. Dans un deuxième temps, elles sont effectuées en cinétique (régime dynamique). Nous avons gardé le même protocole de mesure utilisé avec les couches platinées, où des cycles lents de 180 mn sous polluant et de 60 mn sous air sont réalisés. Dans une troisième étape, nous étudierons en mode cinétique et à température fixe (100°C), l'influence sur les propriétés électriques de la concentration de polluant.

Dans la deuxième partie, nous présentons des tests électriques sous N_2 + 100 ppm H_2S et Ar + 1000 (2000) ppm H_2. Les deux gaz sont sélectionnés dans le but de favoriser le comportement électrique des couches, en absence d'oxygène, ceci pour faciliter l'identification des mécanismes à l'origine de l'interaction solide-gaz à la surface des films. Nous allons principalement nous concentrer sur l'analyse des allures des courbes de conductance obtenues en régime dynamique. Cette analyse nous servira, par la suite, pour exposer les principes d'interaction gaz/Pd/SnO_2.

III- Etude microstructurale

III.1- Texture des couches

Une orientation préférentielle selon l'axe **c** a été détectée dans les spectres de diffraction X en comparant l'intensité des raies 110 et 101 aux autres raies de diffraction (figure VII.1). Une évolution de l'orientation préférentielle a été aussi observée avec l'augmentation de la concentration du dopant.

Nous avons mesuré la taille moyenne des cristallites de SnO_2, en utilisant les diagrammes de DRX (diffractomètre Siemens θ/2θ). Le tableau VII.1 donne la variation de la taille moyenne selon deux directions <110> et <101>, en fonction de la concentration de Pd. Les concentrations dans la solution sont données en pourcentage atomique de palladium par rapport à l'étain. Dans la couche, le pourcentage de Pd

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

(déterminé par microsonde de Castaing) est donné par rapport à tous les atomes constituant le film (Sn, O et Pd).

La taille moyenne (mesurée par la formule de Debye-Scherrer) diminue dans la plage de concentration de 1.5 à 8%, puis augmente de nouveau pour des concentrations plus importantes.

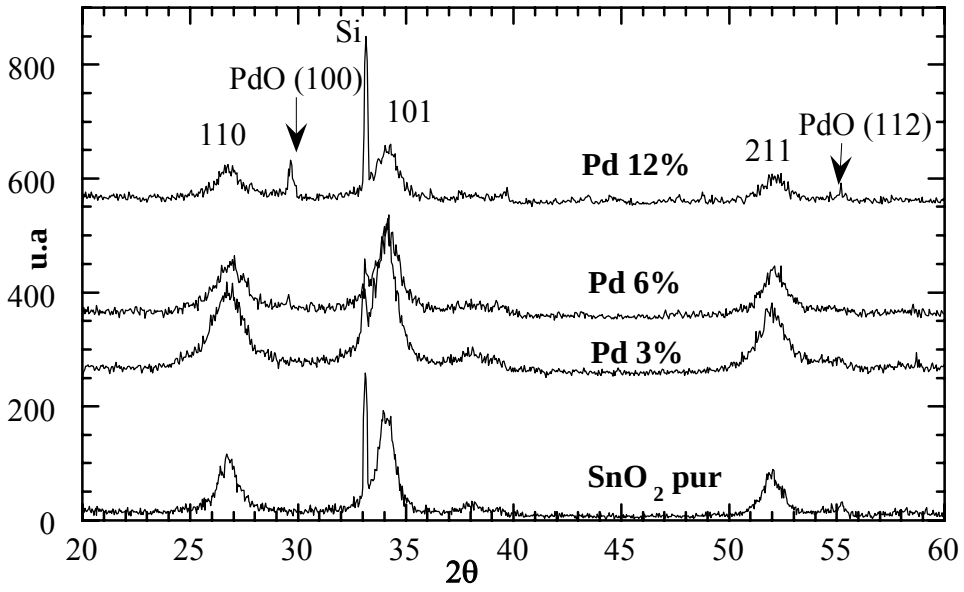


Figure VII.1 : Spectre de DRX des couches de SnO_2 dopées Pd (S: substrat de Si).

Pd/Sn %(solution)	Pd % at(couche)	d110 (nm)	d101 (nm)	I_{110}/I_{101}
0	0	10,6	12	0,64
3	0 45	6	8 33	0,59
6	1 1	7 1	8 34	0,61
8	1 8	5 7	7 6	0 65
10	2 7	12	8	0 7
12	4 2	9 8	11 9	0 87

Tableau VI.1 : Evolution de la taille des grains (nm) en fonction de la concentration de dopage.

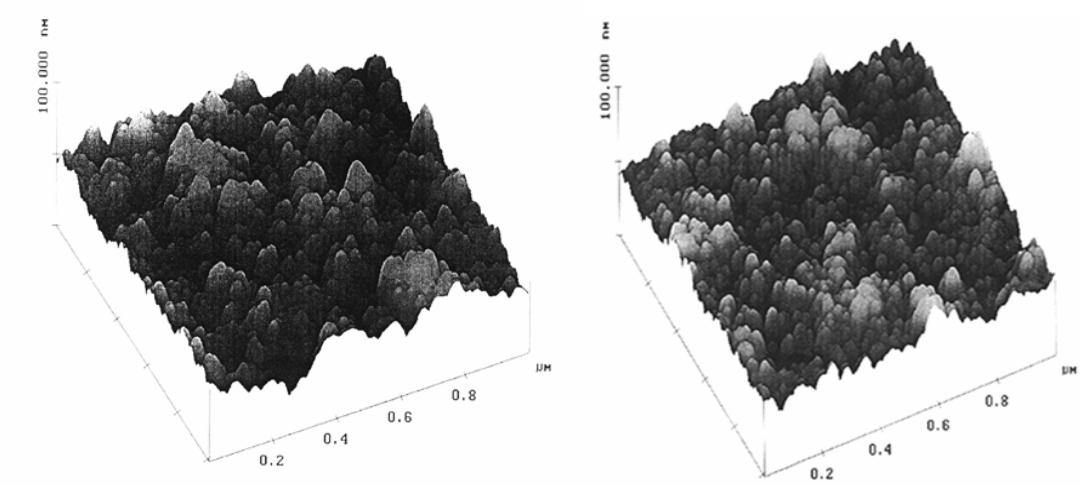
Les spectres de DRX montrent que SnO_2 pur ou dopé palladium cristallise toujours dans le système cassiterite. La présence de deux pics supplémentaires, vers 2θ = 29° et 2θ =55° dans le cas de SnO_2 dopé 12% Pd, est liée à l'existence de la phase oxyde de palladium (PdO 2θ = 29.326 <100> et 2θ = 54.757 <112>). L'absence de

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

ces deux pics dans le cas de Pd 3 et 6% provient de la faiblesse des concentrations de métal.

III.2- Morphologie des couches

Comme dans le cas des couches platinées, l'observation par microscopie à force atomique (figure VII.2) indique une structure poreuse des films dopés palladium, avec la formation des agglomérats constitués de grains dont la taille varie entre 6 et 10 nm. La rugosité de surface (Rms) augmente par rapport à SnO_2 pur mais d'une façon moins élevée que les couches dopées platine (Rms passe de 5.4 nm pour SnO_2 pur à 7.4 nm pour 3% Pt ; par contre, Rms est seulement de 6.4 nm pour les couches dopées 3% Pd). L'épaisseur des couches observées est de l'ordre de centaines de manomètres.



SnO_2 + 3%Pd (Rms = 6,4 nm) SnO_2 + 10% Pd (Rms = 6,7 nm)

Figure VII.2 : Morphologie observée par AFM des couches de SnO_2 dopées palladium.

IV- Conductance électrique sous CO

IV.1- Evolution thermique

IV.1.1- Conductance sous air pur

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Sous air la résistivité augmente avec la concentration de palladium (figure VII.□3). Le palladium oxydé est un accepteur d'électrons, il réagit électroniquement avec la surface de SnO_2 pour former des zones pauvres en électrons [YAM91]. Chaque grain de SnO_2 est alors déplété à l'interface avec PdO, donnant lieu à une augmentation de la résistivité électrique qui est proportionnelle à la densité des jonctions PdO-SnO_2 formées à la surface de chaque cristallitte, donc à la concentration de dopant utilisée [MATU92]. Le palladium peut aussi favoriser la chimisorption de l'oxygène à la surface ; cet effet est comparable à celui obtenu avec les couches platinées. Cette hypothèse a été confirmée par Safonova *et al* [SAF99] qui ont montré que la concentration d'oxygène à la surface de SnO_2 augmente avec la présence de palladium.

Dans SnO_2 pur, le pic de conductance, observé vers 250°C, diminue avec l'augmentation la concentration de Pd. La présence de ce maximum est généralement expliquée par le départ des groupements hydroxyles adsorbés à la surface. En effet, de nombreuses études ont montré que l'eau s'adsorbe plus facilement que l'oxygène, en formant des groupes hydroxyles divers. En se désorbant ces groupes cèdent des électrons à la bande de conduction de SnO_2, augmentant ainsi la conductivité électrique. Les sites d'adsorption laissés vacants vont être réoccupés par de l'oxygène, ce qui diminue de nouveau, la conductivité à basse température [KOH89, MCA89, SEM87, YAM79]. L'absence de ce pic pour des concentrations élevées de Pd est expliquée par le fait que le palladium empêche l'adsorption de l'eau ou son interaction avec SnO_2 [GAU92].

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

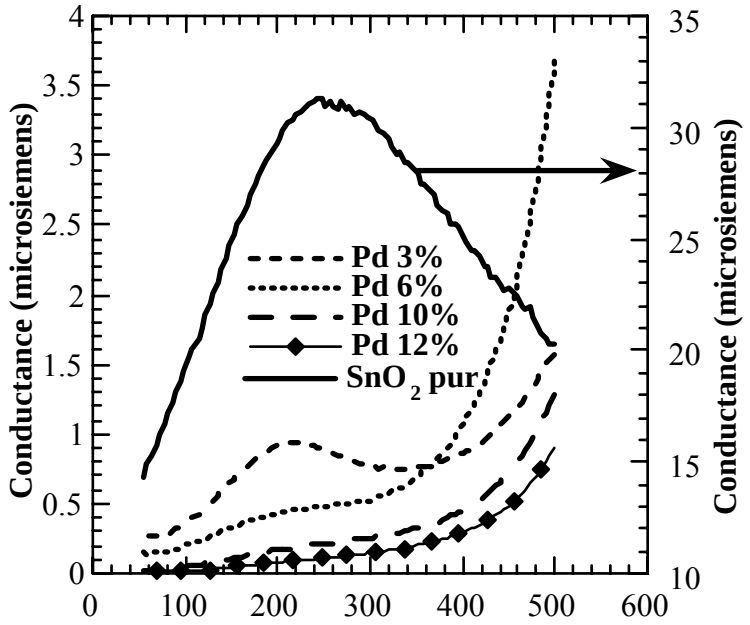


Figure VII.3 : Conductance sous air pur en fonction de la concentration de Pd.

IV.1.2- Conductance sous CO

La conductance des couches de SnO_2 dopées Pd présente sous air + CO deux pics de conductance. Un premier pic de faible valeur apparaît vers 250°C (il est indiqué par une étoile sur la figure VII.4). Il coïncide avec la position du pic de conductance observé avec SnO_2 pur. Un deuxième pic plus important, qui apparaît vers 50°C, constitue la principale différence observée avec la réponse obtenue avec SnO_2 pur.

Le pic de conductance observé dans le cas du platine est plus large et plus élevé que dans le cas du Pd (figure VII.5), mais dans les deux cas, des valeurs comparables de sensibilité, sont obtenues (figure VII.6). Ce comportement peut s'expliquer par une résistivité plus importante, mesurée sous air, des couches dopées Pd (à titre d'exemple pour T = 50°C sous air R(Pd3%) = 2,6 MΩ et R(Pt3%) = 1,2 MΩ).

Sous N_2 + 900 ppm CO, les courbes de conductance présentent un plateau observé pour des températures inférieures à 250°C. Comme c'était le cas pour les films platinés, une réduction des agrégats de palladium est à l'origine de cette transition (figure VII.7).

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

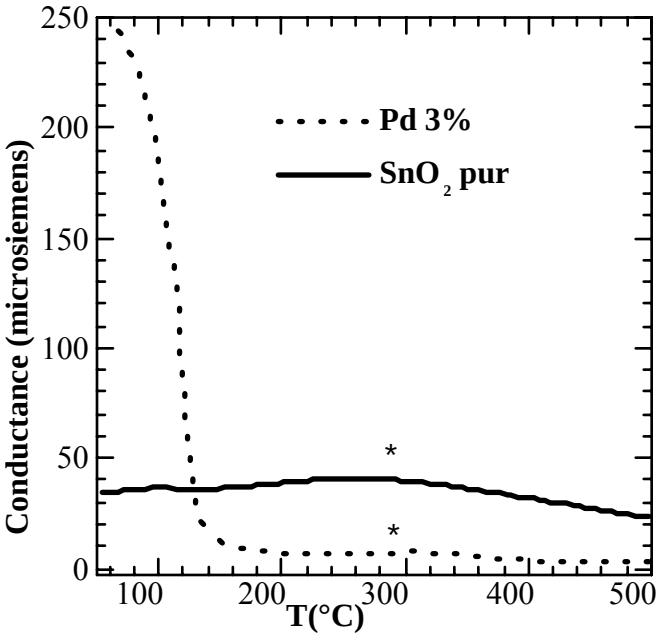


Figure VII.4 : Réponse électrique sous air + CO obtenue pour SnO_2 + 3% Pd comparée avec celle de SnO_2 pur.

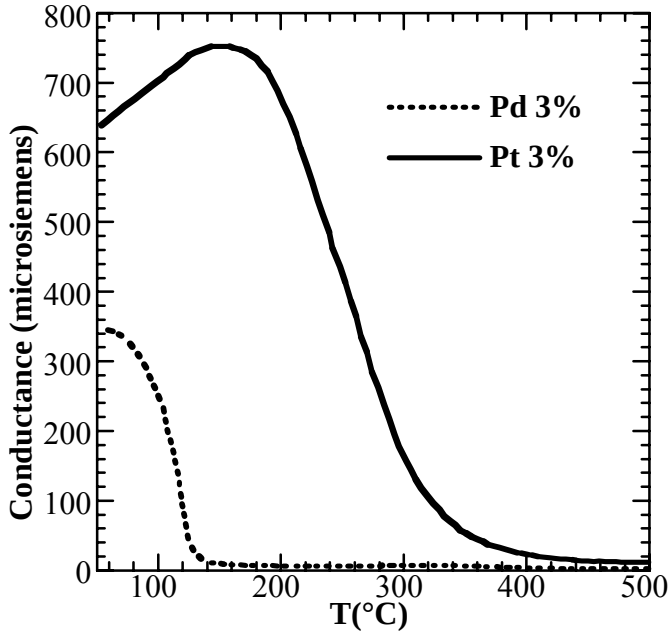


Figure VII.5 : Comparaison de la réponse électrique obtenue sous air +CO pour deux couches de SnO_2 dopées respectivement palladium et platine (3%).

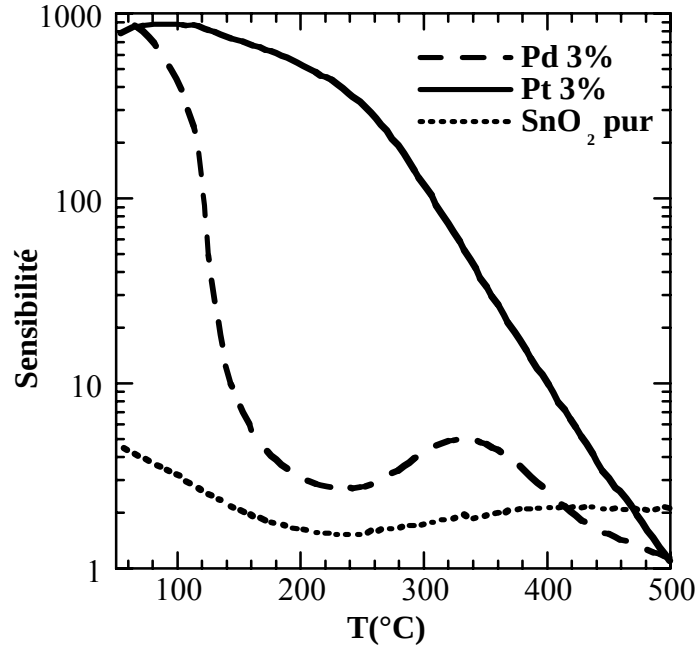


Figure VII.6 : Sensibilité en fonction de la température dans le cas des couches de SnO_2 dopé (Pd ou Pt).

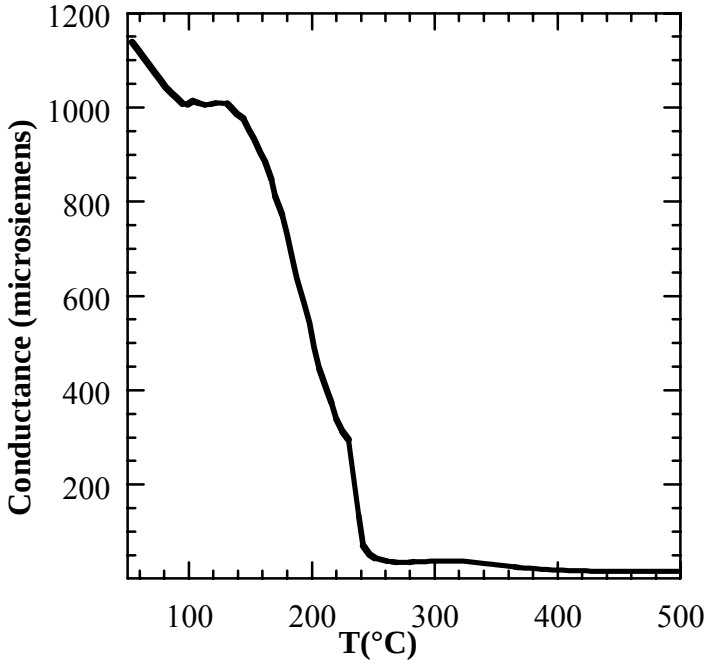


Figure VII.7 : Evolution de la conductance électrique d'une couche de SnO_2 dopé 3% Pd en présence de N_2 + CO.

