



HAL
open science

Modification de la sélectivité de couches minces de dioxyde d'étain par l'ajout de couches superficielles en vue de la réalisation de microcapteurs de gaz

Muriel Sauvan

► **To cite this version:**

Muriel Sauvan. Modification de la sélectivité de couches minces de dioxyde d'étain par l'ajout de couches superficielles en vue de la réalisation de microcapteurs de gaz. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1999. Français. NNT : 1999INPG4209 . tel-00841174

HAL Id: tel-00841174

<https://theses.hal.science/tel-00841174>

Submitted on 4 Jul 2013

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

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

THESE

Présentée par

Muriel SAUVAN

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

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

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**MODIFICATION DE LA SELECTIVITE DE COUCHES
MINCES DE DIOXYDE D'ETAIN PAR L'AJOUT DE
COUCHES SUPERFICIELLES, EN VUE DE LA
REALISATION DE MICROCAPTEURS DE GAZ**

Soutenue à Saint-Etienne le 2 juillet 1999

COMPOSITION du JURY

Monsieur	R.	LALAUZE	Président
Messieurs	M.	LABEAU	Rapporteurs
	J.	DURAND	
Messieurs	B.	CHAUDRET	Examineurs
	C.	LUCAT	
	C.	PIJOLAT	

THESE

Présentée par

Muriel SAUVAN

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

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

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

**MODIFICATION DE LA SELECTIVITE DE COUCHES
MINCES DE DIOXYDE D'ETAIN PAR L'AJOUT DE
COUCHES SUPERFICIELLES, EN VUE DE LA
REALISATION DE MICROCAPTEURS DE GAZ**

Soutenue à Saint-Etienne le 2 juillet 1999

COMPOSITION du JURY

Monsieur	R. LALAUZE	Président
Messieurs	M. LABEAU J. DURAND	Rapporteurs
Messieurs	B. CHAUDRET C. LUCAT C. PIJOLAT	Examineurs

Remerciements

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur René Lalauze pour m'avoir accueillie au sein du centre Sciences des Processus Industriels et Naturels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

Je remercie sincèrement Monsieur Christophe Pijolat, directeur de cette thèse, pour toute l'aide qu'il m'a apportée au cours de ces quatre années.

Que les rapporteurs -Monsieur Jean Durand et Monsieur Michel Labeau-, et membres du jury -Monsieur Bruno Chaudret et Monsieur Claude Lucat-, trouvent ici le témoignage de ma reconnaissance pour leur jugement critique de ce travail.

Un grand merci aussi à tous les collègues de l'équipe "Chimie-physique des semi-conducteurs" et plus largement à toutes les personnes du centre SPIN qui ont su être disponibles et à l'écoute en toute occasion et qui m'ont permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions. Une mention particulière pour Nathalie Berne qui a frappé et mis en forme ce mémoire.

Enfin, tous mes remerciements à ma famille qui a toujours été là pour moi et une pensée spéciale pour Bruno Patissier qui m'a initiée aux capteurs de gaz.

SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre I : Etude bibliographique	3
I. Pourquoi le dioxyde d'étain pour la détection des gaz	5
I.1. Conduction électrique dans le dioxyde d'étain	5
I.2. Applications utilisant des capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain	9
I.3. Problèmes particuliers avec le dioxyde d'étain	11
<i>I.3.a. Manque de sélectivité</i>	11
<i>I.3.b. Durabilité gaz réducteurs/gaz oxydants</i>	12
II. Les oxydes d'azote	12
II.1. Généralités	12
II.2. Aspects thermodynamique et cinétique	13
II.3. Comportement du dioxyde d'étain vis-à-vis des oxydes d'azote	15
III. Solutions pour pallier au manque de sélectivité	16
III.1. Introduction	16
III.2. Filtre	18
<i>III.2.a. Charbon actif</i>	19
<i>III.2.b. Zéolithes</i>	20
<i>III.2.c. Couche poreuse</i>	22
III.3. Utilisation d'un catalyseur	25
<i>III.3.a. Rappels sur la catalyse</i>	25
<i>III.3.b. Dopage dans la masse</i>	27
<i>III.3.c. Ajout de catalyseur en surface</i>	31
IV. Etude préliminaire en vue de la définition des objectifs du présent travail	35
V. Conclusions du chapitre I	41

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des couches minces de dioxyde d'étain et des couches superficielles		45
<hr/>		
I.	Couches de dioxyde d'étain	47
	I.1. Couches obtenues par évaporation réactive	47
	<i>I.1.a. Principe et description du montage expérimental</i>	<i>47</i>
	<i>I.1.b. Caractérisation structurale</i>	<i>48</i>
	I.2. Couches obtenues par CVD	50
	<i>I.2.a. Principe et description du montage expérimental</i>	<i>50</i>
	<i>I.2.b. Caractérisation structurale</i>	<i>51</i>
	I.3. Caractéristique électrique des couches de dioxyde d'étain	56
	<i>I.3.a. Mesure de la conductance</i>	<i>56</i>
	<i>I.3.b. Banc de test</i>	<i>58</i>
	<i>I.3.c. Résultats typiques obtenus avec des couches déposées par évaporation réactive</i>	<i>60</i>
	<i>I.3.d. Résultats typiques obtenus avec des couches déposées par CVD</i>	<i>63</i>
	I.4. Conclusions sur les couches de dioxyde d'étain	65
II.	Couches superficielles	66
	II.1. Choix des matériaux	66
	II.2. Couche membranaire de type silice	67
	<i>II.2.a. Dépôt</i>	<i>67</i>
	<i>II.2.b. Caractérisation</i>	<i>68</i>
	II.3. Couches métalliques	69
	<i>II.3.a. Dépôt</i>	<i>69</i>
	<i>II.3.b. Caractérisation</i>	<i>73</i>
III.	Conclusions du chapitre II	77
Chapitre III : Influence du platine et du palladium sur les propriétés électriques des couches minces de dioxyde d'étain vis-à-vis de la détection gazeuse		79
<hr/>		
I.	Couches superficielles de platine	81

I.1.	Résultats expérimentaux	81
	<i>I.1.a. Couche CVD</i>	81
	<i>I.1.a.1. Allure des courbes $G = f(T)$</i>	81
	<i>I.1.a.2. Valeurs des conductances</i>	81
	<i>I.1.a.3. Sensibilités</i>	82
	<i>I.1.a.4. Stabilité dans le temps</i>	83
	<i>I.1.b. Couche obtenue par évaporation réactive</i>	85
	<i>I.1.b.1. Allure des courbes $G = f(T)$</i>	85
	<i>I.1.b.2. Valeurs des conductances</i>	86
	<i>I.1.b.3. Sensibilités</i>	86
	<i>I.1.b.4. Stabilité dans le temps</i>	87
	<i>I.1.c. Récapitulatif</i>	88
I.2.	Explication et compréhension des phénomènes	89
	<i>I.2.a. Evaluation de la conductance sous air</i>	89
	<i>I.2.b. Effet sur les différents gaz</i>	91
	<i>I.2.b.1. Mesure d'activité catalytique</i>	91
	<i>I.2.b.2. Alcool</i>	92
	<i>I.2.b.3. Monoxyde de carbone</i>	94
	<i>I.2.b.4. Méthane</i>	97
I.3.	Conclusions de l'étude sur le platine	98
II.	Couches surperficielles de palladium	99
II.1.	Résultats expérimentaux	99
	<i>II.1.a. Couche CVD</i>	99
	<i>II.1.a.1. Allure des courbes $G = f(T)$</i>	99
	<i>II.1.a.2. Valeurs des conductances</i>	99
	<i>II.1.a.3. Sensibilités</i>	100
	<i>II.1.b. Couche obtenue par évaporation réactive</i>	101
	<i>II.1.b.1. Allure des courbes $G = f(T)$</i>	101
	<i>II.1.b.2. Valeurs des conductances</i>	101
	<i>II.1.b.3. Sensibilités</i>	102
	<i>II.1.c. Récapitulatif</i>	103
II.2.	Compréhension des phénomènes	104

II.2.a.	<i>Evolution de la conductance sous air</i>	104
II.2.b.	<i>Evolution de la conductance sous gaz</i>	105
II.2.b.1.	<i>Alcool</i>	105
II.2.b.2.	<i>Monoxyde de carbone</i>	105
II.2.b.3.	<i>Méthane</i>	106
II.3.	Conclusions de l'étude sur le palladium	106
III.	Comparaison platine/palladium	106
IV.	Conclusions du chapitre III	110
Chapitre IV : Influence de la silice, du molybdène et du cuivre sur les propriétés électriques des couches minces de dioxyde d'étain vis-à-vis de la détection gazeuse		113
<hr/>		
I.	Couches superficielles de silice	115
I.1.	Résultats expérimentaux	115
I.1.a.	<i>Couche CVD</i>	115
I.1.a.1.	<i>Allure des courbes $G = f(T)$</i>	116
I.1.a.2.	<i>Valeurs des conductances</i>	116
I.1.a.3.	<i>Sensibilités</i>	117
I.1.b.	<i>Couche obtenue par évaporation réactive</i>	118
I.1.b.1.	<i>Allure des courbes $G = f(T)$</i>	118
I.1.b.2.	<i>Valeurs des conductances</i>	118
I.1.b.3.	<i>Sensibilités</i>	119
I.2.	Explication et compréhension des phénomènes	120
I.3.	Conclusions de l'étude sur la silice	122
II.	Couches superficielles de molybdène	123
II.1.	Résultats expérimentaux obtenus avec les gaz « classiques »	124
II.1.a.	<i>Couche CVD</i>	124
II.1.a.1.	<i>Allure des courbes $G = f(T)$</i>	124
II.1.a.2.	<i>Valeurs des conductances</i>	124
II.1.a.3.	<i>Sensibilités</i>	125
II.1.b.	<i>Couche obtenue par évaporation réactive</i>	126

II.1.c.	<i>Explication et compréhension des phénomènes</i>	127
II.2.	Résultats expérimentaux avec les oxydes d'azote	128
II.2.a.	<i>Montage expérimental</i>	128
II.2.b.	<i>Résultats</i>	130
II.2.b.1.	<i>Couches non modifiées</i>	130
II.2.b.2.	<i>Couche modifiée par du molybdène</i>	131
II.2.c.	<i>Interprétation</i>	132
II.3.	Conclusions de l'étude sur le molybdène	135
III.	Couches superficielles de cuivre	136
III.1.	Résultats expérimentaux (gaz « classiques »)	136
III.1.a.	<i>Couche CVD</i>	136
III.1.b.	<i>Couche obtenue par évaporation réactive</i>	137
III.2.	Explication et compréhension des phénomènes	138
III.2.a.	<i>Couche CVD</i>	138
III.2.b.	<i>Couche obtenue par évaporation</i>	140
III.3.	Résultats expérimentaux avec les oxydes d'azote	141
III.4.	Conclusions de l'étude sur le cuivre	142
IV.	Conclusions du chapitre IV	142
 Chapitre V : Elaboration de microcapteurs de gaz à base de dioxyde d'étain. Application à la détection des oxydes d'azote		 145
<hr/>		
I.	Intérêt des microcapteurs	147
I.1.	Applications industrielles	148
I.2.	Détection des oxydes d'azote	149
II.	Réalisation de micro-capteurs	150
II.1.	Développement du substrat	150
II.2.	Premiers résultats	154
II.2.a.	<i>Allure des courbes</i>	156
II.2.b.	<i>Valeurs de conductance et sensibilités</i>	157

III.	Résultats	158
III.1.	Dispositif expérimental	158
III.2.	Capteurs	159
	III.2.a. Capteurs non modifiés	160
	III.2.b. Capteurs modifiés	161
III.3.	Gaz « classiques » : alcool, monoxyde de carbone et méthane	162
	III.3.a. Capteurs modifiés par du cuivre	162
	III.3.b. Capteur modifié par 1000 Å de molybdène	164
	III.3.c. Capteur modifié par du platine	165
III.4.	Oxydes d'azote	166
	III.4.a. Problèmes expérimentaux	166
	III.4.b. Résultats avec le molybdène	170
	III.4.c. Résultats avec le cuivre	173
	III.4.d. Etude prospective : le rhodium	175
	III.4.d.1. Matériau	176
	III.4.d.2. Capteur	179
IV.	Conclusions du chapitre V	181
	Conclusion générale	183
<hr/>		
	Annexe I.1 :	
	Calculs thermodynamiques	187
<hr/>		
	Annexe III.1 :	
	Couches obtenues par CVD et modifiées par du platine	191
<hr/>		
	Annexe III.2 :	
	Couches obtenues par évaporation réactive et modifiées par du platine	195
<hr/>		
	Annexe III.3 :	
	Couches obtenues par CVD et modifiées par du palladium	199
<hr/>		
	Annexe III.4 :	
	Couches obtenues par évaporation réactive et modifiées par du palladium	201
<hr/>		

Annexe IV.1 : Couches obtenues par CVD et modifiées par de la silice	203
Annexe IV.2 : Couches obtenues par évaporation réactive et modifiées par de la silice	209
Annexe IV.3 : Couches obtenues par CVD et modifiées par du molybdène	213
Annexe V.1 : Courbes $G = f(T)$ pour deux capteurs non modifiés	217
Annexe V.2 : Réponse d'un capteur modifié par 1000 Å de molybdène. Température de mesure : 300 et 400°C - gaz étudiés : NO et NO₂	219
Annexe V.3 : Réponse d'un capteur modifié par 100 Å de cuivre. Température de mesure : 300 et 400°C - gaz étudiés : NO et NO₂	221
Références bibliographiques	223

Introduction

L'équipe « Physico-chimie des semi-conducteurs » de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne étudie et développe depuis une vingtaine d'années des capteurs de gaz de type résistif à base de dioxyde d'étain. Dans les premiers dispositifs de détection, l'élément sensible était constitué par un petit barreau de poudre de dioxyde d'étain compactée. Depuis, deux méthodes de dépôt en couche mince ont été mises au point pour répondre à une demande toujours croissante de miniaturisation liée aux nouvelles technologies comme la technologie silicium.

Dans l'optique d'obtenir de « bons » capteurs, il convient d'améliorer les performances de ces couches sensibles, notamment au niveau de leur sélectivité, c'est-à-dire leur aptitude à détecter un gaz particulier dans un mélange donné.

Pour améliorer cette sélectivité, une voie récente et originale consiste à déposer un filtre directement sur la couche sensible. Cette solution a été retenue car elle peut être parfaitement compatible avec la technologie couche mince et par conséquent, elle s'inscrit parfaitement dans le souci toujours constant de miniaturisation.

Différents types de couches filtrantes (filtration physique ou chimique) seront étudiés afin de mieux comprendre leur mécanisme d'action sur les différents gaz retenus. Bien entendu, selon l'application visée et donc le gaz à détecter, notre choix se portera sur un matériau bien défini.

Après une première partie constituée par une revue bibliographique sur l'état de l'art au niveau filtres et catalyseurs associés au dioxyde d'étain, nous aborderons le chapitre de caractérisation des couches de dioxyde d'étain ainsi que des couches superficielles. Nous avons volontairement choisi de mener cette étude avec les deux types de couches de dioxyde d'étain dont nous disposons afin de mieux comprendre l'influence de l'état de surface et de la

texture de la couche sensible. Ainsi, il devrait être possible d'extrapoler les résultats que nous trouverons avec les couches de dioxyde d'étain à d'autres types de couches sensibles.

Dans le troisième chapitre, nous étudierons plus particulièrement l'effet d'une couche de platine ou de palladium sur la réponse des couches de dioxyde d'étain. Ces deux matériaux ont été choisis dans l'optique d'une application domestique où les gaz à détecter sont le monoxyde de carbone ou le méthane, avec comme gaz interférent, un gaz de type organique (alcool éthylique).

Dans le chapitre suivant, notre attention s'est focalisée sur la détection des oxydes d'azote dans le cadre, par exemple, d'une application liée à l'automobile (gaz en sortie d'échappement ou contrôle de la pollution dans l'habitacle). Nous verrons aussi toute la difficulté à maîtriser une phase gazeuse contenant des oxydes d'azote et surtout, nous mettrons en évidence le problème lié à la dualité NO/NO₂ (gaz réducteur/gaz oxydant) sur la réponse du dioxyde d'étain. Nous avons donc retenu, pour cette partie, des matériaux connus pour leur action sur les oxydes d'azote. C'est ainsi que nous étudierons des couches superficielles de cuivre ou de molybdène.

Pour essayer de minimiser au maximum l'effet de la températures sur la conversion des oxydes d'azote, il a été décidé, dans une dernière partie, de mener les expérimentations avec des capteurs. Au lieu de tester les couches dans une cellule de test, placées sur un four, nous les déposerons directement sur un substrat de capteur qui intègre le système chauffant. Dans ce cinquième chapitre, nous testerons donc des capteurs modifiés par une couche superficielle de cuivre, de molybdène ou de rhodium, essentiellement en présence d'oxydes d'azote. Il faut souligner qu'une partie de ce chapitre concernera la réalisation de capteurs avec une couche mince comme élément sensible, ce qui n'avait pas été complètement réalisé jusqu'à présent au niveau de l'équipe « Physico-chimie des semi-conducteurs ». Pour cela, nous développerons un substrat chauffant bien adapté à la technologie couche mince.

Chapitre I

Etude bibliographique

Le marché des capteurs, aussi bien pour des grandeurs physiques que chimiques, est en pleine expansion. Les prévisions concernant le marché européen montrent une augmentation de plus de 100 % dans pratiquement tous les domaines entre 1990 et l'an 2000 [1]. Cette évolution est aussi représentative du marché mondial qui devrait atteindre 240 milliards de francs en l'an 2000.

Le marché spécifique des capteurs de gaz suit cette croissance, les besoins de contrôle et de suivi étant de plus en plus nombreux, et dans des domaines de plus en plus variés, comme l'exploitation minière, les industries pétrochimiques, l'automobile, les applications domestiques ou médicales. Ceci s'explique d'une part par la prise de conscience de chaque intervenant mais aussi, et surtout, par la mise en place de nouvelles réglementations.

Il existe différents types de capteurs dont les principales caractéristiques doivent être sensibilité, réponse rapide, faible consommation d'énergie, dérive négligeable, bonne sélectivité et faible influence de la température et de l'humidité. Très peu de capteurs possèdent toutes les caractéristiques ; cependant selon les applications visées, certains paramètres peuvent être écartés.

Les principes de base de détection sont de plusieurs natures. Il peut s'agir d'un phénomène d'adsorption de gaz où les espèces adsorbées induisent un changement dans les propriétés physiques du matériau, comme par exemple, un changement de couleur. Il existe aussi d'autres systèmes basés sur des réactions de catalyse (comme les pellistors qui mettent à profit la variation de température consécutive aux réactions chimiques) ; ou plus simplement sur le principe d'une balance où les gaz sont adsorbés sur un cristal piézo-électrique, ce qui entraîne un changement de fréquence dû à la variation de masse.

Cependant, la plus grande majorité des capteurs utilisent les variations de propriétés électriques d'un matériau en fonction de l'atmosphère gazeuse qui l'entoure. Parmi ceux-ci, il faut mentionner les capteurs à base de semi-conducteur pour lesquels une réaction entre l'atmosphère gazeuse et la surface du matériau a pour effet une variation de résistance électrique. Exception faite des sondes à oxygène à base de zircone, les capteurs à base de dioxyde d'étain sont actuellement les plus vendus au monde et ils constituent le sujet du présent travail.

I. Pourquoi le dioxyde d'étain pour la détection de gaz ?

Les propriétés particulières de variation de conduction électrique de certains oxydes métalliques en fonction de l'adsorption de gaz ont été mises en évidence pour la première fois dans les années 1950.

C'est en 1962 que Seiyama [2] présenta le premier dispositif de détection de gaz fonctionnant sur ce principe. L'oxyde métallique utilisé dans ce système était alors l'oxyde de zinc. Parallèlement à ces travaux, le japonais Taguchi, de la société Figaro, déposa un brevet de détecteur de gaz dès 1962 [3] basé sur le dioxyde d'étain, et les premiers capteurs furent commercialisés à partir des années 1970.

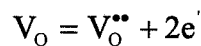
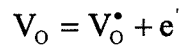
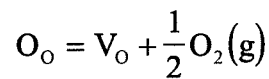
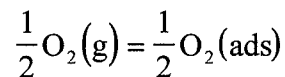
Parmi tous les oxydes métalliques connus pour leurs propriétés vis-à-vis de la détection gazeuse, le dioxyde d'étain reste le matériau le plus étudié et le plus utilisé dans le domaine des capteurs de gaz semi-conducteurs. Pour s'en convaincre, il suffit de recenser les publications et les communications qui sont présentées régulièrement dans les revues scientifiques comme « Sensors and Actuators », ainsi que dans les congrès spécialisés tels que « Eurosensors ».

I.1. Conduction électrique dans le dioxyde d'étain

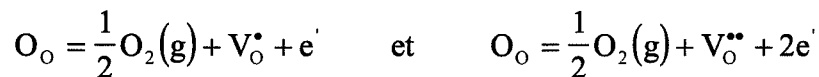
Le principe de la variation de conductance électrique dans le dioxyde d'étain est basé sur l'interaction entre le matériau et les espèces adsorbées à sa surface. Le dioxyde d'étain est un semi-conducteur de type n, sous-stoechiométrique en oxygène, dont la valeur du gap est d'environ 4 eV. Sa conductivité est essentiellement de type électronique, résultant de la présence d'électrons libres associés aux lacunes d'oxygène.

Les interactions entre les espèces chimiques présentes dans l'atmosphère gazeuse et la surface du SnO₂ modifient la concentration en lacunes d'oxygène et par conséquent, la conductivité du matériau. Il s'agit de réactions d'oxydo-réduction [4] qui vont, dans le cas d'un semi-conducteur de type n comme le dioxyde d'étain, augmenter la conductivité du matériau si le gaz adsorbé est réducteur, ou la diminuer s'il est oxydant.

L'adsorption d'espèces oxydantes à la surface du dioxyde d'étain (principalement l'oxygène de l'air) va se traduire par l'apparition d'une zone en surface partiellement déplétée en électrons (zone de charge d'espace, qui s'apparente à une zone de déplétion), chargée positivement, et peu conductrice par rapport au reste du matériau. Selon la température, l'oxygène gazeux O_2 se décompose en ions O^- , O^{2-} ou O_2^- à la surface du dioxyde d'étain, et il s'établit une série d'équilibres avec les atomes d'oxygène du réseau, par l'intermédiaire des lacunes d'oxygène, que l'on écrit :



d'où :



où V_O^* et V_O^{**} sont des lacunes d'oxygène simplement ou doublement ionisées, O_O un atome d'oxygène en site normal, et e' un électron libre.

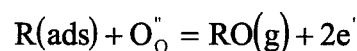
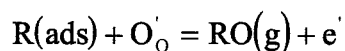
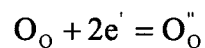
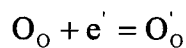
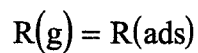
Lorsque l'on se trouve sous forte pression partielle d'oxygène (sous air par exemple), l'équilibre ci-dessus est déplacé vers la gauche, la concentration en lacunes d'oxygène V_O^* et V_O^{**} et en électrons libres e' diminue, de même que la conductivité.

Si l'on applique la loi d'action de masse à l'équilibre précédent, on trouve une dépendance de la conductance avec la pression partielle d'oxygène [5] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) (P_{O_2})^{-1/6}$$

Le coefficient $-1/6$ correspond à des lacunes d'oxygène doublement ionisées, alors que l'on obtient $-1/4$ pour des lacunes simplement ionisées.

Inversement, un gaz réducteur R va réagir avec les sites "acides" de surface O'_O et O''_O pour libérer des électrons de conduction :



Globalement, on peut distinguer (figure I.1.) :

- ❶ L'oxyde stoechiométrique SnO_2 qui est très peu conducteur, et dont la concentration en lacunes d'oxygène est faible. Dans ce cas, l'équilibre se trouve déplacé vers la gauche et le matériau est saturé en oxygène. Cela correspond à la partie déplétée du dioxyde d'étain, qui se trouve à la surface de l'échantillon et qui est en contact avec l'oxygène ou des espèces oxydantes à l'état vapeur.
- ❷ L'oxyde sous stoechiométrique $SnO_{2-\delta}$. Dans ce cas, les lacunes d'oxygène permettent une conduction électronique de type n. Cela correspond à la partie non déplétée du dioxyde d'étain (coeur de la couche), pour laquelle l'adsorption des gaz n'a plus d'effet.

Pour mesurer la conductance de dioxyde d'étain, il faut mettre en forme le matériau, soit sous forme de céramique élaborée à partir de poudre frittée, soit sous forme de couche mince déposée sur un substrat, et disposer d'électrodes métalliques pour les contacts électriques. Du fait de la nature polycristalline du matériau, on constate que la mesure globale de conductance intègre différents phénomènes ayant lieu essentiellement dans le grain lui-même, aux joints de grains et à l'interface semi-conducteur/métal (électrodes).

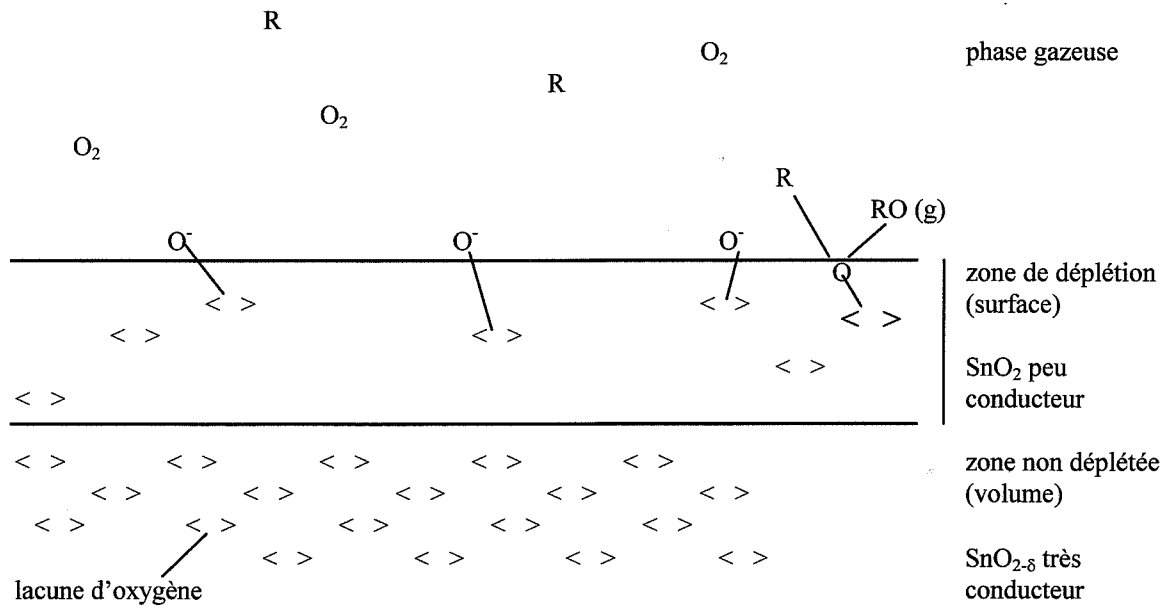


Figure I.1. : zone de déplétion dans le dioxyde d'étain.

Le dispositif électrique résultant 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 (jonctions métal/semi-conducteur et joints de grains) (figure I.2.).

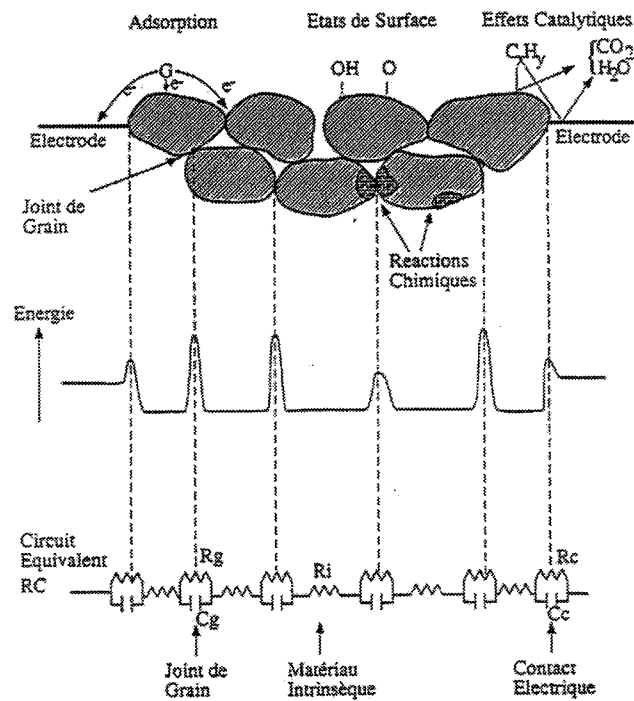


Figure I.2. : schéma SnO_2 équivalent d'après [6].

Par ailleurs, les capteurs de gaz basés sur le principe d'une variation de la résistance selon l'adsorption de molécules gazeuses fonctionnent généralement à température élevée afin de garantir une bonne réversibilité des phénomènes d'adsorption (désorption de l'espèce détectée lorsque la concentration de celle-ci diminue dans la phase gazeuse). Typiquement, ces températures sont comprises entre 300 et 500°C.

I.2. Applications utilisant des capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain

De nombreuses applications peuvent faire appel à l'utilisation de capteurs de gaz.

Un des principaux marchés concerne l'industrie automobile, et ce à deux niveaux : contrôle du niveau de pollution dans l'habitacle et contrôle des gaz en fin de combustion. Par exemple, pour contrôler in situ l'efficacité d'un catalyseur, P.G. Eastwood [7] propose d'utiliser des capteurs à base de dioxyde d'étain. En effet, plusieurs solutions peuvent être envisagées pour suivre l'évolution d'un catalyseur, comme mesurer sa température ou le taux d'oxygène dans le flux gazeux en amont et aval de la charge de catalyseurs.

Mais ces deux méthodes présentent différents inconvénients en particulier le fait que certains paramètres comme la vitesse du moteur influencent la mesure.

Une autre solution consiste alors à mesurer le « non équilibre » des gaz en sortie d'échappement via le taux d'oxygène. En effet, la pression d'oxygène en amont d'un catalyseur est de l'ordre de 0,1 bar alors qu'en aval, elle n'est seulement que de 10^{-18} bars. Il faut donc un capteur sensible au dioxyde d'azote mais qui ne change pas localement la concentration en oxygène de par son principe de détection, c'est-à-dire un capteur ayant une faible activité catalytique. Les capteurs à base de dioxyde d'étain peuvent répondre à cette condition, contrairement aux sondes zircone qui présentent une forte activité catalytique. Un autre domaine concerné par la détection gazeuse est l'environnement avec le contrôle de la pollution ambiante. Un exemple d'applications est l'utilisation de capteurs de gaz de dioxyde d'étain pour tester l'efficacité de désodorisants pour l'ammoniac (NH_3), l'éthanal (CH_3CHO), l'hydrogène sulfuré (H_2S) et le méthyl mercaptan (CH_3SH) [8]. Dans ce cas, des capteurs commercialisés par la société Figaro ont été placés en amont et en aval d'une charge

désodorisante composée de charbon actif. En suivant simultanément les réponses des deux capteurs, il est possible de déterminer la durée de vie de la charge de désodorisant : le signal délivré par le capteur placé en amont sert de référence alors qu'en suivant l'évolution du signal du 2^{ème} capteur placé en aval, on peut déterminer la durée pendant laquelle la charge est efficace à 100 %, c'est-à-dire aucune des espèces étudiées ne filtre à travers la charge.

D'autres applications peuvent être envisagées comme la domotique ou les industries chimiques ou agro-alimentaires. Un exemple illustrant cette dernière application est la réalisation d'un nez électronique à partir de capteurs SnO₂ pour la reconnaissance de vignobles de vin rouge [9]. Dans ce cas, différents capteurs sont utilisés en réseau et permettent de mesurer le taux en éthanol et en dioxyde de soufre, tous deux représentatifs selon leur concentration, de certains vignobles. Il a été montré que le nez électronique est plus efficace que les méthodes généralement utilisées, essentiellement grâce au fait que beaucoup d'espèces chimiques contribuent à la réponse du capteur alors que les analyses classiques ne prennent en compte qu'une espèce particulière.

Dans l'exemple précédemment décrit, comme dans beaucoup d'autres applications, les capteurs SnO₂ sont utilisés en réseau.

Pour cette raison, il est intéressant de réaliser l'élément sensible sous forme de couches minces [10] afin de diminuer, d'une part l'encombrement des capteurs et d'autre part la puissance nécessaire pour chauffer le dioxyde d'étain.

Cet intérêt à justifier le présent travail, focalisé sur des couches minces de dioxyde d'étain. Pour cela, nous avons utilisés deux méthodes de dépôt en couche mince qui ont été développées, par le passé, au laboratoire de l'équipe Chimie-Physique des Semi-conducteurs. La première est une évaporation réactive d'étain sous pression réduite d'oxygène (thèse P. Breuil [11]) ; la seconde est un dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition ou CVD) à partir d'un organométallique d'étain (thèse L. Bruno [12]). Ces deux méthodes seront décrites plus précisément dans le chapitre II.

I.3. Problèmes particuliers avec le dioxyde d'étain

I.3.a. Manque de sélectivité

Lorsque l'on évoque les caractéristiques des microcapteurs, on fait souvent référence à ce que l'on appelle les trois « S », à savoir : sensibilité, sélectivité et stabilité.

En ce qui concerne les capteurs à base de dioxyde d'étain, la sensibilité reste le critère qui pose le moins de problème. En effet, le dioxyde d'étain présente des variations très importantes de conductivité électrique lorsque la phase gazeuse environnante est modifiée. C'est pour cette raison que le dioxyde d'étain est autant étudié et utilisé pour la réalisation de détecteurs de gaz.

La stabilité quant à elle a longtemps constitué le principal point faible des capteurs de dioxyde d'étain. Comme la conductance résulte de la superposition de différents phénomènes, la stabilité globale dépend de la stabilité de chacun de ces phénomènes, les deux influences principales étant le matériau intrinsèque d'une part et la microstructure d'autre part. En effet, au cours du temps, le dioxyde d'étain qui est un matériau polycristallin fonctionnant en température (entre 300 et 500°C) voit sa surface spécifique évoluer (diminution), résultat du frittage des grains entre eux. Par conséquent, la conductance électrique évolue elle aussi puisque les lignes de courant passent par les grains et les joints de grains. Le fait d'utiliser des couches minces a permis d'améliorer la stabilité du dioxyde d'étain, notamment avec les couches obtenues par CVD. Dans ce cas, il a été montré [12] que le fait de faire un recuit de 15 h à une température de 600°C sous air ambiant a pour effet de diminuer assez fortement la conductance de la couche mince de dioxyde d'étain, mais surtout de la maintenir constante à cette valeur. Ce « vieillissement » permet d'accélérer une évolution lente et naturelle du matériau. La conductance tend alors vers une valeurs limite stable.

Le dernier point concerne la sélectivité, c'est-à-dire l'aptitude d'un capteur à déceler la présence d'un gaz particulier parmi un mélange d'autres gaz interférents. Les capteurs à base de dioxyde d'étain souffrent d'un manque de sélectivité qui est en fait directement relié au fait que le matériau présente une très grande sensibilité. C'est ce dernier point que nous allons plus particulièrement étudié au cours de ce travail.

1.3.b. Dualité gaz réducteurs/gaz oxydants

Comme nous l'avons vu précédemment, les interactions, entre la surface du dioxyde d'étain et les espèces chimiques présentes dans l'atmosphère gazeuse, sont en fait des réactions d'oxydo-réduction. Par conséquent, un gaz réducteur et un gaz oxydant vont avoir des effets opposés sur les variations de la conductance électrique du dioxyde d'étain : le premier induira une augmentation de conductance alors que le second engendrera une diminution de cette conductance.

Dans le cas des applications liées à l'automobile, on est confronté au problème de la dualité gaz réducteur/gaz oxydant à cause de la présence des oxydes d'azote, comme par exemple, pour la détection simultanée du monoxyde de carbone et du dioxyde d'azote dans le contrôle de la ventilation de l'habitable. En effet, le monoxyde de carbone, gaz réducteur et le dioxyde d'azote, gaz oxydant agissent de manière opposée sur le dioxyde d'étain ; ce qui entraîne une réponse du capteur pratiquement nulle en présence de ces deux gaz (pour un mélange de composition donnée) [13].

II. Les oxydes d'azote

II.1. Généralités

Une grande partie des oxydes d'azote présents dans l'atmosphère provient du trafic automobile. En France, en milieu urbain, la circulation est responsable d'environ 70 % des émissions de NO_x . Ce sont des véhicules à moteur diesel, et plus particulièrement les véhicules utilitaires qui sont les principaux responsables de ces rejets. En sortie d'échappement, aussi bien pour les moteurs diesels que pour les moteurs à essence, les concentrations en oxydes d'azote varient entre 10 et 1000 ppm selon le régime du moteur. Dans l'atmosphère, les concentrations sont quant à elles inférieures à 1 ppm.

Depuis 1980, la qualité de l'air ambiant fait l'objet d'une réglementation communautaire et la directive du 7 mars 1985 concernant le dioxyde d'azote fixe une valeur limite de $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$, soit $\sim 0,1$ ppm.