IV.1.3- Influence de la concentration de Pd

La hauteur du maximum de conductance observé à basse température diminue en passant de 3 à 10% (dans la couche 0,45 à 4,2), puis remonte de nouveau pour une

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

concentration de 12% de palladium. La position du pic de conductance vers 100°C se déplace vers les hautes températures avec l'augmentation de la concentration.

Les courbes de conductance collectées au cours de ces expériences sont représentées dans la figure VII.8. La couche la plus sensible est celle élaborée avec une concentration de 3% de Pd. L'évolution de la sensibilité en fonction de la concentration de Pd est représentée dans figure VII.9. Sous air+ CO, une légère augmentation de la sensibilité pour les couches dopées 12% Pd par rapport à 8 et 10 % peut avoir comme origine, une variation de la microstructure des couches (tableau VII.1).

La sensibilité des couches augmente fortement si on utilise N_2 + 900 ppm CO (figure VII.9) comme gaz polluant. Ce résultats est à rapprocher des études menées par D. Briand, sur les mêmes types d'échantillons [BRI98] qui montrent que les couches ayant subit un recuit sous air présentent une meilleure sensibilité, par rapport à celles recuites sous oxygène pur. Un recuit sous oxygène, dans un intervalle de température de 500 à 600°C, induit une perte partielle de sensibilité à 100°C et une perte totale pour les couches recuites à 800°C.

En présence d'azote (recuit sous air), la conductance sous air + 300 ppm CO reste intacte. En revanche une augmentation de la résistivité sous air à été observée, ce qui accroît les valeurs des sensibilités électriques.

Remarque

Pour vérifier l'effet de la présence d'azote, nous avons fait des mesures de conductance sous air + CO sur des couches de SnO_2 dopées Pd balayées préalablement à 300°C pendant une heure par de l'azote. La conductance sous CO est insensible à ce traitement. En revanche, la sensibilité augmente très fortement. Dans le cas du dopage à 3%, la sensibilité avant et après balayage passe de 780 à 10000 respectivement. Ces modifications sont illustrées sur la figure VII.10 ; après un traitement sous N_2, la résistivité augmente d'un facteur 5 par rapport aux valeurs mesurées sur des couches testées après élaboration.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

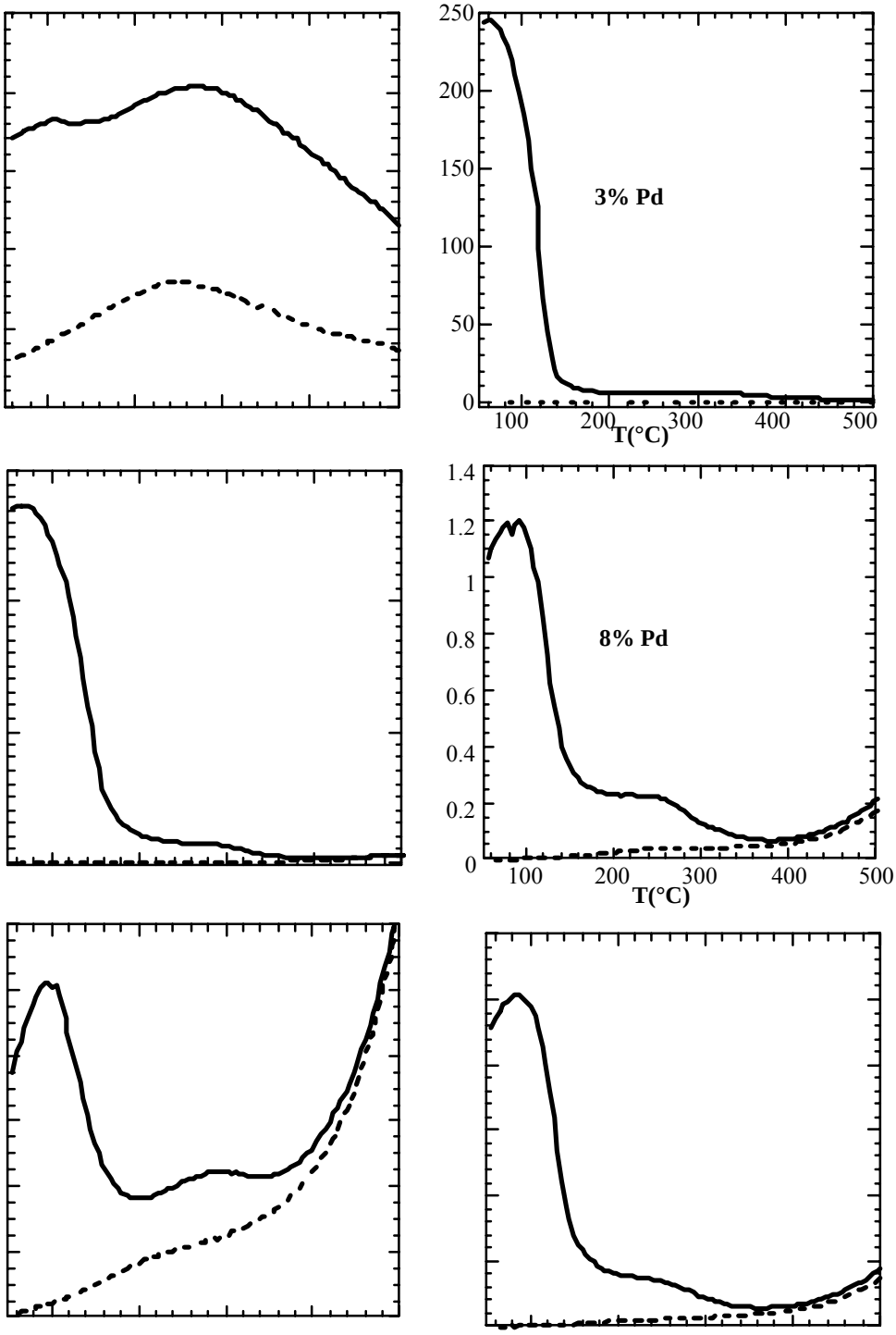


Figure VII.8 : Conductance des couches de SnO_2 dopées Pd en fonction de la température, — air + CO et --- air pur.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

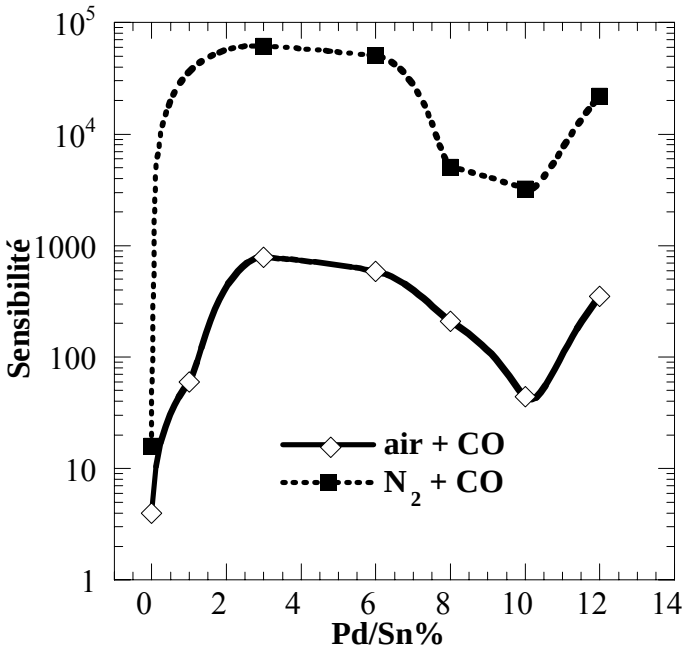


Figure VII.9 : Sensibilité à T = 50°C en fonction de la concentration de Pd mesurée sous air + 300 ppm CO et N_2 + 900 ppm CO.

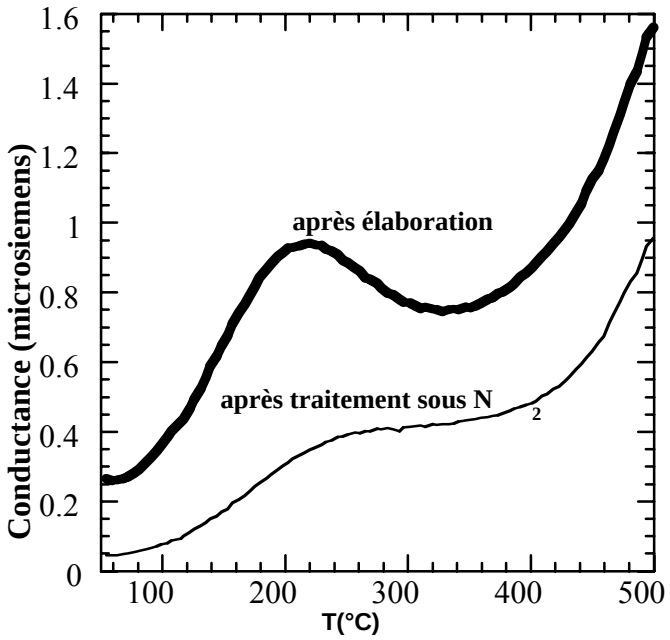


Figure VII.10 : Variation de la conductance sous air avec un traitement sous N_2 (cas de SnO_2 + 3% Pd).

IV.2- <u>Mesures de conductance G(t)</u>

IV.2.1- Sous N_2+ 900 ppm CO

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

La conductance sous N_2+ CO en régime dynamique a un comportement analogue à celui observé avec le Pt (figure VII.11). Pour une température supérieure à 150°C, la réponse électrique présente trois parties (A, B et C). Une faible réponse aboutissant à un palier dont la durée dépend de la température, puis une réponse rapide et importante suivie par une tendance à la saturation, où la conductance peut atteindre plusieurs milliers de µS. Si la séquence est suivie d'une introduction d'air pur, la conductance décroît rapidement (avec une vitesse qui diminue avec la température) et revient à sa valeur initiale.

La conductance évolue radicalement avec la température (figure VII.12) et un seul régime est détecté aux températures inférieures à 140°C. Le temps nécessaire pour atteindre le début de la zone B se réduit lorsque la température diminue (figure VII.13).

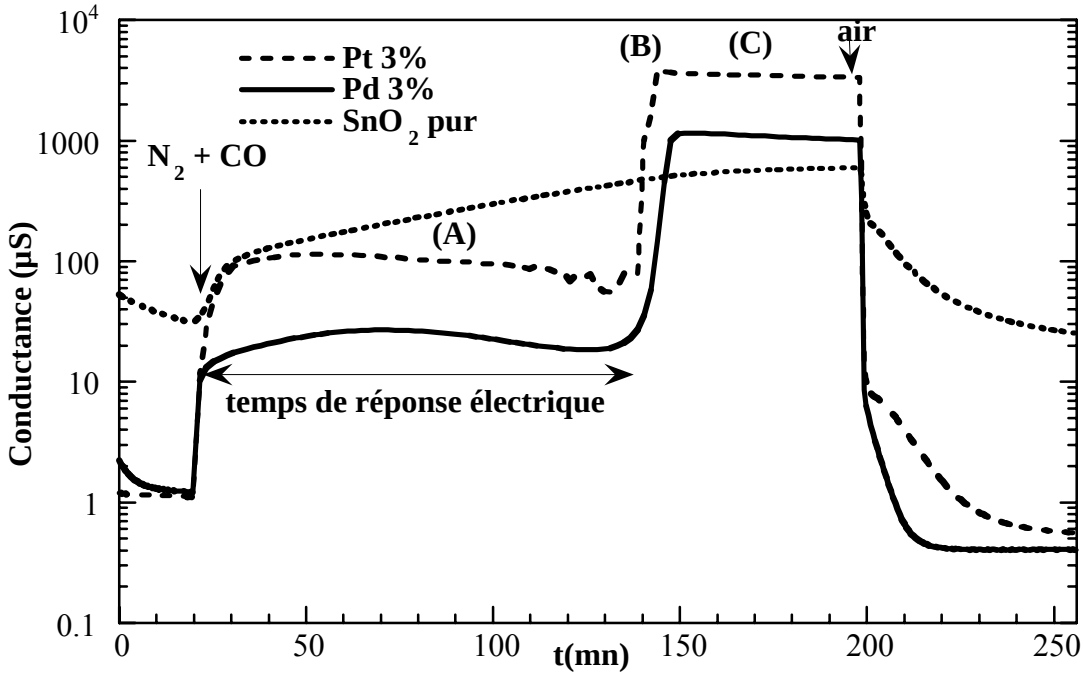


Figure VII.11 : Réponse électrique en cinétique (T = 300°C) sous N_2 + CO d'une couche de SnO_2 dopée 3% Pd comparée avec celle obtenue avec SnO_2 dopé 3% Pt et SnO_2 pur.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

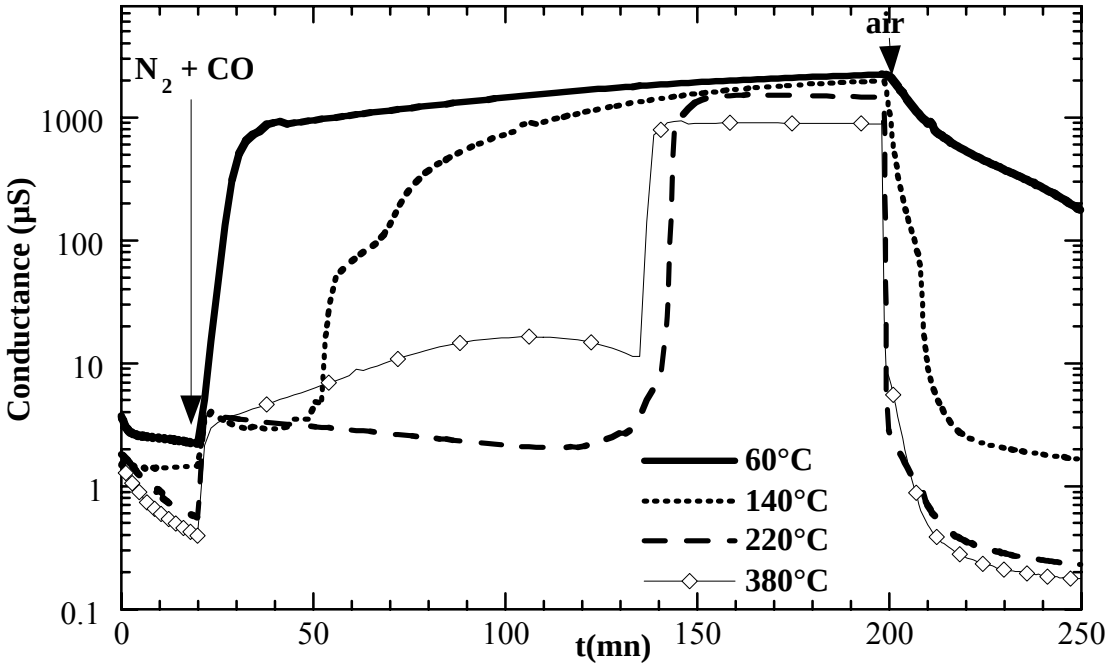


Figure VII.12 : Evolution de la forme des courbes de conductance en fonction de la température (cas SnO_2 + 3% Pd).

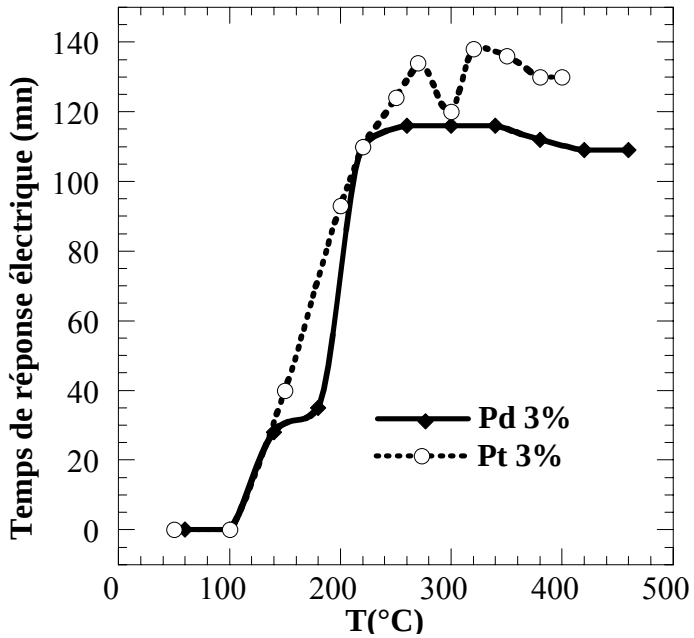


Figure VII.13 : Evolution du temps de réponse électrique (en minute) en fonction de la température pour deux échantillons de SnO_2 dopé Pd ou Pt 3%.

En régime dynamique, l'augmentation de la concentration tend à réduire la valeur du maximum des régions (A) et (B) (figure VII.14). Le temps de réponse dépend faiblement de la concentration (figure VII.15).

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

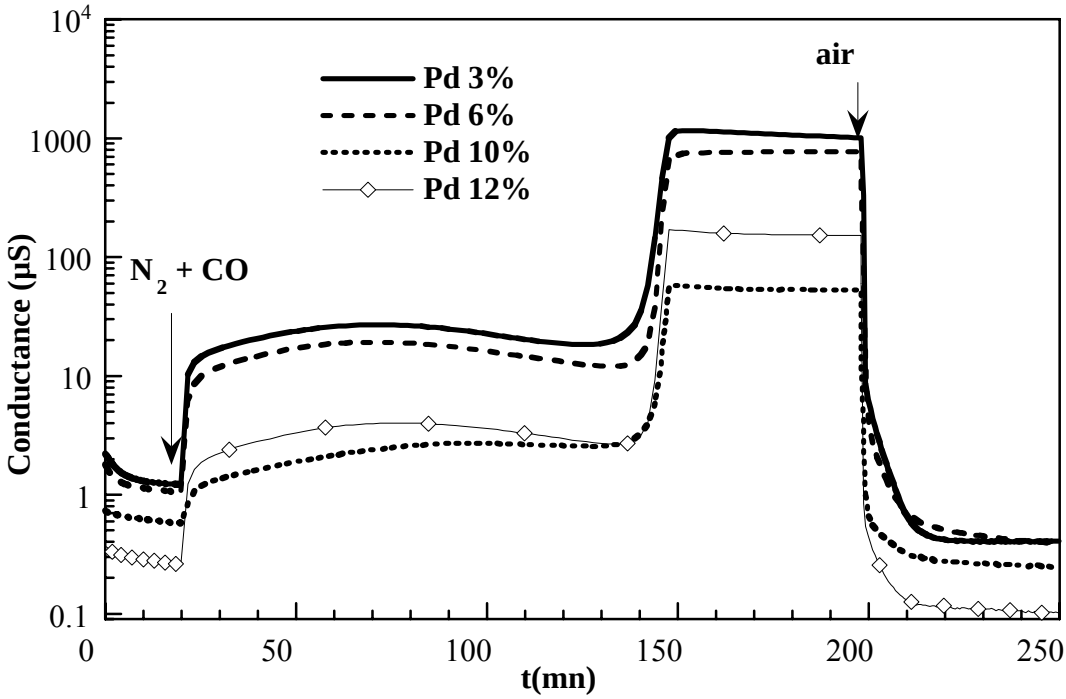


Figure VII.14 : Effet de la concentration de dopant sur l'évolution de la conductance électrique en fonction du temps (T = 300°C).

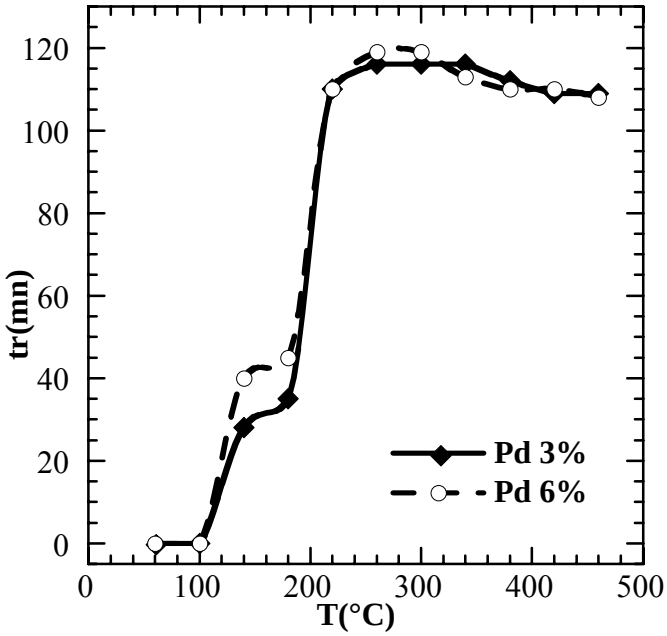


Figure VII.15 : Evolution du temps de réponse électrique en fonction de la concentration de palladium.

IV.2.2- sous air + CO

La conductance présente un brutal accroissement dès l'introduction de CO. On peut distinguer deux cas (figure VII.16) :

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

- A 300°C la conductance présente un maximum de quelques dizaines de microsiemens, suivi par une période de relaxation, marquée par une diminution de la réponse. Un pic supplémentaire apparaît après passage sous air. Un comportement similaire a déjà été mentionné lors d'analyses de la réaction d'oxydation de CO sous air, sur des particules de palladium de faible taille (2,8 nm) [BEC97]. Le monoxyde de carbone s'adsorbe sur des sites de surface, localisés aux sommets des particules de palladium. Ces sites sont caractérisés par un temps de résidence de CO très élevé. Après le passage sous air, CO réagit avec l'oxygène adsorbé, pour augmenter le taux de production de CO_2 et la conductance électrique.

A basse température (100°C) la réponse sature après une remontée rapide au cours des premières minutes. Le plateau de saturation (quelques centaines de microsiemens) est lié à l'existence d'un maximum dans le taux de production de CO_2 au cours de la réaction d'oxydation de CO à la surface du palladium [ENG78, LAD81].

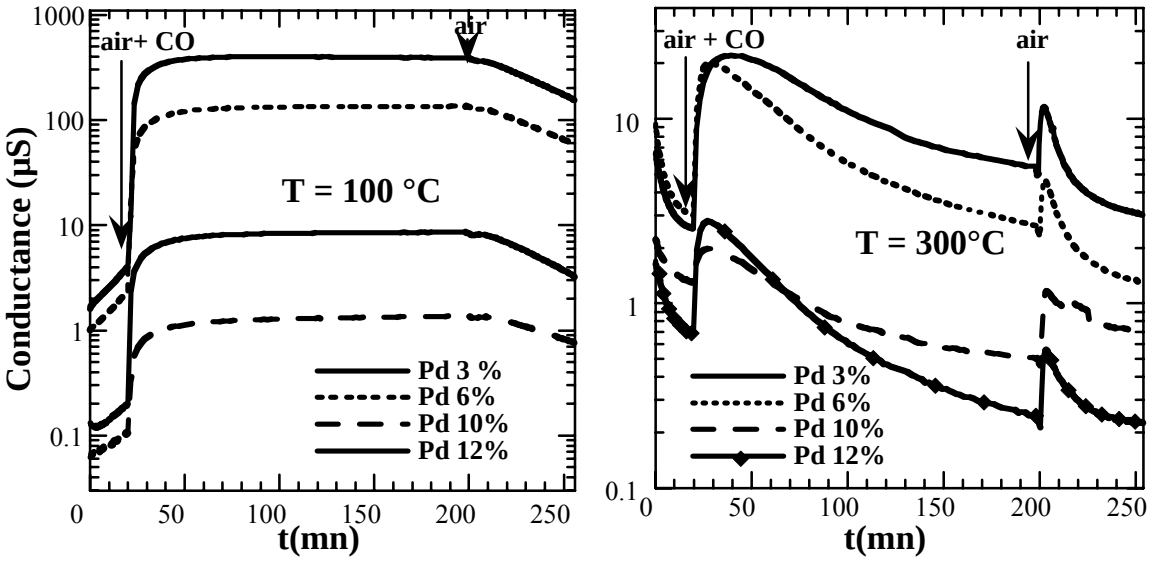


Figure VII.16 : Mesure en régime dynamique obtenue sur des couches de SnO_2 dopées Pd et Pt avec différentes concentrations à T = 300°C et 100°C.

IV.3- <u>Conductance en fonction de la concentration de polluant (air + CO)</u>

Les mesures ont été effectuées en régime statique (G(T)) et en régime dynamique (G(t)).

L'évolution thermique de la conductance d'une couche dopée 3 % Pd est représentée (figure VII.17). La couche reste sensible à une concentration de l'ordre de 10 ppm.

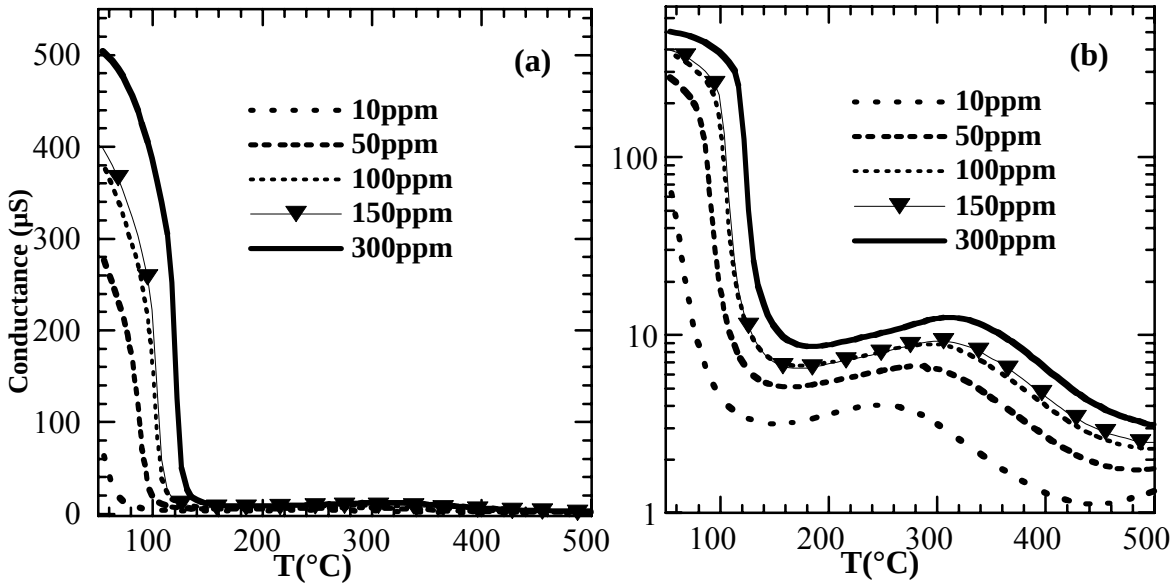


Figure VII.17 : Evolution thermique de la conductance pour différentes concentrations de CO (cas SnO_2 + 3% Pd). (a) échelle linéaire, (b) échelle semi-logarithmique

Afin de tester la capacité des couches en tant qu'élément sensible pour une mesure quantitative de la concentration de CO, des mesures de conductance en présence d'air + CO, à des concentrations de polluant variables ont été réalisées (en régime dynamique). Le but de ces tests est de vérifier les lois qui gèrent la variation de conductance. D'après le modèle de Cliffort [CLI83], la conductance dépend de la concentration de CO selon la formule suivant :

$$Ln(G-G_0/G_0)=k'[CO]^b$$

Avec :

G : conductance électrique sous gaz,

G_0: conductance sous air,

[CO] : concentration de CO.

k' : constante d'équilibre de la réaction : $CO + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO_2$

b= k_BT/E avec k_B, la constante de Boltzmann et E, énergie d'activation associée à l'adsorption de l'oxygène à la surface.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Un exemple de mesure en cinétique (durée d'un cycle : 60 mn) en fonction de la concentration de CO est représenté dans la figure VII.18. Cette mesure est complétée par une mesure de la sensibilité $S= (G-G_0)/G_0$ en fonction de la concentration. Nous avons pu confirmer les autres études publiées antérieurement [GIU96, GEO89] ; toutes les courbes tracées pour les différents échantillons (3, 6, 8, 10, 12) montrent un comportement linéaire de la sensibilité en fonction de la concentration (exemple figure VII.19).

Ces courbes permettent aussi, à partir du calcul de leurs pentes (b), d'estimer l'énergie d'adsorption de l'oxygène à la surface de SnO_2 : plus E est faible plus l'adsorption de l'oxygène à la surface est aisée. La diminution de E avec la concentration de Pd, mise en évidence par la figure VII.20, confirme les résultats présentés antérieurement (figure VII.3) : le palladium favorise l'adsorption de l'oxygène, ce qui conduit à une augmentation de la résistivité sous air.

Les valeurs d'énergie obtenues dans ce travail sont très proches de celles de Giulio *et al* [GIU96] pour des couches dopées platine. Les auteurs indiquent, que ces énergies sont beaucoup plus élevées dans le cas de SnO_2 pur (0,471 eV < E < 0,51 eV) que dans le cas des couches platinées (0,144 eV < E < 0,156 eV)

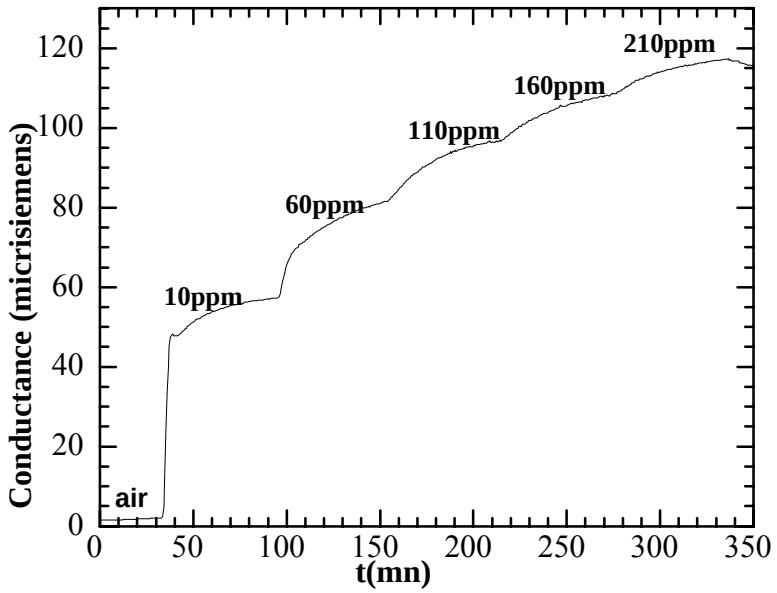


Figure VII.18: Variation de la conductance électrique avec la concentration de CO (SnO_2 + 3% Pd).

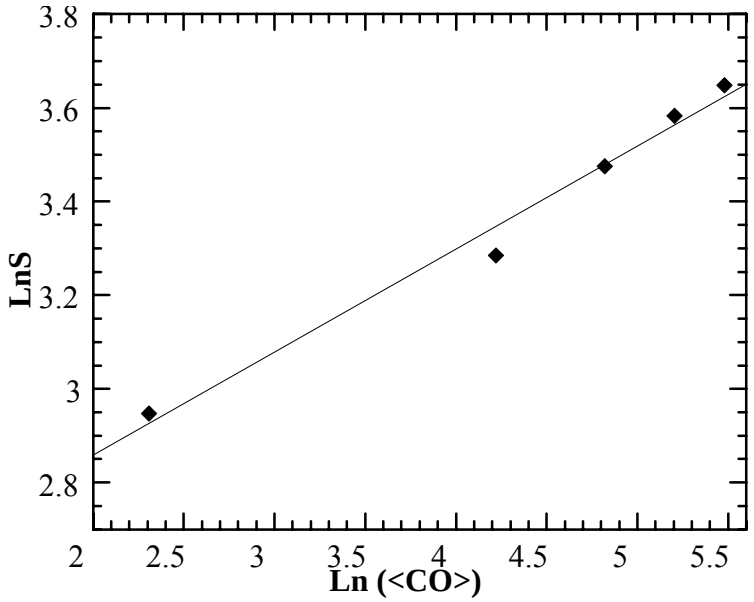


Figure VII.19 : Sensibilité de SnO_2 + 3% Pd en fonction de la concentration de CO (<CO>).

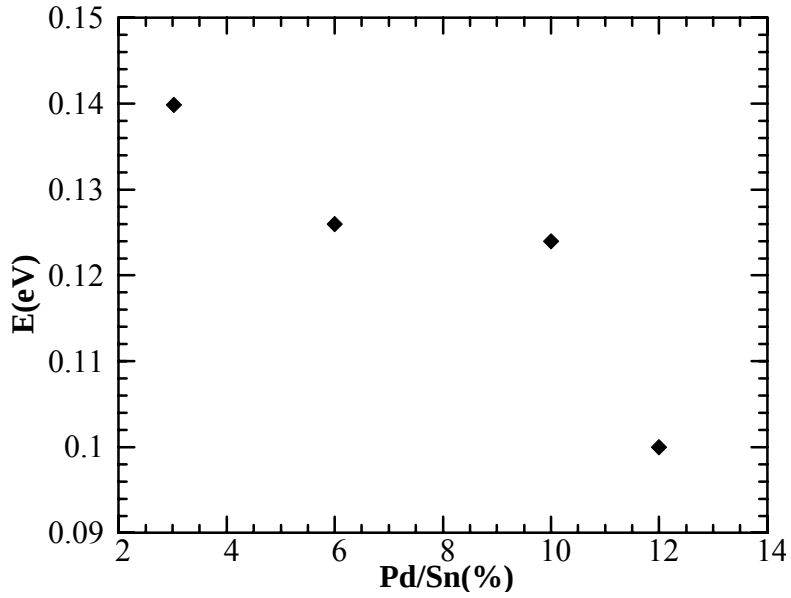


Figure VII.20 : Variation de l'énergie d'activation de l'adsorption d'oxygène à la surface de SnO_2 en fonction de la concentration de Pd.

IV.4- Mode d'action de Pd vis-à-vis de CO

IV.4.1- Effet de la concentration

Nous allons rappeler les résultats principaux des travaux antérieurs où l'influence de la taille des particules de palladium sur ses propriétés catalytiques a été analysée. La vitesse d'oxydation de CO augmente avec la diminution de la taille des particules [BEC96, HEN89, HEN92, STA94]. En déterminant les énergies d'activation de

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

l'oxydation de CO à la surface de Pd (tableau VII.2), Stara *et al* [STA95] ont montré que les particules les plus petites sont les plus réactives.

Echantillon	E(kJ/mol)
Pd(111)	45
27 nm Pd/Al_2O_3	32
2,5 nm Pd/Al_2O_3	19

Tableau VII.2 : Variation de l'énergie d'activation de l'oxydation de CO en fonction de la taille des particules de Pd. D'après [STA95].

Rappelons que nous avons déjà rencontré cet effet de taille avec les couches dopées platine. Les analyses XAS, ainsi que des observations au microscope électronique en transmission, ont montré qu'une évolution de la taille des particules de platine est à l'origine de cet effet.

En conclusion, tous les résultats présentés ci-dessus montrent que la variation de la sensibilité avec la concentration est liée à une variation de la taille des particules de palladium. Matolin [MATO98] ainsi que Ladas *et al* [LAD81] expliquent cet effet de taille par l'augmentation de nombre des sites actifs, correspondant au atomes de palladium de faible coordination (arrêtes et sommets), avec la diminution de la taille des particules de palladium. Les auteurs mentionnent, qu'avec la diminution de taille, ces sites deviennent de plus en plus facilement accessibles [HEN97].

IV.4.2- Etat d'oxydation du Pd

Tous nos résultats s'accordent avec ceux publiés [CHAN96, MATU92, XU96] sur le fait que le Pd, en présence de dioxyde d'étain, existe à l'état oxydé. Comme l'oxydation du Pd a lieu entre 300°C et 600°C [COL85], en travaillant à une température de 520°C, nous avons préparé du palladium oxydé.