D'autres directives et arrêtés ont suivi qui visent à homogénéiser les lois au niveau international et à rendre la législation de plus en plus sévère. Dans le cadre du travail, le ministère du travail a fixé des valeurs limites d'exposition aux oxydes d'azote de 5 ppm (soit 9 mg/m³) pour le dioxyde d'azote et de 25 ppm (soit 30 mg/m³) pour le monoxyde d'azote.

En ce qui concerne les effets des oxydes d'azote sur le corps humain, ils se font ressentir essentiellement au niveau de l'appareil respiratoire. Lors des pics de pollution dans les villes, le nombre d'hospitalisation pour grave crise d'asthme augmente. Cependant, il est difficile de distinguer la part de responsabilité imputable au dioxyde d'azote de celles imputables aux poussières, au monoxyde de carbone ou à l'ozone, tous ces éléments étant en augmentation lors d'un pic de pollution. Par contre, le monoxyde d'azote peut être utilisé en médecine pour soigner les personnes atteintes d'asthmes.

Dans le cadre professionnel, où les concentrations en oxydes d'azote peuvent être beaucoup plus importantes, on peut observer des irritations des yeux et des voies respiratoires, et si les concentrations sont très élevées, cela peut conduire à un oedème du poumon pouvant entraîner la mort.

II.2. Aspects thermodynamique et cinétique

L'azote forme avec l'oxygène différents oxydes nettement définis : N₂O, NO, N₂O₃, NO₂ et N₂O₄ auxquels s'ajoutent des espèces chimiques mal étudiées comme N₃O₄ et NO₃.

Cependant, pour des concentrations globales en oxydes d'azote relativement faibles et un domaine de températures comprises entre 25 et 600°C, les espèces prédominantes sont le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO₂. Soit la réaction :



La constante d'équilibre K de cette réaction est définie par :

$$K = \frac{\frac{P_{NO_2}^2}{P_{ref}}}{\frac{P_{O_2}}{P_{ref}} \frac{P_{NO}^2}{P_{ref}}} = e^{-\frac{\Delta G^\circ(T)}{RT}} \quad (2)$$

- où : ΔG° : enthalpie libre standard,
 P_i : pression partielle du gaz i, exprimée en bar,
 P_{ref} : pression de référence égale à 1 bar,
 R : constante des gaz parfaits,
 T : température en K.

D'après les calculs reportés en annexe (annexe I.1), les domaines de stabilité de ces deux oxydes sont les suivants (figure I.3.) :

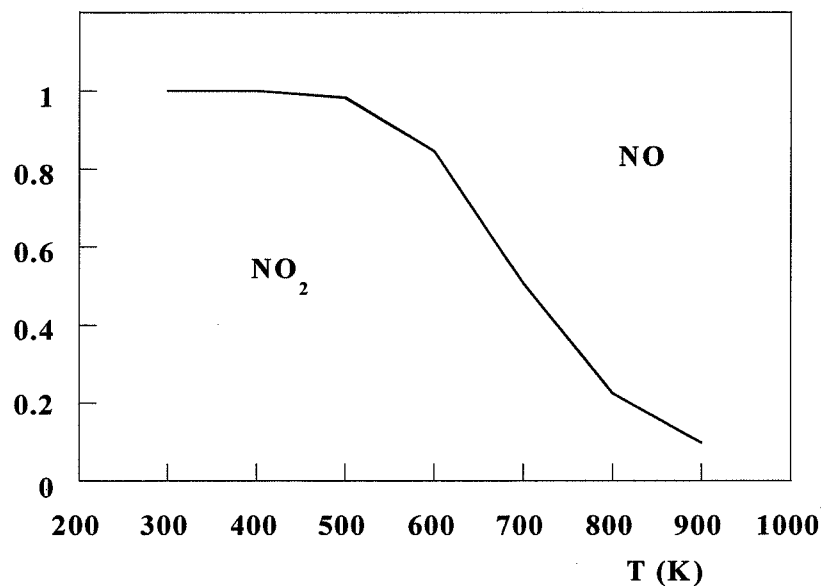


Figure I.3. : domaine de stabilité du monoxyde d'azote et du dioxyde d'azote dans l'air en fonction de la température.

On a donc prédominance du dioxyde d'azote pour $T < 300^\circ\text{C}$ et prédominance du monoxyde d'azote pour $T > 500^\circ\text{C}$.

Au niveau cinétique, la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est une des rares réactions pour laquelle la vitesse de réaction diminue lorsque la température s'élève.

Cette réaction n'est pas une réaction élémentaire et des composés intermédiaires comme N_2O_2 ou NO_3 doivent être pris en compte.

La réaction inverse est quant à elle une réaction activée thermodynamiquement.

II.3. Comportement du dioxyde d'étain vis-à-vis des oxydes d'azote

Le dioxyde d'étain est un matériau très sensible au dioxyde d'azote, d'autant plus que sa température est faible. Sa conductance électrique diminue en présence de dioxyde d'azote. Il peut donc être utilisé comme élément sensible d'un capteur de gaz pour l'application environnement.

Beaucoup d'auteurs [15, 16, 17] ont mis en avant la grande sensibilité du dioxyde d'étain à quelques ppb de dioxyde d'azote, notamment J. Sautos et ses collaborateurs [15] qui ont montré qu'un capteur à base de dioxyde d'étain pouvait détecter des concentrations en dioxyde d'azote inférieures à 5 ppb, ce qui correspond au $1/20^{\text{ème}}$ du premier seuil d'alarme fixé par la Communauté Européenne ($200 \mu\text{g.m}^{-3} \approx 106 \text{ ppb}$). Cependant, un point important à prendre en compte concerne la vapeur d'eau qui, à partir d'une certaine teneur (500 ppm), masque entièrement la réponse due au dioxyde d'azote. Il est donc nécessaire de s'affranchir de cette humidité au moyen d'une membrane hydrophobe placée en amont du dioxyde d'étain.

En ce qui concerne le comportement du dioxyde d'étain vis-à-vis du monoxyde d'azote, il est plus difficile à mettre en évidence puisque l'on se trouve confronté au problème de la transformation rapide du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote en présence d'oxygène à basse température.

C'est pourquoi, dans la littérature, les expériences réalisées avec de l'air synthétique montrent des réponses similaires sous une atmosphère contenant une pression partielle de monoxyde ou de dioxyde d'azote, à savoir une diminution de la conductance du dioxyde d'étain [17]. Les deux gaz agissent alors comme des oxydants sur la surface du dioxyde d'étain.

III. Solutions pour pallier au manque de sélectivité

III.1. Introduction

La principale faiblesse des capteurs à base de dioxyde d'étain reste leur manque de sélectivité. Beaucoup d'auteurs se sont intéressés aux solutions possibles pour remédier à ce problème.

Par exemple, Göpel [18] proposent une solution originale en mesurant non plus la résistance (ou conductance) des capteurs mais leur impédance complexe. Cette méthode permet de séparer les différentes contributions provenant des contacts, de la surface, du volume et des joints de grains (cf. paragraphe I.1.) en traçant le diagramme de Nyquist, c'est-à-dire partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle pour différentes fréquences. En comparant les diagrammes obtenus pour une couche mince de dioxyde d'étain sous air et sous une atmosphère contenant 10 ppb de dioxyde d'azote, on constate que le gaz à détecter affecte plus particulièrement la contribution due aux contacts électriques, c'est-à-dire la zone de déplétion à l'interface électrode métallique (dans ce cas, platine) et dioxyde d'étain. Ainsi, pour avoir une détection sélective du dioxyde d'azote, une mesure d'impédance complexe à une fréquence d'environ 3 kHz donnera de bons résultats. D'autres gaz ont été étudiés dans cette optique [19]. Il ressort que pour une détection du monoxyde de carbone, la mesure de la conductance reste plus adaptée alors qu'une mesure d'impédance complexe à une fréquence comprise entre 20 et 30 kHz permet d'obtenir une bonne détection de l'hydrogène.

Une autre solution consiste à utiliser les capteurs de dioxyde d'étain en réseaux [13, 18, 19]. Il est ainsi possible, en exploitant les résultats obtenus avec différents capteurs (à différentes températures) par une méthode d'analyse multivariable, de déterminer la contribution de chacun des gaz présents dans l'atmosphère à étudier et d'avoir par conséquent une détection sélective vis-à-vis d'un gaz donné.

Cependant, les solutions les plus généralement étudiées pour améliorer la sélectivité des capteurs à base de dioxyde d'étain peuvent se regrouper en deux types d'actions :

- ☛ par l'utilisation d'un catalyseur [20, 21] avec des dopages soit dans la masse soit par dépôt superficiel de catalyseur (souvent des métaux) à la surface des matériaux sensibles : nous aborderons ce type d'action un peu plus loin dans le § III.3.,
- ☛ par l'utilisation d'une membrane sélective en amont de la couche sensible : comme nous allons le voir dans le prochain paragraphe, cette méthode est la plus simple et consiste à positionner un filtre en amont des capteurs.

Il faut noter que la combinaison de ces deux types d'actions a été réalisée avec succès par plusieurs chercheurs. On peut citer en premier lieu les travaux de Logothéthis, déjà assez anciens puisque publiés en 1986 [22], où un filtre poreux à base de platine placé avant un capteur de SnO₂ permet une détection plus sélective du méthane par rapport au propane (figure I.4a.). De plus cet auteur propose aussi d'utiliser les effets catalytiques de deux métaux tels que la palladium et le platine pour réaliser un système de détection sélectif de type pellistor (à 2 éléments).

De tels concepts ont été repris plus récemment par une équipe de Bordeaux [23], mais cette fois-ci avec une réalisation technologique en couches épaisses permettant d'intégrer le catalyseur dans une couche poreuse à base d'alumine déposée directement sur la couche sensible de SnO₂ (figure I.4b.). Ce type de structure est utilisée comme précédemment avec plusieurs catalyseurs (platine et palladium) de façon à réaliser des systèmes combinant les différents effets : effet Seebeck, système à 2 pellistors, association d'un pellistor et d'un détecteur SnO₂, ... Les résultats obtenus pour la détection du méthane en présence d'éthanol semblent probant (1% de CH₄ détecté en présence de 1% d'éthanol) et permettent d'envisager des développements technologiques intéressants. Il est certain que ce type d'étude est bien en accord avec une partie des objectifs que nous nous sommes fixés pour le présent travail, à la restriction près que dans notre cas nous souhaitons réaliser ces séparations sur des couches minces de SnO₂ au lieu de couches épaisses obtenues par technique sérigraphique.

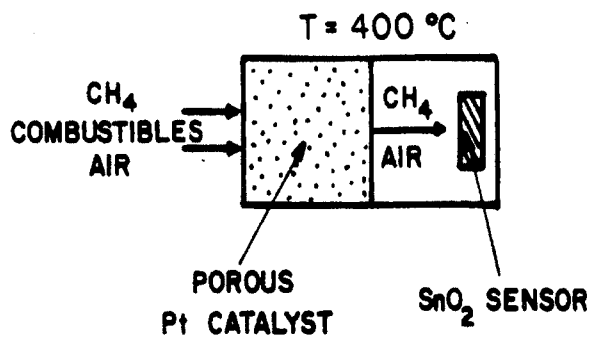


figure 1.4a.

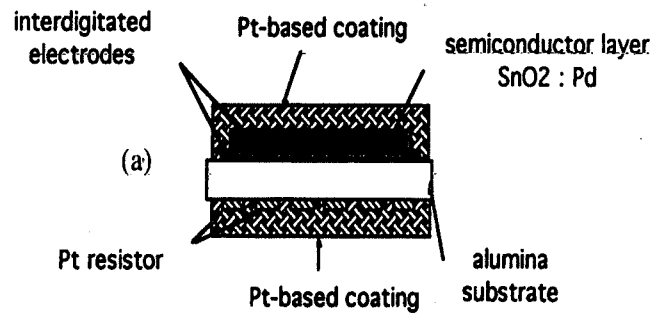


figure 1.4b.

Figure 1.4. : amélioration de la sélectivité par l'utilisation d'un filtre : concept proposé par Logothétis [22] (a) ; réalisation en couche épaisse [23] (b).

Enfin pour être complet, il faut aussi citer des travaux encore plus récents [24] montrant des essais d'amélioration de sélectivité avec des couches poreuses (agissant comme filtre chimique) de même nature que la couche sensible. Le matériau est de l'oxyde de gallium Ga_2O_3 déposé par sputtering mais avec une modification des conditions de dépôt permettant d'obtenir une couche poreuse de Ga_2O_3 avec action catalytique, couche présentant une structure très différente de l'autre couche de Ga_2O_3 utilisée comme matériau sensible (les deux couches étant disposées l'une sur l'autre).

Pour bien comprendre les différents phénomènes utilisés dans les systèmes décrits précédemment, nous allons reprendre plus en détail dans les deux paragraphes suivants les deux types d'actions : d'une part les filtres de nature « physique » et d'autre part les actions de type catalytique.

III.2. Filtre

Le principe de cette méthode est d'utiliser en amont du dioxyde d'étain un matériau poreux pour éliminer les gaz interférents avant qu'ils n'atteignent la surface du matériau. Il s'agit dans ce cas d'une séparation physique des gaz : certaines molécules gazeuses pourront passer au travers du filtre alors que les autres seront arrêtées. Cette séparation est basée sur deux phénomènes : soit un phénomène d'adsorption pure, soit un phénomène de tamisage stérique.

III.2.a. Charbon actif

Un des matériaux possible est le charbon actif. C'est un des plus anciens adsorbants fabriqués industriellement [25]. Il peut être obtenu à partir d'un très grand nombre de matériaux contenant du carbone organique, d'origine végétale, animale ou minérale, après un traitement convenable. En général, on utilise principalement le bois, la lignite, la houille, la lignine, les résidus pétroliers et les coques de noix de coco.

Les deux grands procédés d'obtention de cet adsorbant sont l'activation chimique et l'activation par les gaz. Les adsorbants ainsi obtenus se présentent sous la forme de poudre fine, de particules solides de plusieurs millimètres de diamètre ou de granulés en forme de bâton cylindrique. Ils possèdent une très grande surface spécifique pouvant s'étendre de 400 à 1500m²/g. En ce qui concerne l'adsorption des gaz, les charbons actifs à microporosité importante sont particulièrement adaptés. La finesse des micropores (< 2,5 nm) influence la vitesse de désorption qui sera plus ou moins grande ; dans le cas où le charbon actif est utilisé en amont d'un capteur de gaz pour arrêter certaines espèces interférentes, il est intéressant que la vitesse de désorption soit la plus faible possible.

Une étude prospective a été réalisée [26] il y a quelques années en associant un capteur de type SnO₂ développé par la société Coreci avec une charge de charbon actif. Ce dispositif a été testé vis-à-vis d'une détection sélective du monoxyde de carbone en présence d'interférent comme l'éthanol ou le dioxyde d'azote. Il a été montré que la charge placée en amont du capteur affectait peu le temps de réponse et permettait d'obtenir une réponse sélective du monoxyde de carbone puisque ce gaz n'était pas adsorbé par la charge du charbon, contrairement à l'éthanol ou aux oxydes d'azote. Un point important à prendre en compte est la durée de vie de la charge filtrante, c'est-à-dire la capacité d'adsorption du charbon actif. En effet, comme la charge de charbon se trouve à une température proche de la température ambiante, l'adsorption des gaz est irréversible. Dans cette étude, selon les conditions définies, un gramme de charbon actif permettait d'utiliser le capteur pendant 5 mois sous le tunnel de Croix Rousse (Lyon) sans que la détection du monoxyde de carbone ne soit affectée par la présence d'interférents, comme notamment le dioxyde d'azote.

Au niveau industriel, des capteurs basés sur ce principe existent, comme, par exemple, celui mis sur le marché par la société MicroChemical Systems (Suisse) début 1999 (capteur MICS 1110). Il est utilisé pour la détection du monoxyde de carbone dans un domaine de concentration entre 15 et 1000 ppm et possède un filtre de charbon actif qui empêche certaines espèces gazeuses (comme les vapeurs organiques) de réagir avec la couche sensible (figure I.5.).

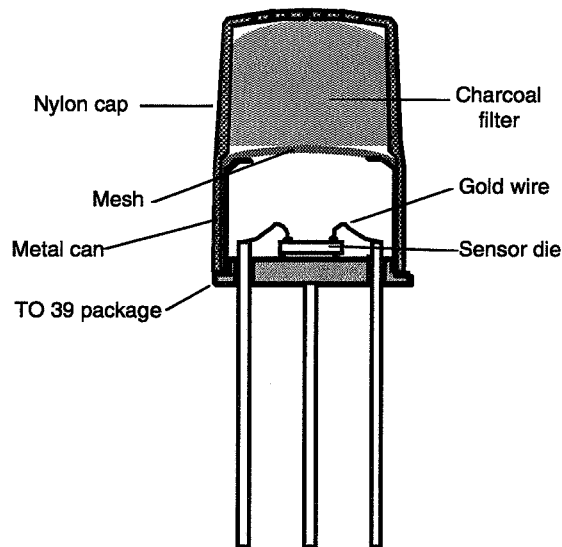


Figure I.5. : coupe du capteur MICS 1110 [27].

D'autres industriels proposent actuellement le même type de capteur comme la société anglaise Capteur Sensors qui développe un capteur au monoxyde de carbone (capteur GS07 et CL07) pour l'application domestique basé sur l'oxyde chrome-titane avec un filtre en charbon actif qui adsorbe les vapeurs organiques [28]. Ou encore, la société japonaise Figaro qui présente un capteur à base de dioxyde d'étain doté d'un filtre en charbon actif (capteur TGS 203) pour la détection du monoxyde de carbone [29]. Il est à noter que ces capteurs industriels fonctionnent en cycle de température ce qui a pour effet de diminuer la température à l'intérieur du capteur pour une meilleure efficacité de la charge de charbon.

III.2.b. Zéolithes

Une autre solution pour élaborer des filtre est d'utiliser des zéolithes qui sont des tamis moléculaires très finement poreux [25]. Ce sont des aluminosilicates cristallisés dont on peut

schématiser la structure comme un ensemble de cavités quasi sphériques communicantes entre elles par des fenêtres circulaires dont le diamètre est de l'ordre des dimensions des molécules (de 0.3 à 0.9 nm). Ces fenêtres vont limiter la pénétration, dans les cavités, aux molécules suffisamment petites et jouent ainsi le rôle des mailles d'un tamis (figure I.6.).

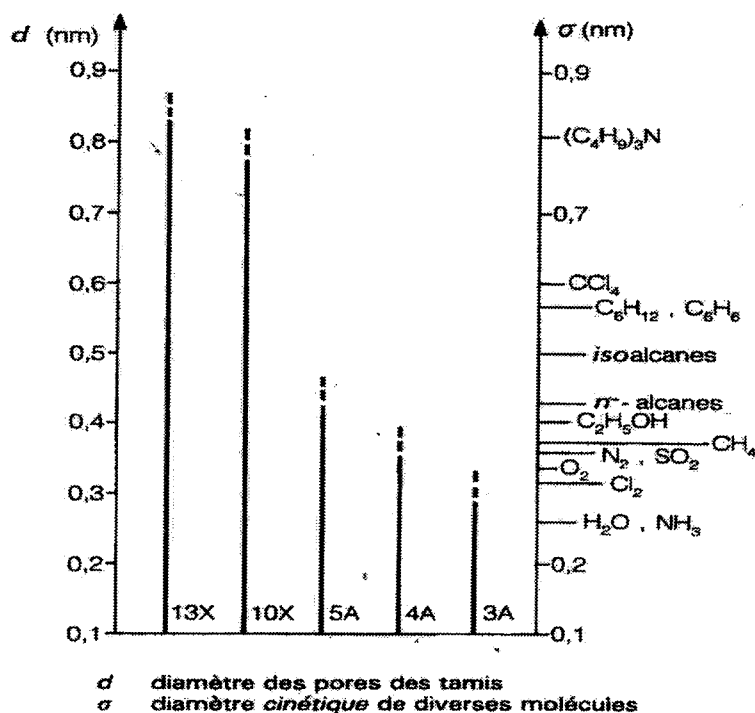


Figure I.6. : exemples de tamisage stérique pour 5 types de zéolithes [25].

La différence entre les différents types de zéolithes réside dans le nombre de fenêtres par cavité. Ces tamis moléculaires sont fabriqués par cristallisation, en phase aqueuse et sous l'action de la chaleur, de gels de silico-aluminates, eux-mêmes obtenus par réaction de solutions de silicate de sodium, d'aluminate de sodium et de soude. Ils peuvent être utilisés pour des séparations en phase gazeuse, basées soit sur le phénomène de tamisage stérique, soit sur le phénomène d'adsorption pure. Dans le premier cas, comme nous venons de le voir, le phénomène est lié à la dimension des fenêtres. Selon la dimension des fenêtres, les zéolithes peuvent laisser pénétrer des molécules plus ou moins importantes. Quand toutes les molécules d'un mélange peuvent pénétrer dans le tamis moléculaire (fenêtres suffisamment larges), la séparation se fera par différence d'affinité d'adsorption, comme nous l'avons vu précédemment avec le charbon actif.

Un exemple de capteur utilisant une membrane à base de zéolithes a été étudié par Plog [30]. Dans ce cas là, l'élément sensible est la membrane de zéolithe elle-même et ce type de capteur est utilisé pour la détection des gaz de combustion. Le principe de fonctionnement est basé sur une mesure d'impédance complexe en fonction de la fréquence. La réponse de ce capteur a été enregistrée sous une atmosphère contenant 1000 ppm de butane dans un mélange à 20 % d'oxygène, 2 % d'humidité et 78 % d'azote. On observe, pour une température du capteur de 350°C, un maximum de sensibilité pour une fréquence de 20/30 Hz (350 %) puis une décroissance de cette sensibilité d'autant plus forte que la fréquence est élevée. Ce même capteur, testé dans les mêmes conditions de température et d'humidité, montre une sensibilité nulle sur tout le domaine de fréquence à une concentration de 1000 ppm de monoxyde de carbone ou de 1000 ppm d'hydrogène. Grâce à la présence de la membrane zéolithique, on arrive à une détection sélective du butane en présence de monoxyde de carbone, d'hydrogène et de vapeur d'eau. Dans cet exemple, les zéolithes se trouvent sous forme de couche épaisse dont l'épaisseur est de 50µm.

Un autre exemple utilisant cette fois-ci un capteur de type SnO₂ a été étudié [31], dans le but d'obtenir un capteur sélectif au monoxyde de carbone. Une membrane zéolithique à base de silicium a été déposée sur la couche sensible afin de s'affranchir de l'alcool éthylique considéré comme interférent. Dans ce cas-là, le mode d'action de la membrane zéolithique est différent de ceux vus précédemment (tamisage stérique ou adsorption). La couche de zéolithes permet en effet de diminuer la sensibilité à l'alcool en le convertissant en éthylène.

Comme nous venons donc de le voir, l'intérêt des zéolithes par rapport au charbon actif est qu'elles peuvent être élaborées sous forme de couche épaisse de quelques µm [32] et donc d'être directement associées à l'élément sensible du capteur de gaz. Cependant, dans l'optique d'un micro-système, il est intéressant de se tourner vers une solution où la couche filtrante se trouve sous forme de couche mince (tout comme la couche sensible).

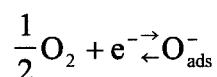
III.2.c. Couche poreuse

D'autres matériaux peuvent être utilisés en tant que filtre en amont d'un capteur de gaz, comme des membranes à base d'alumine ou de silice. Certes, leur pouvoir filtrant est moins

prononcé que celui du charbon actif ou des zéolithes mais elles peuvent aisément être élaborées sous forme de couche mince et permettre ainsi une meilleure miniaturisation.

Ainsi, Nehlsen [33] propose un capteur de gaz à base d'oxyde de zinc sur lequel est déposée une membrane à partir d'hexaméthylidisilazane (HMDS). En jouant sur les paramètres de dépôt de cette membrane, il est possible d'ajuster ses propriétés filtrantes. En particulier, on peut s'affranchir de l'effet de l'humidité en utilisant un type de membrane hydrophobe.

C.A. Papadopoulos [34] a, quant à lui, étudié deux types de filtres (silice et alumine), déposés sur différents oxydes métalliques dont notamment le dioxyde d'étain. Ces filtres sont obtenus par évaporation thermique. Il apparaît que la silice a peu d'effet sur le comportement du dioxyde d'étain vis-à-vis du monoxyde de carbone, du méthane, de l'éthanol, du butane et du propane. Les maxima de sensibilité et l'allure des courbes conductance en fonction de la température sont très proches. Il faut cependant noter que les valeurs de conductance du capteur sous air avec le filtre de silice sont légèrement supérieures que celles obtenues avec le capteur non modifié. Ceci est expliqué par les auteurs par le fait que la silice empêche l'oxygène de s'adsorber à la surface du dioxyde d'étain. Or, à la surface du dioxyde d'étain, on a :



Si le nombre d'oxygènes adsorbés diminue, l'équilibre précédent est déplacé vers la gauche, la concentration en électrons augmente et par conséquent, la conductance varie elle aussi dans le même sens.

En ce qui concerne les couches d'alumine déposées sur le dioxyde d'étain, les mêmes observations peuvent être faites, à savoir que la présence du filtre d'alumine augmente les niveaux de conductance du dioxyde d'étain car, comme précédemment, l'alumine peut être considérée comme une barrière à la diffusion de l'oxygène. Cependant, dans le cas présent, il est intéressant de noter une diminution de réponse à l'alcool (éthanol). En effet, l'alcool réagit directement avec la surface du dioxyde d'étain : l'éthanol s'adsorbe sur des atomes d'étain du cristal. Or, la présence de l'alumine empêche cette réaction et donc, par conséquent, on

observe une diminution de la réponse du dioxyde d'étain à l'éthanol, diminution d'autant plus importante que la couche d'alumine est épaisse.

D'autres auteurs [35] se sont intéressés à un capteur basé sur un système multicouches comprenant une couche de silice déposée sur une couche de dioxyde d'étain. Contrairement à Papadopoulos, ils montrent que le niveau de conductance sous air d'un tel capteur est plus faible et attribuent cette observation au fait que lors de l'élaboration de la couche de silice, des particules de ce matériau pénètrent dans le film de dioxyde d'étain, notamment près des électrodes, et induisent une augmentation de résistance. Ce capteur multicouches a été testé vis-à-vis de la détection de l'hydrogène et de celle du méthane. Il apparaît que la présence d'une couche de silice augmente la sensibilité à l'hydrogène pour une température inférieure à 400°C, d'autant plus que la couche de silice est importante. En ce qui concerne la détection du méthane, la sensibilité du capteur est aussi accrue par la présence de silice mais à haute température (700°C). Cependant, cette sensibilité au méthane reste très inférieure à celle observée sous hydrogène (facteur 1000). La silice est donc surtout utilisée pour augmenter la sensibilité du dioxyde d'étain à l'hydrogène. Dans cette même étude, plusieurs types de films de dioxyde d'étain ont été testés, leur principale différence résidant dans la valeur de leur surface spécifique. Il ressort que le phénomène d'augmentation de sensibilité à l'hydrogène est d'autant plus marqué que la couche de dioxyde d'étain possède une grande surface spécifique. Enfin, un dernier point abordé concerne la diffusion des différents gaz dans la couche de dioxyde d'étain : les molécules d'hydrogène diffusent plus facilement que celles de l'oxygène à l'intérieur de la couche de dioxyde d'étain grâce à leur faible poids moléculaire. Cependant, un point important à ne pas négliger est la vitesse de retour à la ligne de base : en présence de dioxyde d'étain, après une injection d'hydrogène dans le mélange gazeux, il faut un temps beaucoup plus long pour obtenir le niveau de conductance initial (temps d'autant plus long que la couche de dioxyde d'étain possède une grande surface spécifique).

III.3. Utilisation d'un catalyseur

III.3.a Rappels sur la catalyse

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer une transformation chimique thermodynamiquement possible [36]. Les composés initiaux et les produits de la réaction constituent une phase gazeuse (ou liquide) et le catalyseur solide se trouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. Si le système réactionnel peut évoluer suivant plusieurs voies thermodynamiquement permises, le catalyseur accélère sélectivement l'une de ces voies et a par conséquent un effet d'orientation sur l'évolution du système. Mais il ne peut modifier les caractéristiques thermodynamiques d'une réaction (comme ΔG° , variation d'enthalpie libre standard). Par contre, un catalyseur permet, pour une réaction donnée, de créer des intermédiaires actifs d'un type différent par rapport à ceux de la réaction homogène. Ce sont les espèces adsorbées, résultant de l'adsorption des réactifs à sa surface. C'est pourquoi la catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface.

Pour une réaction se déroulant en milieu homogène, la vitesse de réaction, définie comme le nombre de moles de réactif transformées par unité de temps dans un volume unité du réacteur, dépend de la température et des concentrations des réactifs selon une loi de type Arrhénius (énergie d'activation E_H). Pour une réaction catalytique, la vitesse est définie comme le nombre de moles de réactif transformées par unité de temps et par une surface unité du catalyseur. Dans ce cas-là également, la vitesse obéit à une loi de type Arrhénius (énergie d'activation E_C). La principale différence réside dans les valeurs des énergies d'activation : le catalyseur abaisse considérablement l'énergie d'activation d'une réaction. Chaque fois que les lois de vitesse d'une réaction homogène et catalytique ont pu être déterminées, on a trouvé :

$$E_C \ll E_H$$

Comme la catalyse est essentiellement un phénomène de surface, un cycle catalytique peut être décomposé en 5 étapes :

- ☛ transfert des réactifs vers la surface du solide ;
- ☛ adsorption des réactifs sur le catalyseur ;

- ☛ interaction entre réactifs adsorbés à la surface ;
- ☛ désorption des produits de la surface catalytique ;
- ☛ transfert des produits quittant le catalyseur.

La première et la dernière étapes correspondent à des processus physiques de transfert de matière alors que les trois étapes intermédiaires sont de nature chimique.

Les catalyseurs peuvent se regrouper en 5 grandes familles qui sont reportées dans le tableau I.1. Sur ce même tableau figurent les réactions catalytiques ainsi que les principales applications industrielles.

	Métaux	Sulfures	Oxydes	Ions supportés	Acides
Principales phases actives	Ni, Co, Fe Pd, Rh, Ru Pt, Ir Cu, Ag	Ni ₃ S ₂ , Co ₉ S ₈ MoS ₂ WS ₂	ZnO CuO, Cr ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ V ₂ O ₅ , MoO ₃	Ni ²⁺ Mo ⁺⁶ Cr ³⁺ Ti ³⁺ Zr ⁴⁺ Re ⁷⁺	Alumine modifiée (Cl, F) Silice-alumine Silice-magnésie Acide phosphorique supporté Zéolithes Résines sulfoniques
Réactions	Hydrogénations Déshydrogénations Hydrogénolyses Oxydations Cyclisations	Hydrogénations Déshydrogénations Hydrogénolyses	Oxydations Hydrogénations Déshydrogénations Cyclisations	Oligomérisations Méththèses Polymérisations Oxychlorations	Hydratations Déshydratations Éthérifications Isomérisations Oligomérisations Alkylations Craquage Estérifications
Principales applications industrielles	Synthèse de l'ammoniac Raffinage pétrolier Hydrogénations en chimie fine Postcombustions (1) Oxydations ménagées Productions du gaz de synthèse	Hydrotraitements en raffinage (2) Hydrocraquage	Oxydations Synthèse du méthanol Destruction de SO _x /NO _x Production d'oléfines	Dimérisation des oléfines Méthathèses Polymérisation de l'éthylène Polymérisation du propylène Polymérisation du chlorure de vinyle	Production d'éthers composants de l'essence Craquage catalytique Alkylation de l'isobutane par les oléfines Alkylation des aromatiques Isomérisation de paraffines et d'alkylaromatiques

(1) pots catalytiques en automobiles

(2) en particulier : hydrodésulfuration (HDS)
hydrodésazotation (HDN)
hydrodémétallation (HDMe)

Tableau I.1. : principaux types de catalyseurs d'après [36].

III.3.b. Dopage dans la masse

Pour améliorer les performances (sensibilité/sélectivité) d'un capteur à base de dioxyde d'étain, beaucoup d'auteurs ont étudié le dopage par un catalyseur. Le tableau I.2. regroupe une liste (non exhaustive !) de matériaux utilisés pour leur effet catalytique et associé au dioxyde d'étain pour rendre les capteurs plus sélectifs vis-à-vis de certains gaz. Nous avons volontairement pris en compte que des références ayant trait aux matériaux que nous avons retenus pour cette étude.

Matériaux	Gaz étudiés	Réf.
Rh	CH ₄ (en présence de CO)	[37]
MoO ₃	CO (en présence de CH ₄)	[38,39]
CuO/Cu	H ₂ S	[40, 41, 42]
Pd	CO (en présence de NO et SO ₂)	[43]
	C ₃ SH	[44]
	H ₂	[45]
	CO, CH ₄	[46]
	NO ₂ , CH ₄ , H ₂	[47, 48, 49]
Pt	CO	[50]
	NO ₂ , CH ₄ , H ₂	[47, 48, 49]
	CO, H ₂	[51]

Tableau I.2. : récapitulatif des catalyseurs utilisés pour améliorer la sélectivité du dioxyde d'étain.

• Rhodium :

Le rhodium est un catalyseur d'hydrogénation de déshydrogénation et d'oxydation (cf. tableau I.2.).

Des couches épaisses de dioxyde d'étain dopées par du rhodium ont été étudiées vis-à-vis de la détection du méthane [37]. Il ressort que de telles couches présentent une grande sélectivité au méthane en présence de monoxyde de carbone pour des températures supérieures à 400°C (concentration en méthane de 5000 ppm dans l'air). Des comparaisons avec des films dopés avec du platine ou du palladium montrent que le dopage au rhodium est plus efficace dans cette application donnée.

☛ Molybdène :

L'oxyde de molybdène est un catalyseur d'oxydation.

Associé au dioxyde d'étain, il permet d'améliorer la sensibilité de ce dernier vis-à-vis du monoxyde de carbone, surtout pour des températures de l'ordre de 350°C [38]. Il existe une valeur optimale de ce dopant pour laquelle la sensibilité est maximale. Dans le cas présent, un dopage à 2 % permet d'obtenir le meilleur résultat. Un tel échantillon testé en présence d'autres gaz comme le méthane, l'hydrogène présente des sensibilités beaucoup plus faibles que celle observée sous monoxyde de carbone.

☛ Cuivre :

L'oxyde de cuivre est surtout utilisé pour améliorer la sensibilité du dioxyde au sulfure d'hydrogène.

En effet, en présence d'oxyde de cuivre, des capteurs à base de dioxyde d'étain deviennent sensibles au sulfure d'hydrogène, surtout pour des températures de l'ordre de 150°C [40] et dans ce même domaine de température, les sensibilités au monoxyde de carbone, à l'hydrogène, à l'éthanol et CH_3SH sont très faibles (inférieures au $1/10^{\text{ème}}$ de la sensibilité au sulfure d'hydrogène). Le mécanisme de cette sensibilisation au sulfure d'hydrogène est basé sur un changement de l'oxyde de cuivre qui devient du sulfure de cuivre en présence de sulfure d'hydrogène, et qui induit une importante décroissance de résistance électrique. En effet, l'oxyde de cuivre entoure les grains de dioxyde d'étain et crée ainsi des jonctions de type n-p.

En présence de sulfure d'hydrogène, l'oxyde de cuivre passe à l'état de sulfure de cuivre qui est de type métallique. On obtient alors une jonction métal - semi-conducteur de type p. Le passage d'électron entre le sulfure de cuivre et le dioxyde d'étain est facilité et par conséquent la résistance diminue.

Ce phénomène est réversible puisque lorsque l'atmosphère ne contient plus de sulfure d'hydrogène, le sulfure de cuivre repasse à l'état d'oxyde de cuivre et on peut suivre alors une augmentation de résistance.

● Palladium/platine :

Le platine est considéré comme un catalyseur d'hydrogénation et le palladium comme un catalyseur d'oxydation.

La principale utilisation de ces deux métaux dans des capteurs de dioxyde d'étain concerne la détection du monoxyde de carbone.

Des couches épaisses de dioxyde d'étain dopées avec du platine ou du palladium ont été testées en présence de monoxyde de carbone [48]. Les films dopés au platine montrent une très bonne sensibilité au monoxyde de carbone à 200°C et sont capables de détecter 50 ppm de monoxyde de carbone dans l'air, alors que des couches non dopées présentent des relativement faibles sensibilités pour des fortes concentrations de monoxyde de carbone (1000-5000 ppm). De plus, le dopage permet d'obtenir des faibles temps de récupération (5' pour des échantillons dopés contre 10' pour les échantillons purs), ainsi qu'une meilleure stabilité et reproductibilité.

Les films dopés au palladium présentent une très bonne sensibilité au monoxyde de carbone à 100°C. Cette sensibilité décroît quand la température augmente. Comme précédemment, le dopage au palladium permet d'obtenir des réponses rapides et des faibles temps de réaction.

Le mécanisme catalytique est différent dans les deux types de dopage : en présence de platine, la résistance des couches de dioxyde d'étain sous air augmente. En effet, plus d'espèces oxygène sont adsorbées à la surface du semi-conducteur. Par conséquent, cette surface est plus réactive et la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone est activée ; l'effet est purement chimique. Dans le cas du palladium, une interaction électronique a lieu entre le métal et le semi-conducteur. L'oxygène s'adsorbe à la surface du catalyseur ; ce qui entraîne une oxydation du palladium pour des températures supérieures à 200°C. Or, le palladium est un bon catalyseur lorsqu'il se présente à l'état métallique. C'est pourquoi le maximum de détection se situe à des faibles températures (100-200°C).