Duh *et al* [DUH89] proposent comme réactions possibles entre CO et SnO_2 dopé Pd les réactions suivantes :

$Pd(s) + 1/2\ O_2(g) \longrightarrow PdO(s)$ (1) pour 200°C<T <890°C

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

$SnO_2(s) + CO\ (g) \longrightarrow SnO(s) + CO_2$ (2) pour T>230°C

$CO(g) + PdO(s) \longrightarrow CO_2(g) + Pd(s)$ (3) pour T<500°C

s : état solide et

g : état gazeux

Le pic de conductance vers 250°C est en liaison avec la réaction (2) et le second à basse température est relatif, à l'oxydation de CO à la surface des agrégats de palladium (figure VII.4).

La similitude des réponses électriques des couches dopées palladium et platinées, indique que ces deux métaux ont un comportement très analogue, vis-à-vis de CO : le maximum de conductance à basse température a donc pour origine un transfert électronique entre le métal et SnO_2.

Les couches dopées palladium et platine, présentent une seule différence notable dans leur réponse en présence de CO : le maximum de conductance est observé vers 50°C, dans le cas du palladium, alors que dans le cas des couches platinées, il est observé à une température comprise entre 100°C et 150°C. Rappelons que, cette différence a été aussi observée pour la vitesse de la réaction d'oxydation de CO [CAM80, ENG79] à la surface de Pd et de Pt.

V- Conductance électrique sous H_2

V.1- G(T)

La réponse électrique à basse température (vers 100°C) d'une couche de SnO_2 dopé Pd 3% sous Ar + 1000 ppm H_2, est marquée par un pic de conductance très étroit (figure VII.20). Comparées aux couches de SnO_2 pur, les couches dopées palladium sont beaucoup plus sensibles.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

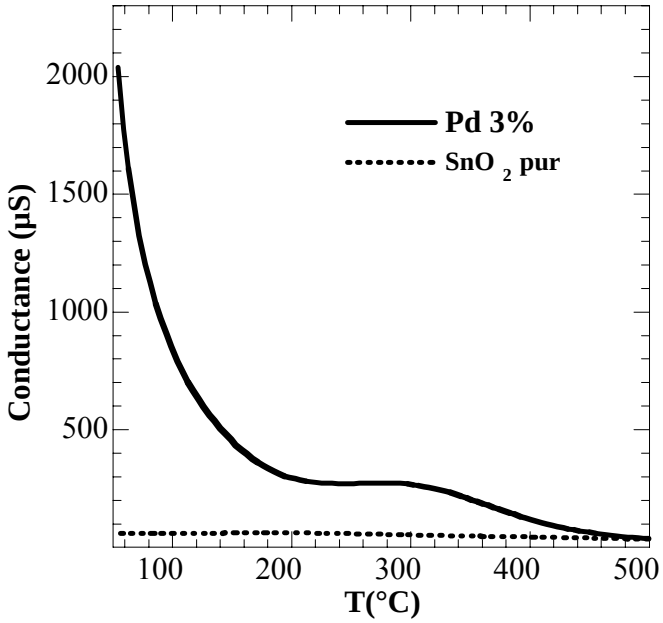


Figure VII.21 : Réponse électrique d'une couche de SnO_2 dopé 3% Pd.

V.2- G(t)

V.2.1- Cas des couches dopées

Sous hydrogène, les couches présentent un comportement analogue à celui observé sous N_2 + CO (figure VII.22). On observe les trois régimes (deux plateaux), dans la variation de la conductance électrique en fonction du temps.

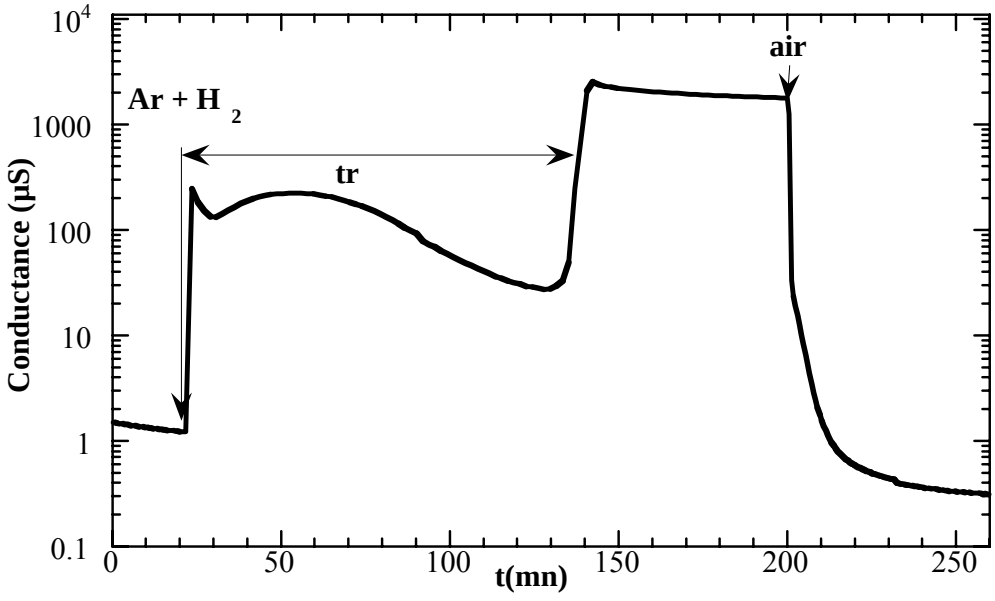


Figure VII.22 : Mesure électrique en régime dynamique sous hydrogène (1000 ppm), (cas de SnO_2 dopé 3% Pd). T = 300°C

a- Effet de la température

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Comme dans le cas du monoxyde de carbone, sous hydrogène, l'effet de température sur la réponse électrique en régime dynamique, porte essentiellement sur le temps de réponse électrique (figure V.23). Pratiquement constant (≈5mn) en-dessous de 100°C, il augmente rapidement au delà pour osciller entre 70 mn et 90 mn jusqu'à 400°C.

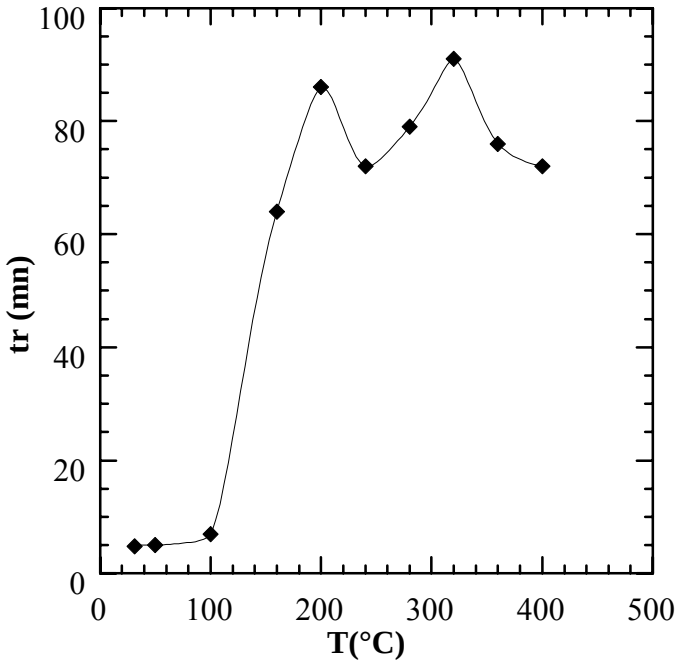


Figure VII.23 : Evolution de temps de réponse électrique exprimé en minutes en fonction de la température sous Ar + 2000ppm H_2.

b- Effet de la concentration en dopant

En régime dynamique la valeur du maximum de conductance atteint au niveau des deux plateaux diminue (figure VII.24). En revanche, le temps de réponse électrique reste presque insensible à une variation de la concentration de palladium (figure VII.25). Dans ce cas, toutes les particules ont des tailles très proches et, en présence d'hydrogène, le temps nécessaire à leur réduction est pratiquement la même.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

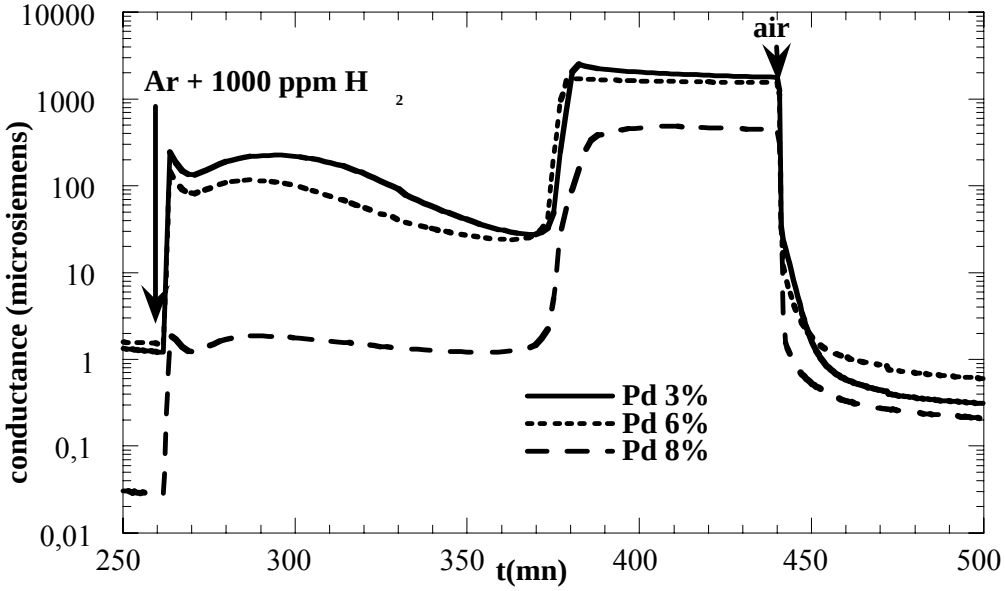


Figure VII.24 : Influence de la concentration de dopant sur la réponse électrique obtenue avec une couche 3% de Pd (T = 300°C).

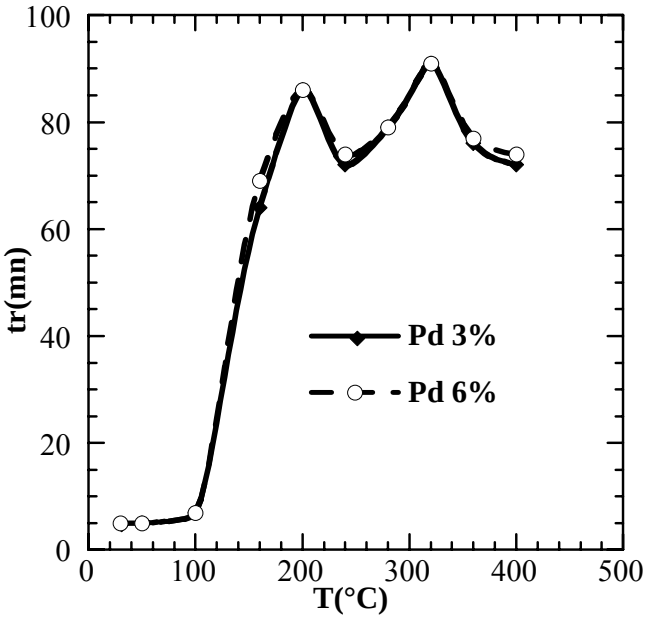


Figure VII.25 : Evolution du temps de réponse électrique, en présence d'hydrogène (2000 ppm), en fonction de la concentration de palladium.

V.2.2- Cas de SnO_2 pur

Les couches pures et dopées présentent, à haute température (T>240°C), un comportement similaire (figure VII.26). L'évolution de la conductance de SnO_2 pur, présente les trois régimes observés avec les films dopés, mais avec des limites moins nettes entre les différentes régions.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Comme nous avons pu le constater avec les couches platinées, la présence du deuxième pic de conductance, est liée à un changement de l'état d'oxydation de platine (analyses XAS). Le même raisonnement s'applique dans le cas de SnO_2 pur, où l'oxygène du réseau participe, à côté de l'oxygène de surface, à l'interaction de SnO_2 avec l'hydrogène [SAF99]. Sa consommation conduit à une modification de la composition stoechiométrique de SnO_2. L'augmentation du déficit en oxygène permet d'atteindre la limite de stabilité de SnO_2. Dans ces conditions très réductrices, le dioxyde d'étain se réduit pour se transformer en SnO et Sn. Fink et Mantell [LEM63], ont montré que l'hydrogène réduit le dioxyde d'étain à l'état métallique dès 250°C ($SnO_2 + 2\,H_2 \rightarrow Sn + 2\,H_2O$) et la réaction de réduction est rapide à 650°C.

L'étain sous forme métallique et dispersé à la surface des grains de SnO_2, augmente la conductivité électrique et permet l'apparition du deuxième pic de conductance. Cette phase métallique à la surface de l'oxyde a été mise en évidence par Hoflund [HOF94] en présence d'un gaz réducteur ou sous l'effet d'un recuit sous vide.

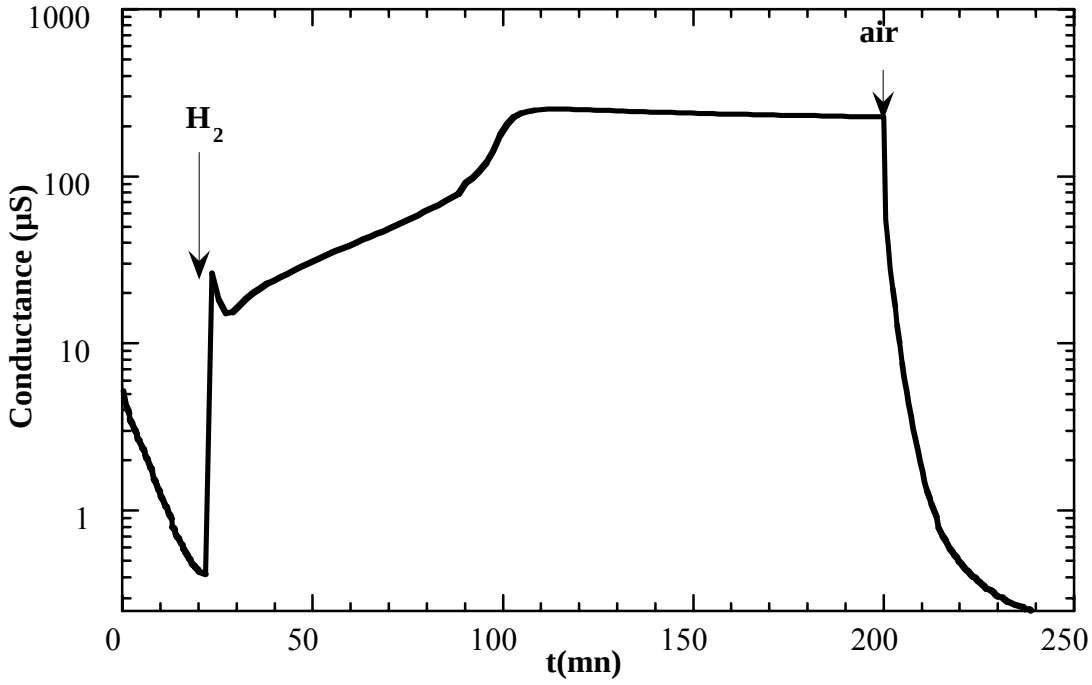


Figure VII.26 : Evolution de la conductance électrique de SnO_2 pur sous hydrogène (T = 400°C).

L'apparition du deuxième pic de conductance dépend fortement de la température (figure VII.27). Comme pour les couches dopées, c'est la mobilité de l'oxygène de surface et la vitesse de diffusion de l'oxygène en volume qui sont les facteurs

déterminants dans l'interaction SnO_2-gaz. A basse température ($T \leq 200°C$), la vitesse de diffusion de l'oxygène est très faible et le temps de réponse est long. A plus haute température l'oxygène est rapidement consommé et le deuxième maximum est rapidement atteint.

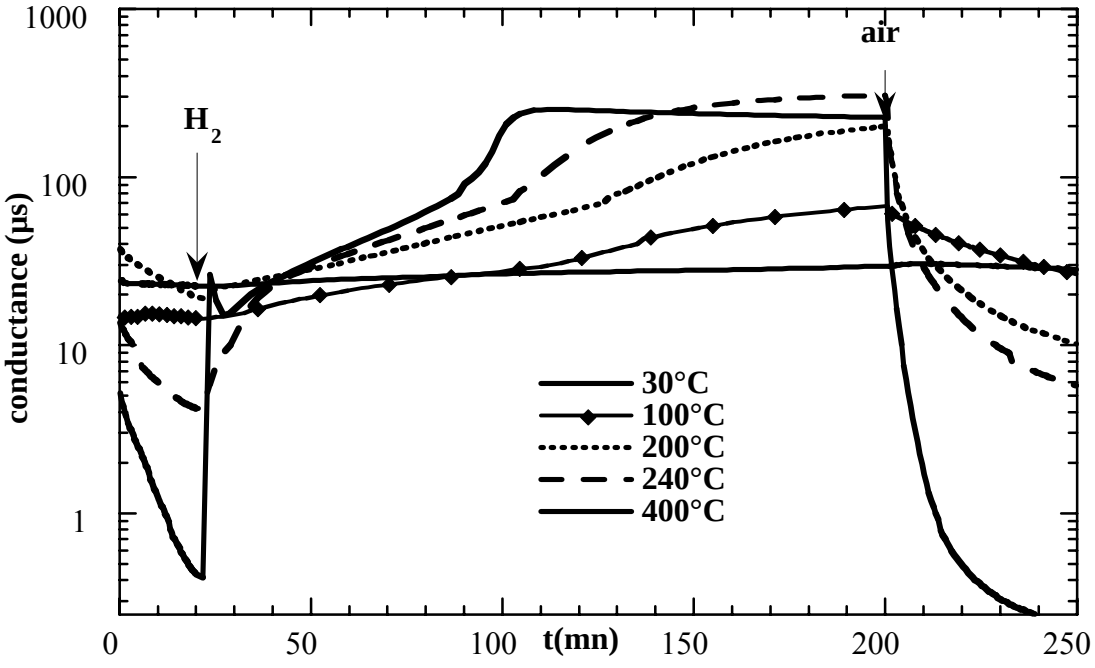


Figure VII.27 : Evolution du comportement électrique de SnO_2 pur, sous hydrogène, en fonction de la température.