Un autre moyen d'améliorer la sélectivité des capteurs à base de dioxyde d'étain est de jouer sur la sensibilité relative vis-à-vis de certains gaz. Il est connu [21] que la sensibilité du

dioxyde d'étain est fortement augmentée lorsque ce dernier se présente sous forme de particules ultra fines. Or, la taille des grains de dioxyde d'étain peut être contrôlée par l'ajout de dopants. La plupart de ces dopants sont des oxydes de molybdène, de tungstène ou d'indium ... Sur la figure I.7., on peut suivre l'évolution de la sensibilité à deux gaz (hydrogène et monoxyde de carbone) en fonction de la taille des cristallites pour différents dopants. On constate que la sensibilité (rapport de la conductance sous le gaz étudié sur la conductance sous air) est directement reliée à la taille des cristallites. Plus cette taille augmente, plus la sensibilité est faible.

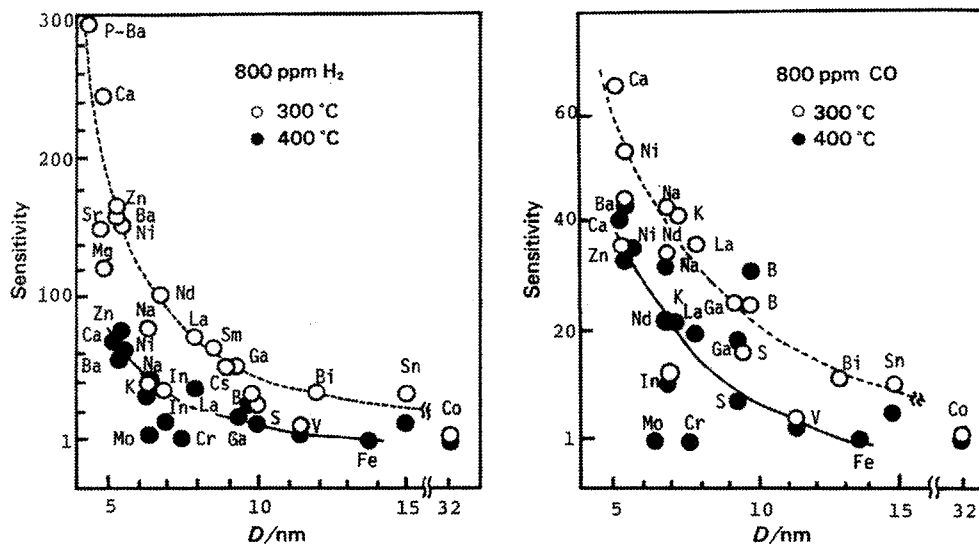


Figure I.7. : évolution de la sensibilité du SnO₂ à H₂ (a) et au CO (b) en fonction du dopage (d'après [21]).

L'évolution observée sur la figure précédente est la même que celle obtenue avec du dioxyde d'étain pur. Mais dans le cas du dioxyde d'étain dopé avec des oxydes métalliques, la taille des particules est stabilisée par l'ajout du dopant. Cependant, le fait d'ajouter dans le volume du dioxyde d'étain des oxydes métalliques conduit aussi à modifier les propriétés de surface. Par conséquent, sensibilité et taille de grains ne peuvent être directement corrélées que dans le cas où l'interaction gaz/solide n'est pas trop affectée par la modification de l'état de surface, comme c'est le cas pour la détection du monoxyde de carbone ou de l'hydrogène. Par exemple, la sensibilité à l'isobutane est fortement influencée par certains oxydes (comme l'oxyde de nickel), non seulement par la taille des grains mais aussi par l'effet catalytique de NiO sur la réaction d'oxydation du gaz. Ou bien en ce qui concerne la détection de l'éthanol ou du sulfure d'hydrogène, la sensibilité est, dans ce cas-là, aussi dépendante des propriétés acido-basiques de la surface du dioxyde d'étain.

III.3.c. Ajout de catalyseur en surface

Comme nous venons de le voir, des réactions catalytiques ont lieu à la surface du dioxyde d'étain. Il est donc possible de déposer directement le catalyseur à la surface de l'élément sensible. Ainsi, certains gaz pourront réagir au niveau du catalyseur avant d'atteindre la surface sensible du dioxyde d'étain.

Les métaux les plus étudiés dans cette optique sont les métaux nobles comme le platine, le palladium ou l'argent. L'ajout de ces métaux augmente en général le maximum de sensibilité du matériau et diminue la température à laquelle est observée ce maximum de sensibilité. Ce dernier point est très utile pour obtenir une bonne sélectivité.

Les métaux nobles sont, comme nous l'avons vu précédemment, des catalyseurs d'oxydation des hydrocarbures, du monoxyde de carbone et de l'hydrogène. Mais pour bien comprendre l'effet de ces métaux, il faut prendre en compte non seulement leur effet catalytique (ou celui de leur oxyde) mais aussi les propriétés de surface du dioxyde d'étain.

Dans le cas des capteurs à base de dioxyde d'étain, Yamazoe [21] propose deux types d'interaction entre le métal et le semi-conducteur :

- Le premier conduit à une sensibilisation chimique et est appelé "spill-over" : un gaz (comme l'hydrogène ou l'oxygène) se dissocie à la surface du catalyseur et les espèces créées diffusent ensuite sur la surface du dioxyde d'étain et la rendent plus réactive. Cet effet est observé surtout avec le platine.
- Le second mène à une sensibilisation électronique. Dans ce cas, il y a une interaction électronique entre le métal et le semi-conducteur qui crée une charge d'espace fortement déplétée en électrons dans le semi-conducteur au voisinage du métal. Lorsque l'état chimique des particules métalliques change de par la présence d'un gaz donné, cela induit un changement de l'état électronique du semi-conducteur. Cet effet peut être observé avec des éléments comme l'argent, le palladium ou le cuivre. Tous ces métaux forment des oxydes stables lorsqu'ils se trouvent en présence d'air. Et l'interaction électronique peut avoir lieu seulement entre l'oxyde et le dioxyde d'étain et elle disparaît si les oxydes sont

transformés en métal (argent ou palladium) ou en sulfide (sulfure de cuivre) après une exposition à l'hydrogène ou au sulfure d'hydrogène.

La figure I.8. illustre les deux phénomènes décrits précédemment.

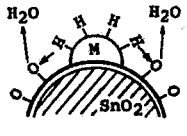
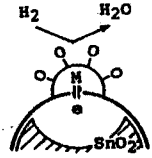
Type	Chemical	Electronic
Model		
Role of metal	Activation and spill-over of sample gas	Electron donor or acceptor
Origin of gas-sensitive properties	Change of adsorbed oxygen concentration	Change of oxidation state of metal
Example	Pt-SnO ₂	Ag ₂ O-SnO ₂ , PdO-SnO ₂ , CuO-SnO ₂

Figure I.8. : mécanismes de surface sur le dioxyde d'étain (d'après [21]).

De nombreuses publications font références à l'utilisation de métaux déposés en couches superficielles pour améliorer la sensibilité du dioxyde d'étain.

☛ Platine :

Le platine est souvent utilisé pour améliorer les performances du dioxyde d'étain vis-à-vis de la détection du monoxyde de carbone. En effet, en présence de platine, on observe un maximum de sensibilité pour ce gaz à une température relativement faible (< 200°C). Gagiotti [52] a montré qu'en déposant une faible couche de platine (5 à 10 Å), la sensibilité d'un tel échantillon au monoxyde de carbone est supérieure à celle d'une couche mince de dioxyde d'étain non modifiée sur un domaine de température entre 20 et 400°C, avec un maximum observé pour une température d'environ 70°C. Pour cette température, la sensibilité de l'échantillon pur est pratiquement nulle alors que celui avec la couche de platine possède une sensibilité de 0,8 pour une concentration en monoxyde de carbone de 250 ppm.

Ce phénomène peut être expliqué par le fait que le platine joue sur les espèces oxygène présentes à la surface du dioxyde d'étain. Les trois principales espèces observées sont les atomes d'oxygène du dioxyde d'étain, les groupements hydroxyles et de l'eau adsorbée, les ions O²⁻ et O⁻ n'ayant pas été détectés. Selon ces résultats expérimentaux, on suppose que la

variation de conductance du capteur sous gaz réducteur est due d'avantage à des variations de densité de défauts de surface qu'à une variation de charge de surface due à l'adsorption d'oxygène.

D'autres auteurs ont mis en évidence l'augmentation de sensibilité sous monoxyde de carbone en présence de platine pour des températures de l'ordre de 170°C [53, 54]. Ceci est dû au fait que des particules de platine dispersées à la surface du dioxyde d'étain rendent les espèces O_2^- majoritaires plus réactives. De plus, il existe une relation entre la dispersion des particules de platine et l'augmentation de sensibilité : dans un premier temps, l'ajout de platine augmente la sensibilité. Le platine se présente sous forme de petits amas. Puis, lorsque la quantité de platine déposée augmente, la sensibilité décroît (les amas deviennent plus importants) pour atteindre une valeur pratiquement nulle lorsque les particules forment un film quasiment continu. Ce résultat est reporté sur la figure I.9. où le temps de dépôt est directement proportionnel à l'épaisseur de la couche.

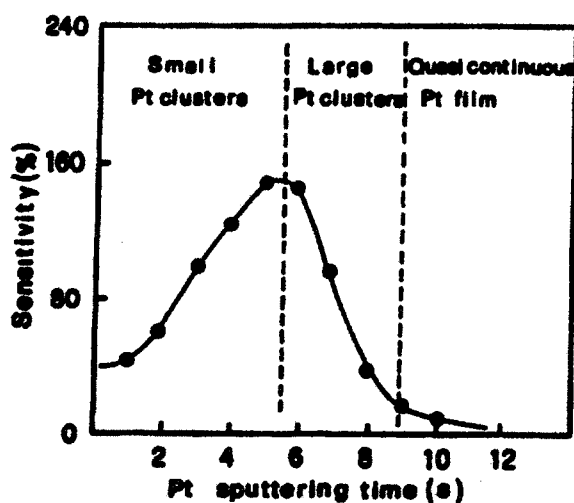


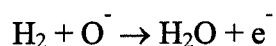
Figure I.9. : évolution de la sensibilité du SnO_2 au CO en fonction de la quantité de platine déposée à sa surface (d'après [54]).

☛ Palladium/argent :

Des études similaires à celles décrites précédemment ont été conduites avec des couches de palladium ou d'argent déposées sur du dioxyde d'étain [55, 56]. Les effets observés vis-à-vis de la détection du méthane, du monoxyde de carbone et de l'hydrogène montrent que ces deux types de métaux augmentent la sensibilité à ces trois gaz. Là encore, les sensibilités augmentent lorsque la quantité de métal déposée augmente, jusqu'à atteindre une certaine

valeur puis elles restent constantes (palladium/méthane, argent/méthane) ou rediminuent (argent/monoxyde de carbone, palladium/monoxyde de carbone). Il existe donc une épaisseur optimale de la couche métallique pour laquelle la sensibilité est maximale. Au niveau de la stabilité, les échantillons possédant une couche superficielle de palladium ou d'argent présentent une sensibilité qui diminue au cours du temps. De plus, au cours de cette étude, le platine a aussi été testé et les mêmes conclusions tant au niveau de l'évolution de la sensibilité en fonction de l'épaisseur qu'au niveau de la stabilité peuvent être déduites.

En ce qui concerne l'argent, et plus particulièrement son intérêt vis-à-vis de la détection de l'hydrogène, la même évolution de la sensibilité en fonction de l'épaisseur a été observée, à savoir un passage par un maximum pour une épaisseur donnée [57]. Le phénomène de sensibilisation est attribuée à un échange électronique entre l'argent et le dioxyde d'étain comme nous l'avons vu précédemment. Sous air, les atomes d'oxygène s'adsorbent sur les particules d'argent en prenant des électrons au métal qui à son tour prend des électrons au semi-conducteur en créant ainsi une zone de déplétion. Lorsque le capteur à base de dioxyde d'étain et d'argent est exposé sous hydrogène, la réaction :



a lieu et des électrons sont ainsi rendus au semi-conducteur via le métal. L'argent est alors réduit et passe de l'état Ag^+ à Ag^0 . En ce qui concerne l'influence de l'épaisseur de la couche métallique, s'il y a peu d'argent, seule une petite partie du dioxyde d'étain aura une zone déplétée. Inversement, si l'argent forme un film relativement épais (larges amas d'argent), l'adsorption de l'hydrogène sur le métal n'aura pas d'effet sur le semi-conducteur. Il existe donc une valeur optimale pour laquelle l'argent est le plus efficace. Dans le cas présent, la meilleure sensibilité a été obtenue avec une couche d'argent de 50 Å d'épaisseur (hydrogène : 200 ppm dans l'air).

☛ Cuivre :

L'amélioration de la sélectivité peut être réalisée par des dépôts de cuivre à la surface de capteurs de dioxyde d'étain [58]. Une faible quantité de cuivre (0,5 % atomique) supprime la réponse du capteur à l'hydrogène pour une température inférieure à 150°C. Inversement, un tel capteur présente une réponse au monoxyde de carbone assez importante dans ce domaine de

températures. Et pour une température supérieure à 180°C, la réponse au monoxyde de carbone est pratiquement nulle. Lorsque la quantité de cuivre est assez importante (> 3 % atomique), le capteur est insensible aux gaz réducteurs. Seul un gaz oxydant comme Cl₂ induit un changement de résistance. La présence de cuivre génère une augmentation de densité des défauts. Il semble donc que l'influence du cuivre ne puisse pas être expliquée que par un effet catalytique (comme le platine), mais il faut aussi prendre en compte le rôle du cuivre sur l'activité électrique des joints de grains dans le dioxyde d'étain polycristallin.

IV. Etude préliminaire en vue de la définition des objectifs du présent travail

Comme nous venons de le voir, il existe un grand nombre de solutions pour modifier la sélectivité des capteurs à base de dioxyde d'étain. Ces solutions se situent à trois niveaux : en amont de l'élément sensible, à l'intérieur même de l'élément sensible ou directement sur l'élément sensible.

En préambule à la présente étude et afin de bien cerner nos objectifs, nous avons réalisé une étude exploratoire sur le premier type de solution, à savoir l'utilisation d'un filtre placé en amont de l'élément sensible. Comme nous l'avons vu au paragraphe III.2.a., de telles solutions existent déjà sur le marché avec des charges filtrantes à base de charbon actif. Pour notre part, nous avons effectué cette pré-étude avec une solution associant au capteur dioxyde d'étain une charge de zéolithes. Cette étude prospective a été conduite dans le cadre d'un contrat financé par la région Rhône-Alpes regroupant quatre laboratoires. Trois d'entre eux développent des capteurs de gaz dont les principes de détection sont différents (deux de type optique, un de type semi-conducteur), le dernier étant spécialisé dans l'élaboration et la caractérisation de zéolithes. Les zéolithes ont été testées vis-à-vis d'une détection sélective du méthane en présence d'éthanol en vue d'une application domestique. Une étude préliminaire a été réalisée avec une charge de zéolithes placée dans un four en amont d'une cellule de test contenant le dioxyde d'étain sous forme de pastille frittée. Les zéolithes utilisées étaient de type mordénite (ZM510) avec un rapport Al/Si de 10 et nécessitait un cycle de régénération comprenant deux paliers de températures (150 et 400°C).

Les principaux résultats ont été les suivants :

- effet positif sur l'arrêt (adsorption) de l'éthanol pendant 4 heures dans nos conditions de test, à savoir concentration en alcool : 100 ppm dans l'air ; débit 3 l/h ; masse de zéolithe : 240 mg ;
- aucun effet sur le méthane : la réponse du capteur à ce gaz est la même, qu'il y ait ou non, la charge de zéolithes.
- vérification de l'efficacité du cycle de régénération nécessitant deux paliers pour une durée totale de 5 heures.

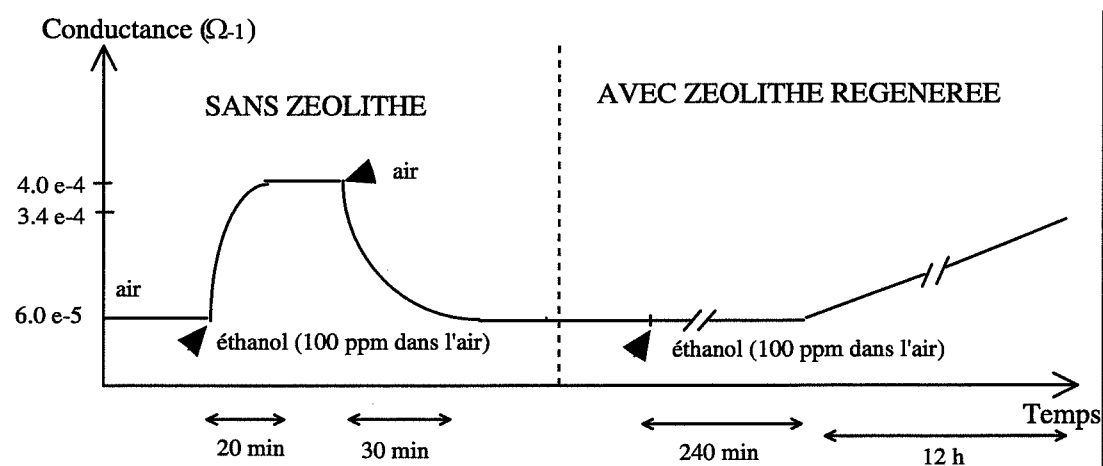


Figure I.10. : réponse à l'éthanol d'un échantillon SnO_2 fritté avec et sans zéolithe en amont de la cellule de test.

Comme nous pouvons le voir sur la figure I.10., lorsqu'un capteur sans zéolithe est exposé à des vapeurs d'éthanol, sa conductance augmente (de 6.10^{-5} à $4.10^{-4} \Omega^{-1}$). Par contre, dans le cas d'un capteur possédant une charge de zéolithe, la conductance de celui-ci ne varie pas lors d'une exposition à des vapeurs d'alcool, et ce pendant 4 heures.

D'après ces premiers résultats, on peut en déduire que ce type de zéolithes peut effectivement être utilisée pour améliorer la sélectivité des capteurs pour une détection préférentielle du méthane en présence d'alcool. Nous avons alors, dans un second temps, développé un système intégrant directement une charge de zéolithes et un capteur (figure I.11.).

Ce démonstrateur comprend un capteur de dioxyde d'étain développé depuis plusieurs années en collaboration avec la société Coreci dont l'élément sensible (barreau de dioxyde d'étain) est déposé sur un substrat d'alumine chauffant (résistance de platine). En amont se trouve une cellule contenant la charge de zéolithes ($m \approx 250 \text{ mg}$) ainsi qu'une résistance de platine pour pouvoir effectuer in situ la régénération de la charge de zéolithes. L'ensemble capteur + charge de zéolithes est inséré dans un boîtier en téflon permettant l'étanchéité du système et donc son insertion dans une circulation gazeuse où débit et composition peuvent être contrôlés.

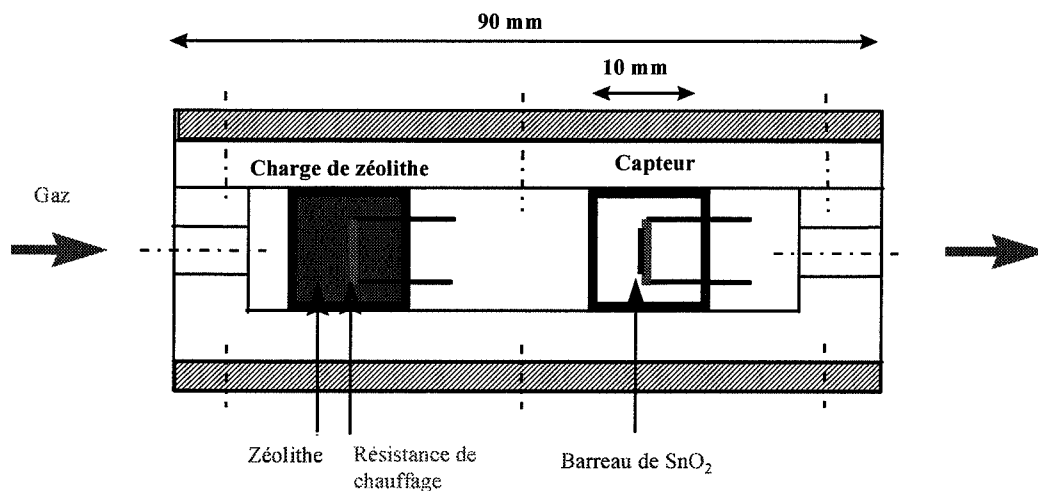


Figure I.11. : prototype intégrant un capteur SnO_2 et une charge de zéolithes.

Deux types de zéolithes ont été testés avec ce dispositif, les zéolithes ZM510 étudiées précédemment ainsi que des zéolithes dont le cycle de régénération est plus court dû au fait qu'un seul palier à $200/250^\circ\text{C}$ est suffisant (zéolithes ZM760 ; rapport Al/Si = 20). Afin de pouvoir comparer les deux zéolithes, un cycle de test a été défini comme suit (débit 3 l/h) :

- ☛ 1 heure sous balayage d'air synthétique sec,
- ☛ 1 heure sous balayage de méthane (1000 ppm dans l'air sec),
- ☛ 1 heure sous balayage d'air sec,
- ☛ 1 heure sous balayage d'éthanol (100 ppm dans l'air sec).

Dans un premier temps, la réponse du capteur seul a été enregistrée et reportée sur la figure I.12. (①). On constate que ce capteur présente une réponse beaucoup plus importante en

présence d'alcool qu'en présence de méthane ; ce qui confirme la nécessité d'utiliser un filtre pour une détection sélective du méthane avec l'alcool comme interférent.

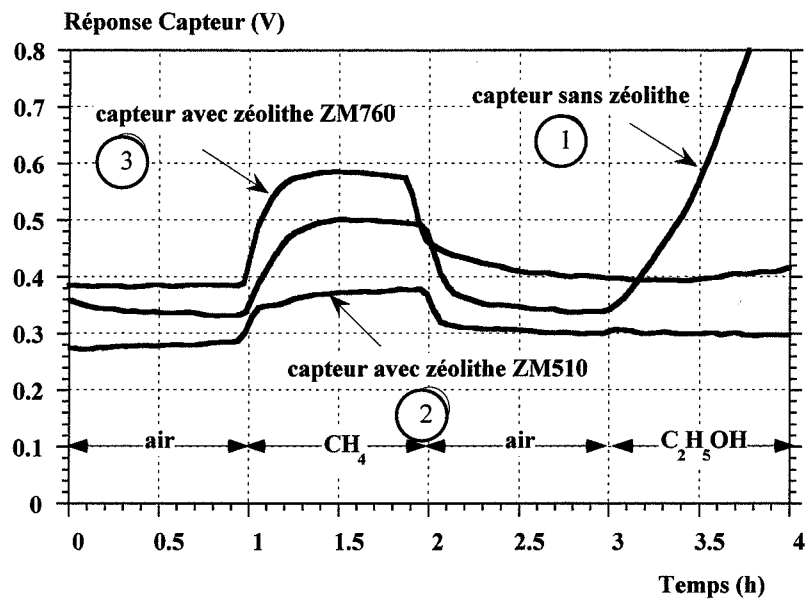


Figure I.12. : réponse d'un capteur SnO₂ avec et sans zéolithes.

La zéolithe ZM510 a ensuite été placée dans la cellule en amont du capteur et régénérée selon le profil de température défini précédemment (deux paliers à 150 et 400°C). Au cours de ce traitement, le signal délivré par le capteur a été enregistré et permet ainsi de suivre l'efficacité de la régénération (figure I.13.).

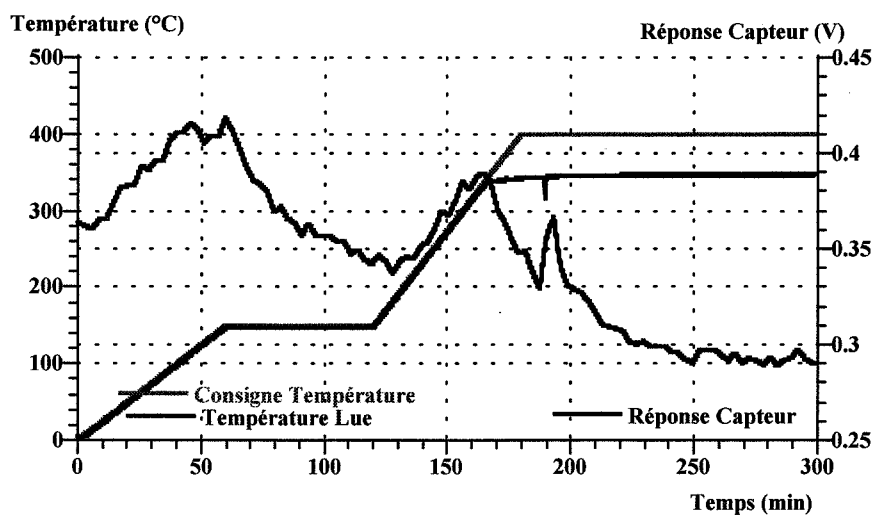


Figure I.13. : cycle de régénération de la zéolithe ZM510.

En effet, cette réponse peut être corrélée à la quantité d'espèces adsorbées qui se désorbent au cours de la montée de température. Lorsque la réponse du capteur est à son niveau minimum, cela signifie que la zéolithe est entièrement régénérée et qu'elle ne désorbe plus de molécules. Après ce traitement, le cycle de tests défini précédemment a été appliqué à l'ensemble zéolithe ZM510 + capteur. Sur la figure I.12. (2), on constate que, d'une part, les niveaux de réponse sous air et sous méthane sont plus faibles en présence de zéolithe et, d'autre part, la zéolithe est efficace puisqu'après l'injection d'alcool, aucune variation du signal n'est à noter. L'objectif fixé, à savoir une détection sélective du méthane, a donc bien été réalisé.

Afin de quantifier la saturation en alcool de la zéolithe, le cycle de test (air-méthane-air-alcool) a été appliqué 10 fois, avec une régénération au bout de 5 cycles. Cette expérience est reportée sur la figure I.14. où réponse du capteur et température au sein de la charge de zéolithes sont représentées en fonction du temps.

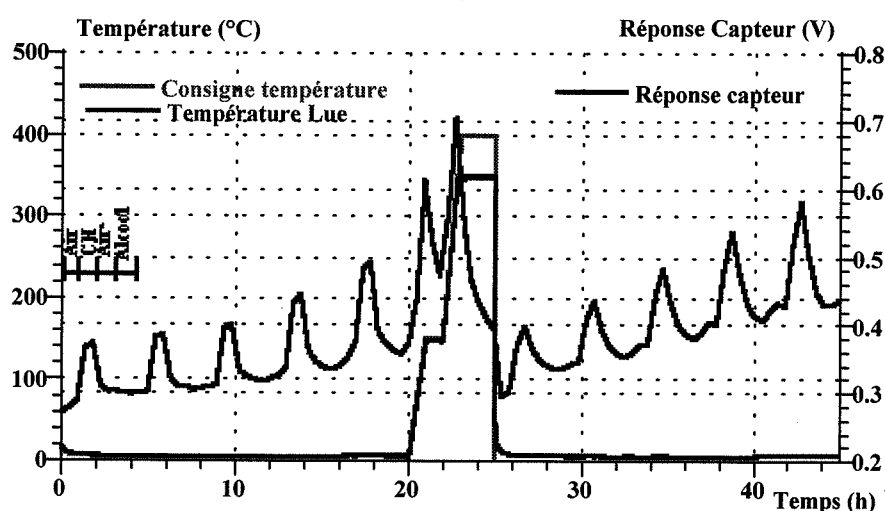


Figure I.14. : cycles de test avec la zéolithe ZM510.

Une dérive du signal sous air et sous méthane peut être observée pendant les 5 premiers cycles. Ce comportement peut s'expliquer par la désorption des molécules d'alcool.

En effet, lors du passage du mélange gazeux contenant l'alcool, les molécules s'adsorbent dans la zéolithe et lorsqu'un flux gazeux ne contenant aucune molécule d'alcool circule dans la zéolithe, les molécules précédemment adsorbées, se désorbent ; ce qui entraîne une réponse possible du capteur sous air ou sous méthane. Il semble qu'une régénération soit nécessaire après 2 cycles. Après ce traitement, le niveau de réponse redevient identique à celui observé

en début d'expérimentation ; cependant, la dérive du signal est plus rapide et plus importante ; ce qui est certainement dû à une dégradation partielle de la zéolithe au cours du traitement thermique.

Cette conclusion ajoutée à la prise en compte des conditions réelles d'utilisation pour une application industrielle, nous ont amenés à étudier une nouvelle zéolithe, la ZM760, dont la période de régénération est plus courte de par le fait de la plus faible température de désorption. Aussi, la régénération qui durait 5 heures avec la première zéolithe ne dure plus que 2 heures avec la seconde. Cette nouvelle zéolithe a été soumise au même cycle de tests (figure I.12. (3)) et les résultats sont identiques à ceux obtenus avec la zéolithe ZM760, à savoir aucun effet sur le passage du méthane et adsorption de l'alcool.

Comme précédemment, le cycle a été appliqué 10 fois avec une régénération en milieu d'expérience (figure I.15).

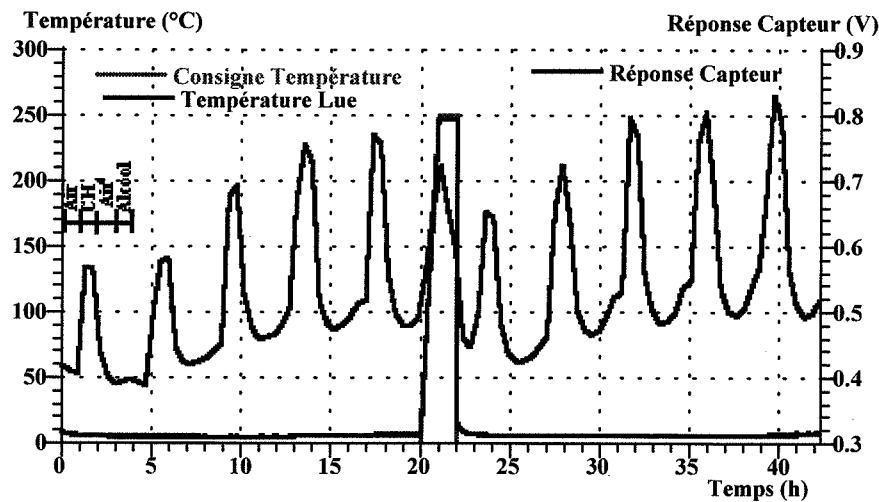


Figure I.15. : cycles de test avec la zéolithe ZM760.

Une dérive du signal peut être observée mais après la régénération, les niveaux de réponse redeviennent identiques à ceux obtenus en début du test.

On peut donc noter l'efficacité des deux zéolithes vis-à-vis de l'adsorption de l'alcool mais la zéolithe ZM760 reste plus intéressante puisque sa période de régénération est plus courte.

Nos expériences ont donc montré la faisabilité de réaliser un capteur sélectif au méthane en présence d'alcool et la nécessité de régénérer périodiquement la charge de zéolithe, la

fréquence de régénération dépendant des conditions opératoires. Avec nos conditions expérimentales, une régénération est nécessaire après deux cycles. On peut donc envisager un système comprenant deux capteurs : pendant que l'un est opérationnel pour la mesure, l'autre est en phase de régénération.

V. Conclusions du chapitre I

Nous avons montré que l'amélioration de la sélectivité des capteurs à base de dioxyde d'étain peut être satisfaite par l'utilisation de membranes placées en amont de l'élément sensible. De telles solutions sont en cours d'utilisation dans des capteurs commerciaux avec le charbon actif. Pour notre part, nous avons testé une solution avec une charge de zéolithe et montré la faisabilité de détecter du méthane en présence d'alcool (éthanol). Cependant, de telles solutions sont technologiquement compliquées, que ce soit au niveau de la partie mécanique pour l'encapsulation ou au niveau des systèmes d'exploitation nécessitant selon les cas, des cycles de régénération ou des conditions particulières d'utilisation.

Par ailleurs, la tendance actuelle est au développement de capteurs en couches minces pour différentes raisons. Premièrement, l'utilisation des moyens de la micro-électronique permet d'envisager des productions importantes de capteurs et donc d'abaisser les coûts. Deuxièmement, cela permet de miniaturiser considérablement les éléments sensibles et donc de réduire les consommations pour, par exemple, une utilisation en systèmes multi-capteurs.

Pour ces raisons, les développements futurs de capteurs de gaz passeront forcément, pour un grand nombre d'applications, par la réalisation des éléments sensibles sous forme de couches minces.

Cependant, comme pour les autres capteurs de type massif, il convient bien sûr d'améliorer la sélectivité de ces couches minces.

Nous avons vu que le dopage ou l'ajout de catalyseur métallique a été testé plus ou moins efficacement par de nombreux auteurs. Le dopage dans la masse est parfois difficile à maîtriser et demande de modifier le process de fabrication de la couche sensible.

Pour notre part, deux techniques de dépôt du dioxyde d'étain en couche mince ont été développées au sein de notre laboratoire: une méthode de dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition CVD) et un dépôt par évaporation réactive. Théoriquement, les deux méthodes peuvent supporter du dopage en cours d'élaboration de la couche de dioxyde d'étain. Pour le dépôt par CVD, on peut ajouter au mélange réactionnel un composé chimique contenant le dopant; dans le cas de l'évaporation, on peut procéder à une co-déposition avec deux filaments. Nos essais prospectifs par le passé ont montré que de telles solutions sont difficiles à maîtriser correctement et surtout, que souvent, les performances des capteurs dépendent essentiellement des propriétés de surfaces des couches.

Pour ces raisons, il apparaît beaucoup plus satisfaisant de chercher à modifier la sélectivité des couches minces de dioxyde d'étain en déposant à la surface de ces couches, un filtre ayant une action sur la séparation gazeuses des molécules en contact avec la surface de la couche sensible.

Nous avons donc choisi d'étudier des solutions intégrant les deux approches évoquées dans ce chapitre et de réaliser des membranes directement sur nos couches minces, membranes qui peuvent aussi présenter une activité de type catalytique vis-à-vis de certains gaz.

Deux types de membranes seront donc étudiées: d'une part, des membranes de type "céramique" telles que la silice ou l'alumine qui pourraient présenter un caractère filtrant du même type que les zéolithes; d'autre part, des membranes de type catalytique à base de métaux, afin de modifier les réactions ayant lieu à la surface du dioxyde d'étain. Le choix des métaux sera fait sur la base des données développées dans ce chapitre d'introduction en particulier avec l'utilisation du platine, du palladium, du rhodium, du molybdène ou du cuivre.

Un point important pour cette étude prospective de faisabilité est lié au caractère générique de ces solutions qui doivent pouvoir être adaptées à différents types de couches sensibles. Cela signifie qu'une solution permettant d'améliorer la sélectivité d'un type de couches de dioxyde d'étain pourra ultérieurement être utilisée avec un autre type de couche mince de SnO₂ mais aussi avec d'autres matériaux.

Pour satisfaire ce point, nous avons choisi de mener la présente étude sur les deux types de couches de SnO₂ que nous avons à notre disposition et qui présentent l'avantage d'avoir des textures complètement différentes: très compactes pour les couches obtenues par CVD; et pouvant être très poreuses pour les couches obtenues par évaporation réactive.

L'objectif visé sera alors de bien mettre en évidence les influences respectives de la couche superficielle et de la texture de la couche de SnO₂. Par ailleurs, étant donné que ces matériaux multi-couches doivent travailler en température, le paramètre température sera continuellement pris en compte au cours de cette étude, que ce soit au niveau des stabilités ou des performances des différents systèmes étudiés.

Chapitre II

Elaboration et caractérisation des couches minces de dioxyde d'étain et des couches superficielles

Ce chapitre a pour but, d'une part, de décrire les différentes méthodes de dépôt utilisées, aussi bien pour élaborer les couches sensibles de dioxyde d'étain que les couches déposées à leur surface et, d'autre part, de caractériser ces différentes couches minces au moyen de techniques d'analyse permettant de mettre en évidence les propriétés de ces couches comme leur structure ou leur épaisseur..

I. Couches de dioxyde d'étain

L'intérêt des couches minces de dioxyde d'étain pour la réalisation de capteurs de gaz a été mis en évidence dans le chapitre précédent. En effet, le fait de disposer de l'élément sensible sous forme d'une couche mince permet de diminuer la puissance nécessaire à son chauffage et de miniaturiser ainsi les capteurs, deux points essentiels pour de nombreuses applications, en particulier, leur utilisation en réseau.

Deux méthodes de dépôt en couche mince ont été développées au centre " Sciences des Processus Industriels et Naturels ", au sein de l'équipe " Chimie-Physique des Semi-conducteurs ". La première consiste en une évaporation réactive sous pression partielle d'oxygène, la seconde est un dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) à partir d'un organo métallique d'étain.

I.1. Couches obtenues par évaporation réactive

I.1.a. Principe et description du montage expérimental

Cette méthode a été mise au point par P. Breuil [11]. Le procédé consiste à évaporer de l'étain métallique sous une faible pression d'oxygène pour obtenir des couches d'oxyde. Il s'agit en fait, d'une oxydation suivie d'une sublimation d'oxyde. Le dispositif expérimental, représenté sur la figure II.1. est composé d'une cloche en verre dans laquelle un vide primaire peut être établi au moyen d'une pompe à palette. A l'intérieur de cette enceinte, se trouve un filament de tungstène formant un creuset dans lequel on place l'étain métallique sous forme de feuille roulée en boule (= source).