V.3- Rôle du palladium dans la détection d'hydrogène

Sous H_2, le comportement électrique des couches est parfaitement analogue à celui observé sous CO. Ces résultats, corrélés avec les analyses XAS réalisées sur les agrégats de platine, permettent d'expliquer l'évolution de la conductance électrique en terme d'une réaction d'oxydo-réduction de palladium.

Le premier plateau obtenu en régime cinétique est lié à une consommation d'oxygène adsorbé à la surface de SnO_2. L'oxygène diffuse, en effet, vers les agrégats de palladium et provoque une réoxydation de ses derniers, en même temps que l'oxydation de l'hydrogène à la surface du palladium. Le deuxième plateau de la conductance est associé à une réduction des agrégats, accompagnée par un transfert électronique vers la bande de conduction des grains de SnO_2.

La durée de réduction des agrégats de palladium dépend fortement de la température. Cette dépendance n'est qu'apparente, cependant, puisque l'oxydation de

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

l'hydrogène à la surface métallique a eu lieu dans tout le domaine de température exploré (30-500°C), mais c'est la mobilité de l'oxygène adsorbé qui module la vitesse de cette réaction.

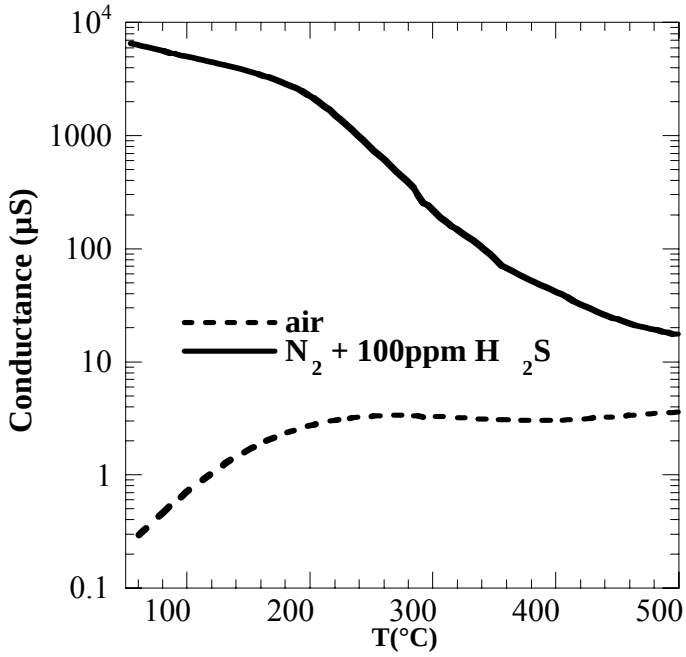
Dans le cas du système Pd-SnO_2 sous H_2 il existe une concentration optimale, pour laquelle on observe une interaction électronique maximale entre le palladium et SnO_2 [MATU88, CHE92]. En présence d'hydrogène, le degré d'oxydation du palladium passe de +4 (état oxydé) à + 2 (réduit).

Les variations de concentration se traduisent aussi par un changement dans la taille des particules de Pd [YAM91]. Seuls les agrégats de faible taille sont capables de changer de façon réversible leur état d'oxydation. Les couches de SnO_2 dopé Ag sous hydrogène présentent un comportement similaire [YAM83]. L'influence des agrégats d'argent sur la réponse électrique de SnO_2 disparaît avec l'augmentation de la taille des particules métalliques [ZHA97].

VI- Conductance électrique sous H_2S

VI.1- G(T)

Le comportement des couches dopées Pd est analogue à celui des films platinés. En-dessous de 100°C la sensibilité est très élevée et peut atteindre 30000 (cas de SnO_2 dopés 3% Pd) (figure VII.28).



tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Figure VII.28 : Evolution de la conductance électrique d'une couche de SnO_2 dopé 3% Pd, en présence de H_2S.

VI.2- G(t)

Le comportement électrique des films de SnO_2 dopé palladium, en présence de H_2S, est comparable à celui discuté dans le chapitre VI où les couches étaient platinées.

En fonction de la température, les films se comportent de deux manières. A basse température ($T \leq 300°C$), la réponse électrique est importante et marquée par une croissance monotone de la conductance (figure VII.29). La réponse la plus importante a été obtenue vers une température de 100°C. Cette réponse est différente de celle observée à 300°: le temps de réaction est plus court (temps pour atteindre 90% de maximum) et le temps de régénération est plus élevé (temps nécessaire pour revenir à la ligne de base).

Pour des températures plus élevées, la conductance augmente en deux étapes mais les valeurs des maxima sont beaucoup plus faibles (figure VII.30).

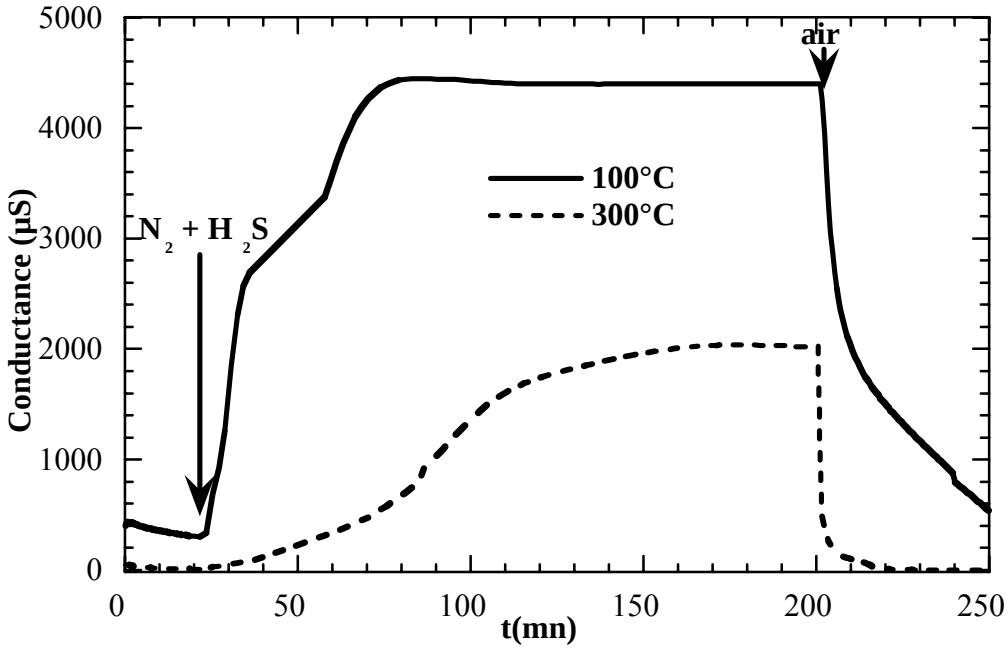


Figure VII.29 : Mesure en régime dynamique sous H_2S pour deux températures différentes (SnO_2 + 3% Pd).

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

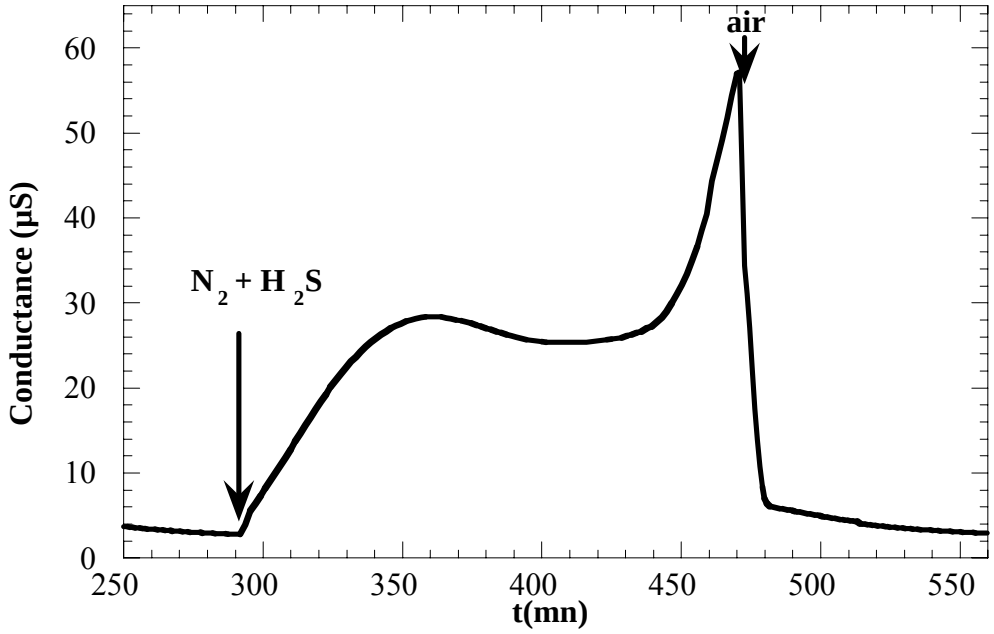


Figure VII.30 : Mesure en régime dynamique sous H_2S à T = 400°C différentes (SnO_2 + 3% Pd).

VII- Conclusion du chapitre VII

Dans ce chapitre, nous avons étudié les comportements électriques des couches de SnO_2 dopées au palladium sous plusieurs gaz réducteurs (CO, H_2, H_2S). Dans tous les cas, les mesures en régime statique (en fonction de la température) ont montré la présence d'un pic de conductance à basse température. La sensibilité électrique diminue avec l'augmentation de la concentration du palladium mais les couches, à la différence des films platinés, restent sensibles même avec des concentrations de dopant élevées (10 ou 12%).

En basant nos interprétations sur les résultats obtenus avec les couches platinées sous CO, nous avons montré que :

* en présence de CO et H_2, les couches dopées présentent, en régime dynamique, un comportement identique, caractérisé par l'existence de plusieurs régimes dans l'évolution des courbes de conductance. Un premier régime, observé après l'introduction de polluant, se caractérise par une faible augmentation de la conductance électrique suivi par un plateau où la conductance reste pratiquement constante. La durée de ce plateau diminue avec la diminution de la température. Après

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

ce plateau, un deuxième régime apparaît avec une augmentation importante et rapide de la conductance.

Un changement dans l'état d'oxydation des agrégats se traduit alors, par une variation dans la conductance. A basse température, la mobilité très faible de l'oxygène adsorbé à la surface de SnO_2, permet une réduction rapide des particules de Pd et l'apparition d'un pic de conductance.

* sous H_2S, le comportement électrique des couches diffère des autres cas étudiés (sous CO ou H_2). Caractérisée par une augmentation monotone en fonction de temps, l'évolution de la conductance peut s'expliquer par la formation d'entités sulfurées conductrices (PdS_x).

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

CHAPITRE VIII

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN DOPANT (Pt OU Pd) SUR LA CONDUCTANCE ELECTRIQUE DE FILMS MINCES DE SnO_2 EN PRESENCE DE CO, H_2 OU H_2S : ANALYSE COMPARATIVE

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

CHAPITRE VIII

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN DOPANT (Pt OU Pd) SUR LA CONDUCTANCE ELECTRIQUE DE FILMS MINCES DE SnO_2 EN PRESENCE DE CO, H_2 OU H_2S : ANALYSE COMPARATIVE

Ce chapitre, présente une brève analyse comparative, de l'influence de la concentration en dopant, sur la réponse électrique de SnO_2, mesurée en régime dynamique. L'effet du dopage, sera suivi, en fonction de la température et de la nature du gaz polluant.

I- Influence de la concentration

I.1- CO

I.1.1- Cas air + CO

L'évolution de la conductance électrique à été suivie en fonction de la concentration de dopage (Pd ou Pt) à deux températures différentes (figure VIII.1).

A 300°C et dans le cas des couches dopées au palladium, la conductance électrique augmente rapidement après l'introduction de CO. Elle atteint tout d'abord un maximum d'environ 20 µS, suivi d'une période de décroissance monotone. A cette température, une légère augmentation de la conductance a été observée après l'introduction d'air pur.

A basse température (100°C), la conductance électrique atteint rapidement un palier de saturation, marqué par une valeur de conductance beaucoup plus élevée (≈ 400 µS) que le maximum obtenu à 300°C.

Les couches platinées, se différencient de celles dopées palladium principalement à haute température où, ni la diminution de conductance après la période de transition, ni le pic de conductance obtenu sous air, ne sont observés. A basse température la valeur du maximum obtenu (≈ 72µS) est plus faible que celui des couches dopées au palladium.

Dans les deux cas de dopage, l'augmentation de la concentration conduit à la diminution de la valeur du maximum obtenu à chaque température. Dans le cas de

films dopés au platine, des concentrations élevées de dopant, (12%), détruisent complètement la réponse du capteur et le passage de l'air pur au mélange air + CO n'entraîne aucune évolution notable.

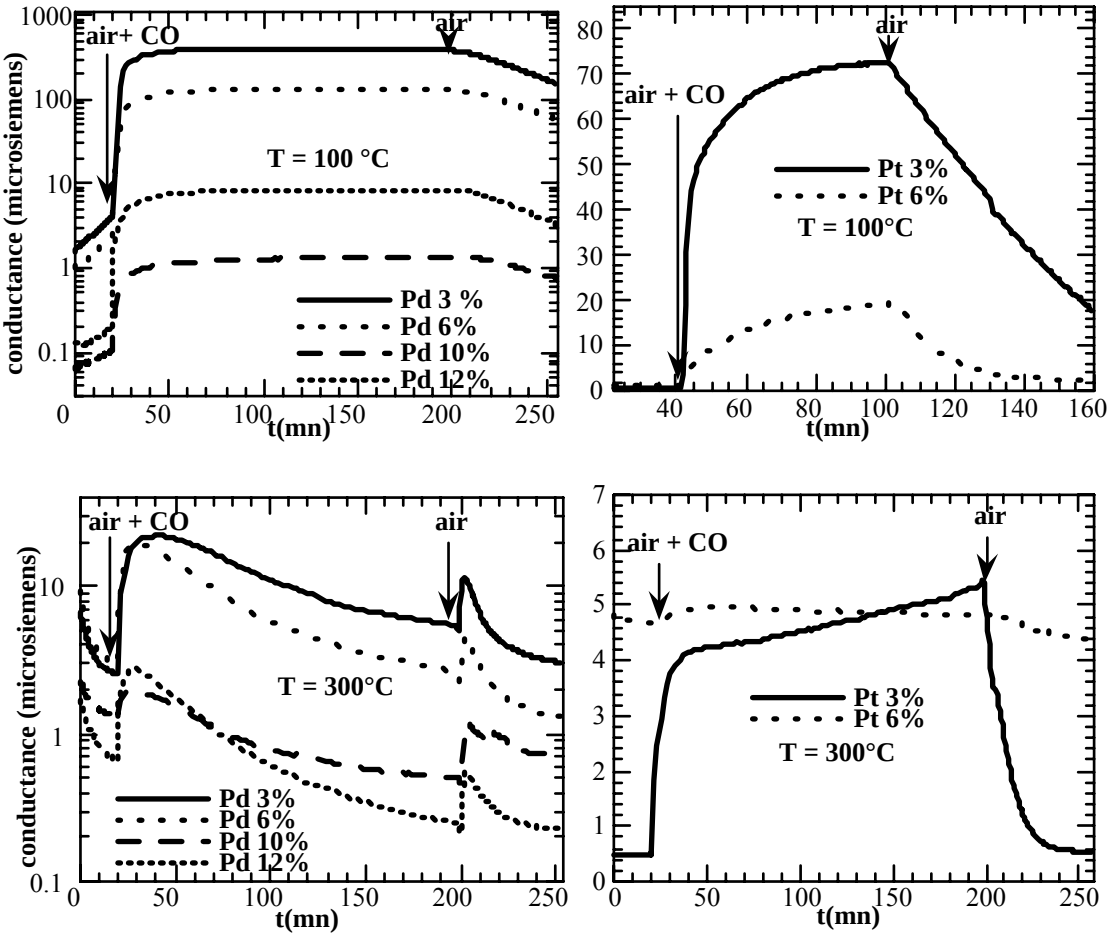


Figure VIII.1 : Conductance en régime dynamique : cas de couches de SnO_2 dopées Pd et Pt à T = 300°C et 100°C.

L'incorporation de dopants améliore sensiblement la cinétique de réaction du capteur vis-à-vis du monoxyde de carbone. Elle permet de diminuer le temps de réaction (ou temps de réponse) et de régénération (temps nécessaire pour revenir au point de départ sous air pur), de SnO_2. Cette amélioration est plus importante à basse température (figure VIII.2).