Le dépôt se déroule en deux étapes : dans un premier temps, un mélange gazeux oxygène/azote (dans le rapport désiré) est envoyé dans l'enceinte sous une pression voulue puis le filament est chauffé par effet Joule et maintenu à cette température (~ 1200°C) jusqu'à l'évaporation complète de l'étain.

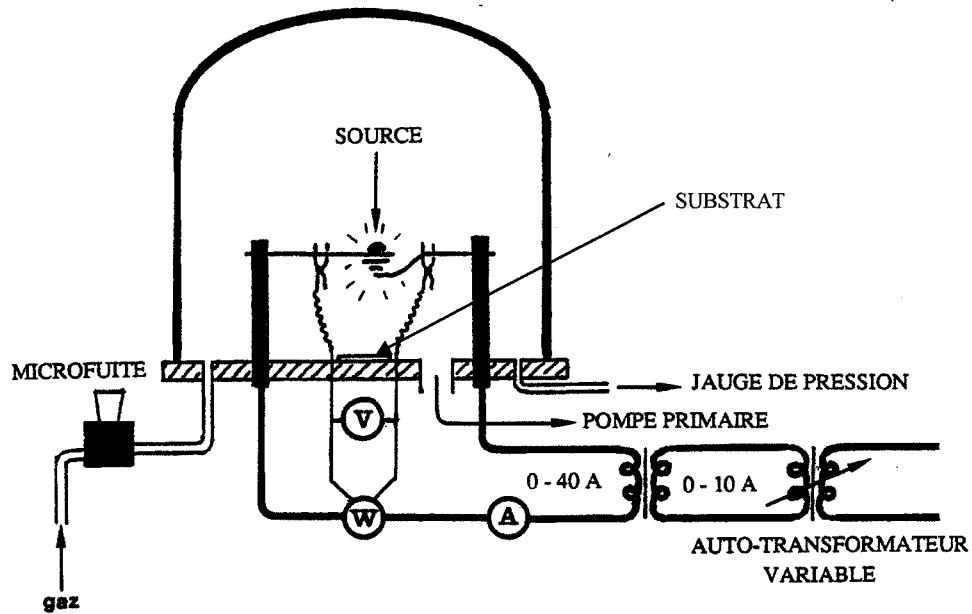


Figure II.1. : schéma de l'évaporateur.

- Les paramètres à prendre en compte sont :
- la masse d'étain (en général fixée à 100 mg),
 - la pression totale à l'intérieur de l'enceinte,
 - la pression partielle d'oxygène,
 - la distance substrat-source.

I.1.b. Caractérisation structurale

Les couches minces obtenues par évaporation sont très poreuses et très peu denses : leur masse volumique varie de 0,1 à 0,6 fois la masse volumique du matériau cristallin ($6,95 \text{ g/cm}^3$) et ont donc une tenue mécanique plus ou moins importante. La masse d'étain initiale étant fixée, les trois autres paramètres agissent dans le même sens, à savoir que l'augmentation d'un de ces paramètres, les deux autres étant constants, entraîne une diminution de densité [59]. C'est pourquoi, nous avons choisi de travailler avec des couches déposées à relativement faible pression totale pour que la tenue mécanique soit satisfaisante.

Les conditions de dépôt retenues pour cette étude sont :

- pression totale : 0,1 torr (13,33 Pa),

- pression partielle d'oxygène : 0,06 torr (8 Pa),
- distance source-substrat : 3,7 cm.

Les couches ainsi obtenues possèdent une densité d'environ 0,4 fois celle du matériau cristallin [59]. Des observations au microscope électronique à balayage montrent une texture colonnaire.

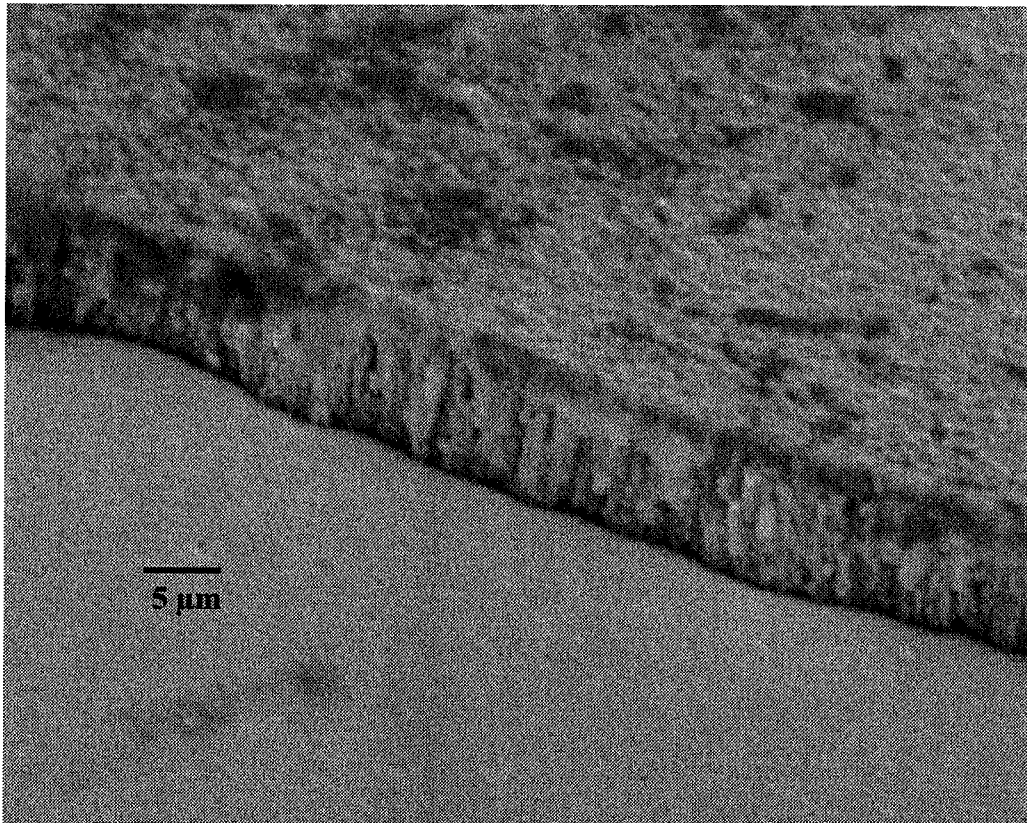


Figure II.2. : micrographie MEB d'une couche obtenue par évaporation réactive.

En ce qui concerne l'épaisseur de ces couches, elle est de l'ordre de quelques micromètres, comme on peut le voir sur la figure II.2. L'analyse par diffraction des rayons X (mode normal couplé ou incidence rasante) permet de mettre en évidence deux variétés de dioxyde d'étain, la cassitérite de type rutile ① (système tétragonal) et une structure de type orthorhombique ② (figure II.3.). Pour la cassitérite, les paramètres de la maille élémentaire ont pour valeur $a = b = 4,738 \text{ \AA}$ et $c = 3,187 \text{ \AA}$. Pour la structure de type orthorhombique, $a = 4,714 \text{ \AA}$, $b = 5,727 \text{ \AA}$ et $c = 5,214 \text{ \AA}$.

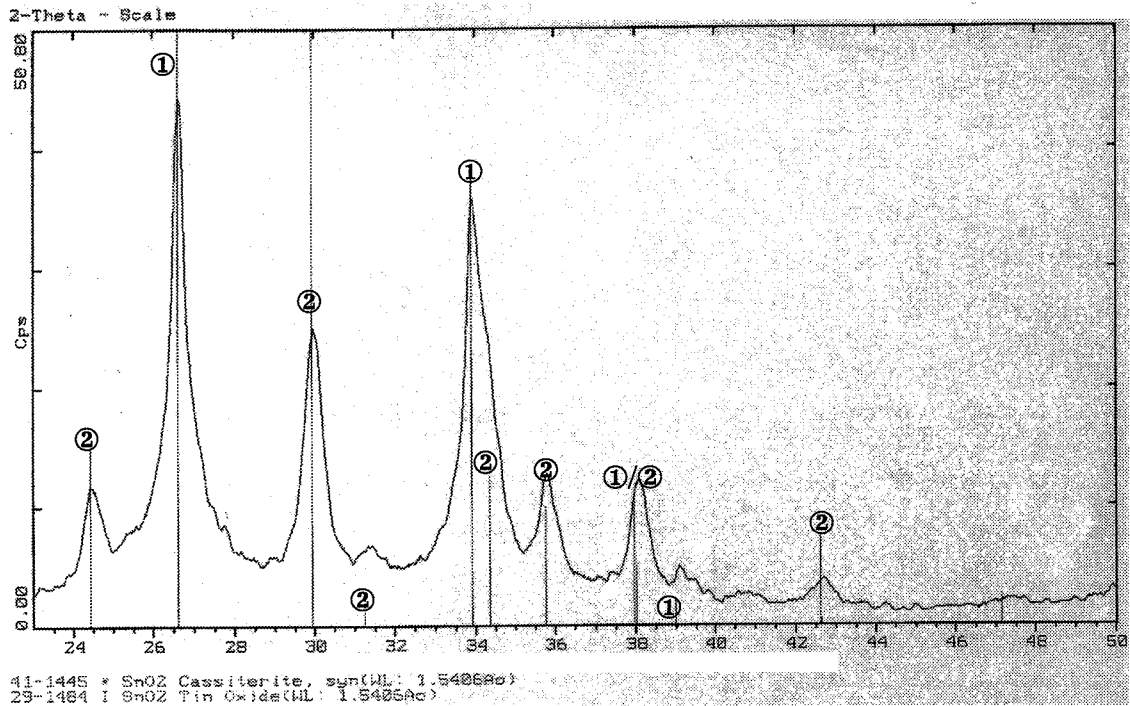


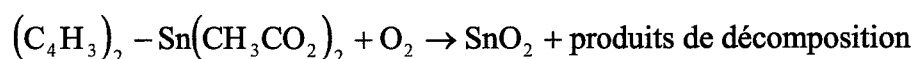
Figure II.3. : diffractogramme de rayons X pour une couche obtenue par évaporation réactive.
 ① raies caractéristiques du SnO₂ type cassitérite
 ② raies caractéristiques du SnO₂ type orthorhombique

I.2. Couches obtenues par CVD

I.2.a. Principe et description du montage expérimental

Cette méthode a été mise au point au cours de la thèse de L. Bruno [12].

Le principe est de faire réagir des réactifs à l'état gazeux pour donner un produit solide. Dans le cas présent, la réaction a lieu entre un organo-métallique, le dibutyladiacétate d'étain (DBTD) et l'oxygène selon :



L'appareillage, représenté sur la figure II.4., comprend un dispositif de génération des réactifs en phase vapeur, un réacteur avec un système de chauffage et un système de régulation de

pression. L'ensemble est placé sous une hotte aspirante à cause de la grande toxicité des vapeurs de DBTD.

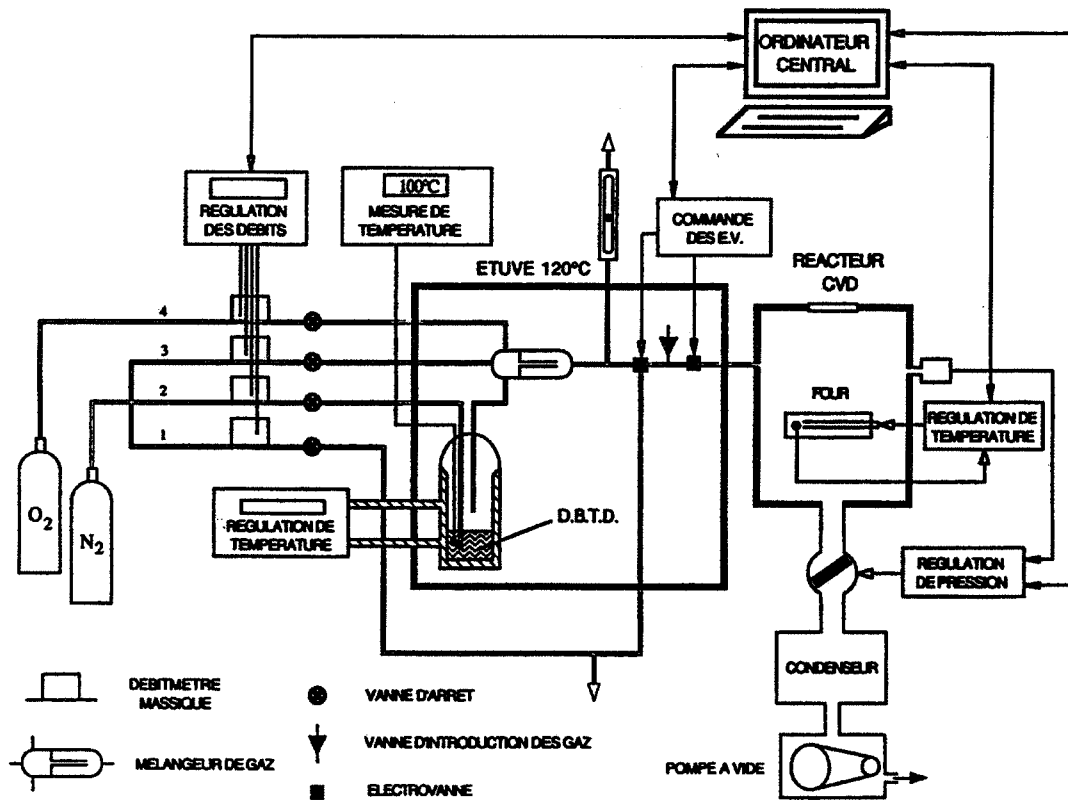


Figure II.4. : dispositif expérimental de dépôt par CVD.

Le dépôt consiste à introduire le mélange réactionnel dans le réacteur sous la pression voulue (en général 1 mbar) et la réaction a lieu au niveau du substrat chauffé (entre 350 et 550°C).

Les paramètres à prendre en compte sont la température et la durée de dépôt qui fixent l'épaisseur. En effet, la pression à l'intérieur du réacteur ainsi que le rapport oxygène/DBTD sont généralement gardés constants (pression dans le réacteur = 1 mbar (100 Pa) ; rapport oxygène/DBTD = 50/250).

1.2.b. Caractéristique structurale

Les couches obtenues par CVD sont très compactes et très denses. Leur masse volumique est pratiquement égale à celle du matériau cristallin ($\sim 6,95 \text{ g/cm}^3$) [12].

Leur structure est de type colonnaire pour des températures de dépôt supérieures à 450°C et de type amorphe dans le cas des températures inférieures.

Pour des couches très minces (quelques centaines d'angström), l'observation par microscopie électronique à balayage ne peut pas être réalisée. Dans ce cas, l'utilisation de la microscopie à force atomique permet d'obtenir des renseignements sur l'état de surface de la couche. Sur la figure II.5., on constate qu'une couche de dioxyde d'étain déposée par CVD sur silicium (a) présente un état de surface relativement plan. Le dénivelé maximum est de l'ordre de 50 Å. En comparaison avec une couche obtenue par évaporation et déposée sur un substrat identique de silicium (b), le dénivelé est de l'ordre de 270 Å.

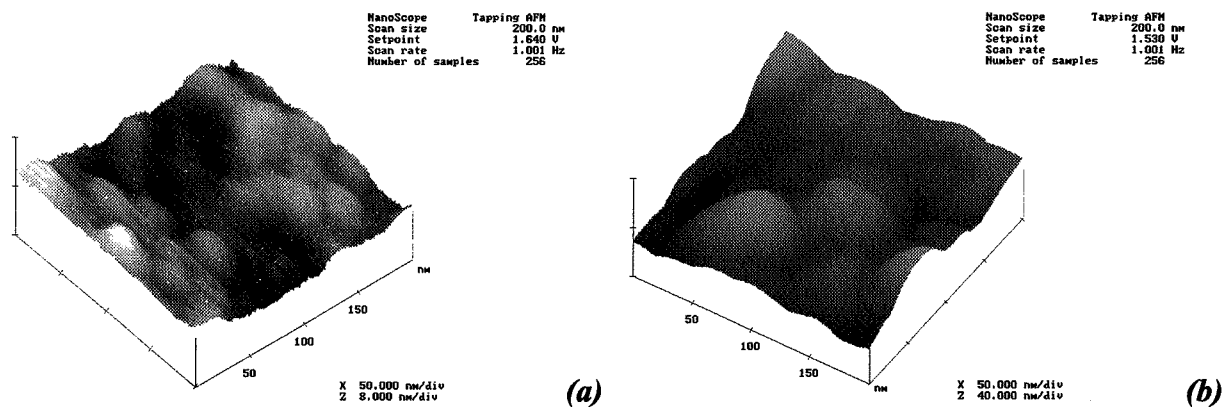


Figure II.5. : photographies AFM d'une couche obtenue par CVD (a) et d'une couche obtenue par évaporation.

Les épaisseurs de telles couches sont fixées par le temps de dépôt et la vitesse de dépôt. La vitesse de dépôt dépend elle-même de la température du four : elle croît avec la température de manière très significative. Par exemple, lorsque la pression à l'intérieur du réacteur est de 1 mbar, elle est d'environ 7 Å/mn pour une température de 300°C, alors que pour des températures supérieures à 500°C, elle atteint des valeurs de l'ordre de 40 Å/mn [12].

La mesure d'épaisseur de couches très minces reste un point délicat à prendre en compte. La méthode retenue est basée sur la réflectométrie de rayons X. Le principe consiste à étudier les variations de réflectivité de la couche mince lorsque celle-ci est exposée à un rayonnement X sous incidence rasante en fonction de cet angle (faibles valeurs) [12]. La courbe de réflectivité $R(\theta)$ présente des oscillations, dite franges de Kiessig, dont la fréquence est

proportionnelle à l'épaisseur de la couche (figure II.6a.). L'épaisseur e est donnée par la formule de Kiessig :

$$e = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{2k+2}{\sin^2 \theta_{k+1} - \sin^2 \theta_k}}$$

où k représente l'ordre de la réflexion donnant lieu à la frange de position θ_k . Après avoir relevé la série de valeurs de θ_k , on suppose que le premier maximum correspond à l'ordre $k = 1$, puis $k = 2$, etc. On calcule ensuite, à l'aide de la formule de Kiessig, un ensemble de valeurs e correspondant aux différents cas $k = 1, k = 2 \dots$. L'ordre correspondant au premier maximum relevé est celui pour lequel l'épaisseur calculée est constante lorsque l'on prend deux angles θ_k et θ_{k+1} consécutifs (figure II.6b.).

Au cours du dépôt, on peut aussi suivre l'évolution de l'épaisseur de la couche de dioxyde d'étain en observant les changements de couleur d'un témoin constitué d'une petite plaquette de silicium. En effet, lorsqu'un rayon lumineux monochromatique de longueur λ se réfléchit sur une surface polie (Si) recouverte d'une couche d'épaisseur e et d'indice optique n (SnO_2), il se crée un déphasage entre le rayon réfléchi par l'interface air/couche et celui réfléchi par l'interface couche/substrat. Ce déphasage va dépendre de l'épaisseur e (que l'on veut déterminer) et de l'indice optique du dioxyde d'étain ($n = 2$ dans le visible). La couche de dioxyde d'étain apparaît avec une couleur caractéristique de l'épaisseur (tableau II.1.).

Couleur	Epaisseur (Å)	Couleur	Epaisseur (Å)
gris	0	bleu clair-ver	820
blanc	250	bleu clair	1210
blanc-brun	510	bleu pâle-vert	1260
brun clair	550	vert-jaune	1350
brun foncé	600	orange	1500
rouge brun	640	pourpre	1800
mauve foncé	660	violet rouge	2000
bleu foncé	720	bleu	2200

Tableau II.1. : correspondance entre la couleur du dépôt de SnO_2 et son épaisseur.

Pour notre étude, nous avons choisi de travailler avec une température de dépôt de 550°C afin d'avoir la vitesse de dépôt la plus grande possible. Dans ces conditions, un dépôt sur silicium de 8 min présente une couleur brune et sa courbe de réflectivité est reportée sur la figure II.6a.

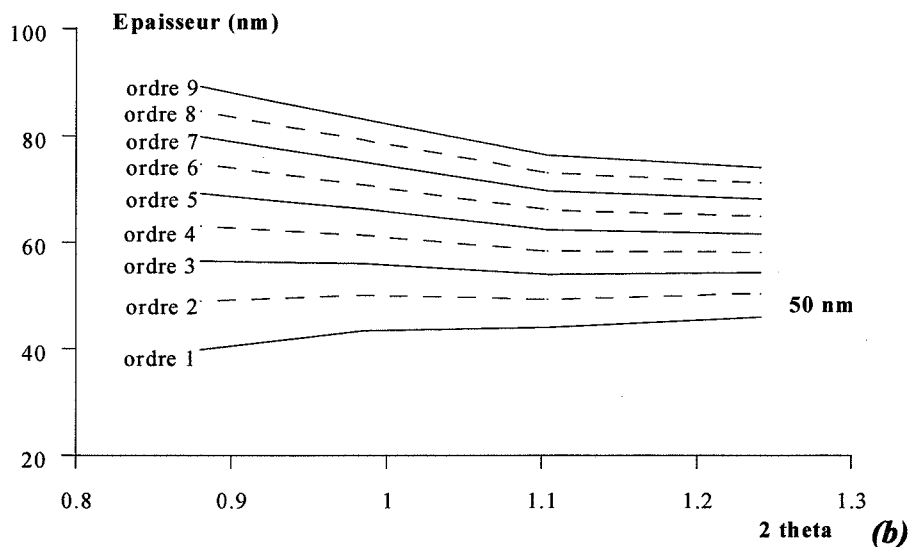
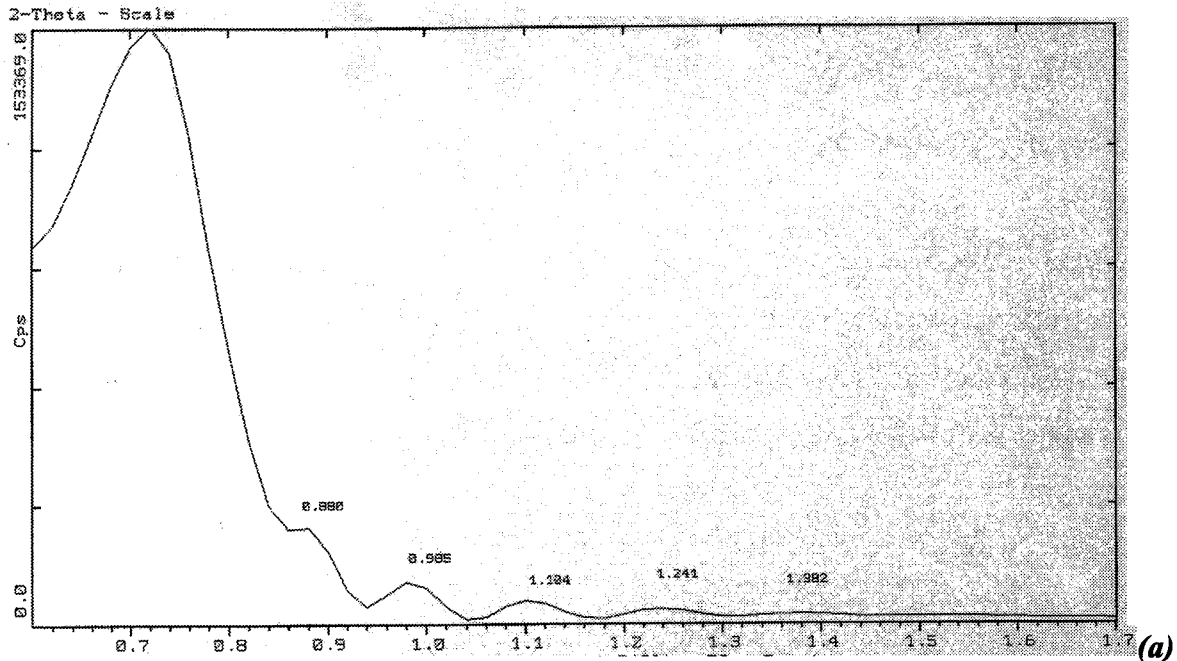


Figure II.6. : courbe de réflectivité (a) et détermination expérimentale de l'épaisseur (b) pour une couche obtenue par CVD (pour $k=2$, $e=50\text{nm}$).

La position des maxima permet donc de déterminer l'épaisseur. Dans le cas présent, la valeur trouvée est de $\sim 500 \text{ \AA}$ (figure II.6b.) ; ce qui correspond à la couleur brune observée sur le témoin de silicium.

Afin de confirmer cette valeur, une plaquette de silicium à demi masquée a été placée sur le four du réacteur pendant le même dépôt. Une marche est ainsi créée qui permet l'utilisation d'un système de mesure de profil (DEKTAK 3030). Ce système permet de mesurer des hauteurs de marche extrêmement précises dans une gamme de mesure comprise entre 50 Å et 131 µm au moyen d'un stylet qui se déplace à la surface de l'échantillon.

Pour le même échantillon que précédemment, la valeur trouvée avec cette méthode est de l'ordre de 410 Å (figure II.7.).

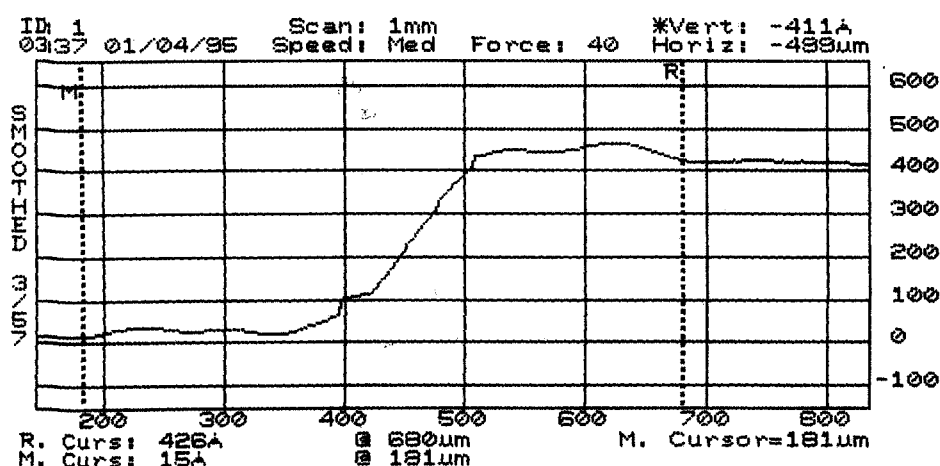


Figure II.7. : profil d'une couche par CVD.

On a donc une bonne corrélation entre toutes les valeurs d'épaisseur, que ce soit celle obtenue par réflectométrie, celle obtenue par la mesure de profil ou par l'appréciation de la couleur. Par la suite, tous les dépôts de dioxyde d'étain réalisés par CVD seront effectués dans les mêmes conditions (550°C-8') et l'épaisseur sera vérifiée uniquement par l'observation de la couleur d'un témoin de silicium.

Concernant la structure cristallographique des couches obtenues par CVD, la diffraction des rayons X en incidence rasante montre la présence d'une seule phase de dioxyde d'étain de type cassitérite (figure II.8.).

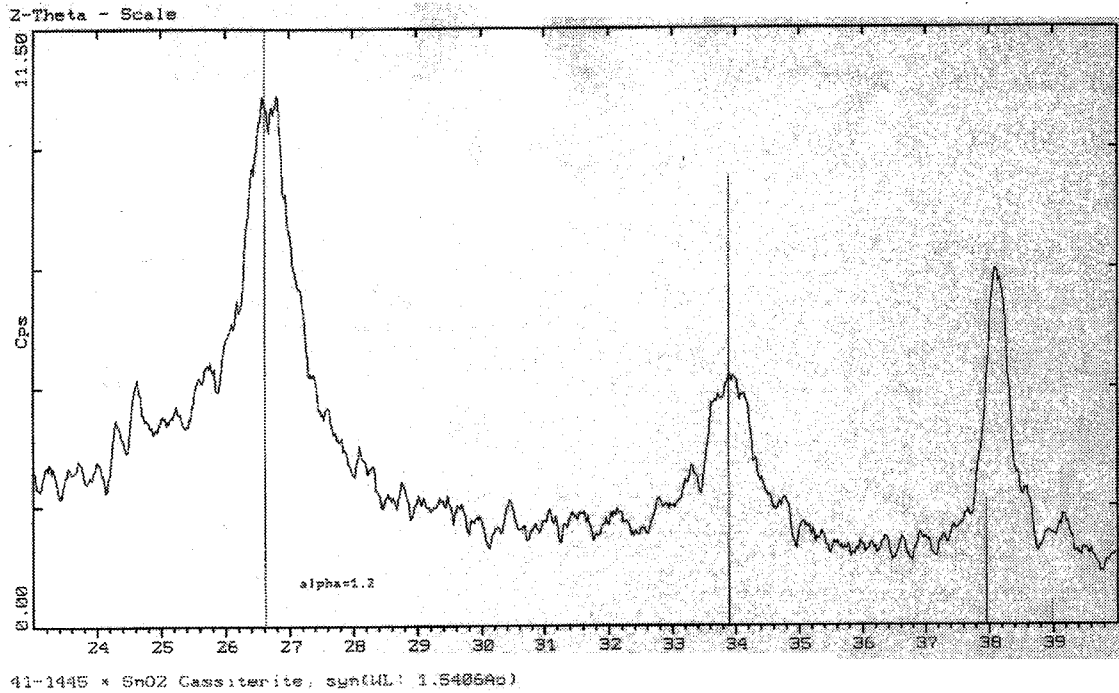


Figure II.8. : diffractogramme de rayons X pour une couche obtenue par CVD (incidence rasante - angle d'incidence = 1,2°).

I.3. Caractéristique électrique des couches de dioxyde d'étain

Le principe de fonctionnement de ce type de capteurs de gaz est basé sur l'exploitation des propriétés électriques de l'élément sensible, c'est-à-dire de la couche de dioxyde d'étain. Pour caractériser de telles couches, des mesures de conductance électrique sont effectuées, mesures pour lesquelles température et phase gazeuse sont contrôlées.

I.3.a. Mesure de la conductance

Il s'agit d'une simple mesure en continu de la résistance électrique par la méthode « deux pointes ». On utilise le montage électrique suivant :

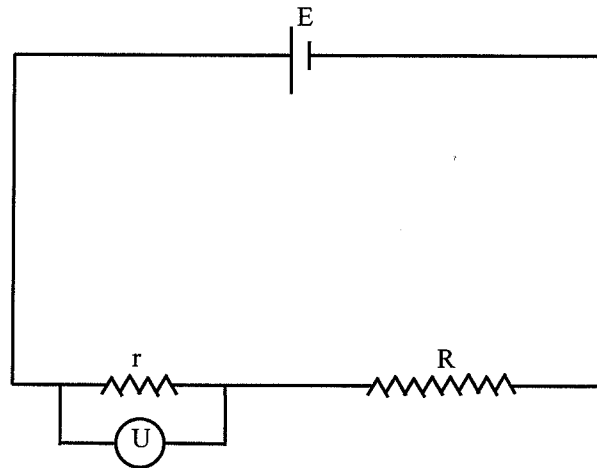


Figure II.9. : principe de mesure de conductance.

La mesure de la tension aux bornes d'une résistance r connue, négligeable devant la résistance R à trouver, placée en série avec cette dernière, permet de déterminer R . En effet, la tension imposée dans le circuit vaut :

$$E = (R + r)i$$

Or :

$$U = r i = \frac{rE}{R + r}$$

$$\rightarrow R = \frac{1}{G} = \frac{r(E - U)}{U} \approx \frac{rE}{U}$$

En pratique, la tension appliquée E est en général de 1 V et la résistance r est ajustée de manière à pouvoir mesurer des conductances dans le domaine 10^{-8} - $10^{-3} \Omega^{-1}$. Pour pouvoir mesurer cette conductance, il est nécessaire d'avoir de bons contacts entre les électrodes et la couche de dioxyde d'étain.

Ces électrodes sont constituées de 2 couches minces d'or, déposées sur des substrats d'alumines. Leur épaisseur est d'environ 4000 Å et elles sont obtenues par pulvérisation cathodique. Avant de déposer la couche de dioxyde d'étain, ces électrodes sont recuites à 500°C pendant 30 minutes pour désorber toute trace de pollution et stabiliser le matériau.

La géométrie d'un tel échantillon est reportée sur la figure II.10.

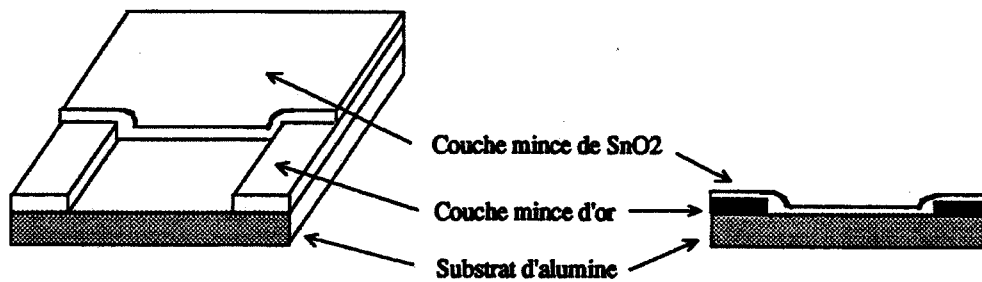


Figure II.10. : géométrie des échantillons.

I.3.b. Banc de test

Le banc de mesure de conductance est composé d'un circuit gazeux, d'une cellule de mesure et d'un système de programmation des cycles et d'acquisition des données (figure II.11.).

Les gaz étudiés au cours de ce travail sont le monoxyde de carbone et le méthane en vue d'une application automobile ou domestique ; ainsi que l'alcool éthylique qui est souvent considéré comme gaz interférent. Les deux premiers gaz proviennent de bouteilles étalonnées (monoxyde de carbone : 300 ppm dans l'air synthétique ; méthane : 1000 ppm) alors que l'alcool est généré à l'aide d'un système de perméation. Dans ce cas, la concentration du gaz est fixée par la tension de vapeur de l'alcool à température ambiante, par la perméabilité de la membrane du tube à perméation et par le débit du gaz vecteur (en général, de l'air synthétique). Le débit d'entrée est fixé à 3 l/h. Dans ces conditions, la concentration en alcool est d'environ 100 ppm.

Les débits, réglés par des vannes, sont contrôlés en entrée et en sortie de cellule à l'aide de rotamètres, ce qui permet de détecter une éventuelle fuite. Des électrovannes reliées à un ordinateur permettent d'effectuer des cycles en température et sous différentes atmosphères gazeuses.

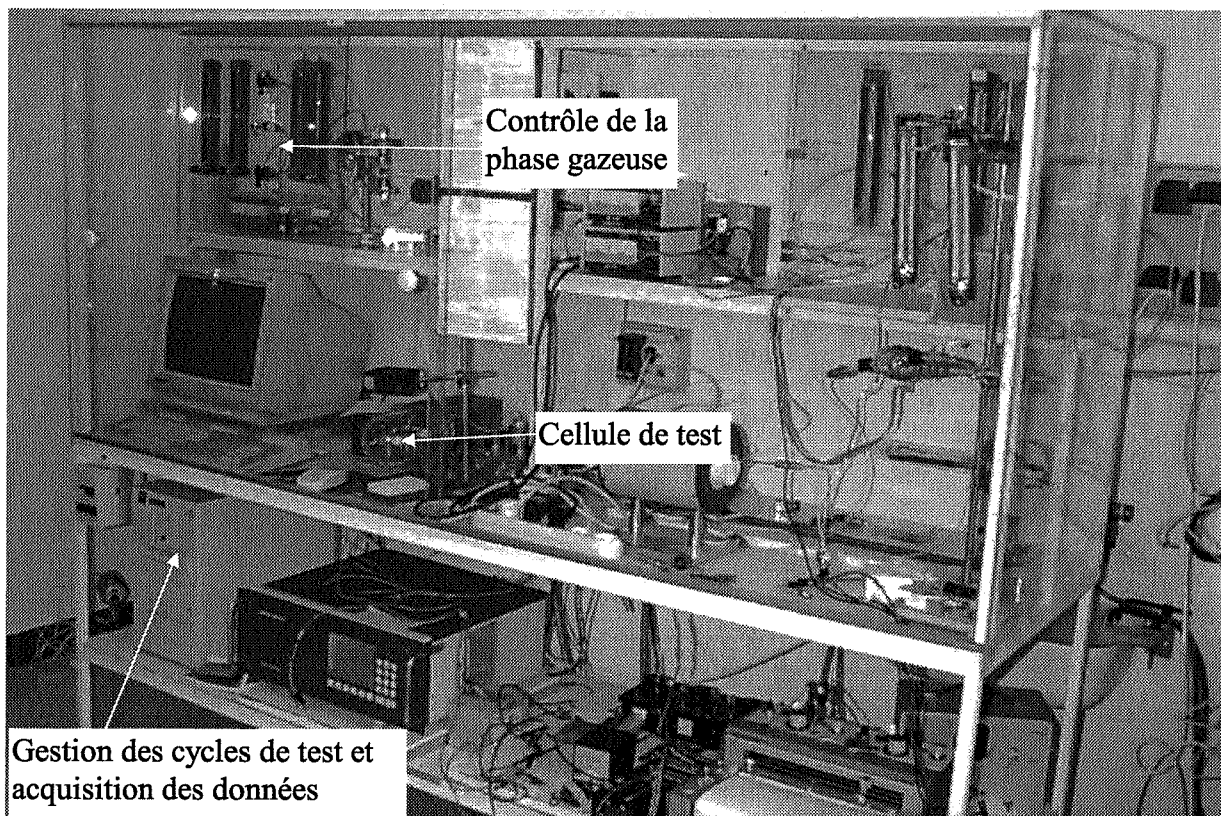


Figure II.11. : banc de test.

Au cours de cette étude, les tests ont été réalisés avec de l'air synthétique sec.

La cellule (figure II.12.) est constituée d'un cylindre creux en quartz fixé à un support en acier inox. Elle contient un support chauffant (bloc de laiton) sur lequel sont déposés 4 échantillons. La régulation en température du bloc est assurée par un régulateur programmeur (lui-même piloté par ordinateur) qui gère des résistances électriques chauffantes ainsi qu'un thermocouple insérés à l'intérieur du bloc de laiton. Pour la prise de contact sur l'échantillon, on utilise un système de tiges pivotantes en inox dont l'extrémité est recouverte d'un sabot d'or. Des fils de platine microsoudés sont reliés directement au circuit de mesure (cf. figure II.9.).

La gestion des électrovannes, du régulateur programmeur ainsi que l'acquisition des données sont assurées par un ordinateur possédant un programme développé sous le logiciel LABVIEW. Il est ainsi possible d'effectuer des mesures en continu de la conductance d'une couche mince de dioxyde d'étain en contrôlant la température du support et la phase gazeuse. Classiquement, nous obtenons des courbes de conductance en fonction de la température pour

une atmosphère donnée (courbe $G = f(T)$) ou des courbes de conductance en fonction du temps à une température fixée (courbe $G = f(t)$).

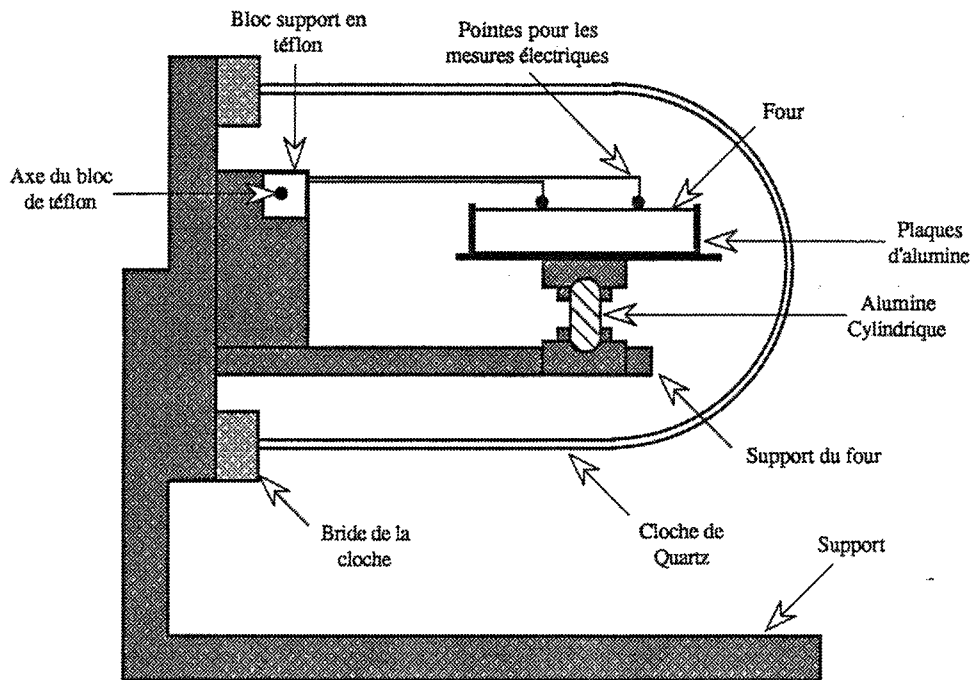


Figure II.12. : cellule de test.

Concernant les courbes $G = f(T)$, les mesures relatives sont effectuées en descente de température, après un palier à haute température, ce qui permet de s'affranchir des problèmes liés aux espèces adsorbées. Typiquement, la procédure adoptée pour toutes nos expériences est la suivante : 1 heure de stabilisation à 500°C puis descente de température en 30 minutes jusqu'à la température ambiante. Compte tenu de l'inertie du bloc de laiton, la température atteinte à la fin de la descente, est de l'ordre de 100°C.

1.3.c. Résultats typiques obtenus avec des couches déposées par évaporation réactive

Les couches utilisées pour notre étude sont déposées dans les conditions suivantes :

- ☛ pression totale : 0,1 torr,
- ☛ pression partielle en oxygène : 0,06 torr,
- ☛ distance substrat-source : 3,7 cm,

● masse d'étain : 100 mg.

Après dépôt, les échantillons sont recuits 15 h à 600°C afin de stabiliser le matériau.

Les courbes $G = f(T)$ obtenues avec de tels échantillons sont représentées sur la figure II.13.

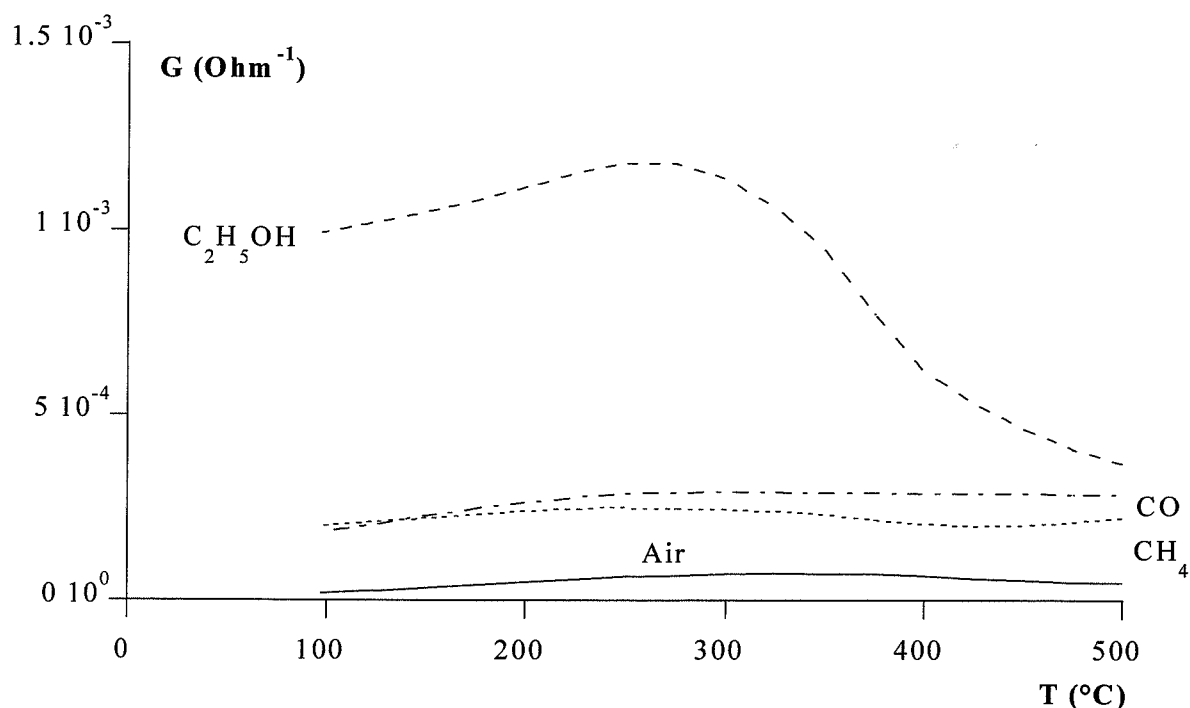


Figure II.13. courbes $G = f(T)$ pour une couche obtenue par évaporation.
Air ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 100 \text{ ppm}$ dans l'air ; $\text{CO} = 300 \text{ ppm}$ dans l'air ; $\text{CH}_4 = 1000 \text{ ppm}$ dans l'air.

A partir de ce type de courbes, il est possible d'obtenir un certain nombre d'informations sur le comportement de la couche mince vis-à-vis d'un gaz donné : allure des courbes et valeurs de la conductance sous air et sous gaz pour chaque température.

Dans le cas présent, on constate que la couche présente un niveau de conductance pour l'alcool très supérieur à ceux obtenus avec le monoxyde de carbone ou le méthane, et ce sur tout le domaine de températures étudié. D'autre part, les valeurs de conductance pour le monoxyde de carbone ou le méthane sont pratiquement identiques. Ces deux remarques montrent bien que d'une part, l'alcool est un interférent très gênant puisque, si la couche mince de dioxyde d'étain est exposée à un mélange gazeux contenant du monoxyde de carbone ou du méthane et une très faible concentration en alcool, la réponse due à l'alcool

masquera celle due à l'autre gaz ; et d'autre part, que le monoxyde de carbone et le méthane dans nos conditions de concentration ont le même effet sur la couche de dioxyde d'étain. Ce sont ces deux points que nous allons chercher à améliorer au cours de ce travail, en diminuant l'effet de l'alcool et en modifiant les réponses au monoxyde de carbone et au méthane.

Un autre renseignement que l'on peut tirer des courbes $G = f(T)$ et qui confirme la forte influence de l'alcool sur la couche de dioxyde d'étain est la sensibilité S qui est définie comme

le rapport $\frac{(G - G_0)}{G_0}$ où G représente la conductance sous gaz à la température T et G_0 la conductance sous air à cette même température T .

Sur la figure II.14. sont représentées les courbes traduisant les variations de sensibilité en fonction de la température pour les trois gaz. A haute température, les sensibilités sont du même ordre de grandeur, même si celle concernant l'alcool est supérieure aux deux autres ; mais lorsque la température diminue, l'écart entre les sensibilités au monoxyde de carbone et méthane et celle à l'alcool augmente fortement. A 100°C , la sensibilité à l'alcool est six fois plus importante que celle au monoxyde de carbone ou au méthane.

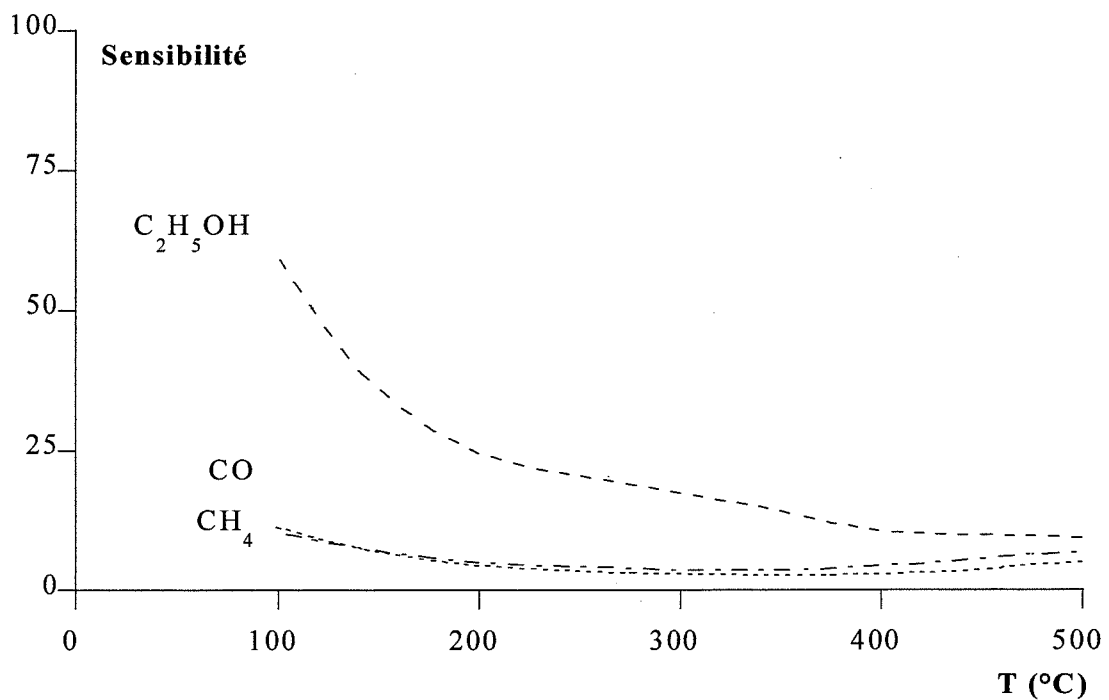


Figure II.14. : courbes $S = f(T)$ pour une couche obtenue par évaporation.

Enfin, un dernier point important à prendre en compte est la stabilité dans le temps du matériau. Pour cela, nous effectuons des cycles air/gaz (en général air/alcool) de manière continue afin de suivre une éventuelle évolution du matériau ou, au contraire, pour s'assurer de sa stabilité.

Sur la figure II.15., on peut suivre l'évolution pendant 24 heures des courbes $G = f(T)$ (air/alcool) d'une couche obtenue par évaporation et ayant subi un recuit de 15 heures à 600°C. On constate que la couche présente une stabilité correcte puisque, hormis le premier cycle pour lequel la courbe $G = f(T)$ pour l'alcool est légèrement inférieure aux autres, les sept courbes suivantes sont pratiquement confondues.

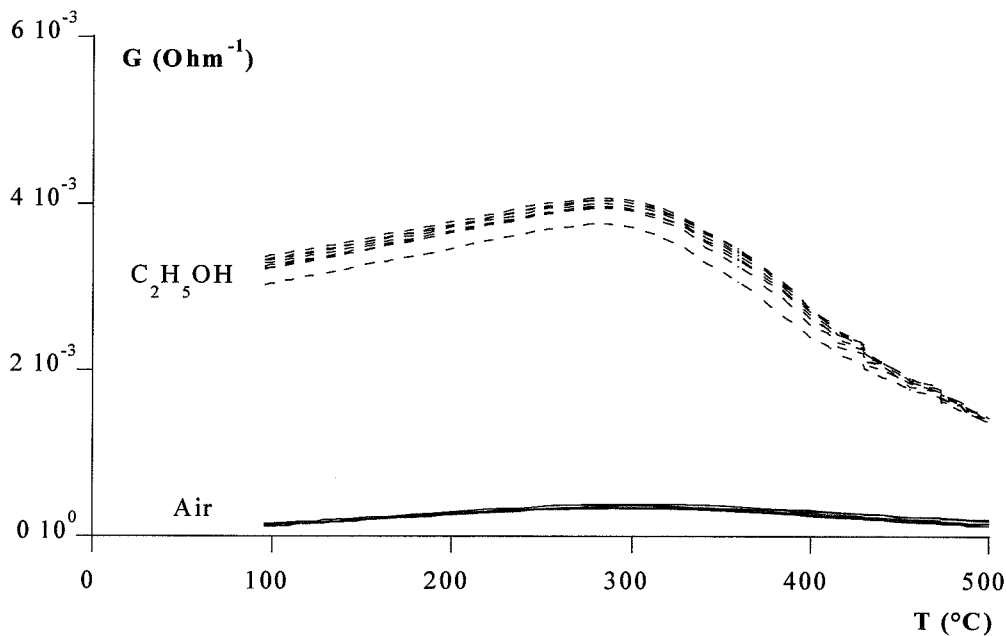


Figure II.15. : courbes $G = f(T)$ pour une couche obtenue par évaporation - plusieurs cycles.

I.3.d. Résultats typiques obtenus avec des couches déposées par CVD

Les couches utilisées pour notre étude ont été déposées à 550°C. Dans l'étude précédente [12], il a été montré qu'une diminution de l'épaisseur s'accompagne d'une augmentation très nette de sensibilité, quel que soit le gaz réducteur, quelle que soit la température de dépôt ou celle de mesure.

C'est pourquoi, nous utilisons des couches relativement fines pour lesquelles l'épaisseur est de l'ordre de 400/500 Å (temps de dépôt = 8 minutes).

Comme les couches évaporées, les couches obtenues par CVD sont recuites 15 heures à 600°C pour stabiliser le matériau. Après ce traitement, les couches sont testées vis-à-vis des trois gaz définis précédemment (figure II.16.).

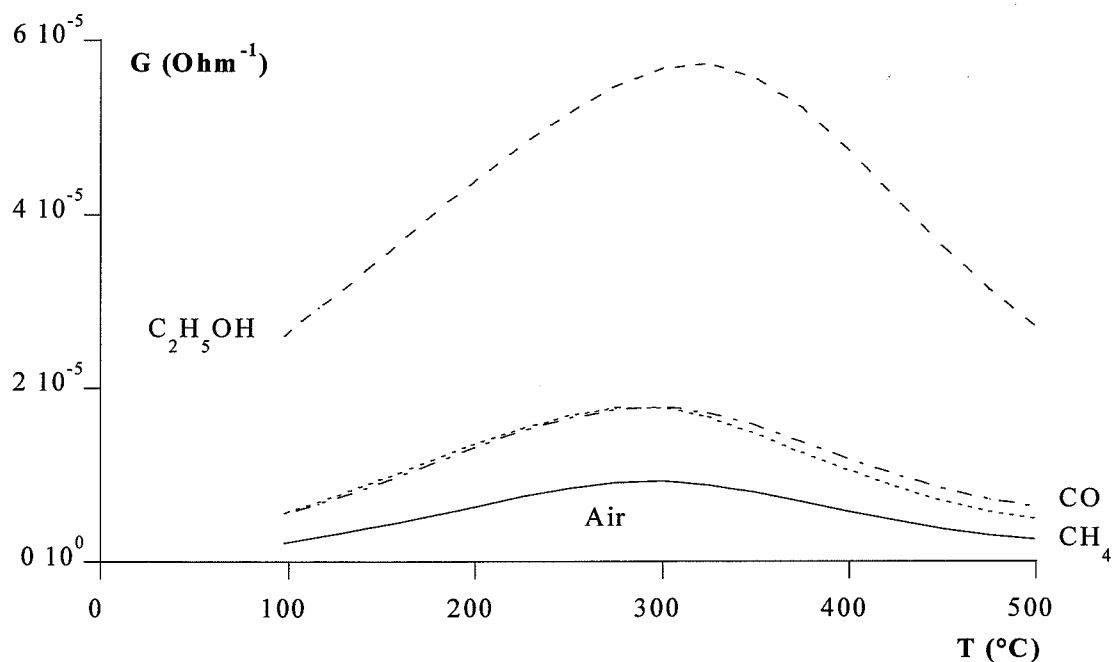


Figure II.16. : courbes $G = f(T)$ pour une couche obtenue par CVD

Air ; $C_2H_5OH = 100$ ppm dans l'air ; $CO = 300$ ppm dans l'air ; $CH_4 = 1000$ ppm dans l'air.

Les mêmes remarques peuvent être faites avec les couches obtenues par CVD qu'avec celles obtenues par évaporation, à savoir une très grande réponse à l'alcool et des réponses au monoxyde de carbone et méthane pratiquement confondues. On peut aussi noter que les niveaux de conductance sont plus faibles avec les couches CVD.

Au niveau stabilité, les couches CVD présentent des réponses air/alcool pendant 24 heures qui sont identiques (figure II.17.).

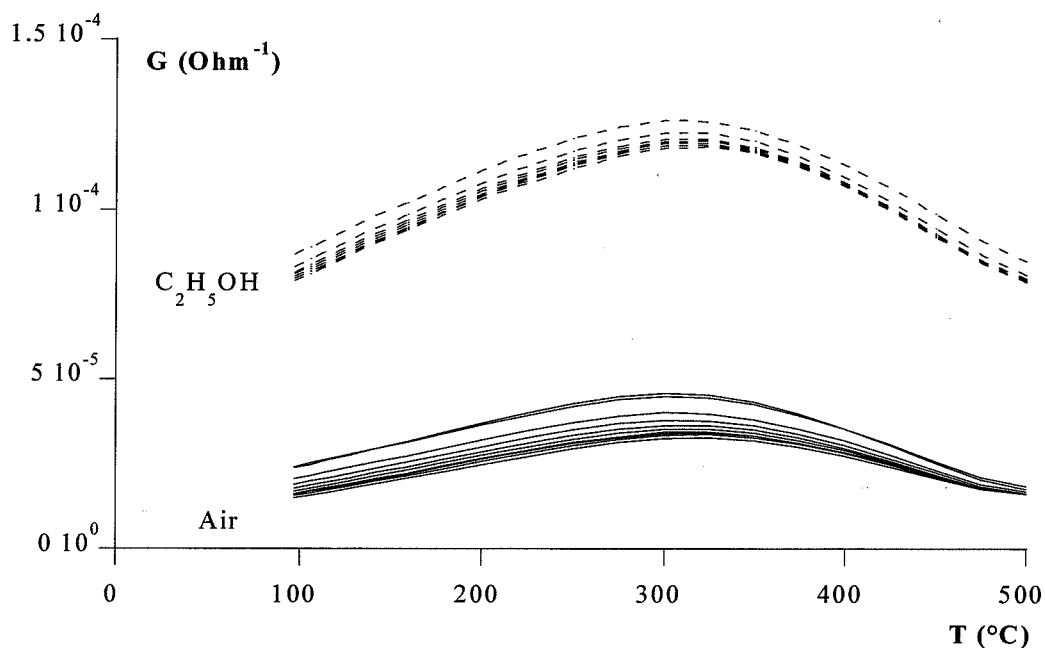


Figure II.17. : courbes $G = f(T)$ pour une couche CVD - plusieurs cycles.

I.4. Conclusions sur les couches de dioxyde d'étain

Nous avons vu que les deux types de couches étudiées présentent, aux ordres de grandeurs près, les mêmes réponses aux trois gaz définis précédemment : une très importante variation de conductance pour 100 ppm d'éthanol, des variations beaucoup plus faibles pour 300 ppm de monoxyde de carbone ou 1000 ppm de méthane, variations pratiquement identiques pour ces deux derniers gaz.

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'intérêt d'étudier ces deux couches réside dans la différence de leur structure. En effet, dans le cas des couches obtenues par évaporation réactive, la structure est très spongieuse alors que les couches obtenues par CVD sont très denses et peu poreuses. Par conséquent, cette texture aura des répercussions sur l'influence des couches superficielles déposées sur les deux types de dioxyde d'étain.

II. Couches superficielles

II.1. Choix des matériaux

Parmi tous les matériaux répertoriés dans la littérature et susceptibles de modifier les performances des capteurs à base de dioxyde d'étain, notre attention s'est focalisée sur cinq d'entre eux.

Tout d'abord concernant la modification de sélectivité par une couche filtrante, nous avons décidé d'étudier l'influence d'une couche de silice poreuse, déposée sur nos deux types de couches de dioxyde d'étain.

Quant à l'utilisation de catalyseur en surface, les matériaux retenus sont le platine, le palladium, le molybdène et le cuivre. Les deux premiers sont les catalyseurs les plus utilisés au niveau industriel.

En ce qui concerne le molybdène, il a été choisi d'une part, pour son effet vis-à-vis du monoxyde de carbone (cf. [38, 39]) mais aussi dans l'optique d'une détection des oxydes d'azote. En effet, pour la mesure des oxydes d'azote par chimiluminescence, les constructeurs préconisent l'utilisation d'un four de conversion permettant de transformer le dioxyde d'azote en monoxyde d'azote [60]. Ce four, placé en amont de l'analyseur, est constitué de copeaux de molybdène dont la température varie entre 300 et 400°C. Ainsi, on peut avoir accès à la valeur de la concentration en monoxyde d'azote lorsque le four est shunté et à la valeur de la concentration totale en oxydes d'azote (monoxyde et dioxyde d'azote) lorsque le mélange gazeux traverse le four de conversion.

Il nous a donc semblé intéressant de déposer des couches de molybdène sur le dioxyde d'étain, bien que dans la réaction de transformation du dioxyde d'azote en monoxyde d'azote, le molybdène ne puisse pas être considéré comme un catalyseur puisqu'il passe de l'état métallique (Mo) à l'état oxydé (MoO₃).

Enfin, nous avons étudié le cuivre dont l'oxyde est connu pour être un catalyseur d'oxydation des hydrocarbures, sans oublier les résultats obtenus par Galdikas [58] vis-à-vis de la détection du monoxyde de carbone et des gaz oxydants.

II.2. Couche membranaire de type silice

Pour cette étude, nous avons travaillé en collaboration avec le "Laboratoire des Matériaux et Procédés Membranaires" de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (équipe de Jean DURAND) pour l'élaboration des couches de silice.

II.2.a. Dépôt

Les couches de silice sont élaborées à partir de tétraéthylorthosilicate (TEOS) par CVD assistée plasma [61]. Cette méthode de dépôt permet d'obtenir des couches à porosité contrôlée grâce au dépôt "basse température" rendu possible par le plasma. Le montage expérimental est représenté sur la figure II.18.

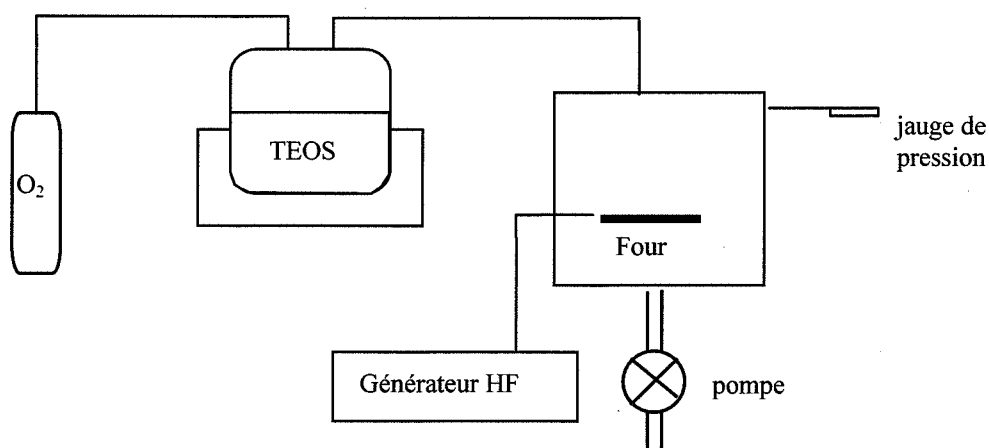


Figure II.18. : montage expérimental de dépôt de silice.

Un mélange contenant de l'oxygène ainsi que du TEOS est envoyé dans le réacteur à l'intérieur duquel est généré un plasma. La réaction a lieu à la surface d'un support chauffant (four). Le plasma, produit par une décharge, entraîne la fragmentation des molécules de TEOS et de celles d'oxygène et crée ainsi des radicaux libres plus réactifs que les espèces

moléculaires. Dans le cas du TEOS, la fragmentation correspond à la rupture des 4 types de liaison présents dans la molécule : C - C (énergie de liaison : 83 kcal/mole) ; C - O (86 kcal/mol) ; C - H (96 kcal/mole) et SiO (108 kcal/mole). La présence d'oxygène permet une meilleure dissociation de la phase vapeur et limite l'incorporation du carbone dans la couche de silice [61].

Les paramètres du dépôt sont :

- ☛ la température du bain contenant le TEOS qui joue sur la pression de vapeur. Ce paramètre a une incidence sur la porosité de la couche de silice (plus la pression est forte, plus les couches sont poreuses) ;
- ☛ la puissance du plasma qui fixe la vitesse de croissance de la couche ainsi que sa composition ;
- ☛ la température du four qui influence la densité (plus la température est élevée, plus les couches sont denses) ;
- ☛ et enfin les débits gazeux.

Deux séries de dépôt ont été réalisées. Les conditions de température, de pression et de puissance sont restées identiques dans les deux cas, seules les durées de dépôt, et par conséquent les épaisseurs, ont varié. Les dépôts ont été effectués à 330°C. La température du bain contenant le TEOS est de 45°C, la puissance de 40 W et la pression de 410^{-1} mbar.

II.2.b. Caractérisation

La principale caractéristique étudiée concernant ces couches de silice est leur épaisseur. En effet, a priori plus la couche est fine, plus elle est perméable. Avec ce type de couches, on a donc une sélectivité de taille.

La mesure d'épaisseur a été réalisée au moyen d'un microscope électronique à balayage. Sur la figure II.19., on observe une couche déposée sur silicium dont l'épaisseur est de 1,5 μm . L'utilisation d'électrons rétrodiffusés permet de mettre en évidence les contrastes chimiques. L'observation au microscope de cette même couche en surface montre un état de surface lisse avec peu de nucléation.

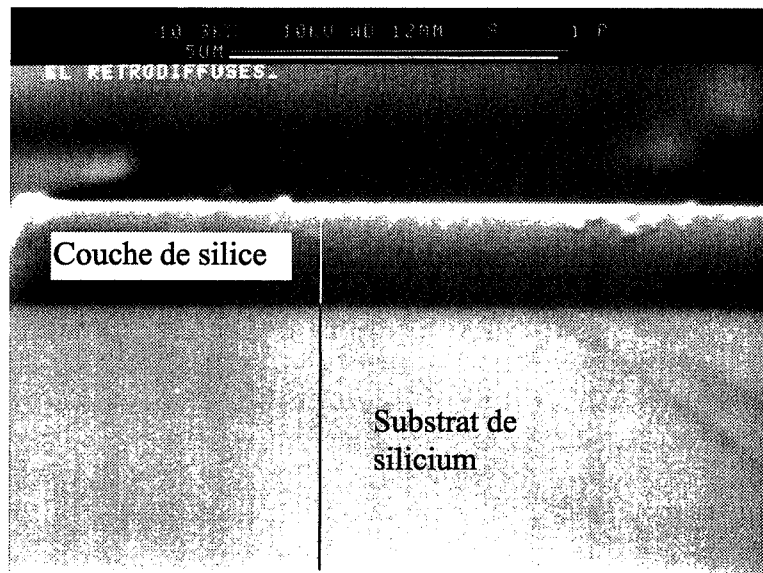


Figure II.19. : micrographie MEB d'une couche de silice.

Pour ce travail, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur de silice dans un domaine assez large : entre 250 nm et 8 μm .

II.3. Couches métalliques

II.3.a. Dépôt

Afin de déposer les couches métalliques à la surface des échantillons de dioxyde d'étain, deux méthodes ont été utilisées selon le matériau : évaporation thermique pour le palladium et pulvérisation cathodique pour le platine, le molybdène et le cuivre. Dans les deux cas, les dépôts ont été réalisés avec un évaporateur Balzers (MED010) pour lequel seule la bride intégrant la source est changée selon le type de dépôt.

Pour le dépôt par évaporation, le matériau à évaporer se présente généralement sous la forme d'un fil que l'on suspend aux spires d'un filament de tungstène utilisé comme source de chauffage par effet Joule. L'évaporation a lieu sous un vide poussé de quelques 10^{-5} mbar. Les paramètres à prendre en compte sont la masse de matériau placé sur les spires du filament et la distance source-échantillon. Ils fixent l'épaisseur de la couche déposée sur le substrat. En effet, on suppose que le matériau s'évapore de manière isotrope à partir d'une source ponctuelle. Par conséquent, à la surface d'une sphère de rayon r (distance source-substrat), l'épaisseur e est donnée par la relation suivante :

$$\frac{m}{d} = 4\pi r^2 e$$

où : m représente la masse de matériau initiale,
 d représente sa masse volumique.

On considère, dans ce cas, que tout le matériau s'est évaporé.

On a donc :

$$e = \frac{m}{4\pi r^2 d}$$

Dans le cas du palladium, qui est le seul métal pour lequel nous avons utilisé le dépôt par évaporation, on a : $d = 12.0 \text{ g/cm}^3$ et par conséquent, pour avoir théoriquement une couche de 10 \AA , il faut disposer $0,25 \text{ mg}$ de palladium sur les spires du filament.

En ce qui concerne la pulvérisation cathodique, c'est un procédé dans lequel le matériau à déposer est éjecté de la surface d'un solide (cible) par le bombardement de cette surface par des particules énergétiques (en général des ions d'argon). Le principe est représenté sur la figure II.20.

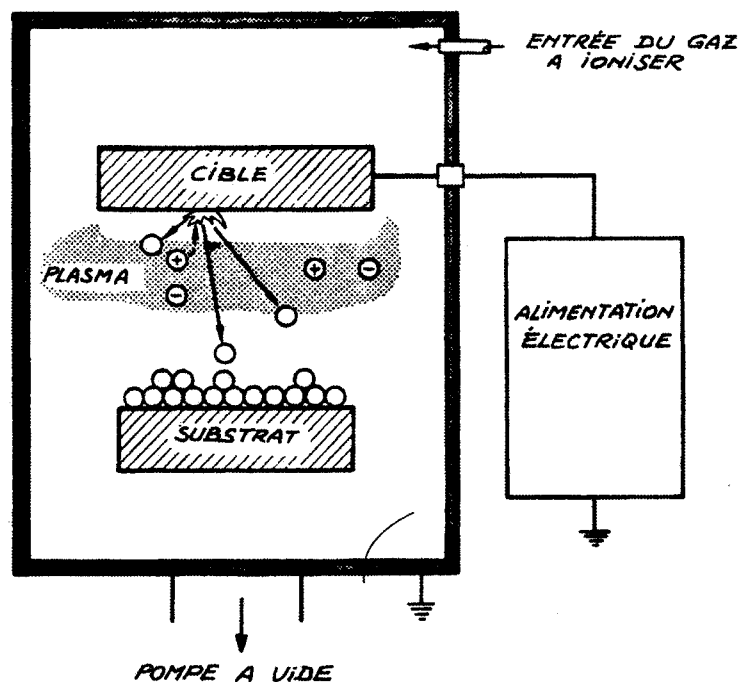


Figure II.20. : principe de la pulvérisation cathodique.

La source des ions est un plasma interne à l'enceinte. La cible, plaque circulaire, est fixée sur la cathode. Cette électrode, refroidie par une circulation d'eau, est reliée à la borne négative d'une alimentation à courant continu. Après avoir fait le vide dans l'enceinte, on introduit une pression d'argon de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2}$ mbar. Sous l'effet de la tension continue, il se produit une décharge électrique et un plasma stable s'établit alors. Les ions d'argon chargés positivement sont extraits de ce plasma sous l'effet de la tension négative de la cathode ; ils viennent bombarder la cible et en éjectent des atomes qui vont se déposer sur les substrats et sur les parois de l'enceinte. La caractéristique la plus intéressante de ce procédé est son universalité. En effet, comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique plutôt que chimique, on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques. Les épaisseurs des couches obtenues par cette méthode dépendent de la distance cible-substrat, du courant de pulvérisation et de la pression de travail. Pour le platine et le cuivre, des diagrammes donnant l'épaisseur des couches en fonction du temps de pulvérisation et du courant du pulvérisation sont livrés avec le système de pulvérisation (figure II.21.).

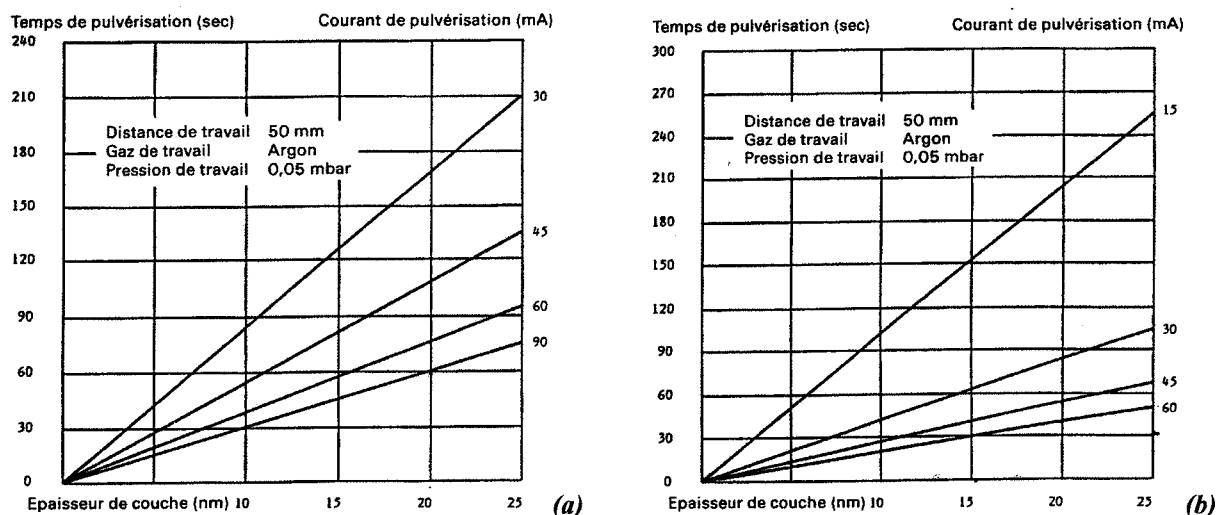


Figure II.21. : temps de pulvérisation en fonction de l'épaisseur pour le cuivre (a) et le platine (b).

Concernant le molybdène, nous avons établi le même type de diagramme. Pour cela, nous avons déposé différentes couches de molybdène sous un courant de 50 mA en faisant varier la durée de pulvérisation (distance de travail : 50 mm ; pression de travail : 0,05 mbar ; argon).

La mesure d'épaisseur des différentes couches a ensuite été réalisée par mesure de profil (cf. § I.2.b.) ; ce qui a permis d'établir le diagramme suivant (figure II.22.).