Les films dopés palladium ont un temps de régénération plus faible que celui des couches platinées.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

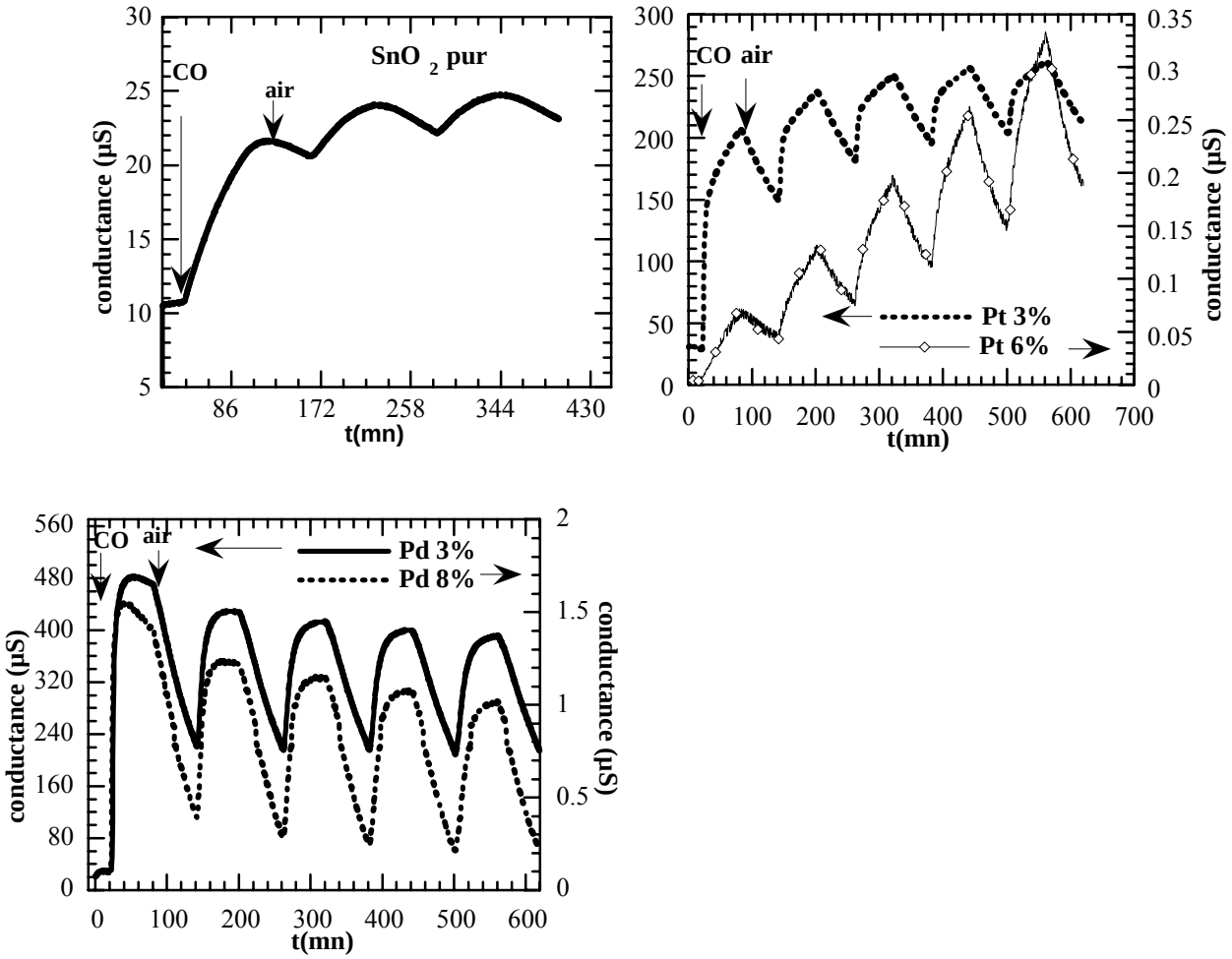
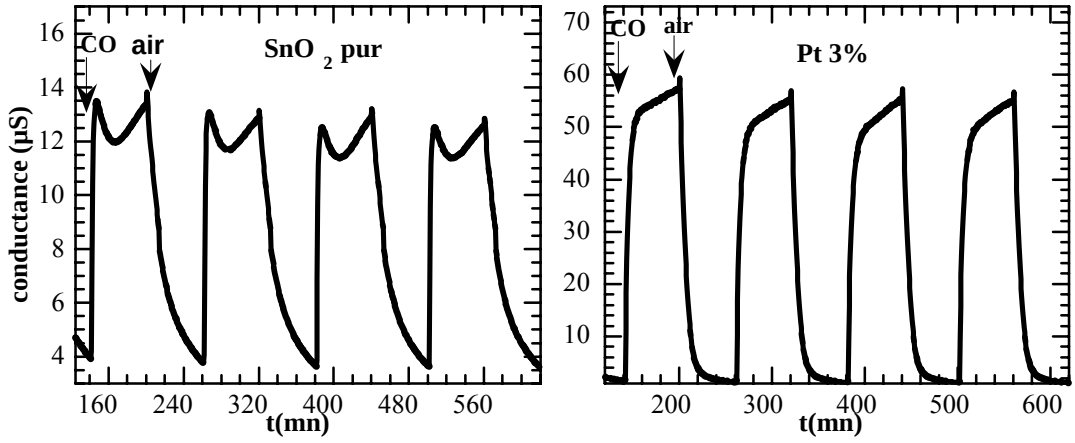


Figure VIII.2 : Effet du dopage sur la cinétique de réponse électrique en présence de CO dans l'air (T = 100°C).

A 300°C, bien que la cinétique de réponse des couches soit meilleure, les maxima obtenus sont beaucoup plus faibles (figure VIII.3).



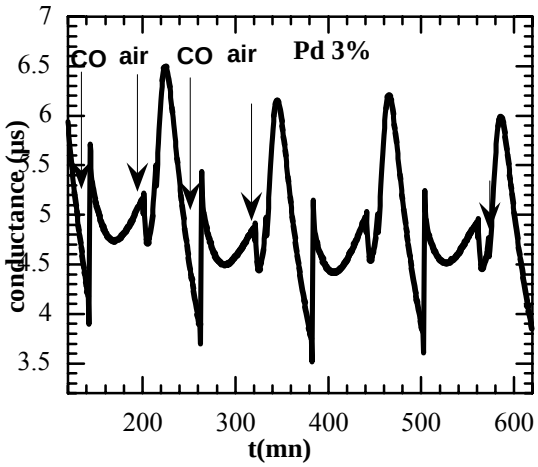
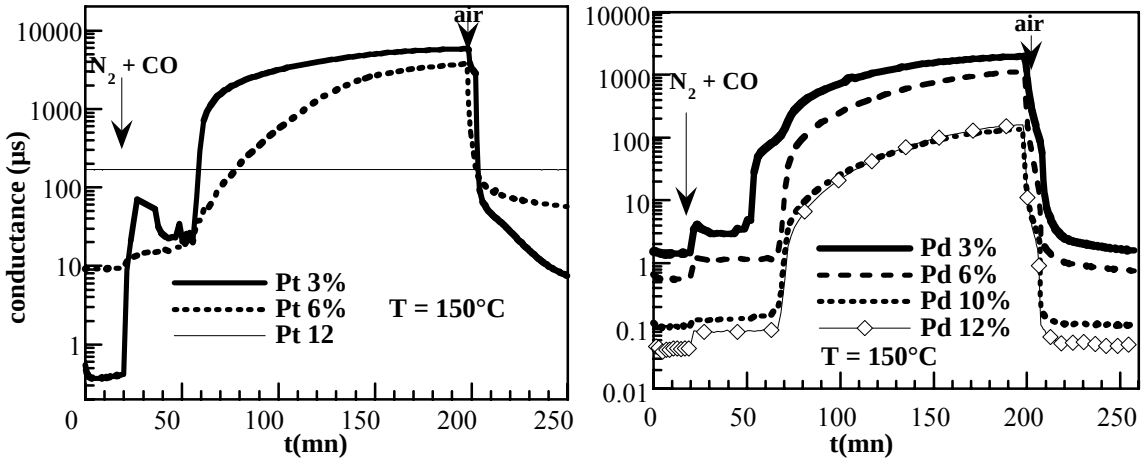


Figure VIII.3 : Effet du dopage sur la réponse électrique mesurée à 300°C.

I.1.2- Cas N_2 + CO

L'augmentation de la concentration en dopant se manifeste par une diminution des valeurs de "plateau" de conductance (figure VIII.4). A la différence des couches dopées palladium, où ce type d'évolution est régulier, les couches platinées présentent un comportement peu différent. Dans le cas de Pt 6% et avec l'augmentation de la température, le maximum obtenu sur le second plateau de conductance, devient plus élevé que celui obtenu avec le platine 3%. Aux dopages les plus importants (12%) la réponse électrique est très faible.



tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

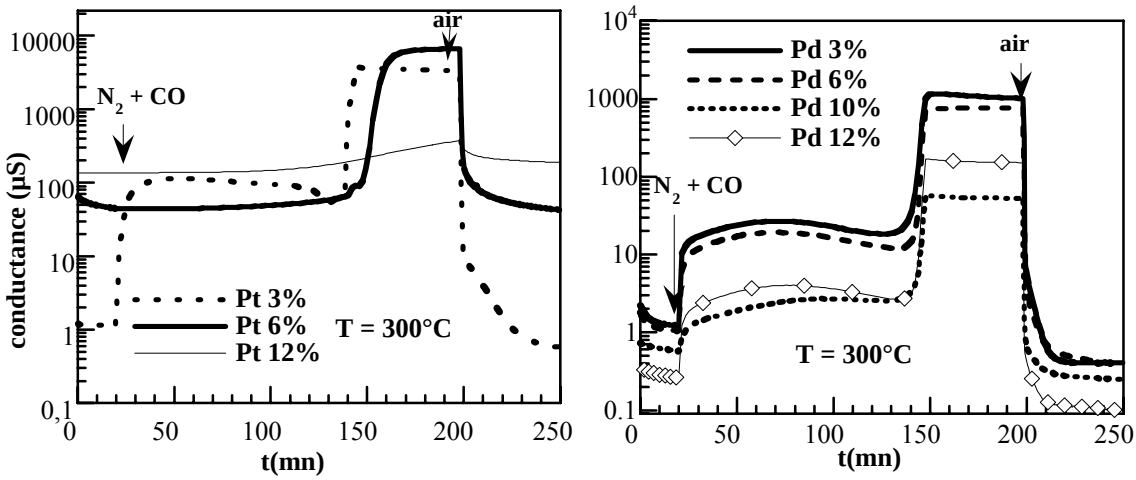
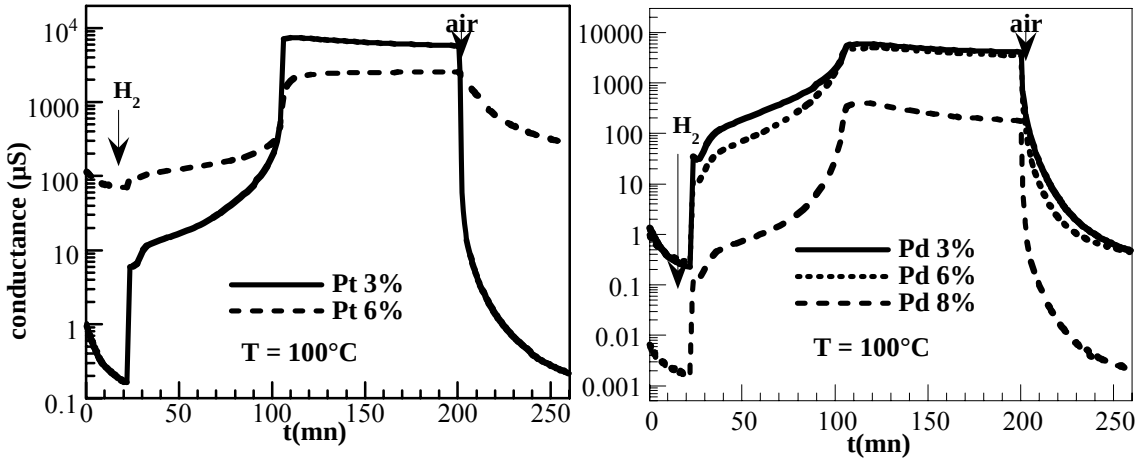


Figure VIII.4 : Evolution de la conductance électrique sous N_2 + CO à 150 et 300°C, en fonction du dopage.

I.2- Cas de Ar + H_2

Sous hydrogène (Ar + 1000ppm H_2), dans les deux cas de dopage étudiés (Pd ou Pt) les couches ont un comportement analogue à celui observé sous CO, avec des valeurs de maxima qui diminuent avec l'augmentation de la concentration en dopant. Les maxima sont plus élevés à basse température (figure VIII.5).



tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

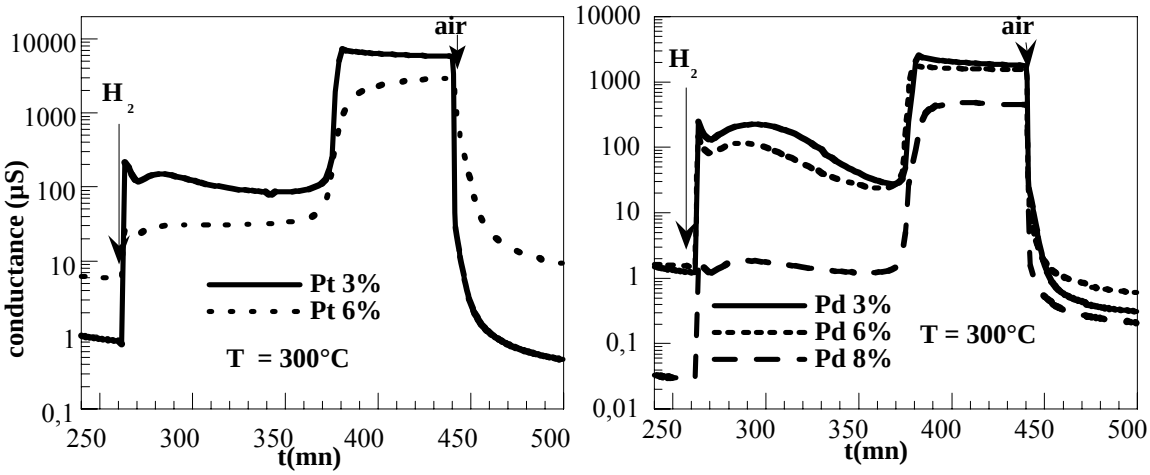


Figure VIII.5 : Influence du dopage sur la réponse électrique à 100°C et 300°C.

II- Effet de la nature du polluant

Dans cette partie, nous allons comparer l'évolution de la réponse électrique des couches dopées en fonction de la nature du polluant et de la température.

II.1- T = 100°C

A cette température, les films de SnO_2 dopé ont une très bonne réponse électrique. Sous H_2S, la conductance croît de façon monotone (figure VIII.6). Pour les couches non dopées, la conductance augmente très peu.

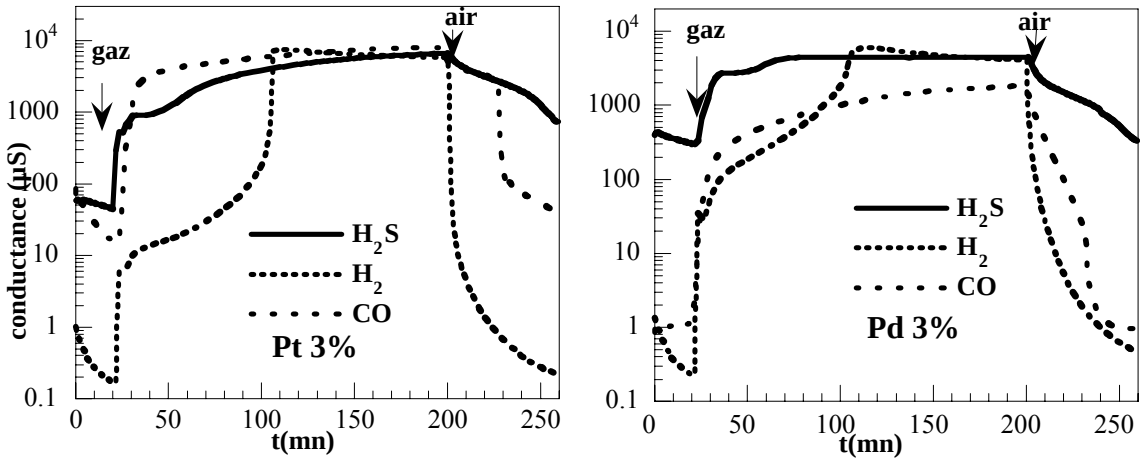


Figure VIII.6 : Réponse électrique en fonction de la nature du polluant (T = 100°C).

II.2- T = 300°C

Sous N_2 + CO et Ar + H_2, les courbes de conductances de SnO_2 dopées Pd ou Pt, présentent plusieurs régimes (figure VIII.7). Sous H_2S, l'augmentation monotone de

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

conductance est du type de celle obtenue avec SnO_2 pur. Les valeurs sont néanmoins beaucoup plus élevées.

Sous hydrogène, les films de SnO_2 pur ont un comportement qui se rapproche de celui des couches dopées (figure VIII.7).

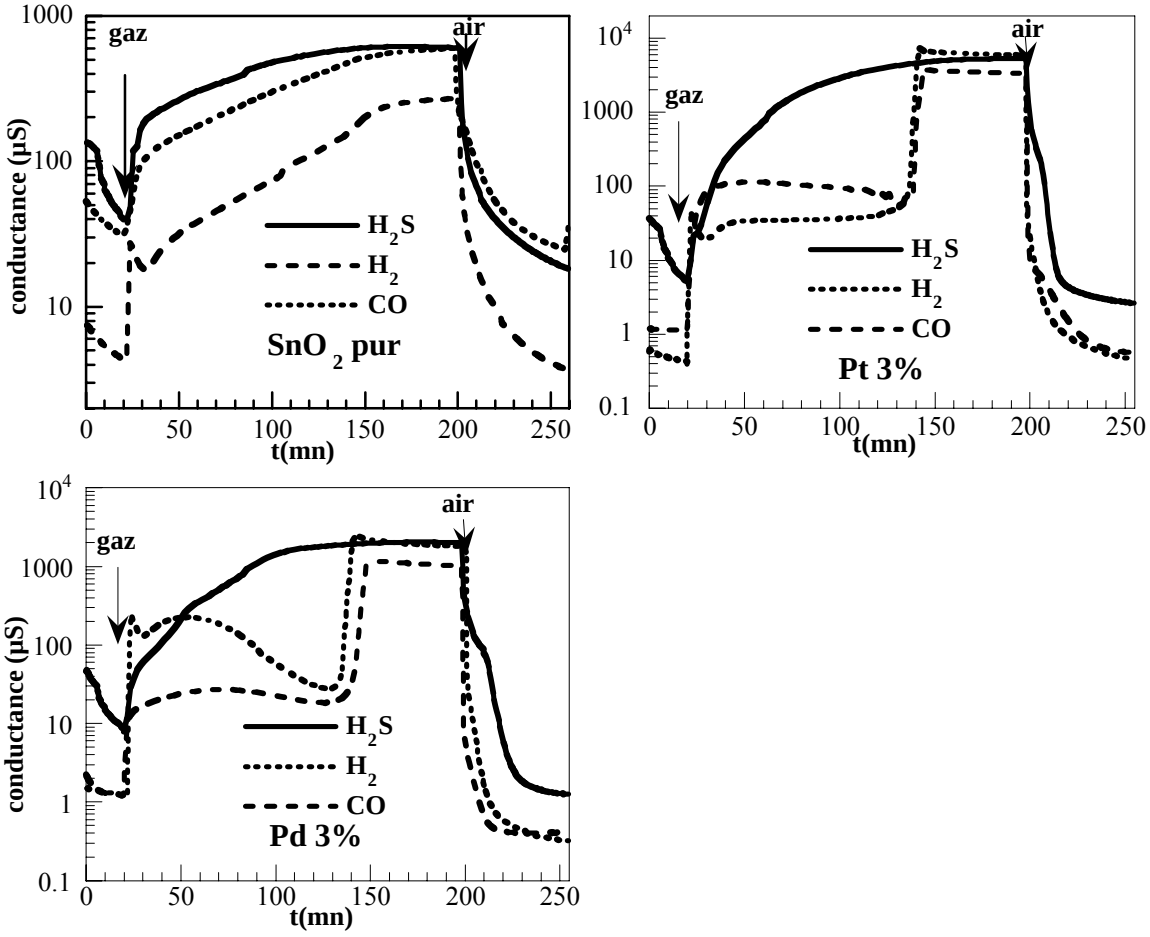


Figure VIII.7 : Influence du dopage sur la conductance à 300°C, en présence de H_2S, H_2 ou CO.