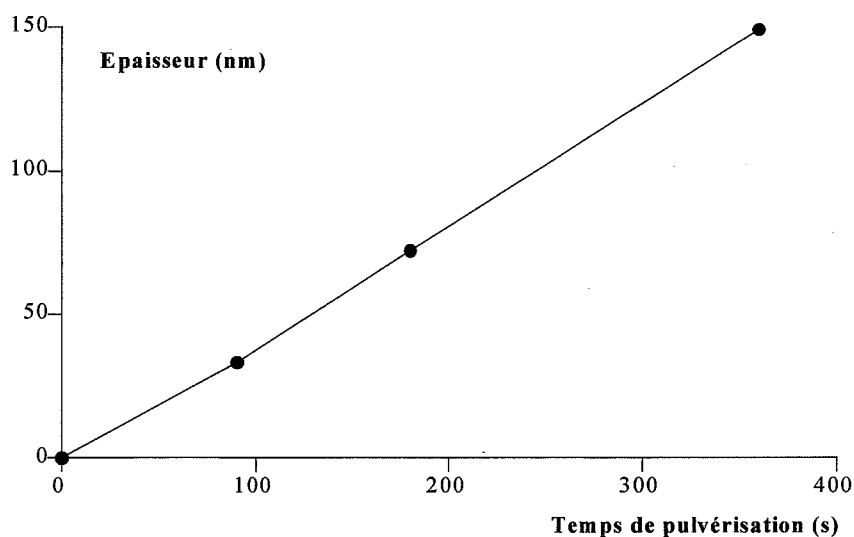


Figure II.22. : épaisseur en fonction du temps de pulvérisation pour le molybdène pour un courant de 50mA.

II.3.b. Caractérisation

Après dépôt, les couches métalliques sont recuites $\frac{1}{2}$ heure à 600°C afin de stabiliser le matériau et de désorber toute trace de pollution éventuelle. Dans ces conditions, certains des métaux se trouvent sous forme oxydée. C'est le cas pour le palladium qui s'oxyde sous forme PdO dès 170°C , pour le cuivre qui peut s'oxyder à partir de 80°C et pour le molybdène qui passe à l'état MoO_3 dès 320°C . Seul le platine reste sous forme métallique. Pour vérifier l'état d'oxydation, une analyse par diffraction des rayons X en incidence rasante (angle d'incidence α) a été réalisée sur des couches déposées sur des substrats de verre et recuites $\frac{1}{2}$ heure à 600°C . Le fait d'utiliser des substrats de verre amorphe, permet de bien mettre en évidence le dépôt sans que des pics correspondants au substrat ne viennent perturber l'analyse (cas des substrats en alumine).

Dans le cas de la couche de platine, on observe de manière très nette les raies correspondant au métal et aucun pic ne peut être attribué à l'oxyde (figure II.23.).

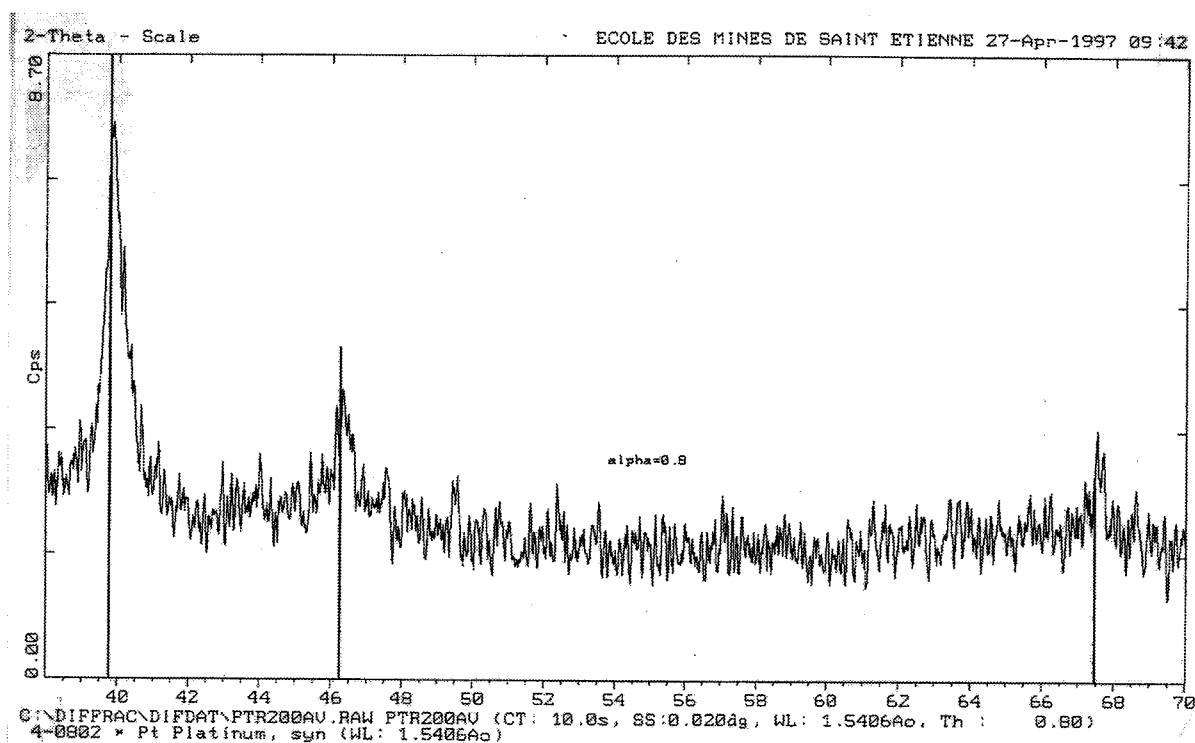


Figure II.23. : diffractogramme d'une couche de platine déposée sur verre ($\alpha = 0,8$).

Inversement, sur le diffractogramme (figure II.24.) de la couche de palladium, on obtient uniquement des pics qui correspondent à l'oxyde (PdO).

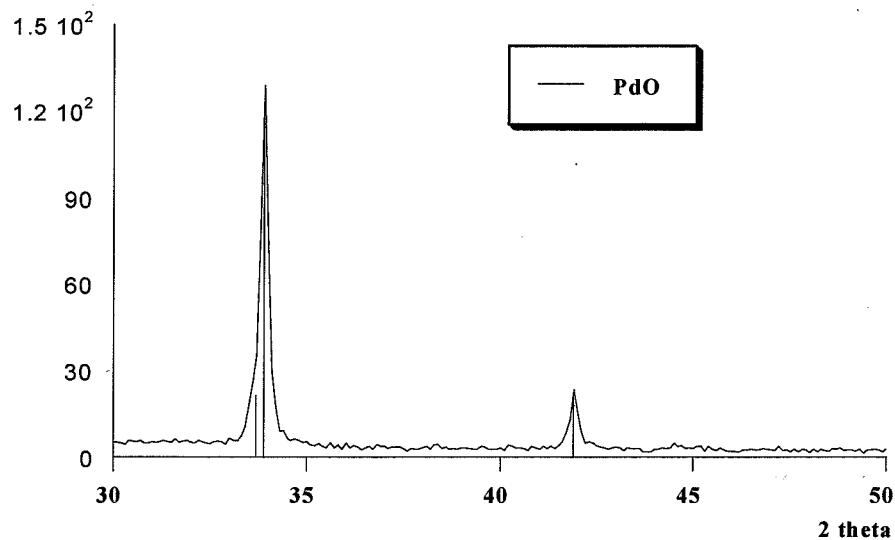


Figure II.24. : diffractogramme d'une couche de palladium déposée sur verre ($\alpha = 0,8$).

Concernant la couche de cuivre, le diffractogramme obtenu est beaucoup plus bruité. Cette mauvaise résolution provient certainement du fait que l'échantillon est mal cristallisé. Il se peut aussi que le positionnement de l'échantillon ne soit pas optimum. Cependant, on peut en déduire que l'augmentation du bruit de fond selon deux raies de l'oxyde de cuivre laisse présager la présence préférentielle de l'oxyde alors que pour la raie la plus intense du cuivre métallique, on ne distingue aucune variation du signal.

Enfin, pour la couche de molybdène, on obtient des pics très larges ; ce qui laisse penser, comme précédemment, que la couche présente un mauvais état de cristallisation et qu'elle est plutôt amorphe (figure II.25.). On peut cependant conclure de manière catégorique que le molybdène sous forme métallique n'est pas présent dans la couche observée puisqu'aucun pic ne peut être attribué à la raie la plus intense du molybdène. Il semble donc bien que le molybdène se présente plutôt sous une forme oxydée même si, à partir de ce diffractogramme on ne peut pas affirmer qu'il s'agit de la forme MoO₃.

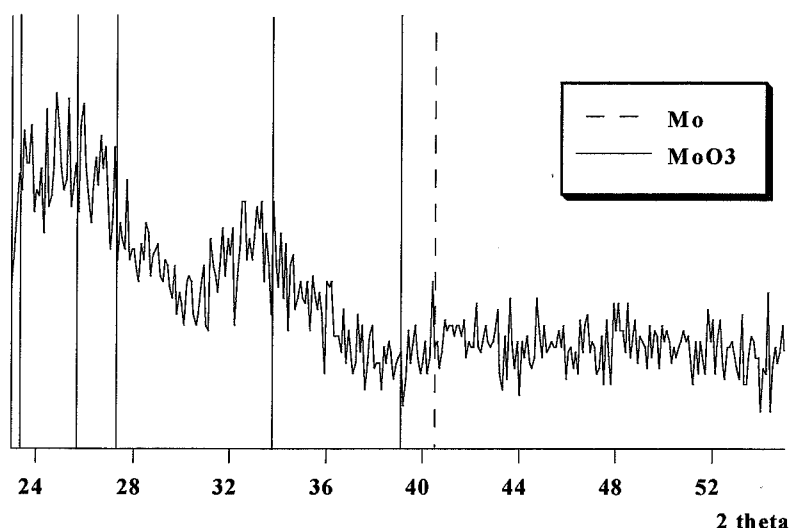


Figure II.25. : diffractogramme d'une couche de molybdène déposée sur verre ($\alpha = 0,5$).

Pour lever cette ambiguïté, nous avons analysé par diffraction des rayons X des plaquettes de molybdène massif ayant subi des traitements thermiques à différentes températures : 100, 200, 300, 400, 500 et 600°C (figure II.26.). On peut ainsi suivre l'évolution des pics correspondant au métal et ceux correspondant à l'oxyde MoO₃. On constate que les échantillons recuits à 100 et 200°C présentent des diffractogrammes où seules les raies du molybdène métallique apparaissent. A partir de 300°C, des pics correspondant à MoO₃ apparaissent et deviennent de plus en plus importants à mesure que la température de recuit augmente. Parallèlement à cette augmentation, les pics correspondants au métal sont de moins en moins prononcés. Il faut aussi noter l'apparition à 600°C, de pics qui peuvent être attribués à une forme plus compliquée de l'oxyde de formule Mo₄O₁₁.

Un dernier point à prendre en compte pour ces couches superficielles concerne leur épaisseur. Ces épaisseurs sont données de manière théorique, soit par le calcul de la sphère pour l'évaporation, soit à partir des abaques données par le constructeur dans le cas de la pulvérisation. Cependant, il nous a semblé intéressant de vérifier ces valeurs. Dans cette optique, des dépôts des quatre métaux ont été réalisés sur des substrats de verre pour mesurer l'épaisseur par réflectométrie des rayons X. Dans tous les cas, l'épaisseur théorique a été fixée à 600 Å par les paramètres de dépôt. Les courbes de réflectivité obtenues permettent de déterminer la position des maxima, et par conséquent la valeur de l'épaisseur. Les résultats sont reportés dans le tableau II.2.

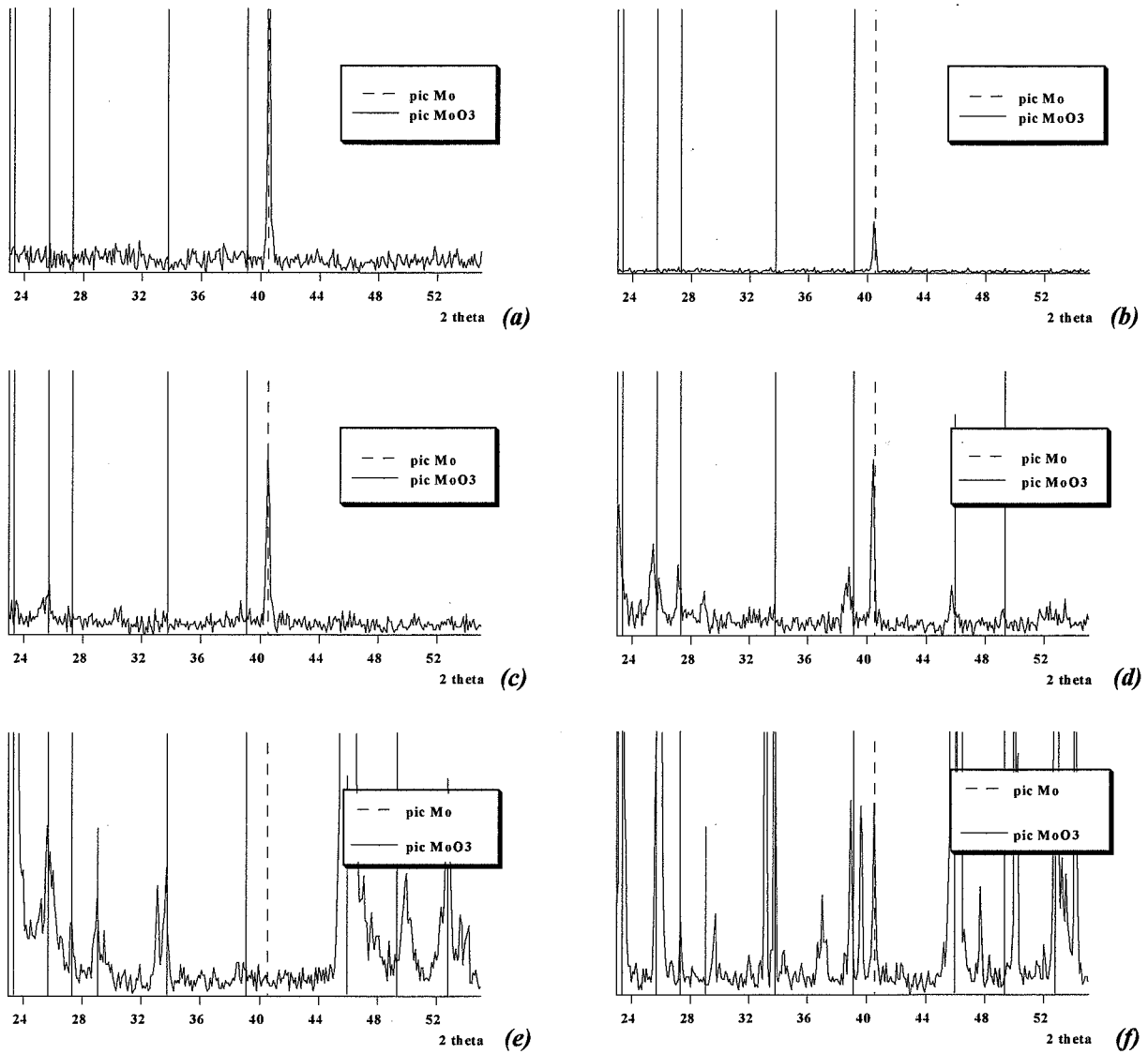


Figure II.27. : diffractogramme de plaquettes de molybdène ayant subi un traitement à 100°C (a), 200°C (b), 300°C (c), 400°C (d), 500°C (e) et 600°C (f). (mode normal couplé)

Matériau	Épaisseur théorique (Å)	Épaisseur mesurée par réflectomètre X
Platine	600	700
Palladium	600	420
Cuivre	600	> 1200
Molybdène	600	680

Tableau II.2. : mesure des épaisseurs des couches métalliques superficielles ; comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales.

Pour le molybdène et le platine, les valeurs trouvées expérimentalement par réflectométrie sont en accord avec celles prévues par les courbes théoriques. En effet, cette méthode de mesure donne des résultats avec une précision de l'ordre de 10 %.

Concernant le palladium, la valeur expérimentale est plus faible. Une partie de la masse de métal déposée sur les spires du filament n'a pas dû être évaporée. C'est pourquoi, au cours de l'étude, nous attacherons une attention particulière à la fin du dépôt pour vérifier que tout le métal a bien été évaporé.

Enfin, pour le cuivre, la valeur trouvée par réflectométrie est deux fois plus importante que celle prévue par le diagramme. Cette différence d'épaisseur peut provenir de problème de décharge électrique observée au cours du dépôt due à une oxydation de la cible de cuivre.

Les couches métalliques qui seront étudiées dans les chapitres suivants posséderont des épaisseurs allant de quelques dizaines à plusieurs centaines d'Angströms selon le matériau.

III. Conclusions du chapitre II

Nous avons vu, dans ce chapitre, l'élaboration et la caractérisation des couches sensibles de dioxyde d'étain. Pour les deux types de couches, nous avons fixé les paramètres de dépôt. Ainsi, les couches initiales seront identiques pour toute l'étude. Leurs caractéristiques, aussi bien au niveau structural qu'au niveau électrique, sont résumées dans le tableau II.3.

Concernant l'amélioration des performances de ces couches vis-à-vis de la détection gazeuse, nous avons choisi cinq matériaux susceptibles de modifier les propriétés du dioxyde d'étain. Parmi ces matériaux, nous avons retenu la silice, en vue d'une séparation physique des gaz en amont de la couche sensible ainsi que quatre métaux (platine, palladium, cuivre, molybdène) pour leur effet catalytique. En fait, après dépôt, le traitement thermique appliqué aux couches métalliques entraîne une oxydation pour trois des métaux : le cuivre (\rightarrow CuO), le palladium (\rightarrow PdO) et le molybdène (\rightarrow MoO₃). Seule la couche de platine reste sous forme métallique. Il faut noter la difficulté de faire des analyses par rayons X pour des couches très minces ; en revanche, la mesure d'épaisseur par réflectométrie des rayons X reste la méthode de mesure la

mieux adaptée pour des couches minces dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques centaines d'angströms. Au cours de notre étude, les épaisseurs de ces couches superficielles varieront entre quelques angströms et plusieurs centaines d'angströms pour les couches métalliques et de quelques centaines de nanomètres à quelques microns pour les membranes de silice.

		Couches obtenues par EVAPORATION REACTIVE		Couches obtenues par CVD	
Paramètres de dépôt		Pression totale : 0,1 torr Pression partielle d'oxygène : 0,06 torr Distance source/substrat : 3,7 cm Masse d'étain : 100 mg		Pression de dépôt : 1 mbar Rapport N ₂ +DTBD/O ₂ : 50/250 Température du four : 550°C Durée du dépôt : 8 mn	
Structure		Texture colonnaire Grande porosité		Texture <u>colonnaire</u> Forte densité	
Épaisseur		~ 2 µm		~ 50 nm	
		G en 10e⁻⁵ Ω⁻¹	S	G en 10e⁻⁶ Ω⁻¹	S
Conductances et sensibilités à 500°C	air	3,6		1,7	
	C ₂ H ₅ OH	36	9	27	15
	CO	28	7	6,3	3
	CH ₄	22	5	4,9	2
Conductances et sensibilités au pic	air	5,9		6,6	
	C ₂ H ₅ OH	120	19	57	8
	CO	29	4	17	2
	CH ₄	25	3	17	2

Tableau II.3. : caractéristiques structurales et électriques des couches minces de SnO₂.

Chapitre III

Influence du platine et du palladium sur les propriétés électriques des couches minces de dioxyde d'étain vis-à-vis de la détection gazeuse

Des couches minces métalliques de palladium et de platine caractérisées précédemment ont été déposées à la surface de dioxyde d'étain élaboré sous forme de couche mince aussi bien par CVD que par évaporation réactive. Le but recherché par l'ajout de ces catalyseurs est de modifier les réponses des couches sensibles aux différents gaz étudiés afin d'améliorer les performances de détection sélective par rapport à un gaz donné.

I. Couches superficielles de platine

I.1. Résultats expérimentaux

I.1.a. Couche CVD

Nous avons testé des couches de platine dont l'épaisseur varie de 10 à 500 Å déposées sur les couches de dioxyde d'étain CVD d'environ 500 Å. Les courbes $G = f(T)$ pour l'air, l'éthanol, le monoxyde de carbone et le méthane sont reportées en annexe (Annexe III.1).

I.1.a.1. Allure des courbes $G = f(T)$

Pour une épaisseur de platine allant jusqu'à 200 Å, les allures des courbes $G = f(T)$ sont identiques à celles de la couche non modifiée : la courbe de conductance obtenue sous une atmosphère contenant de l'alcool se situe de manière très nette au-dessus des courbes obtenues sous monoxyde de carbone ou sous méthane, ces deux dernières étant au dessus de la courbe-référence obtenue sous air synthétique pur. Pour la couche modifiée avec 500 Å de platine, les quatre courbes $G = f(T)$ sont confondues et la conductance diminue de manière linéaire et continue lorsque la température croît.

Il faut aussi noter l'apparition, en présence de platine, d'une remontée de conductance à basse température pour la courbe obtenue sous une atmosphère contenant du monoxyde de carbone. Dans le cas des couches de platine de 50 et 100 Å, la courbe de conductance sous monoxyde de carbone est même au-dessus de celle obtenue sous alcool pour des températures inférieures à 120°C.

I.1.a.2. Valeurs des conductances

Au niveau des valeurs de conductance, dès que l'on dépose une faible quantité de platine à la surface du dioxyde d'étain (10 Å), les conductances sous air et sous gaz diminuent ; puis, lorsque l'épaisseur de la couche métallique augmente (entre 10 et 100 Å), les niveaux de

conductances évoluent peu (figures III.1a. et b). A partir de 200 Å, les valeurs de conductance sont très élevées : il existe un facteur 30 entre la conductance sous alcool de la couche de dioxyde d'étain recouverte de 200 Å de platine et celle de la couche non modifiée. Enfin, pour une épaisseur de 500 Å, les conductances obtenues sont de l'ordre de celle d'un métal, à savoir quelques $10^{-1} \Omega^{-1}$.

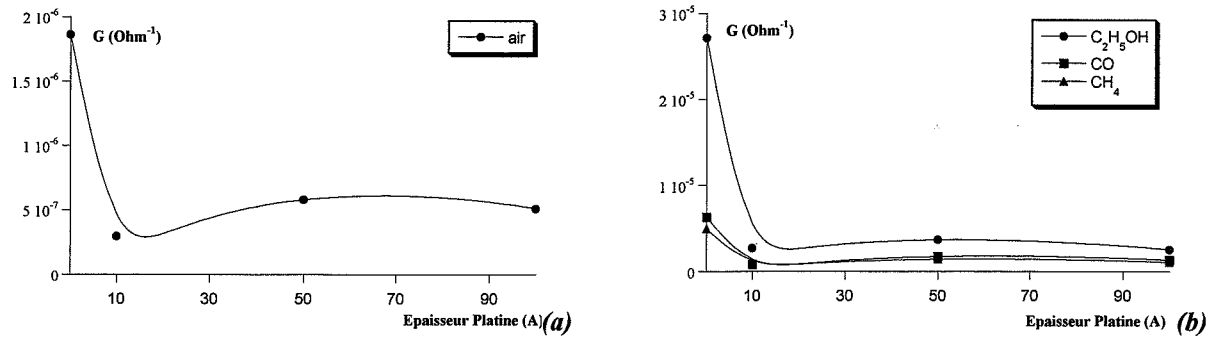


Figure III.1. : $G = f(e_{Pt})$ pour l'air, l'alcool, le monoxyde de carbone et le méthane ($T_{mesure} = 500^\circ\text{C}$) pour les couches déposées par CVD.

I.1.a.3. Sensibilités

En traçant l'évolution de la sensibilité à 500°C en fonction de l'épaisseur de platine déposée à la surface du dioxyde d'étain, on constate (figure III.2a.) que toutes les sensibilités sont diminuées par la présence de platine, et ce d'autant plus que la couche métallique est épaisse. Cependant, la sensibilité à l'alcool est plus affectée que les deux autres. En prenant en compte la sensibilité relative qui est définie comme le rapport de deux sensibilités et qui, par conséquent, quantifie la capacité d'une couche sensible à détecter préférentiellement un gaz par rapport à un autre, la détection du méthane ou du monoxyde de carbone par rapport à l'alcool est améliorée en présence de platine (figure III.2b.). En effet, plus l'épaisseur de platine augmente, plus le rapport de sensibilité $\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ou $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ augmente.

A basse température (inférieure à 100°C), le point intéressant à noter est l'augmentation très nette de la sensibilité relative du monoxyde de carbone par rapport à l'alcool lorsque la couche de dioxyde d'étain est recouverte par une fine couche de platine. En effet, on constate (figure III.3.) que la valeur de la sensibilité au monoxyde de carbone est supérieure à la

sensibilité à l'alcool dès que la valeur de l'épaisseur de la couche de platine déposée à la surface du dioxyde d'étain est supérieure à 20 Å.

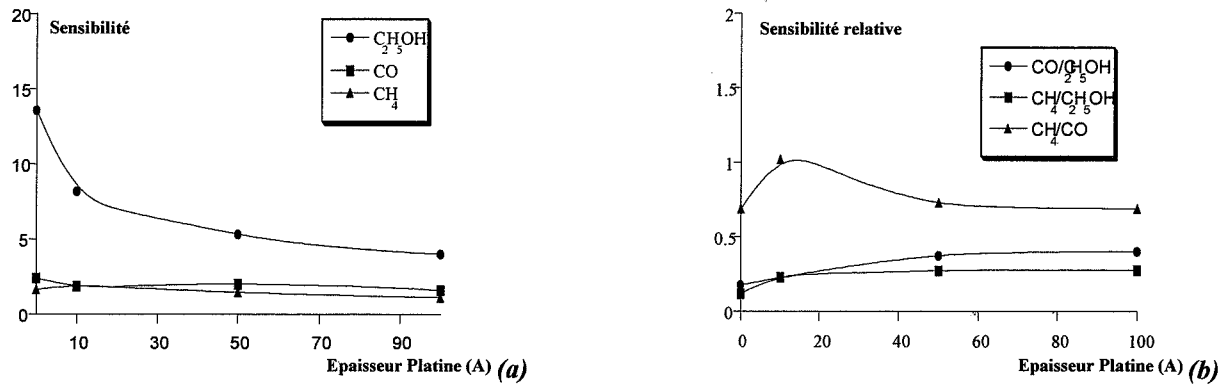


Figure III.2. : $S = f(e_{Pt})$ et $S_{rel} = f(e_{Pt})$ pour l'alcool, le monoxyde de carbone et le méthane ($T_{mesure} = 500^\circ\text{C}$) pour les couches déposées par CVD.

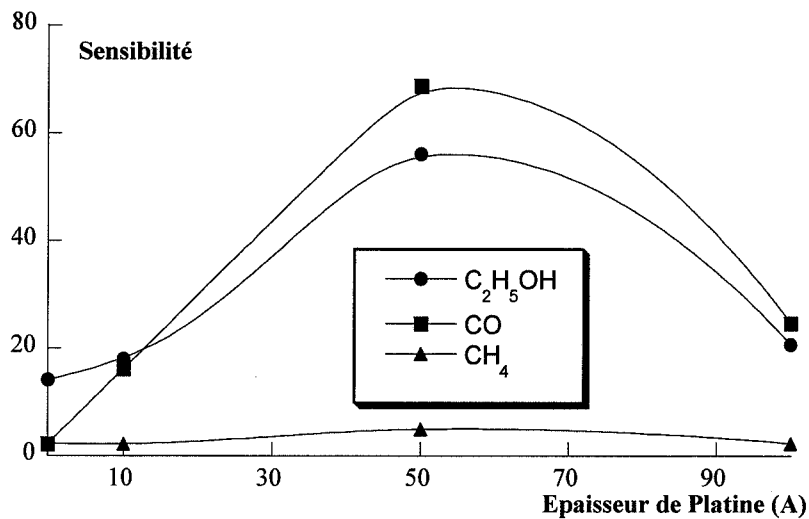


Figure III.3. : $S = f(e_{Pt})$ pour l'alcool, le monoxyde de carbone et le méthane ($T_{mesure} = 100^\circ\text{C}$) pour les couches obtenues par CVD.

1.1.a.4. Stabilité dans le temps

La dernière caractéristique à prendre en compte est la stabilité des couches modifiées. Nous avons vu dans le chapitre précédent que les couches de dioxyde d'étain élaborées par CVD présentent une bonne stabilité. Il est donc intéressant d'observer de quelle manière cette stabilité est affectée par la présence du platine. Pour cela nous avons effectué des cycles air/alcool pendant 7 jours dans les conditions définies précédemment, à savoir un palier à

500°C pendant une heure puis une descente de température de 500°C à environ 100°C en une demi-heure pour chacun des deux gaz. Nous avons enregistré les valeurs de conductance sous air et sous alcool à la fin du palier de température ($T = 500^{\circ}\text{C}$), juste avant d'effectuer la descente de température. Deux couches ont été testées dans ces conditions : la couche modifiée par 10 Å de platine et celle modifiée par 100 Å de platine. Sur la figure III.4., on constate que la couche de dioxyde d'étain modifiée avec seulement 10 Å de platine présente une mauvaise stabilité. En effet, si, d'un côté, la conductance sous air évolue peu pendant toute la période de test, il en est autrement de la conductance sous alcool qui croît de manière régulière au cours des 7 jours. Au début de l'expérience, la conductance sous alcool pour cet échantillon est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ alors qu'après les 56 cycles, elle est du même ordre de grandeur que celle observée avec la couche initiale non modifiée ($1 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}$). Ainsi, la sensibilité à l'alcool suit la même évolution : en 56 cycles, elle passe de 6 à presque 17. Il en est autrement pour la couche modifiée avec 100 Å de platine pour laquelle les valeurs de conductance aussi bien sous air que sous alcool ainsi que la valeur de la sensibilité sont pratiquement constantes sur une semaine (figure III.4.).

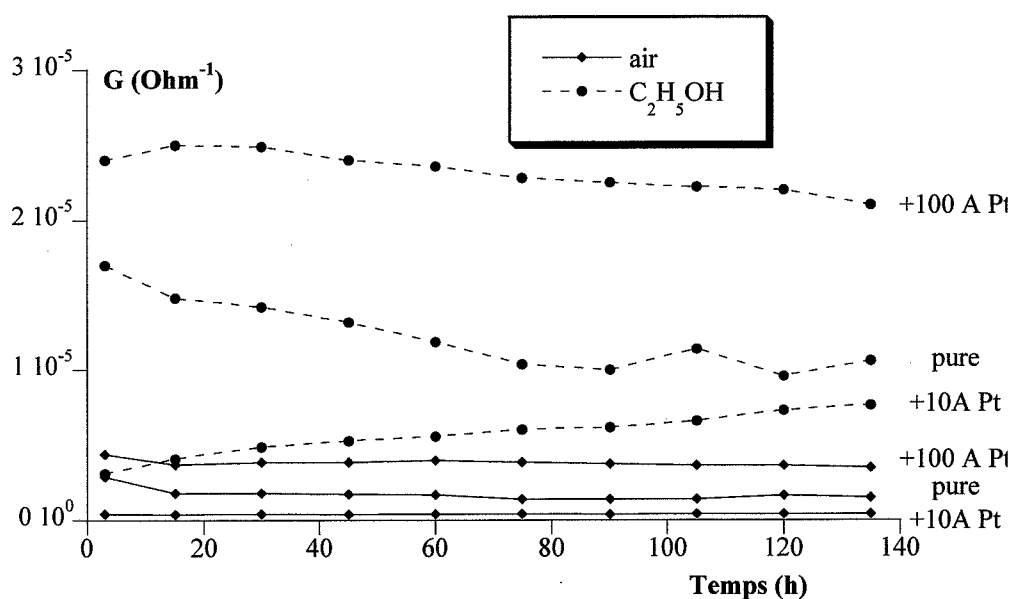


Figure III.4. : stabilité dans le temps d'une couche de SnO_2 obtenue par CVD recouverte par une couche superficielle de platine (10 ou 100 Å).

1.1.b. Couche obtenue par évaporation réactive

Nous avons déposé des couches de platine dont l'épaisseur varie de 50 à 1200 Å sur les couches de dioxyde d'étain élaborées par évaporation réactive. Les courbes $G = f(T)$ pour l'air, l'éthanol, le monoxyde de carbone et le méthane sont reportées en annexe (Annexe III.2). De par la structure des couches de dioxyde d'étain élaborées par cette méthode, nous avons pu, contrairement au cas des couches CVD, étudier l'influence de couches de platine beaucoup plus épaisses. En effet, les couches obtenues par évaporation sont très épaisses (en comparaison avec les couches CVD) et très poreuses. Par conséquent, même avec un dépôt de platine important, la mesure de la conductance de la couche de dioxyde d'étain n'est pas court-circuitée par la présence de la couche métallique superficielle.

1.1.b.1. Allure des courbes $G = f(T)$

En présence de platine, les allures des courbes $G = f(T)$ sont modifiées par rapport à un échantillon pur. Il faut tout de même noter que globalement, la réponse à l'alcool est toujours plus importante que celle obtenue en présence de monoxyde de carbone ou de méthane. Cependant, selon le domaine de température étudié, des différences apparaissent.

La courbe obtenue sous une atmosphère contenant du monoxyde de carbone est fortement abaissée à haute température ($T = 500^{\circ}\text{C}$) alors que le niveau de conductance sous ce gaz augmente à basse température ($T < 200^{\circ}\text{C}$).

D'autre part, la courbe de réponse sous alcool est aussi affectée à haute température : elle subit un abaissement.

Enfin, comme l'allure de la courbe sous méthane est quant à elle, peu modifiée, on obtient ainsi, pour des épaisseurs de platines supérieures à 400 Å, une courbe de réponse au méthane au-dessus de celle obtenue en présence de monoxyde de carbone à haute température.

I.1.b.2. Valeurs des conductances

Au niveau des valeurs de conductance, la présence d'une faible quantité de platine à la surface du dioxyde d'étain les abaisse fortement, que ce soit celles mesurées sous air ou en présence de gaz. Puis, lorsque l'épaisseur de platine augmente, les conductances redeviennent plus importantes. Dans le cas de l'air, la conductance à 500°C de la couche modifiée par 1200 Å de platine est pratiquement identique à celle de la couche pure (figure III.5a.). Pour les réponses aux différents gaz, la remontée de conductance est moins importante mais néanmoins significative. La réponse au monoxyde de carbone est très affectée à haute température par la présence de platine : les valeurs de conductance mesurées sont diminuées d'un facteur 10 avec une couche de platine de 50 Å. Les réponses aux deux autres gaz sont elles aussi diminuées par la couche métallique mais de manière moins prononcée que pour le monoxyde de carbone. En revanche, la réponse d'un échantillon avec une forte quantité de platine ($e > 400$ Å) est plus importante en présence de méthane qu'en présence d'alcool (figure III.5b.).

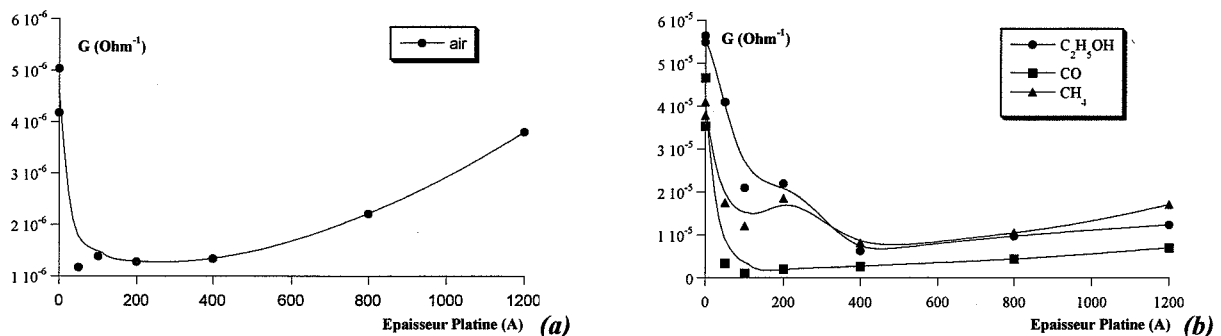


Figure III.5. : $G = f(e_p)$ pour l'air, l'alcool, le monoxyde de carbone et le méthane ($T_{\text{mesure}} = 500^\circ\text{C}$) pour les couches obtenues par évaporation.

I.1.b.3. Sensibilités

En considérant les sensibilités, on constate qu'un échantillon possédant une forte épaisseur de platine à la surface de la couche de dioxyde d'étain présente des sensibilités très différentes par rapport à un échantillon non modifié. Dans le cas d'une couche pure, la sensibilité à l'alcool est supérieure aux sensibilités des deux autres gaz, celles-ci étant pratiquement identiques. Dans le cas des couches modifiées par une couche de platine dont l'épaisseur est

supérieure à 300 Å, c'est la sensibilité au méthane qui devient prépondérante à haute température (figure III.6.).