II.3- <u>T = 400°C</u>

A cette température, ce sont essentiellement les mesures effectuées en présence de H_2S qui présentent une différence par rapport aux mesures précédentes (figure VIII.8). Les courbes de conductance de SnO_2 dopé montrent en effet, un comportement électrique analogue à celui sous H_2 ou CO, où on observe principalement la présence de deux maxima.

Le comportement des couches non dopées n'évolue pas entre 300 et 400°C.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Pour les mesures sous hydrogène, nous avons utilisé une concentration de 2000 ppm (au lieu de 1000 ppm dans les cas précédents), ce qui explique l'augmentation de la durée du deuxième plateau par rapport à celle observée sous CO.

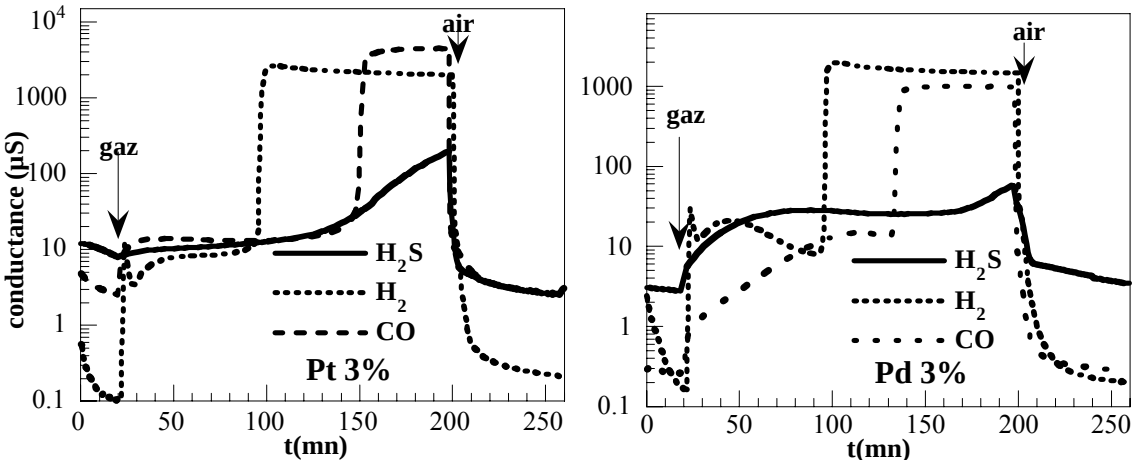


Figure VIII.8 : Conductance obtenue avec des couches dopées 3% de Pd ou Pt, en présence de H_2S, H_2 ou CO (T= 400°C).

III- Conclusion du chapitre VIII

Dans ce chapitre, nous avons vu que l'augmentation de la concentration du dopant tend à réduire les valeurs des maxima de conductance. L'incorporation des agrégats métalliques améliore essentiellement la sensibilité et les cinétiques de détection.

En présence de CO ou d'hydrogène, les films dopés présentent une évolution de la conductance électrique en deux étapes. La cinétique d'apparition de deux paliers de conductance dépend fortement de la température de mesure.

Sous H_2S, la conductance électrique se caractérise par une augmentation monotone, semblable à celle observée avec SnO_2 pur mais avec des maxima beaucoup plus élevés (le rapport entre ces maxima est typiquement de l'ordre de 100).

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

CONCLUSION GENERALE

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été essentiellement focalisé sur la mise en évidence et l'interprétation des corrélations entre l'évolution du comportement d'agrégats métalliques (Pt, Pd) incorporés en faible quantité dans des films minces de SnO_2 destinés à la détection de gaz polluants réducteurs comme CO ou H_2S et les propriétés électriques de ces films. Quelques résultats préliminaires ont été aussi obtenus avec l'hydrogène.

Les échantillons nécessaires à notre étude on été obtenus par co-dépôt à partir d'une solution source contenant les précurseurs d'étain et du métal dopant, en utilisant une méthode de type Pyrosol. Cette méthode permet d'obtenir des films polycristallins de SnO_2 tout en contrôlant précisément la taille et la densité des particules métalliques finement dispersées à la surface des grains. Des analyses par microscopie électronique en transmission ont, en effet, montré que la taille et la densité des particules évoluent avec la concentration en dopant : lorsque la concentration s'accroît la densité augmente tout d'abord jusqu'à saturation des sites de nucléation disponibles sur les grains de SnO_2. Une fois la saturation atteinte (pour une concentration de 8% atomique en platine dans la solution), si la concentration en dopant augmente, les particules de métal grossissent.

Le comportement électrique du matériau et, par conséquent, l'évolution des agrégats de métalliques dans l'air contenant le gaz polluant étaient bien sûr les aspects qui devaient être interprétés en priorité pour permettre une meilleure compréhension des phénomènes de détection lorsque le capteur est placé en conditions réelles de fonctionnement. Cet objectif est, cependant, difficile à atteindre du fait de la présence dans l'air pollué à la fois d'oxygène et de monoxyde de carbone en compétition à la surface des grains de platine et il est, par conséquent, apparu comme nécessaire de déplacer les équilibres de ces réactions, par suppression d'apport d'oxygène. C'est pour cette raison que dans toutes les expériences *in-situ*, de l'air pollué et des mélanges de gaz neutres et de gaz réducteur dilué (quelques centaines de ppm) ont été utilisés.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

L'évolution de l'état d'oxydation et de l'environnement local des agrégats de platine a été analysée par spectroscopie d'absorption X *in-situ*. Nous avons montré qu'en fonction du gaz et de la température à laquelle ont été soumis les films :

- pour de faibles concentrations en dopant, les agrégats de platine sont complètement oxydés. Par contre, lorsque la concentration s'accroît l'oxydation n'est que très partielle. Cette évolution peut s'interpréter par un effet de taille. En effet, nous avons vu que la concentration influe directement sur la taille : pour les plus petites particules, la surface spécifique est supérieure et les réactions d'oxydation et de réduction sont beaucoup plus complètes.

- sous atmosphère contrôlée, les couches les moins concentrées en platine sont aussi les plus sensibles à un changement de nature de l'atmosphère gazeuse. Oxydées sous air, les particules de platine se réduisent en présence du monoxyde de carbone. Pour des concentrations élevées, les particules de platine sont insensibles à la nature de l'atmosphère environnante. Les mesures Auger ont montré que la concentration de l'oxygène adsorbé à la surface de SnO_2 est très sensible à la quantité de dopage incorporé. Nous avons constaté que le dopage favorise la chimisorption de l'oxygène et la concentration de ce dernier est fortement sensible à la présence de CO, principalement dans le cas des couches les moins dopées.

La partie XANES des spectres XAFS a permis de suivre l'évolution de la cinétique de réduction des agrégats de platine sous CO. La réaction de réduction est présente dans tout le domaine de température explorée (25-400°C) mais avec des cinétiques très différentes. La période nécessaire pour réduire les agrégats de platine devient de plus en plus rapide avec la diminution de la température. C'est essentiellement la mobilité de l'oxygène adsorbé à la surface de SnO_2 qui détermine la vitesse de réduction. Une faible vitesse de diffusion de l'oxygène à basse température ($T < 200°C$) induit une réduction rapide des agrégats de platine.

La conductance électrique mesurée sous atmosphère contrôlée est directement liée aux résultats obtenus par XAS.

En régime statique (G = f(T)) et sous CO, les couches de SnO_2 dopées (Pt, Pd) présentent un pic de conductance à basse température (50-150°C), avec des sensibilités très élevées. Les films non dopés présentent un pic très large vers 250°C, caractérisé par une sensibilité faible en comparaison avec les couches dopées.

Sous air, une augmentation de la résistivité électrique a été observée avec l'augmentation de la concentration de dopant. Sous polluant une concentration optimale de 3% (caractérisée par une sensibilité électrique maximale) est obtenue dans les deux cas. Dans le cas du platine, aucune réponse électrique n'est observée pour des concentrations supérieures à 8%.

Les mesures de conductance en régime dynamique (G(t)) ont permis d'obtenir des résultats originaux. Sous CO dilué dans l'azote, plusieurs régimes ont été mis en évidence dans l'évolution de la conductance électrique:

* un premier palier de conductance est atteint rapidement après l'introduction du mélange réducteur. Il correspond à un état où les agrégats métalliques restent pratiquement oxydés tout au long de cette période. La réaction d'oxydation du CO à la surface des agrégats est en effet suivi par une réoxydation rapide de ces derniers par les espèces oxygène adsorbés à la surface des grains de SnO_2.

** un second palier, où la conductance atteint des valeurs de plusieurs centaines de fois supérieures à celles du premier, correspond à un état réduit des agrégats de platine. L'amplitude de ce palier peut s'expliquer par un transfert électronique du platine réduit vers la zone de déplétion de SnO_2.

Sous CO, les couches dopées Pd ou Pt présentent des propriétés électriques très proches. Un changement d'état d'oxydation (effet électronique) est considéré comme étant responsable de la sensibilité électrique sous CO à basse température.

Des résultats préliminaires ont été aussi obtenus avec l'hydrogène et l'hydrogène sulfuré. Sous hydrogène, les couches dopées présentent un comportement analogue à celui observé sous CO. L'étude systématique de la conductance en régime dynamique nous a permis de proposer un modèle basé sur l'existence d'une interaction électronique entre les ajouts métalliques et la bande de conduction de SnO_2.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

Sous H_2S, la réponse électrique à basse température est caractérisée par une sensibilité très élevée par rapport a celle obtenue avec le CO ou l'hydrogène. Au-dessous de 350°C, en régime cinétique, la conductance augmente de façon monotone avec des maxima très élevés (par rapport à SnO_2 pur). Un effet de type "spillover" ou la possibilité de formation des entités type Pt(Pd)-S sont alors proposés pour expliquer l'origine de la réponse électrique. A plus haute température (T > 350°C), une réduction des dopants est possible, ce qui expliquerait l'apparition d'un second pic de conductance.

Si dans ce travail nous sommes parvenus à fournir une interprétation du mode d'action des agrégats métalliques dans les mécanismes de détection de quelques gaz réducteurs, il reste néanmoins de nombreux points à éclaircir. D'autres analyses *in-situ* sont clairement nécessaires, en particulier avec l'hydrogène et l'hydrogène sulfuré. Il faudrait, par exemple, étudier la réduction du dopant par l'hydrogène et la formation des entités sulfurées sous H_2S.

D'autres points, absents dans cette étude, restent encore d'un intérêt majeur pour l'application des couches minces de SnO_2 en tant que capteur de pollution. Plus particulièrement, la sélectivité vis-à-vis des interférents et la stabilité à long terme, nécessitent encore beaucoup de travail de recherche, englobant, par exemple, l'optimisation des conditions d'élaboration, le choix du dopant, l'utilisation des membranes adéquats (pour améliorer la sélectivité), la température de fonctionnement.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

[ABE88] : D. Aberdam,
J. Synchrotron Radiation, 5 (1988), 1287.

[AGI90] : B. Agius, M. Froment et co-auteurs,
Dunod, Paris, 1990.

[ALL94] : K.H. Allers, H. Pfnür, P. Feulner et D. Mensel,

J. Chem. Phys, 100 (1994), 3985.

[AUC86] : J.L. Aucouturier, J.S. Cauhape, M. Destriau, P. Hagenmuller, C. Lucat, F. Menil, J. Portier et J. Salardenne,
Proc. 2nd Int. Meeting on Chem. Sensors, (Bordeaux, France), 1986.

[AUD85] : S. Audisio,
Technique de l'Ingénieur, M 1660, (1985).

[BAE96] : I.T. Bae et D.A. Scherson,
J. Phys. Chem, 100 (1996), 19215.

[BAR86] : I.C.J. Bart, In Advn. Catal. D. Eley, H. Pinces, P.B. Weisz,
Eds. (Academic Press, Orlondo). 34 (1986), 203.

[BAZ88] : D. Bazin, H. Dexpert et P. Lagarde,
Ed Springer-Verlag, 154 (1988),70.

[BAZ89] : D. Bazin, H. Dexpert, N.S. Guyot-Sionnest, J.P. Bournonville et J. Lynch,
Journal de chimie physique, 86 (1989), 1707.

[BAZ93] : D. Bazin, D. Sayers,
Jpn. J. Appl. Phys part I, 32 (suppl, 32-2, XAFS VII), 249.

[BEC96] : C. Becker, C.R. Henry,

Surf. Sci, 352 (1996), 457.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

[BEC97] : C. Becker et C.R. Henry,

Catal. Lett, 43 (1997), 55.

[BEN95] : A. Bensaddik, H. Dexpert, D. Bazin, A. Caballero, F. Villain, B. Didillon et J. Lynch,
Physica B 208 et 209 (1995), 677.

[BON85] : G.C. Bond,

Surf. Sci, 156 (1985), 966.

[BRA53] : W.H. Brattain et J. Bardeen,
Bell systems Tech. J 32 (1953), 1.

[BRE89] : P. Breuil,

Thèse d'état, Saint- Etienne, 1989.

[BRI98] : D. Briand, M. Labeau, J.F. Currie et G. Delabouglise,

Sensors and Actuators, B48 (1998), 395.

[BRU94] : L. Bruno,

Thèse, Grenoble 1994.

[BRY77] : W.A. Bryant,
J. Mater. Sci, 12 (1977), 1285.

[CAB89] : A. Caballero, A.R. González, P. Malet, G. Munuera, J. García, J.C. Conesa et E. Burattini,
Physica B, 158 (1989), 158.

[CAB92] : A. Caballero, F. Villain, H. Dexpert, F. Lepeltier et J. Lynch,
Jpn. J. Appl. Phys, 32 (1993) Suppl. 32-2, 439.

[CAM80] : C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers et J. Segner,

J. Chem. Phys, 73 (11) (1980), 5862.

[CAP81] : T.W. Capehart,
J. Vac. Sci. Technol, 18(2) (1981) 393.

[CAR67] : J. Carbo Nover et J. Willamson,
Physics and Chemistry of Glasses, 8 (1967), 164.

[CART89] : G. McCarthy et J. Welton,
Powder Diffraction, 4 (1989), 156.

[CARTI97] : C. Cartier Di Moulin,
Lettre des sciences chimiques n°60. Février/Mars 1997.

[CHA80] : S.C. Chang,

J. Vac. Sci. Techn, 17 (1980), 1.

[CHAN96] : L. Chang-bin et O. Seajin,

Sensors and Actuators, B 30 (1996), 223.

[CHE92] : H.W. Cheong, J. J. Choi, H.P. Kim, J.M. Kim, J.Kim et G.S. Churn,

Sensors and Actuators, B9 (1992), 227.

[CLI83] : P.K. Clifford,

Anal. Chem. Symp. Ser, 17 (1983), 135.

[COL85] : S.S. Cole,

J. Am. Ceram. Soc, 68 (1985), C-106.

[COLE92] : G.S. Coles et G. Williams,
J. Mater. Chem, 2(1) (1992), 23.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

[COX88] : D.F. Cox, T.B. Fryberger et S. Semanick,

Phys. Rev. B, 38 (1988) , 2072.

[DAL92] : R. Dal Maschio, S. Dire, G. Charturan, S. Enzo et L. Battezzati,

Mater. Res, 7 (2) (1992), 435.

[DAR84] : E. Dartype, A. Fontaine, A. Jucha et D. Sayers,

EXAFS and Near Edge Structure III, 472 Springer, Berlin, (1984).

[DEM91] : V. Demarne,
Thèse, Lausanne 1991.

[DUH89] : J.G. Duh, J.W. Jou et B.S. Chiou,
J. Electrochem. Soc, 136 (1989), 2740.

[DUP98] : D. Duprez, D. Martin et J. Barbier Jr,
Lettre des Sciences Chimiques N°67, aout-actobre 1998.

[DUV83] : P.H. Duvigneaud et D. Reinhard,
Science of Ceramics, 12 (1983), 287.

[EBE89] : J.P. Eberherd,

Dunod, Paris, 1989.

[EGA81] : M. Egashira, M. Makashima, S. Kawasumi et T. Selyama,

J. Phys. Chem, 85 (1981), 4125.

[EIS75] : P. Eisenberger et B.M. Kincaid,
Chem. Phys. Lett, 36 (1975), 134.

[ELA97] : A. Elabed, S. Elqebbaj, M. Guérin, C. Kappenstein, H. Dexpert et F. Villain,

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

J. Chim Phys, 94 (1997), 54.

[ENG78] : T. Engel et G. Ertl,

J. Chem. Phys, 63 (1978), 1267.

[ERI87] : J.W. Erickson et S. Semanick,

Surf. Sci, 187 (1987), L 658.

[ERT90] ; G. Ertl, Adv.

Catal, 37 (1990), 231.

[FAI80] : J.A. Fair et R.J. Madix,

J. Chem. Phys, 73 (1980), 7.

[FLU73] : M.J. Fuller et M.E. Wariwick,

J. Catal, 29 (18-973), 441.

[FON71] : O.G. Fonstad et R.H. Rediker,

J. Appl. Phys, 42 (1971), 2911.

[FONT98] : A. Fontaine,

Neutron and sychrotron radiation for condensed matter studies, volume 1, Theory, Instruments and methods, p 323, Les éditions de physique, France 1998.