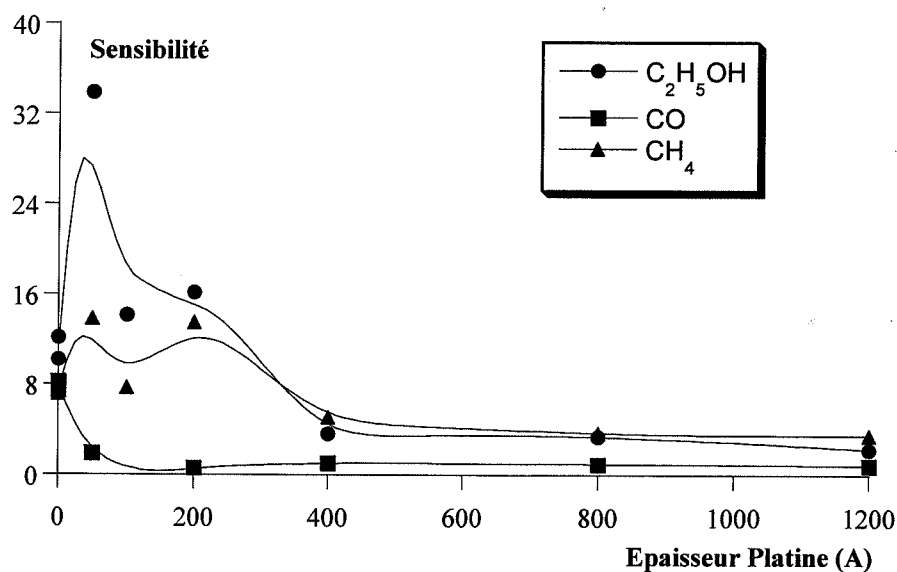


Figure III.6. : $S = f(e_p)$ pour l'alcool, le monoxyde de carbone et le méthane ($T_{mesure} = 500^\circ\text{C}$) pour les couches obtenues par évaporation.

I.1.b.4. Stabilité dans le temps

Pour caractériser la stabilité de telles couches modifiées par une fine couche de platine, la même procédure de test définie précédemment a été appliquée à l'échantillon modifié par une couche de platine de 100 Å : 56 cycles air/alcool pendant 7 jours avec enregistrement de la valeur de la conductance à la fin du palier en température. La stabilité des couches modifiées est correcte puisque après 24 heures pendant lesquelles la conductance de l'échantillon sous alcool augmente légèrement, les niveaux de conductance sous air et sous alcool mesurés à 500°C restent constants pendant les 6 jours qui suivent, soit 48 cycles (figure III.7.).

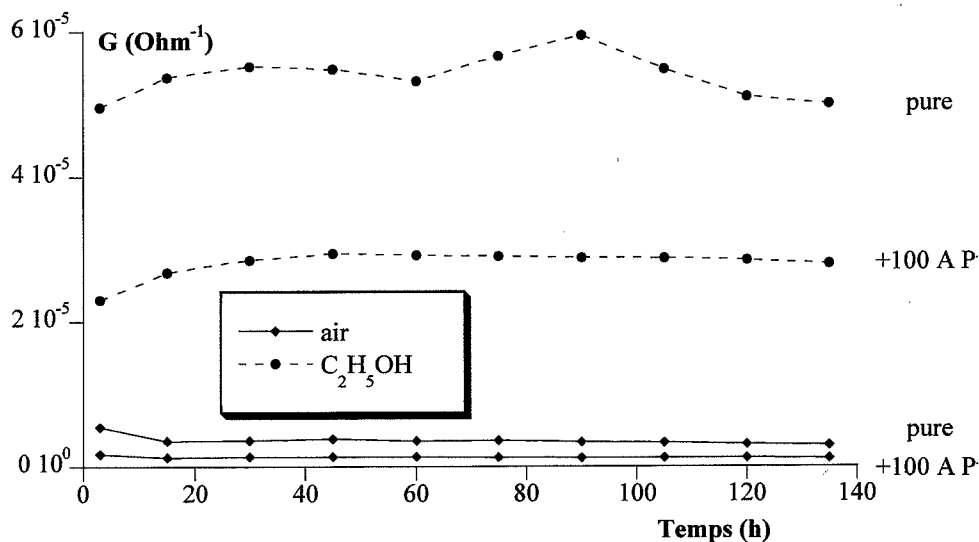


Figure III.7. : stabilité d'une couche obtenue par évaporation et modifiée par 100 Å de platine.

I.1.c. Récapitulatif

Tous les résultats obtenus dans cette partie concernant l'effet du platine sur des couches minces de dioxyde d'étain sont reportés dans le tableau III.1.

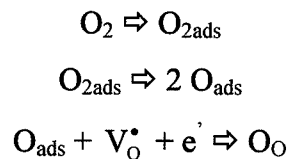
	Couches obtenues par CVD				Couches obtenues par évaporation			
	pure		+ 10 Å Pt		pure		+ 100 Å Pt	
	100°C	500°C	100°C	500°C	100°C	500°C	100°C	500°C
S _{alcool}	14	14	18	8	62	12	/	14
S _{CO}	2.2	2.4	16	1.8	0.7	7.5	/	4
S _{CH4}	2.3	1.7	2.2	1.9	0.16	8	/	8
S _{CO} / S _{alcool}	0.16	0.17	0.9	0.22	~0	0.6	/	0.3
S _{CH4} / S _{alcool}	0.16	0.12	0.12	0.23	~0	0.7	/	0.6

Tableau III.1. : valeurs de sensibilités pour différentes couches de SnO₂, modifiées ou non du platine, à 100 et 500°C.

I.2. Explication et compréhension des phénomènes

I.2.a. Evolution de la conductance sous air

Lorsque l'on dépose une fine couche de platine à la surface du dioxyde d'étain, la valeur de la conductance sous air est considérablement affectée : elle diminue de manière très nette en passant de $1,9 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ à $3 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}$ à 500°C pour 10 \AA de platine déposée sur une couche CVD ou de $5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ à $1,2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ pour 50 \AA déposé sur une couche évaporée. Cette chute de conductance peut être expliquée par le phénomène de « spill-over » décrit dans le premier chapitre. En effet, lorsque l'on dépose une faible épaisseur de platine, la couche obtenue n'est pas continue et se présente sous la forme d'amas métalliques répartis à la surface du dioxyde d'étain. Ces amas métalliques facilitent la dissociation des molécules d'oxygène en deux atomes d'oxygène [5] qui peuvent migrer à la surface du dioxyde d'étain pour s'y adsorber selon le mécanisme suivant [21] :



Les deux premières étapes ont lieu à la surface du platine ; la dernière a lieu sur le dioxyde d'étain. Par conséquent, la concentration en électrons diminue ce qui entraîne une diminution de conductance. Lorsque la quantité de platine déposée augmente, les amas métalliques deviennent plus larges. Il faut alors distinguer les deux types de couches. En effet, comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre précédent, les couches CVD sont très minces et présentent un état de surface lisse alors que les couches obtenues par évaporation réactive sont très épaisses et poreuses. On conçoit donc que les deux types de couche présentent une surface spécifique très différente : de l'ordre du m^2/g dans le premier cas; quelques dizaine de m^2/g dans le second. Ces valeurs de surface spécifiques ont été mises en évidence il y a quelques années dans le cadre d'un contrat européen (DEMOST) par mesure de la surface spécifique par la méthode BET. On a alors trouvé pour les couches déposées par évaporation une surface spécifique de $70 \text{ m}^2/\text{g}$ alors que pour les couches CVD, la mesure n'a pas été possible ce qui signifie que la surface spécifique est inférieure au m^2/g .

En ce qui concerne les couches CVD, deux phénomènes antagonistes ont alors lieu lorsque l'épaisseur de platine augmente : d'une part, la quantité de molécules d'oxygène dissociées est plus importante et, d'autre part, la surface libre de dioxyde d'étain est plus réduite. Globalement, la valeur de conductance n'évolue pratiquement pas. Lorsque l'épaisseur de platine augmente encore, les amas deviennent de plus en plus larges pour finalement donner une couche continue. On a alors court-circuit de la couche de dioxyde d'étain par celle de platine. En effet, la géométrie d'électrodes utilisée pour nos échantillons (cf chapitre II, paragraphe I.3.a.) est équivalente à une structure dans laquelle la couche de dioxyde d'étain est encadrée par les deux électrodes d'or pour les couches CVD [12]. Par conséquent, tant que la couche métallique superficielle n'est pas continue, le courant passe par le semi-conducteur. Par contre, dès que cette couche devient uniforme et continue, le courant passe de manière préférentielle par le métal qui présente une résistance plus faible. Cette supposition a été vérifiée par une analyse de surface par microscopie à force atomique. Des couches de platine de 50, 100, 200 et 500 Å ont été déposées sur des substrats de silicium dont l'état de surface se rapproche de celui des couches de dioxyde d'étain CVD. On observe (figures III.8a. à III.8d.) que plus l'épaisseur de platine augmente, plus les amas de platine grossissent pour finalement donner à 500 Å une couche continue. C'est pourquoi, pour la couche de dioxyde d'étain modifiée avec 500 Å de platine, toutes les courbes de conductance en fonction de la température sont confondues et que cette conductance diminue quand la température augmente. Pour une épaisseur intermédiaire de 200 Å, la conductance prend en compte les deux effets : celui du métal (fortes valeurs de conductance) et celui du semi-conducteur (variations différentes selon les gaz testés).

En ce qui concerne les couches obtenues par évaporation, on observe aussi une remontée de la conductance sous air quand l'épaisseur de platine augmente mais la quantité de platine nécessaire est plus importante et même avec une couche superficielle de 1200 Å, la mesure de la conductance de la couche semi-conductrice est toujours possible. Les valeurs trouvées restent dans le même ordre de grandeur que celles trouvées avec des couches de platine moins épaisses. En effet, compte tenu de l'épaisseur de la couche de dioxyde d'étain, même si la couche métallique superficielle est quasiment continue, le problème de court-circuit n'apparaîtra pas puisqu'il n'y a pas de contact entre la couche de platine et les deux électrodes d'or. Cependant, on pourrait attribuer la remontée de la conductance aux fortes épaisseurs de platine à un phénomène de barrière à l'oxygène : si la couche métallique est continue, les

atomes d'oxygène dissociés ne pourront plus atteindre la surface du dioxyde d'étain. C'est pourquoi, avec la couche de platine de 1200 Å, la valeur de la conductance sous air à 500°C est pratiquement identique à celle de la couche non modifiée.

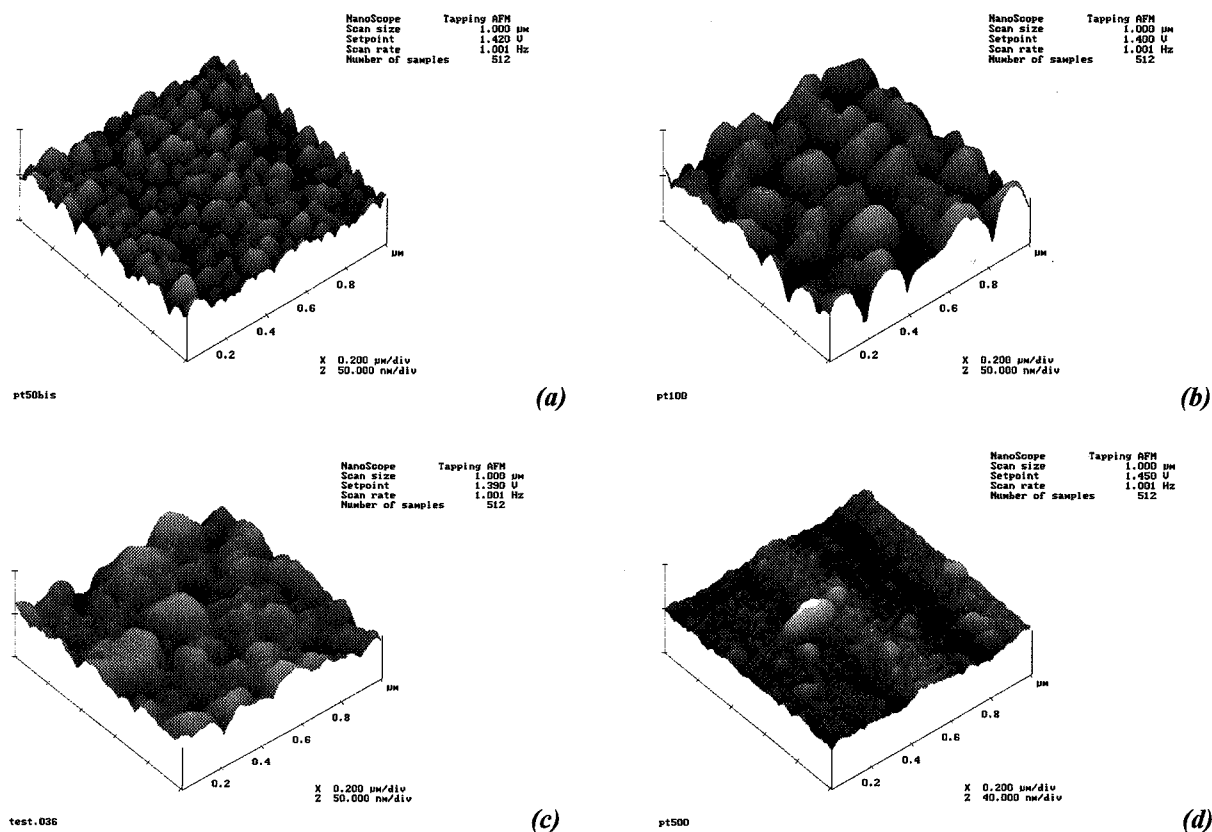


Figure III.8. : surface d'une couche de platine de 50 Å (a), 100 Å (b), 200 Å (c) et 500 Å (d).

I.2.b. Effet sur les différents gaz

I.2.b.1. Mesure d'activité catalytique

Les deux métaux (platine et palladium) utilisés dans cette étude ont été choisis pour leur action catalytique. C'est pourquoi, il est intéressant de pouvoir quantifier ce pouvoir catalytique vis-à-vis de certaines réactions. Un montage de mesure d'activité catalytique a donc été développé dans cette optique. Il se compose d'un système de génération de la phase gazeuse (bouteille étalonnée pour le monoxyde de carbone et tube à perméation pour l'alcool), d'une cellule de test équipée d'un support chauffant (identique à celle utilisée pour la mesure de conductance) ainsi que d'un analyseur infrarouge calibré sur les raies d'absorption du

monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone (figure III.9.). Cet analyseur permet de mesurer les concentrations des différents gaz en amont et en aval de la cellule de test par le biais d'un jeu de vannes trois-voies. En ce qui concerne les gaz, le débit est fixé à 4 l/h. Pour générer une concentration en alcool constante au cours du temps, nous avons thermostaté le tube à perméation. La température a été fixée à 10°C ce qui engendre, dans nos conditions de débit, une concentration en alcool d'environ 40 ppm. Cette valeur est calculée à partir de la perte de masse du tube à alcool sous balayage gazeux.

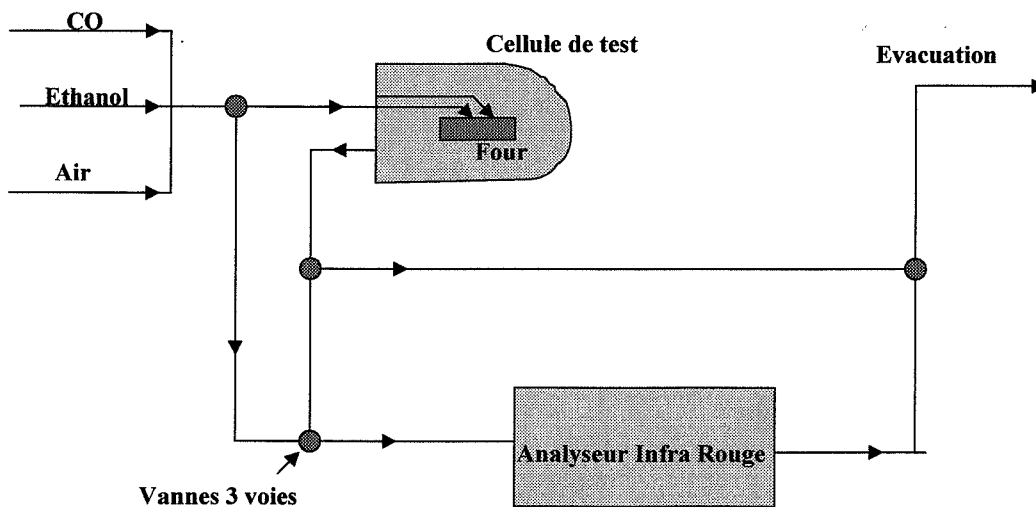


Figure III.9. : montage expérimental de mesure d'activité catalytique.

I.2.b.2. Alcool

La réponse à l'alcool des différents échantillons modifiés est d'autant plus faible que l'épaisseur de platine déposée à la surface du dioxyde d'étain est importante. La principale raison est le pouvoir catalytique du platine vis-à-vis des réactions d'oxydation. La réaction globale d'oxydation de l'alcool peut se résumer par $C_2H_5OH + 3O_2 \Rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$, même s'il existe certainement des espèces intermédiaires. Cette réaction semble donc être favorisée par la présence de platine. Pour mettre en évidence ce phénomène, un premier essai a été réalisé sans platine ni dioxyde d'étain afin de quantifier l'influence de la température sur la conversion de l'alcool en dioxyde de carbone et en eau. Nous avons donc suivi l'évolution du taux de conversion de l'alcool en fonction de la température du support chauffant. Ce taux est défini comme le rapport des concentrations en alcool en sortie et entrée de cellule. La concentration initiale à l'entrée de la cellule est fixée par le montage (40 ppm) ; quant à la

concentration en aval de la cellule, elle est estimée à partir de la concentration en dioxyde de carbone, sachant qu'une molécule d'alcool donne deux molécules de dioxyde de carbone.

Les résultats sont reportés sur la figure III.10. On peut ainsi constater qu'une grande partie de l'alcool est convertie uniquement par la température puisqu'à 500°C, le taux de conversion atteint pratiquement 80 %.

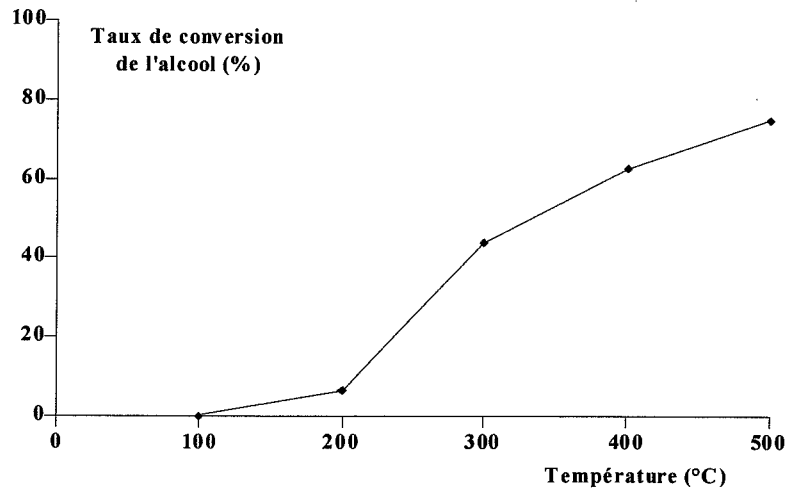


Figure III.10. : évolution du taux de conversion de l'alcool en fonction de la température.

Pour mettre en évidence le pouvoir catalytique du platine, les mesures ont donc été réalisées à 300°C, température intermédiaire pour laquelle la conversion de l'alcool par la température n'est pas trop importante. Une petite plaquette de platine massif, d'environ 1 cm² et de masse 570 mg a été placée sur le support chauffant de la cellule. Le taux de conversion de l'alcool enregistré en sortie de cellule est le même que celui obtenu avec la cellule vide, environ 40 %. La même expérience a été menée avec une couche mince de platine déposée sur un substrat en alumine. La surface totale de l'échantillon est de 4,3 cm² pour une épaisseur 4000 Å. Dans ce cas, le taux de conversion est de 62 %. On vérifie bien que l'état de surface du métal a une influence sur le pouvoir de conversion et par conséquent, les couches de platine déposées à la surface du dioxyde d'étain n'auront pas les mêmes effets dans le cas des couches obtenues par CVD que dans le cas des couches évaporées.

Dans le cas des couches CVD présentant un état de surface lisse, la couche de platine superficielle est très efficace lorsqu'elle est relativement mince puisqu'elle se présente sous la forme d'amas métallique dispersés à la surface du semi-conducteur. La surface active est donc

très grande. Puis, lorsque l'épaisseur augmente, la surface active du catalyseur tend vers une valeur limite qui est la surface du dioxyde d'étain.

Pour les couches évaporées, l'épaisseur de platine peut être plus forte en raison de la grande surface développée par le dépôt.

1.2.b.3. Monoxyde de carbone

Pour les réponses des différents échantillons au monoxyde de carbone, il faut prendre en compte deux zones de température. En effet, aussi bien avec les couches CVD qu'avec les couches obtenues par évaporation, la réponse au monoxyde de carbone à haute température est fortement diminuée alors qu'apparaît, pour des températures inférieures à 150°C, un pic de détection pour ce gaz.

A haute température, le platine, comme précédemment pour l'alcool, joue le rôle de catalyseur d'oxydation en favorisant la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone. C'est pourquoi les mêmes observations peuvent être faites, à savoir que, dans un premier temps plus la quantité de platine augmente, plus la réponse à haute température au monoxyde de carbone diminue pour atteindre une valeur minimale pour une épaisseur de platine de 10 Å pour les couches CVD et pour une épaisseur de platine de 100 Å pour les couches évaporées. Le pouvoir catalytique du platine vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone a été mis en évidence par la mesure d'activité catalytique. Comme pour l'alcool, un analyseur infrarouge calibré sur les bandes d'absorption du monoxyde de carbone est placé en aval de la cellule de test. Une concentration connue de monoxyde de carbone est envoyée à l'intérieur de l'enceinte et le débit gazeux sortant est analysé. Des expériences ont été menées dans un premier temps avec la cellule vide puis en présence de platine, sous forme de plaquette ou de couche mince. Les résultats du taux de conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone (rapport de la concentration en monoxyde de carbone en sortie de cellule sur la concentration en monoxyde de carbone en entrée de cellule) en fonction de la température sont reportés sur la figure III.11. Le platine est efficace dès 100°C pour la conversion du monoxyde de carbone. A cette température, les taux de conversion enregistrés avec les deux types de platine sont supérieures à 50 %. Sur tout le domaine de températures

étudié, le taux de conversion est plus important avec la couche mince de platine qu'avec la plaquette massive. L'état de surface du métal et son efficacité vis-à-vis de la conversion du monoxyde de carbone sont liés : plus le platine se trouve sous forme dispersée, plus il est efficace. C'est pourquoi, comme précédemment pour l'alcool, l'effet du platine vis-à-vis du monoxyde de carbone est plus marqué avec les couches obtenues par évaporation qu'avec les couches obtenues par CVD : la diminution de conductance sous monoxyde de carbone est plus nette dans le cas des couches déposées par évaporation.

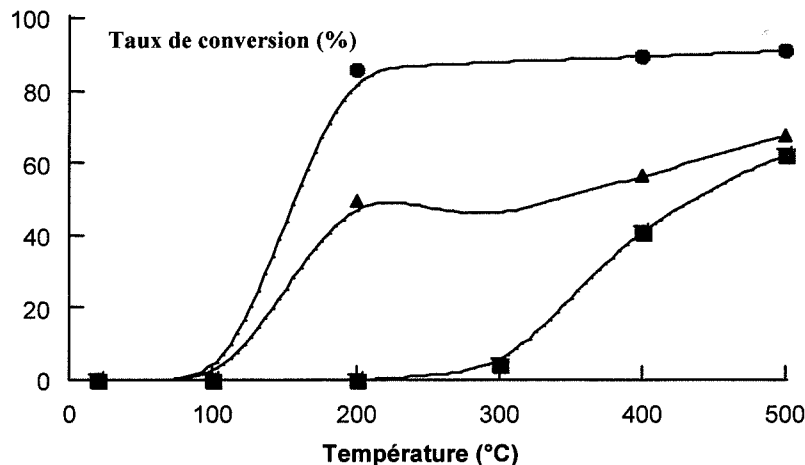


Figure III.11. : *taux de conversion CO → CO₂ en fonction de la température :*

- *cellule vide*
- ▲ *cellule avec une plaquette de platine massif*
- *cellule avec une couche mince de platine déposée sur alumine.*

A basse température, il apparaît une brusque remontée de conductance pour une température inférieure à 120°C. Ce phénomène est plus marqué avec les couches CVD puisque dans certaines conditions (épaisseur de platine de 50 ou 100 Å), la réponse au monoxyde de carbone est supérieure à celle obtenue en présence d'alcool. Pour mettre en évidence cette variation, les deux types de couches de dioxyde d'étain modifiées par 100 Å de platine ont subi un cycle de test air/moноxyde de carbone pour lequel la descente en température a lieu en 4 heures au lieu d'une demi-heure. Cela permet, d'une part de descendre plus bas en température et, d'autre part, de se rapprocher de l'équilibre à chaque température. En effet, plus la température est basse, plus les cinétiques de réaction sont lentes. Les résultats sont reportés sur la figures III.12a. et b. On constate, aussi bien pour la couche CVD que pour la couche évaporée, que lorsque la température de l'échantillon passe de 500°C à 40°C, la conductance croît pour atteindre un maximum pour une température d'environ 250°C. Ce

comportement peut être observé avec des couches non modifiées. Puis elle décroît jusqu'à 120°C, température en dessous de laquelle un deuxième pic apparaît. Dans le cas de la couche déposée par évaporation, la valeur de la conductance de ce pic est supérieure à celle obtenue à 250°C et il semble qu'il y ait l'amorce d'un troisième pic à une température inférieure à 40°C. Pour la couche CVD, l'amplitude du second pic est plus faible que celle du pic à 250°C et la valeur de la conductance à 40°C est la même que celle à 120°C.

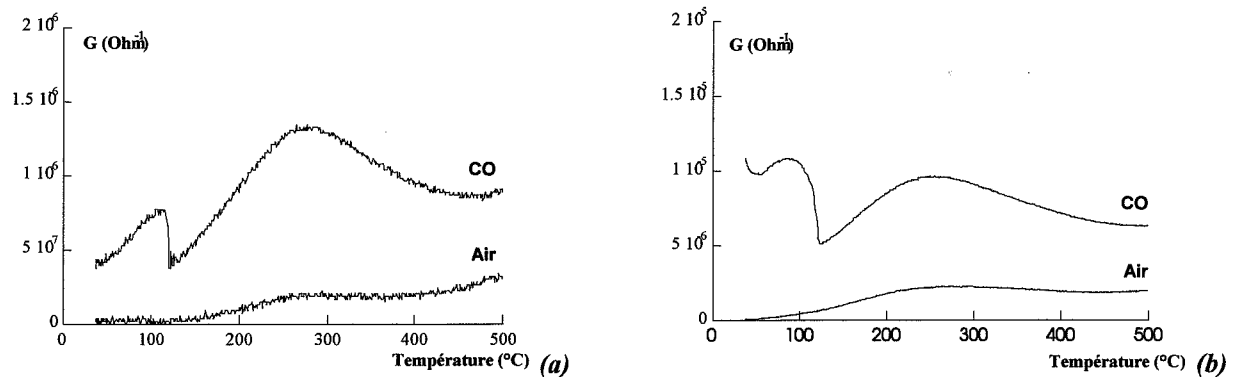
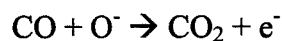
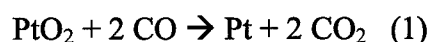


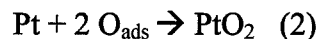
Figure III.12. : courbes $G = f(T)$ air/CO pour une couche obtenue par CVD (a) et obtenue par évaporation (b) modifiées par une couche superficielle de platine de 100 Å ; descente de température en 4 heures.

Ces résultats apparaissent bien en accord avec la littérature puisque de nombreux travaux montrent des réponses au monoxyde de carbone du même type à basse température. Plusieurs possibilités d'interprétation sont avancées selon les auteurs. Bien entendu, la réaction du monoxyde de carbone avec les atomes d'oxygène adsorbés pour former du dioxyde de carbone est au cœur de ces explications, avec des variantes selon si les atomes d'oxygène ont adsorbés sur le métal ou sur le dioxyde d'étain. On a dans tous les cas, la réaction suivante :



Le rôle du métal comme catalyseur est souvent relié à la dissociation de l'oxygène gazeux et par suite, à l'accroissement du nombre d'atomes d'oxygène adsorbés. Il est intéressant de noter que, récemment, une modélisation basée sur l'état d'oxydation du platine a été proposée [62]. Il y a alors compétition entre deux réactions :





A l'aide d'expérimentations en absence d'oxygène gazeux réalisées à différentes températures, il est montré qu'un retard de réponse au monoxyde de carbone permet de vérifier la consommation des atomes d'oxygène adsorbés sur le dioxyde d'étain pour la formation de l'oxyde de platine (réaction 2). Il est en particulier montré que la réaction (1) devient prépondérante à basse température (cinétique de la réaction (2) très lente), conduisant à une augmentation de conductance.

L'intérêt de cette interprétation récente faisant intervenir PtO_2 , réside dans son universalité puisqu'elle permet d'expliquer, exactement de la même façon, l'action du monoxyde de carbone à basse température avec le palladium par exemple. Dans ce dernier cas, il est bien connu que l'on passe par des états réduit (Pd) et oxydé (PdO) du palladium.

1.2.b.4. Méthane

La réponse au méthane est la moins affectée par la présence de platine. Certes, les niveaux de conductance enregistrés sous ce gaz pour les différents échantillons sont plus faibles que ceux obtenus avec les couches pures mais cela provient essentiellement du fait que le niveau de conductance sous air est abaissé par la présence du platine. Le méthane est connu pour être un alcane difficile à oxyder. Globalement, les sensibilités au méthane sont pratiquement identiques pour les couches pures et modifiées, et ce avec les deux types de dioxyde d'étain. Or, comme nous avons vu dans les deux paragraphes précédents que le platine a une incidence à haute température sur la réponse à l'alcool ou au monoxyde de carbone, la sensibilité relative (rapport de sensibilité) du méthane par rapport à l'un de ces deux gaz est améliorée. Cette amélioration est particulièrement visible dans le cas des couches obtenues par évaporation : pour la couche pure, le rapport de sensibilité $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ est de 0,7 à 500°C alors que pour l'échantillon possédant une couche superficielle de platine de 1200 Å, ce rapport est égal à 1,6. les concentrations des différents gaz sont toujours celles définies précédemment à savoir 100 ppm pour l'alcool, 300 pour le monoxyde de carbone et 1000 pour le méthane.

I.3. Conclusions de l'étude sur le platine

Du platine dispersé à la surface de couches minces de dioxyde d'étain permet d'améliorer la sensibilité relative au méthane à haute température et celle au monoxyde de carbone à basse température. Cependant, l'exploitation du pic sous monoxyde de carbone à des températures de l'ordre de 100°C est difficilement envisageable au niveau industriel. A ces températures, les cinétiques sont très lentes et les temps de réponses trop importants pour utiliser, en continu à 100°C, ce type de couche comme élément sensible d'un capteur de gaz. Une utilisation en cycle de température peut alors être envisagée : l'élément sensible est chauffé à une température relativement faible et, régulièrement, il subit une forte augmentation de température afin de désorber les espèces interférentes présentes à sa surface.

Dans le cas des couches CVD, il existe une valeur limite de l'épaisseur de platine (100 Å) à partir de laquelle la couche métallique superficielle court-circuite la mesure de la conductance de la couche semi-conductrice. Pour augmenter l'efficacité du catalyseur, il serait donc intéressant de déposer, entre la couche de dioxyde d'étain et celle de platine, une couche isolante au niveau électrique et poreuse qui pourrait servir de support pour le catalyseur. Nous verrons dans le chapitre suivant qu'une couche de silice pourrait alors remplir ce rôle.

Pour les couches obtenues par évaporation, le problème de court-circuit ne se pose pas compte tenu de la texture de ces couches. En revanche, il existe une valeur d'épaisseur pour laquelle les effets sont optimisés. Dans notre cas, cette épaisseur se situe vers 400 Å. Au-delà de cette valeur, la couche de platine perturbe fortement le comportement sous air de la couche de dioxyde d'étain (la conductance augmente fortement).

II. Couches superficielles de palladium

II.1. Résultats expérimentaux

II.1.a. Couche CVD

Nous avons testé des couches de palladium dont l'épaisseur varie de 100 à 1000 Å déposées sur les couches de dioxyde d'étain CVD. Contrairement au cas du platine et comme nous le verrons par la suite, les épaisseurs des couches de palladium déposées à la surface de couches CVD peuvent être beaucoup plus importantes de par la nature de la couche métallique. En effet, le métal se présente sous forme oxydée et donc, le problème de court-circuit observé avec le platine n'apparaît pas dans le cas présent. Les courbes $G = f(T)$ pour l'air, l'éthanol, le monoxyde de carbone et le méthane sont reportées en annexe (Annexe III.3).

II.1.a.1. Allure des courbes $G = f(T)$

Les allures des courbes $G = f(T)$ sont peu modifiées par la présence de palladium. Tous les échantillons montrent une réponse à l'alcool supérieure à celles obtenues avec les deux autres gaz. Les formes de courbes sont identiques entre la couche pure et les couches modifiées.

II.1.a.2. Valeurs des conductances

En suivant l'évolution de la conductance sous air mesurée à 500°C en fonction de l'épaisseur de palladium, on constate que plus la couche de palladium est épaisse, plus la valeur de conductance est forte (figure III.13.). A des températures de mesure plus basses, la même variation est observée.

Concernant la réponse à l'alcool, elle diminue quand l'épaisseur de palladium augmente et ce quelle que soit la température de mesure (figure III.13.).

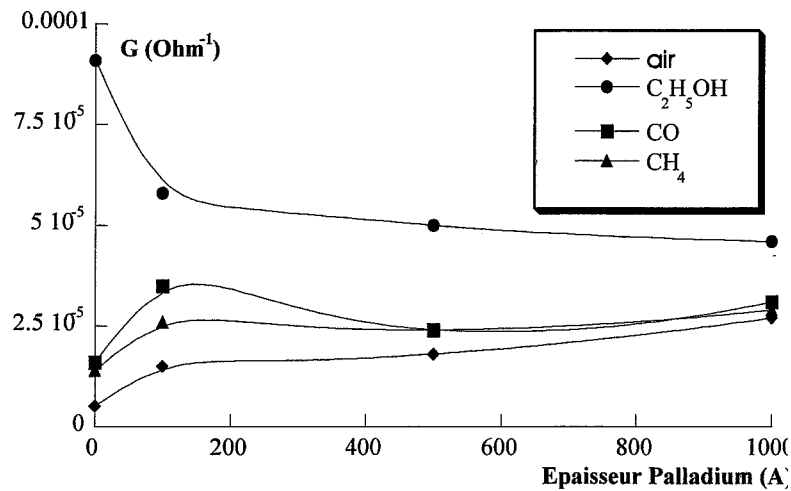


Figure III.13.: $G = f(e_{Pd})$ pour l'air, l'alcool, le CO et le méthane ($T_{mesure} = 500^{\circ}C$) couches CVD.

Pour les deux autres gaz, la variation n'est pas la même sur tout le domaine d'épaisseurs. L'échantillon modifié par 100 Å de palladium voit sa conductance sous monoxyde de carbone ou méthane augmentée par rapport à la valeur de l'échantillon pur puis, lorsque l'épaisseur de palladium atteint 500 Å, la conductance mesurée en présence de l'un de ces deux gaz n'évolue pratiquement pas lorsque l'épaisseur de palladium passe à 1000 Å (figure III.13.).

II.1.a.3. Sensibilités

Comme la valeur de la conductance sous air augmente d'autant plus que la couche de palladium est épaisse, les sensibilités aux différents gaz sont par conséquent abaissées (figure III.14.). Cependant, comme la valeur de la conductance sous alcool varie en sens inverse par rapport à la valeur de la conductance sous air, la sensibilité à ce gaz-là est particulièrement affectée. Ainsi, la sensibilité de la couche non modifiée est de 17 à 500°C alors que l'échantillon possédant 1000 Å de palladium présente dans les mêmes conditions une sensibilité inférieure à 1. Les sensibilités au monoxyde de carbone ou au méthane sont elles aussi diminuées : elles passent d'environ 2 pour la couche pure à 0,2 pour la couche avec 1000 Å de palladium. Par conséquent, si l'on prend en compte les sensibilités relatives d'un gaz par rapport à un autre, on améliore la détection du monoxyde de carbone ou du méthane en présence d'alcool. Ainsi, dans le cas du monoxyde de carbone, sans palladium, la sensibilité relative en présence d'alcool est de $2/17 = 0,12$ alors qu'avec 1000 Å de palladium, elle passe à $0,2/1 = 0,2$.

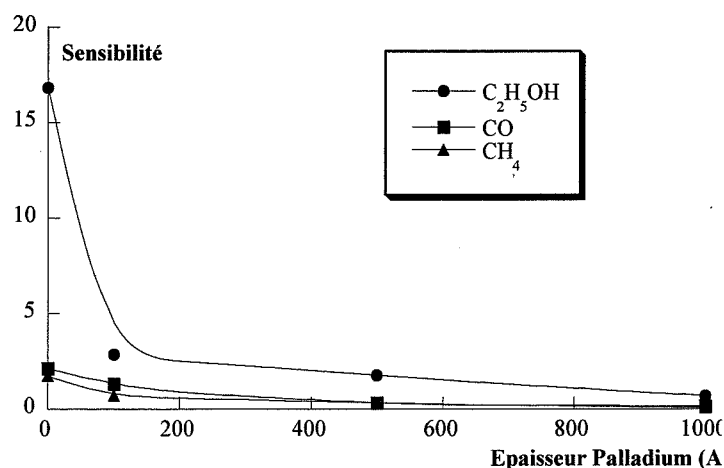


Figure III.14. : $S = f(e_{Pd})$ pour l'alcool, le CO et le méthane ($T_{mesure} = 500^{\circ}C$) couches CVD.