[FRA49] : M. Faraday,

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

"In experimental Researches in Electricity", Eds, R. Taylor et J.E. Taylor. London. 1 (1849), 561.

[FRY89] : T.B. Fryberger et S. Semancik,
Surface and Interface Analysis, 14 (1989), 83.

[GAI96] : M. Gaidi,
Rapport de Stage de DEA, 1996.

[GAG94] : G. Gaggiotti, A. Galdikas, S. Kaciulis, G. Mattogno et A. Letkus,
J. App. Phys, 76 (8) (1994), 4467.

[GAL96] : A. Galdiak, A. Mironas, D. Senuliene et A. Setkus,
Sensors and Actuators, B 32 (1996), 87.

[GAU92] : B. Gautheron,

Thèse, Grenoble 1992.

[GAU93] : B. Gautheron, M. Labeau, G. Delabouglise et U. Schmatz,
Sensors and Actuators, B 15-16 (1993), 357.

[GEO96] : S. Geoff, R. Rideley et D.E. Williams,

J. Chem. Soc, Faraday Trans, 92 (18) (1996), 3411.

[GER64] : E.L. Gershenzon, O.K. Eknadiosyants,

Soviet Phys. Acoustics, 10 (Oct.-Dec 1964), 156.

[GIU96] : M. Di Giulio, G. Micocci, A. Serra, A. Tepore, R. Rella et P. Sicilianao,

J. Vac. Sci. Technol, A 14 (4) (1996), 2215.

[GLA85] : J.L. Gland et E.B. Kollin,

Surf. Sci, 171 (1985), 527.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

[GOL78] : A. Golchetand et J.M. White,

Chem. Phys. Lett, 54 (1978), 95.

[GOO80] : D.W. Googdman, R.D. Kelley, T.E Madey et J.T. Yates,

J. Catal, 63 (1980), 226.

[GUI64] : A. Guinier,

Dunod, Paris, (1964), 462.

[GUR95] : S.J. Gurman,

J. Synchrotron Rad, 2 (1995), 56.

[HAG84] : W. Hagen, R.E. Lambrich et J. Lagois,

Adv. Solid State Phys, 23 (1984), 259.

[HAGE96] : M. Hagelstein, T. Resseler, U. Hatje, et H. Forster,

ESRF Highlights 1995/1996 : Surface and interface.

[HAN83] : T. Handa, H. Fukaya, O. Sugawa, Y.Terasawa, K. Endoh et Y. Okayama,

Fire. Sci. Technol. (Tokyo), 3(1) (1983), 1.

[HEI54] : G. Heiland,
Z. Phys, 138 (1954), 459.

[HEI82] : G. Heiland,

Sensors and Actuators, 2 (1982), 343.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

[HEN89] : C.R. Henry,
Surf. Sci, 223 (1989), 519.

[HEN92] : C.R. Henry, C. Chapon, C. Goyhenex et R. Monot,

Surf. Sci, 272 (1992), 283.

[HEN97] : C.R. Henry, L. Piccolo et C. Becker,

Congrès de la Société Française de Physique , 7-10 juillet 1997.

[HOF94] : G.B. Hoflund,

Chem. Mater, 6 (1994), 562.

[HOG68] : C.A. Hogarth et L.A. Wrigth,

Proc of the Inter. Conf. on the Physics of Semiconductor. Moscow 1968, Academy of Science, Nauka, Leningrad, 1274.

[HOU65] : J.E Houston et E.E. Kohnke,

J. Appl. Phys, 36 (1965), 3931.

[ISL90] : M.H. Islam et C.A. Horfarth,
J. Mater. Sci, 25 (1990), 1007.

[JOU65] : D. Jousse, C. Constantino et J. Chambouleyron,
J. Chim. Phys, 62 (1965), 937.

[JOU85] : D. Jousse,

Phys. Rev B, 31 (1985), 5335.

[KER78] : W. Kern et V.S. Ban,

Thin Film Processes de J.L. Vossen et W. Kern, Academic Press 1978.

[KERN79] : R. Kern, G. Le Lay et J.J. Metois,
Current topics in Materials Science, Vol 3, Ed. Kaldise Amsterdam, North-Holand, (1979), 139.

[KHA90] : G.A. Khan et C.A. Hogarth,
J. Mater. Sci, 25 (1990), 3002.

[KHA91] : G.A. Khan et C.A. Hogarth,
J. Mater. Sci, 26 (1991), 14.

[KIM89] : T. Kimura, S. Inada et T. Yamaguchi,
J. Mater. Sci, 24 (1989), 220.

[KIN75] : B.M. Kincaid et P. Eisenberger,
Phys. Rev. Lett, B 11 (1975), 1361.

[KOH89] : D. Kohl,

Sensors and Actuators, 18 (1) (1989), 71.

[KOH90] : D. Kohl,
Sensors and Actuators, B 1 (1990), 158.

[KOH95] : D. Kohl,
Sensors and Actuators, B 25-26 (1995), 1.

[KOJ88] : M. Kojima, H. Kato, A. Imai et A. Yoshida,

J. Appl. Phys 4, 64 (1988), 1902.

[KON88] : D. Koningsberger et R. Prins,

Wiley, New York, (1988).

[KRE79] : H.J. Krebs, H.P. Bonzel et G. Gafner,

Surf. Sci, 88 (1979), 269.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

[LAB93] : M. Labeau, B. Gautheron, F. Cellier, M. Vallet-Regi, E. Garcia et J.M. Gonzalez Calbet,
J. Solid State Chem, 102 (1993), 434.

[LAD81] : S. Ladas, H. Poppa et M. Boudart,

Surf. Sci, 102 (1981), 151.

[LAG83] : P. Lagarde, T. Murata, G. Vlaic, E. Freund, H. Dexperd et J.P. Bournonville,

J. Catal, 84 (1983), 333.

[LAG86] : P. Lagarde,

La recherche, 17 (1986), 52.

[LAG86] : P. Lagarde,

Ecole d'été d'Aussois (1986), 300.

[LAL84] : R. Lalauze et C. Pijolat,

Sensors and Actuators, 5 (1984), 55.

[LAM80] : C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers et J. Segner,

J. Chem. Phys, 73 (1980) , 5862.

[LAN22] : I. Langmuir,

Trans. Farady. Soc, 17 (1922), 672.

[LANT88] : V. Lantoco, P. Romppairen et S. leppavvori,

Sensors and Actuators, B14 (1988) 149.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

[LEM63] : B. Lemanceau,

Nouveau traité de chimie minérale , tome VII (Germanium, Etain, Plomb) (1963), 326.

[LEN97] : B. Lengeler,

Formation HERCULES, Grenoble 1997

[MAI88] : J. Maier et W. Gopel,

J. Solid. State Chem, 72 (1988) 293.

[MAN84] : A.N. Mansour, J.W. Cook et D.E. Sayers,

J. Phys. Chem, 88 (1984), 2330.

[MAR65] : J.A. Marley et R.C. Dockerty,
Phys. Rev A, 140 (1965), 304.

[MAR96] : D. Martin et D. Duprez,
J. Phys. Chem, 100 (1996), 9429.

[MAT68] : H.E. Matthews et E.E. Kohnke,
J. Phys. Chem. Solids, 29 (1968), 653.

[MATK99]: I. Matko, M. Gaidi, J.L. Hazemann, B. Chenevier et M. Labeau,

Accepter dans Sensors and Actuators B.

[MATO86] : V. Matolin et E. Gillet,
Surf. Sci, 166 (1986), L115.

[MATO98] : V. Matolin et I. Stara,
Surf. Sci, 398 (1998) 117.

[MATS77] : T. Matsushima, D.B. Almy et J.E. White,

Surf. Sci, 67 (1977), 89.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

[MATS78] : T. Matsushima,

J. Catal, 55 (1978), 337.

[MATS79] : T. Matsushima,

Surf. Sci, 79 (1979), 63.

[MATS83] : T. Matsushima,

Surf. Sci, 127 (1983), 403.

[MATT80] : L.F. Matteiss et R.E. Dietz,

Phys. Rev, B 22 (1980), 1663.

[MATU88] : S. Matsushima, Y. Teraoka, N. Miura et N. Yamazoe,

" Japanese Journal of Applied Physics, 27 (1988), 1798.

[MATU92] : S. Matsushima, J. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura et N. Yamazoe, Sensors and Actuators, B 9 (1992), 71.

[MCA87] : J.F. McAleer, P.T. Mosely, J.O. Norris et D.E. Williams,

J. Chem. Soc, Faraday Trans, 83 (1) (1987), 1323.

[MCH90] : B.J. McHungh, G.L. Haller,

" J. Phys. Chem, 94 (1990), 8621.

[MCK88] : A.G. Mckale, B.W. Veal, A.P. Paulikas, S.K. Chan et G.S. Knapp,

J. Am. Chem. Soc, 110 (1988), 3763.

[MIC90] : A. Michalowicz,

Thèse, Paris, 1990.

[MIZ90] : J. Mizusaki, H. Koinuma, Y.I. Shimoyama, K. Kawasaki et K. Fueki,

J. Solid. State Chem, 88 (1990) 443.

[MIZ95] : J. Mizusaki,

Sensors and Actuators B23, (1995) 173.

[MOO95] : J. Moonen, J. Slot, L. Lefferts, D. Bazin, H. Dexpert,

Physica B, 208-209 (1995), 689.

[MOR82] : S.R. Morrisson,

Sensors and Actuators, 2 (1982) 329.

[MOR86] : S.R. Morrisson,
Proc. of the 2nd Int. Meeting on Chemical Sensors, Bordeaux 1986, 39.

[MOS87] : P.T. Mosely et B.C. Tofield,

Adam Hilger, Bristol (1987).

[MOV69] : A. Movchan et Demachishin,
Phys. Met. Mettalogr. USSR, 28 (1969), 83.

[MUR83] : K. Murakami, S. Yasunaga, S. Sunahara et K. Ihokura,

Proc. 1 st Int. Meet. on Chem. Sensors, Fukuoka, (1983), 18.

[MURA91] : T. Murata,

Microkimica Acta II, (1991), 435.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

[NOM89] : K. Nomura, Y. Ujihira, S.S. Sharma, A. Fueda et T. Murakama,
J. Mater. Sci, 24 (1989), 937.

[NOR82] : P.R. Norton, J.A. Davies et T.E. Jackman,

Surf. Sci, 122 (1982), L593.

[NOV91] : S. Novel, C. Pijolat, R. Lalauze, M. Loesch et L. Combes,

Ceramics Today – Tomorrow's Ceramics, Ed. by P. Vincenzini, (1991), 2467.

[OGA82] : H. Ogawa, M. Nishikawa et A. Abé,

J. App. Phys, 53 (1982), 4448.

[PAG99] : T. Bagnier, M. Boulova, A. Galerie, A. Gaskov et G. Lucazeau,

J. Solid State Chem, 143 (1999), 86.

[PAL74] : R.L. Palmer et J. N. Smith,

J. Chem. Phys, 60 (1974), 1453.

[PAP95] : C.A. Papdopoulos et J.N Avaritsiotis,

Senors and Actuators, B 28 (1995), 201.

[PAR84] : S.J. Parrk, K. Hirota et H. Yamamura,

Ceramics International, 10(3) (1984).

[PET86] : J. Petiau,

Ecole d'été, rayonnement synchrotron dans le domaine des rayons X, Aussois (1986), 207.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

[PIE91] : H.O Pierson,
Noyes Publications, New-Jersey, (1991), USA.

[PIJ86] : C. Pijolat,

Thèse Grenoble 1986.

[PIN80] : H. Pink, L. Treitinger et L. Vite,

Jap. Journal of App. Phys, 19(3) (1980), 513.

[POU90] : J.L. Pouchou, F. Pichoir et D. Boivin,
Proc. ICEM 12. Seattle 1990; Microbeam Analysis, San Francisco Press (1990), 120.

[RAH87] : A.S. Rahman, M.H. Islam et C.A. Hograth,
Int. J. Electro, 62 (2) (1987), 167.

[RAJ83] : D.P. Rajwar, D.K. Mukherjee et D. Gutha,

Reg. Res. Lab, Meeting date (1983), 188, Hyderabad India.

[RAS95]: W.S. Rasband et D.S. Bright,
Microbeam Analysis Society Journal, 4 (1995), 137.

[ROB84] : J. Robertson,

Phys. Rev B, 30 (1984), 3520.

[RUM88] : F. Rumpf, H. Poppa et M. Boudart,

Langmuir, 4 (1988), 722.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

[RUMY97] : M. Rumyantseva, M. Labeau, G. Delabouglise, L. Ryabova, I. Kutsenok et A. Gaskov;
J. Mater. Chem, 7(9) (1997), 1785.

[SAF99] : O.V. Safonova, M.N. Rumyantseva, M. Labeau, G. Delabouglise et A.M. Gaskov,
to be published

[SAL82] : B.C. Sales, J.E. Turner et M.B. Maple,
Surf. Sci, 114 (1982), 381.

[SAM73] : S. Samson et O.G. Fonstad,

J. Appl. Phys, 44 (1973), 4618.

[SAMI97] : K. Saminadayar, Cours de Physique des couches minces, Formation doctorale Microélectronique, 1997.

[SAR95] : G. Sarala Devi, S. Manrama et V.J. Rao,
Sensors and Actuators, B 28 (1995), 31.

[SAY71] : D.E. Sayers, E.A. Stern et F.W. Lytle,

Phys. Rev. Lett, 27 (1971), 1204.

[SAY84] : D.E. Sayers, D. Bazin, H. Dexpert, A. Jucha, E. Dartyge, A. Fontaine et P. Lagarde,

Exafs and Near Edge Structure III, Ed Springer-Verlag, (1984), 209.

[SAY89] : D.E. Sayers, J. Cantrell, D. Bazin, H. Dexpert, A. Fontaine, P. Lagarde, J. Lunch et J. Bournonville,
Physica B, 158 (1989), 206.

[SCH91] : K.D. Schiebaum, U.K. Kirner, J.F. Geiger et W. Göpel,
Sensors and Actuators, B 4 (1991), 87.

[SEI62] : T. Seiyama, A. Kato, K. Fukiishi et M. Nagatini,
Anal. Chem, 34 (1962), 1502.

[SEI72] : T. Seiyama, H. Futada, F. Era et N. Yamazoe,
Denki Kagaku, 40 (3) (1972), 244.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

[SEI83] : T. Seiyama, K. Fueki, J. Shiokawa et S. Suzuki,

Proc. 1 st Int. Meet. on Chem. Sensors, Fukuoka, (1983).

[SEM87] : S. Semancik et D.F Cox,

Sensors and Actuators, 12 (1987), 101.

[SEM90] : S. Semancik et J.B. Fryberger,
Sensors and Actuators, B 1 (1990), 97.

[SEX77] : B.A. Sexton et G.A. Somorijai,

J. Catal, 46 (1977), 167.

[SIN93] : J.H. Sinfelt, G.D. Meitzner,

Acc. Chem. Res, 26 (1993), 1.

[STA94] : I. Stará et V. Matolín,

Surf. Sci, 313 (1994), 99.

[STA95] : I. Stará, V. Nehasil et V. Matolín,

Surf. Sci, 331-333 (1994), 173.

[TAG70] : N. Taguchi,
UK Patent Specification, 809 (1970), 1280.

[TAK88] : K. Takahata,

"In chemical sensors technology", edited by T. Sci (Kodansha, Tokyo), 1 (1988), 39.

[TAM92] : J. Tamaki, T. Maekawa, N. Miura et N. Yamazoe,
Sensors and Actuators, B9 (1992), 197.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

[THO77] : J.A. Thornton,
Ann. Rev. Mater. Sci, 7 (1977), 239.

[THOR85] : W. Thoren, D. Khol et G. Heiland,

Surf. Sci, 162 (1985), 402.

[TIB89] : A.S. Tiburcio,
Thèse, Grenoble, 1990.

[TUR81] : J.E. Turner, B.C. Sales, et M.B. Maple,
Surf. Sci, 103 (1981), 54.

[TUR81] : J.E. Turner, B.C. Sales, et M.B. Maple,
Surf. Sci, 109 (1981), 591.

[VEN84] : J.A. Venables, G.D.T. Spiller et M. Hanvucken,
Reports on Progress in Physics. 47 (1984), 399.

[VIA79] : G. Via, J. Sinfelt et W. Lytle,
J. Chem Phys, 71 (1979), 690.

[VIG72] : J.C. Viguie,
London 1972, Edité par B.N. Chapman and J.C. Anderson, Pergamon Press. London-New York, p-169.

[VIG75] : J.C. Viguie et J. Spitz,
J. Electrochem. Soc, 122 (1975), 585.

[VIN92] : S. Vincent,
Thèse, Grenoble, 1992.

[VOL87] : F.F. Volkenshtein,
Moscow, Nauka 1987.

[WIL85] : D.E. Williams,

Solid State gas sensors, Ed. by, P.T. Mosely and B.C. Tofield, Adam Hilger Bristol, (1985), 71.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005

[XU92] : C.N. Xu, J. Tamaki, N. Niura et N. Yamazoe,
J. Mater. Sci, 27 (1992), 963.

[XU96] : C.N. Xu, J. Tamaki, N. Miura et N. Yamazoe,

"Gas sensors", J. Electrochem. Soc, 143 (1996) n°7, L148.

[YAM79] : N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa et T. Seiyama,

Surf. Sci, (1979), 335.

[YAM83] : N. Yamazoe, Y. Kurokawa et T. Seiyama,

Sensors and Actuators, 4 (1983), 283.

[YAM91] : N. Yamazoe,
Sensors et Actuators, B5 (1991), 7.

[YAM92] : N. Yamazoe et N. Niura,

Chemical Sensor Technology, vol 4, Kodansha LTD, Elsevier. 4 (1992), 19.

[YOS95] : J. Yoshinobu et M. Kawai,

J. Chem. Phys, 103 (1995), 3220.

[ZEM88] : J.N. Zemel,

Thin Solid Films, 163 (1988) 189.

[ZHA97] : J. Zhang et K. Colbow,
Sensors and Actuators, **B 40** (1997), 47.

tel-00010787, version 2 - 27 Oct 2005