II.1.b. Couche obtenue par évaporation réactive

Nous avons testé des couches de palladium de 100 et 500 Å déposées sur les couches de dioxyde d'étain déposées par évaporation. Les courbes $G = f(T)$ pour l'air, l'éthanol, le monoxyde de carbone et le méthane sont reportées en annexe (Annexe III.4).

II.1.b.1. Allure des courbes $G = f(T)$

Pour les deux couches modifiées, la courbe de réponse de l'alcool reste largement au-dessus des courbes de réponse des deux autres gaz. Par contre, une différence apparaît pour le monoxyde de carbone et le méthane. Dans le cas de la couche pure, les courbes $G = f(T)$ pour ces deux gaz sont pratiquement confondues. En présence de palladium, les deux courbes sont plus distinctes avec une prédominance de la courbe sous monoxyde de carbone à basse température et une prédominance de la courbe sous méthane à haute température.

II.1.b.2. Valeurs des conductances

La conductance mesurée sous air des différentes couches modifiées n'est pas affectée par la présence de palladium : à $500^{\circ}C$, la valeur de la conductance de la couche pure est de

$6,6 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ alors que pour les couches modifiées par 100 et 500 Å, elle est de $5,4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ et $7,6 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ respectivement (figure III.15a.).

En ce qui concerne les différents gaz, du palladium déposé à la surface du dioxyde d'étain abaisse la valeur de la conductance sous alcool et sous monoxyde de carbone, et ce d'autant plus que la couche est épaisse. La valeur mesurée sous méthane est quant à elle très légèrement diminuée par la présence de palladium. Tous ces résultats sont obtenus pour des températures supérieures à 300°C. A 100°C, on constate que la valeur de la conductance mesurée en présence de monoxyde de carbone est augmentée par l'ajout de palladium (figure III.15b.).

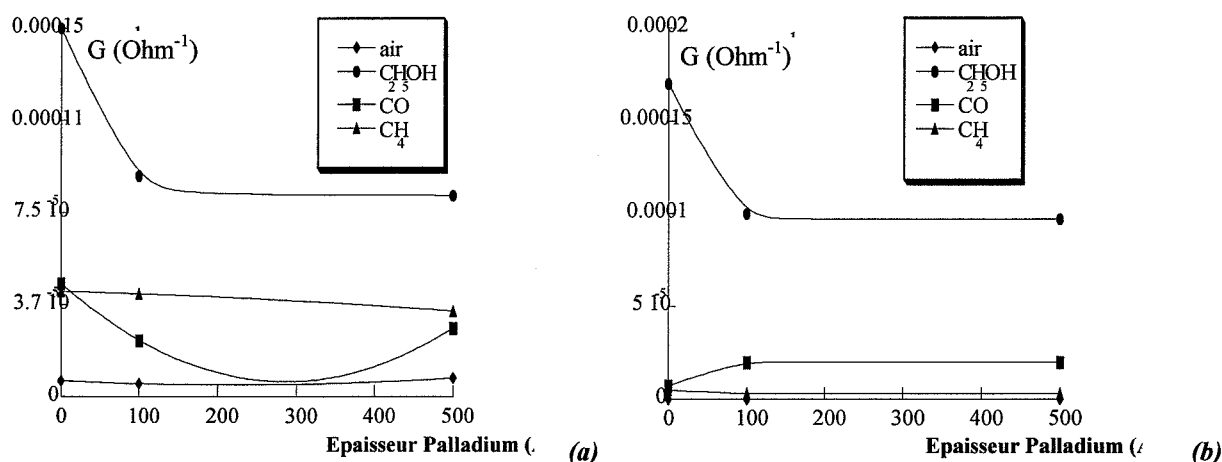


Figure III.15. : $G = f(e_{Pd})$ pour l'air, l'alcool, le monoxyde de carbone et le méthane - $T_{\text{mesure}} = 500^\circ\text{C}$ (a) et 100°C (b) pour des couches obtenues par évaporation.

II.1.b.3. Sensibilités

A 500°C , plus l'épaisseur de palladium est importante, plus les sensibilités à l'alcool et au monoxyde de carbone sont diminuées. La sensibilité au méthane est augmentée par la présence de 100 Å de palladium mais avec la couche de 500 Å, cette sensibilité rediminue pour être plus faible que celle de la couche pure (figure III.16a.). A basse température, les sensibilités à l'alcool et au méthane sont peu modifiées. En revanche, la sensibilité au monoxyde de carbone est fortement accrue par le palladium, d'autant plus que la couche de métal est épaisse. Il faut aussi noter la très forte valeur de sensibilité sous alcool qui provient de la très faible valeur de la conductance sous air à cette température (figure III.16b.).

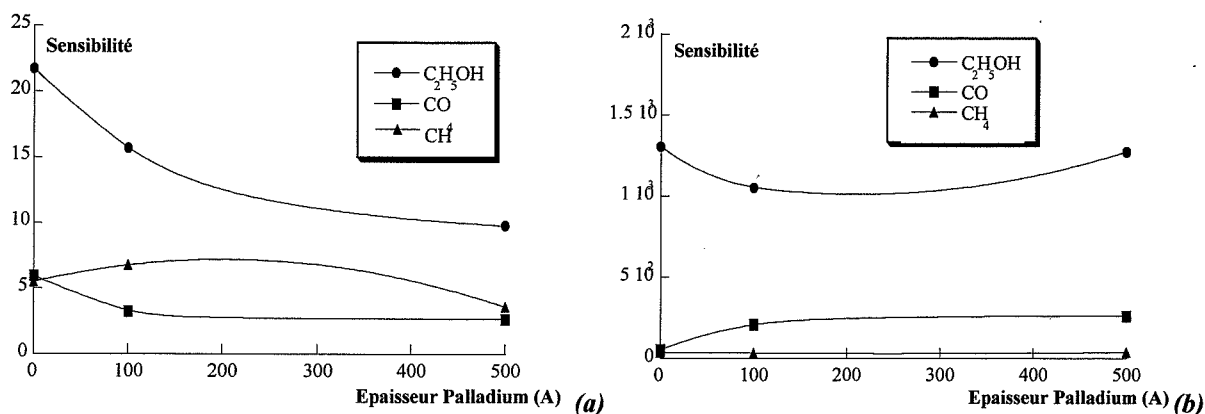


Figure III.16. : $S = f(e_{Pd})$ pour l'alcool, le monoxyde de carbone et le méthane ($T_{mesure} = 500^{\circ}\text{C}$ et 100°C) couches obtenues par évaporation.

II.1.c. Récapitulatif

Tous les résultats obtenus dans cette partie concernant le palladium sont résumés dans le tableau III.2.

	Couches obtenues par CVD				Couches obtenues par évaporation			
	pure		+ 500 Å Pd		pure		+ 500 Å Pd	
	100°C	500°C	100°C	500°C	100°C	500°C	100°C	500°C
S_{alcool}	17	17	3.8	1.7	1307	21	1275	9.8
S_{CO}	4.1	2.1	0.8	0.3	54	6	262	2.6
S_{CH_4}	4.7	1.7	1.1	0.3	36	5	37	3.6
S_{CO}/S_{alcool}	0.24	0.12	0.47	0.01	0.04	0.28	0.20	0.26
S_{CH_4}/S_{alcool}	0.28	0.1	0.29	0.01	0.02	0.23	0.03	0.36

Tableau III.2. : valeurs de sensibilités pour différentes couches de SnO_2 modifiées ou non par du palladium à 100 et 500°C.

II.2. Compréhension des phénomènes

II.2.a. Evolution de la conductance sous air

Pour caractériser cette évolution, il faut distinguer les deux types de couches de dioxyde d'étain.

Dans le cas des couches obtenues par évaporation, le niveau de conductance sous air à 500°C est peu affecté par la présence de palladium. En effet, les valeurs mesurées à 500°C sont comprises entre $5,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ et $7,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ pour les différents échantillons.

Il en est autrement pour les couches CVD. En effet, on constate une croissance continue de la valeur de conductance sous air avec l'épaisseur de palladium. Deux explications peuvent être envisagées. Dans le premier cas, on considère que l'on peut schématiser l'ensemble couche de palladium sur couche de dioxyde d'étain par deux résistances en parallèle. En effet, les électrodes d'or sont en contact à la fois avec le semi-conducteur et le métal, lequel métal se trouve sous forme oxydée. Globalement, la résistance équivalente est plus faible que celle de la couche de dioxyde d'étain seule ($1/R_{\text{tot}} = 1/R_{\text{SnO}_2} + 1/R_{\text{PdO}}$). De plus, quand l'épaisseur de la couche de palladium augmente, sa résistance diminue ($R = \rho \cdot l/S$ et S proportionnelle à e_{Pd}) et donc la résistance globale diminue aussi et la conductance augmente. Cependant en utilisant les valeurs de conductance trouvées avec la couche pure et avec la couche modifiée par 100 Å de palladium pour estimer la valeur de la résistance de la couche de dioxyde d'étain et le facteur $\rho \cdot l/A$, on trouve par le calcul des valeurs de conductance plus fortes que celles obtenues expérimentalement pour les couches modifiées par 500 ou 1000 Å de palladium. Une autre explication pourrait être la diffusion des atomes d'oxygène entre le dioxyde d'étain et le palladium.

Pour mettre en évidence l'effet du palladium sur les réponses aux différents gaz, nous nous intéresserons plus particulièrement aux observations faites sur les couches obtenues par évaporation. En effet, dans le cas des couches CVD, les variations des valeurs de conductance sous gaz prennent en compte non seulement l'effet purement dû au palladium mais aussi le phénomène observé sous air.

II.2.b. Evolution de la conductance sous gaz

II.2.b.1. Alcool

Quelle que soit la température de mesure, le palladium abaisse la réponse sous alcool, d'autant plus que la couche de palladium est épaisse. Cette variation est attribuée au pouvoir catalytique du palladium, ou plus exactement de l'oxyde de palladium (cf. chapitre I). Il est à noter que même si la conductance sous ce gaz décroît de manière continue avec l'épaisseur de palladium, la décroissance est plus forte avec la couche de plus faible épaisseur. On retrouve un résultat obtenu avec le platine, à savoir l'existence d'une épaisseur optimale. Dans ce cas, il semble que cette épaisseur se situe vers 100 Å.

II.2.b.2. Monoxyde de carbone

Pour caractériser l'effet du palladium sur la réponse au monoxyde de carbone, il faut prendre en compte deux domaines de températures. A haute température, la réponse au monoxyde de carbone est abaissée par le palladium. Les mêmes remarques que celles faites dans le paragraphe concernant les réponses à l'alcool peuvent être faites. Tout d'abord, la diminution de conductance est due au pouvoir catalytique du palladium qui convertit le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone avant que le gaz n'atteigne la surface du dioxyde d'étain. De plus, les courbes $G = f(T)$ pour les deux couches modifiées obtenues sous ce gaz sont pratiquement identiques (annexe III.3) ce qui confirme l'existence d'une épaisseur optimale proche de 100 Å. A basse température, on observe une remontée de conductance par rapport à la couche pure. Cette variation peut être expliquée par le phénomène de sensibilisation électronique décrit par de nombreux auteurs. A basse température, le palladium n'a pas d'effet catalytique sur la décomposition des gaz. Mais un autre mécanisme intervient, mettant aussi en jeu le palladium. Le monoxyde de carbone réagit avec les espèces oxygène adsorbés à la surface du catalyseur. Au cours de cette réaction, des électrons sont cédés au catalyseur selon $\text{CO}_{\text{ads}} + \text{O}^-_{\text{ads}} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + e^-$. Ces électrons passent ensuite du catalyseur au semi-conducteur et augmente ainsi sa conductance.

II.2.b.3. Méthane

La réponse au méthane des couches minces de dioxyde d'étain obtenues par évaporation n'est pas modifiée par la présence de palladium, et cela sur tout le domaine de température étudié. Comme nous l'avons vu dans le cas du platine, le méthane est un gaz difficilement oxydable même au contact d'un catalyseur.

II.3. Conclusions de l'étude sur le palladium

Les effets du palladium sur les couches de dioxyde d'étain semblent plus intéressants avec les couches obtenues par évaporation. Dans ce cas, l'état de surface des couches est plus poreux ce qui permet d'avoir une meilleure dispersion du catalyseur et donc une meilleure efficacité. On observe alors une diminution de la réponse sous alcool mais cette réponse reste malgré tout supérieure à la réponse mesurée sous monoxyde de carbone ou méthane. En ne prenant en compte cette fois-ci que ces deux gaz, le palladium permet d'avoir une détection plus sélective du méthane à haute température et du monoxyde de carbone à base température. Il faut aussi noter qu'il existe une valeur optimale de l'épaisseur de palladium pour laquelle les effets observés les plus intéressants. La valeur de cette épaisseur se situe vers 100 Å.

III. Comparaison platine/palladium

La sensibilisation avec le platine et le palladium n'est en général pas attribuée au même phénomène par les auteurs. Dans le cas du platine, il s'agit d'une interaction chimique : le métal permet une meilleure dissociation des molécules d'oxygène en deux atomes d'oxygène qui diffusent à la surface du semi-conducteur et le rendent ainsi plus réactif (« spill-over ») (figure III.17a.). Pour le palladium, il existe un échange électronique entre le métal et le semi-conducteur. L'adsorption d'un gaz sur le métal crée un échange d'électrons entre ce dernier et le gaz adsorbé qui se répercute sur le semi-conducteur (figure III.17b.).

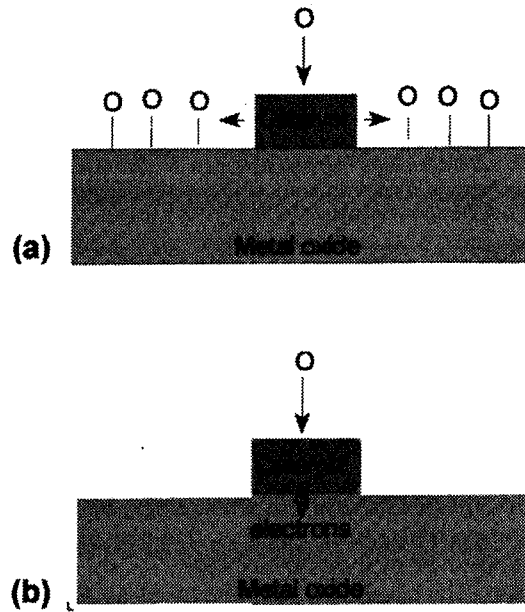


Figure III.17. : mécanisme de " spill-over " (a) et de sensibilisation électronique (b) sur In_2O_3 [63].

Pour mettre en évidence cette différence de mécanisme, des auteurs [63] ont mesuré la variation de conductance d'un échantillon sous pression réduite en oxygène. Dans cette étude, les couches métalliques sont déposées non pas sur du dioxyde d'étain mais sur de l'oxyde d'indium. La couche métallique déposée sur l'oxyde a une épaisseur de quelques nanomètres ce qui permet d'avoir un film discontinu constitué de petits îlots. Les échantillons sont ensuite portés à $350^{\circ}C$ sous un balayage gazeux azote/oxygène dont la concentration en oxygène varie de 0 à 16 %. Pour chaque concentration, la résistance de l'échantillon est mesurée. Les résultats sont reportés sur la figure III.18.

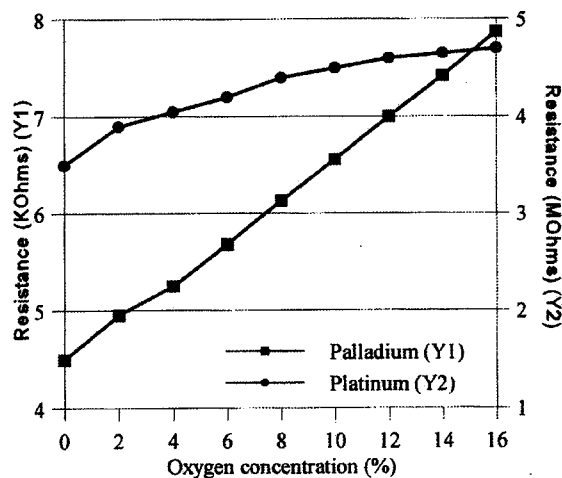


Figure III.18. : évolution de la résistance de In_2O_3 en fonction de la pression partielle en oxygène avec le platine et le palladium [63].

Dans le cas du palladium, on observe une dépendance linéaire de la résistance en fonction de la concentration en oxygène alors que pour le platine, il s'agit d'une dépendance exponentielle. S'il on considère le mécanisme d'interaction électronique entre le métal et le semi-conducteur, une simple réaction d'adsorption induit un changement de résistance. Or, comme le montrent les auteurs précédemment cités, on a une relation pratiquement linéaire entre le nombre d'atomes d'oxygène adsorbés et la pression partielle en oxygène. Et comme le nombre d'atomes d'oxygène adsorbés est directement reliés au nombre d'électrons échangés ($\frac{1}{2} O_2 + S + e^- \leftrightarrow SO^-$ où S représente un site d'adsorption d'oxygène), on a ainsi une dépendance linéaire de la résistance de la couche d'oxyde modifiée par du palladium avec la pression partielle en oxygène (figure III.18).

En prenant en compte cette fois-ci le mécanisme d'interaction chimique (spill-over), la variation de résistance provient d'une réaction d'adsorption-diffusion. Donc, à faible pression partielle d'oxygène, la vitesse de réaction totale est contrôlée par la vitesse d'adsorption, ce qui conduit à une dépendance linéaire. A forte pression partielle d'oxygène, lorsque la surface d'oxyde autour des particules de catalyseur est entièrement recouverte d'atomes d'oxygène, la vitesse de diffusion des atomes d'oxygène adsorbés diminue entraînant ainsi une saturation de la résistance. Cette situation se retrouve sur la figure III.18. dans le cas du platine.

Nous avons essayé de mettre en évidence les deux mécanismes de sensibilisation avec les couches minces de dioxyde d'étain. Pour cette étude, nous avons utilisé une couche CVD modifiée par une couche de platine ou de palladium de 100 Å. Pour cette épaisseur de métal, la couche se présente sous la forme d'amas métalliques (cf. figure III.8.). Chaque échantillon a ensuite été placé dans un four vertical balayé par un débit gazeux de 8l/h, la température étant fixée à 360°C. La concentration en oxygène du mélange gazeux est contrôlée par des rotamètres qui permettent de générer des concentrations comprises entre 0 (azote pur) et 20 % (air synthétique). Pour chaque concentration, la résistance de l'échantillon est mesurée par la méthodes des deux pointes. Sur la figure III.19., on peut suivre l'évolution de la résistance en fonction de la pression partielle en oxygène pour la couche CVD modifiée par du platine et celle modifiée par du palladium.

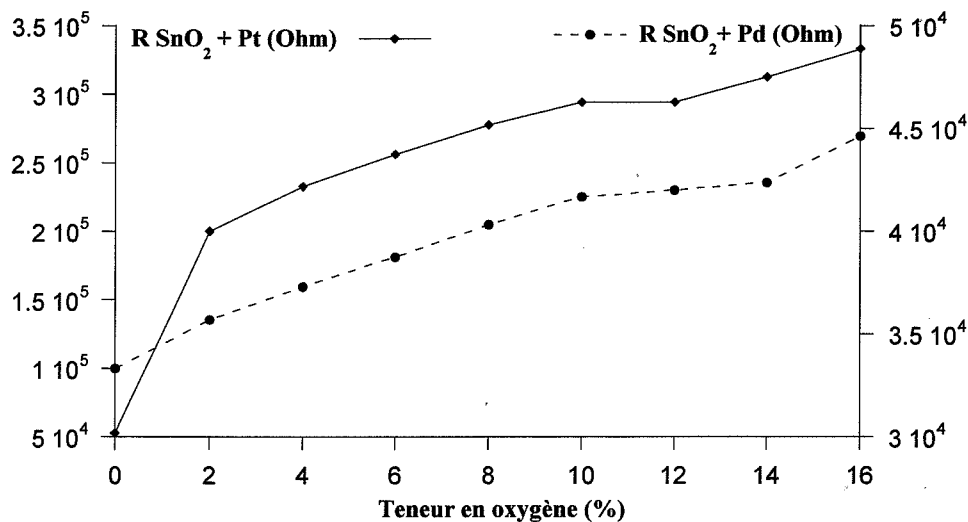


Figure III.19. : évolution de la résistance d'une couche de SnO₂ obtenue par CVD en fonction de la pression partielle en oxygène

- ◆— couche modifiée par 100 Å de platine
- couche modifiée par 100 Å de palladium.

Dans le cas du palladium, les valeurs de résistance sont plus faibles que celles enregistrées avec le platine. De plus, la variation de résistance est linéaire avec la concentration en oxygène. La résistance est de $3,5 \cdot 10^4 \Omega$ en absence d'oxygène et elle atteint $4,5 \cdot 10^4 \Omega$ pour 16 % d'oxygène. En faisant une régression linéaire avec les points expérimentaux, on obtient un coefficient de corrélation très correct (0,991).

Dans le cas du platine, où les valeurs de résistance sont plus élevées, la résistance augmente fortement lorsque l'on introduit une petite quantité d'oxygène dans le mélange gazeux (inférieure à 2 %). Quand la concentration d'oxygène augmente, la résistance augmente mais de manière moins prononcée. Ainsi, en absence d'oxygène, la valeur de la résistance est de $5 \cdot 10^4 \Omega$; pour 2 % d'oxygène, elle est de $2 \cdot 10^5 \Omega$ et à 16 %, elle est de $3,5 \cdot 10^5 \Omega$.

On retrouve donc les mêmes résultats avec le dioxyde d'étain que ceux obtenus avec l'oxyde d'indium. Par conséquent, une fine couche de palladium déposée à la surface du dioxyde d'étain induit une dépendance linéaire de la résistance sous air en fonction de la pression partielle en oxygène : simple phénomène d'adsorption. Dans le cas d'une fine couche de platine, la résistance varie de manière exponentielle avec la pression partielle en oxygène. Deux phénomènes entrent en jeu : adsorption et diffusion. Dans un premier temps, les molécules d'oxygène s'adsorbent sur le métal (donc dépendance linéaire) puis elles diffusent à

la surface du dioxyde d'étain. Cette diffusion est ralentie lorsque le nombre d'atomes d'oxygène adsorbés est important (saturation de la résistance à forte pression partielle d'oxygène).

IV. Conclusions du chapitre III

Nous avons étudié dans ce chapitre l'influence de couches minces de platine et de palladium sur les propriétés de détection de nos couches minces de dioxyde d'étain. Ces deux catalyseurs ont des effets pratiquement similaires sur le comportement des couches de dioxyde d'étain en présence de gaz comme l'alcool, le monoxyde de carbone ou le méthane.

De manière générale, à haute température, la présence de l'un de ces métaux entraîne une diminution de la réponse à l'alcool et au monoxyde de carbone. Par conséquent, comme la réponse au méthane est quant à elle peu affectée, on obtient ainsi une détection plus sélective du méthane dans ce domaine de température. Ceci peut être expliqué d'une part, par l'effet catalytique des métaux qui agissent sur l'oxydation de l'alcool ou du monoxyde de carbone et, d'autre part, par le fait que le méthane est un alcane difficilement oxydable.

A basse température, on obtient une détection plus sélective au monoxyde de carbone. Ce phénomène a été observé par de nombreux auteurs et peut être attribué soit à la dissociation des molécules d'oxygène ($O_2 \rightarrow 2 O^*$), soit à un transfert électronique entre le métal et le semi-conducteur.

Dans tous les cas de figure (platine ou palladium sur les couches obtenues par CVD ou évaporation réactive), on observe l'existence d'une épaisseur de catalyseur optimale pour laquelle les résultats sont les plus intéressants au niveau de la sensibilité. Cette valeur correspond à un compromis entre quantité de catalyseur déposée et dispersion. Les valeurs trouvées pour les couches déposées par CVD ou celles obtenues par évaporation sont très différentes de par la texture de ces deux types de couches. Dans le cas des couches CVD très minces et présentant un état de surface lisse, on trouve une valeur d'épaisseur optimale d'environ 50 Å. Pour les couches obtenues par évaporation, cette valeur est beaucoup plus importante, de l'ordre de 400 Å, en raison de la grande porosité de ce type de couches.

D'autre part, on peut aussi noter que sous air, la courbe de conductance en fonction de l'épaisseur de la couche superficielle (platine ou palladium) présente un minimum. La diminution de conductance à faible épaisseur peut être expliquée soit par la présence d'atomes d'oxygène adsorbés à la surface du dioxyde d'étain provenant de la dissociation des molécules d'oxygène (cas du platine), soit par un échange d'oxygène entre le dioxyde d'étain et la couche superficielle lorsque celle-ci se trouve oxydée (cas du palladium). En ce qui concerne la remontée de conductance observée avec de fortes épaisseurs de catalyseurs, on peut supposer que la couche superficielle devient continue et la mesure de conductance prend en compte non seulement la couche de dioxyde d'étain mais aussi la couche de catalyseur. Ce phénomène a particulièrement été mis en évidence avec les couches obtenues par CVD modifiée par une couche de platine : pour une épaisseur de platine supérieure à 200Å, la couche métallique court-circuite la couche de dioxyde d'étain.

Une solution qui permettrait donc d'améliorer encore les performances de détection avec ces deux catalyseurs consisterait à utiliser une couche intermédiaire entre le dioxyde d'étain et le catalyseur. Cette couche, isolante électrique et poreuse, pourrait servir de support pour ainsi augmenter la dispersion et donc l'efficacité du catalyseur. En plus, dans le cas du platine, elle résoudrait le problème de court-circuit observé avec les couches CVD. C'est dans cette optique que nous allons étudier dans le chapitre suivant, l'influence d'une couche de silice sur les propriétés de détection des couches de dioxyde d'étain.

Chapitre IV

Influence de la silice, du molybdène et du cuivre sur les propriétés électriques des couches minces de dioxyde d'étain vis-à-vis de la détection gazeuse

Le platine et le palladium sont les catalyseurs les plus connus et les plus utilisés pour améliorer les performances de détection sélective du dioxyde d'étain comme nous avons pu le voir dans la partie bibliographique du premier chapitre. Cependant, après avoir étudié ces deux matériaux dans le chapitre précédent et essayé de comprendre leur action sur les propriétés de détection du dioxyde d'étain, notre attention s'est focalisée sur d'autres matériaux, toujours dans l'optique de modifier les réponse sous gaz de couche de dioxyde d'étain. Nous avons retenu un matériau poreux (la silice) et deux catalyseurs métalliques (molybdène et cuivre), ces deux derniers matériaux ayant été choisis pour leur action vis-à-vis des oxydes d'azote à savoir le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote.

I. Couches superficielles de silice

L'objectif recherché par l'utilisation de telles couches est double. Tester, dans un premier temps, l'efficacité de la couche de silice vis-à-vis d'une action filtrante sur les gaz. Dans ce cas, l'amélioration de la sélectivité des gaz est due à un effet physique : ainsi, certaines molécules gazeuses peuvent traverser la couche de silice et réagir avec le dioxyde d'étain alors que d'autres sont arrêtées par la membrane. D'un autre côté, nous avons vu dans le chapitre précédent que pour augmenter l'efficacité des catalyseurs de surface, il faut qu'ils soient déposés de manière la plus dispersée possible. Pour cela, on peut envisager d'utiliser un support inerte qui ne modifie pas la diffusion des gaz et qui permette d'avoir le catalyseur sous forme dispersée. Une couche de silice peut aussi remplir ce rôle-là.

I.1. Résultats expérimentaux

Nous avons réalisé deux séries de dépôt en collaboration avec le Laboratoire des Matériaux et Procédés Membranaires de l'Ecole de Chimie de Montpellier (M. Durand). La méthode de dépôt ainsi que les caractéristiques de ces couches ont été décrites dans le Chapitre II.

Au cours de la première série, des couches dont l'épaisseur varie de 200 à 600 nm ont été déposées sur nos deux types de couches de dioxyde d'étain. Puis dans une seconde série, le domaine d'épaisseur étudié a été élargi jusqu'à 8000 nm.

I.1.a. Couche CVD

Sur les couches CVD, nous avons déposé des couches de silice de 200 et de 600 nm au cours d'une première série d'expériences et au cours de la seconde série, les épaisseurs varient de 250 à 8000 nm (6 épaisseurs différentes : 250, 600, 1500, 2200, 5200 et 8000 nm).

1.1.a.1. Allure des courbes $G = f(T)$

Globalement, les allures des courbes $G = f(T)$ pour l'air et l'alcool sont conservées en présence de silice jusqu'à une certaine épaisseur (cf. Annexe IV.1). Jusqu'à 1500 nm, les variations de conductance mesurées correspondent à celles enregistrées avec la couche pure : on obtient une courbe sous alcool très nettement au dessus de la courbe obtenue sous air et les deux courbes passent par un maximum quand la température décroît de 500 à environ 100°C. A partir de 2200 nm, la conductance des échantillons, aussi bien sous air que sous alcool décroît de manière continue lorsque la température diminue. Pour la couche possédant 2200 nm de silice à sa surface, la courbe sous alcool se situe encore au-dessus de celle obtenue sous air mais pour les échantillons modifiés par 5200 et 8000 nm de silice, les deux courbes sont confondues.

Concernant les réponses au monoxyde de carbone et au méthane, seuls les échantillons de la première série ont été testés en présence de ces deux gaz. Là encore, on ne constate aucune modification du comportement des échantillons par rapport à la couche non modifiée : la courbe enregistrée en présence de monoxyde de carbone est légèrement au-dessus de la courbe obtenue en présence de méthane.

1.1.a.2. Valeurs des conductances

En considérant la première série d'échantillons, les valeurs de conductance mesurées à 500°C sous air passent par un maximum lorsque l'épaisseur de silice augmente (figures IV.1a). alors que les valeurs de conductance mesurées à 500°C sous gaz passent quant à elles par un minimum lorsque l'épaisseur de silice augmente (figure IV.2a.). Ainsi, les valeurs de conductance pour l'échantillon possédant une couche de silice de 600 nm sont du même ordre de grandeurs que celles obtenue avec l'échantillon pur.

En se référant à la seconde série d'échantillons, les valeurs de conductance obtenues sous air ou en présence d'alcool passent par un minimum lorsque l'épaisseur de silice augmente, minimum qui se situe pour une valeur d'épaisseur de silice de l'ordre de 1500 nm. Au delà de cette valeur les conductances augmentent très nettement, surtout pour la couche possédant

2200 nm de silice et dès 5000 nm de silice, les valeurs de conductance mesurées sous air et en présence d'alcool sont identiques (figures IV.1b. et IV.2b.).

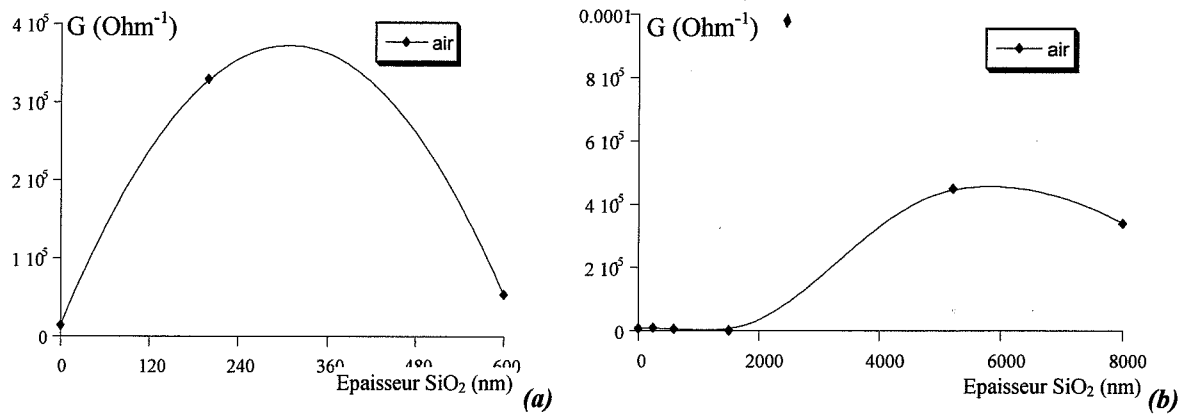


Figure IV.1. : $G_{\text{Air}} = f(e_{\text{SiO}_2})$ à 500°C pour les couches obtenues par CVD - 1^{ère} série (a) et 2^{ème} série (b).

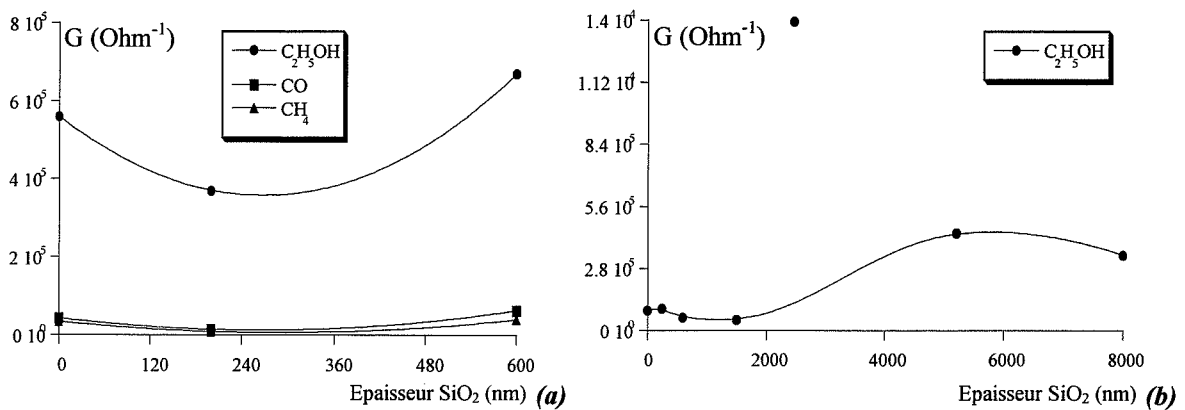


Figure IV.2. : $G_{\text{Gaz}} = f(e_{\text{SiO}_2})$ à 500°C pour les couches obtenues par CVD - 1^{ère} série (a) et 2^{ème} série (b).

I.1.a.3. Sensibilités

Pour la première série, la sensibilité à l'alcool passe par un minimum quand l'épaisseur de silice augmente. Pour les deux autres gaz, la sensibilité augmente de manière continue lorsque l'épaisseur de silice augmente (figure IV.3a.).

Quant aux résultats obtenus avec les échantillons de la seconde série, la sensibilité à l'alcool diminue avec l'épaisseur de silice et dès 2200 nm, cette sensibilité devient nulle (figure IV.3b.).

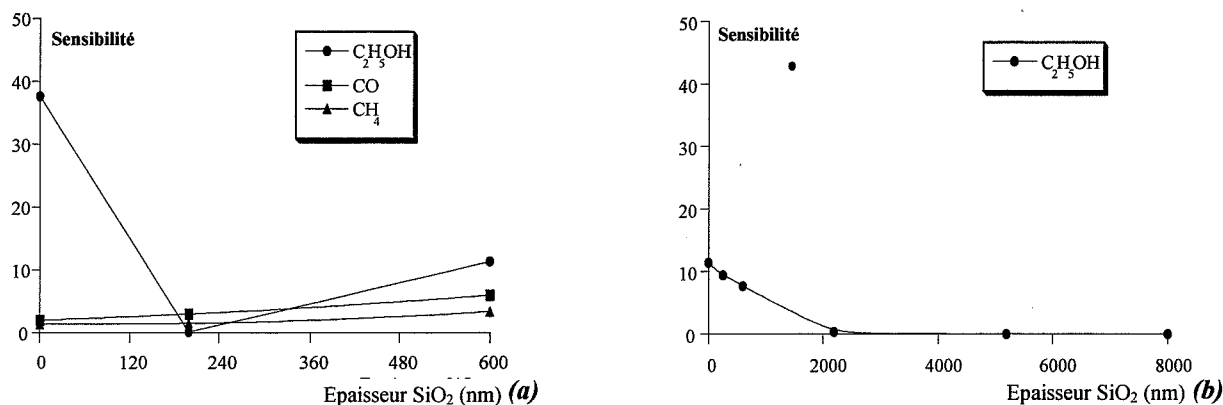


Figure IV.3. : $S_{\text{Gaz}} = f(e_{\text{SiO}_2})$ à 500°C pour les couches obtenues par CVD - 1^{ère} série (a) et 2^{ème} série (b).

I.1.b. Couche obtenue par évaporation réactive

Lors de la première série de dépôts, les épaisseurs des couches de silice sont de 200 et 600 nm ; au cours de la seconde, elles sont de 1500, 2200 et 8000 nm.

I.1.b.1. Allure des courbes $G = f(T)$

Les allures des courbes $G = f(T)$ ne sont globalement pas modifiées par l'ajout de silice (Annexe IV.2). La réponse à l'alcool reste très largement supérieure aux réponses aux autres gaz sur tout le domaine de température. Il est cependant intéressant de noter que même avec des couches de silice relativement épaisses (8000 nm), les courbes de réponse sous air et sous alcool sont parfaitement distinctes contrairement à ce qui a été observé avec les couches CVD. Seuls les échantillons de la première série ont été étudiés en présence de monoxyde de carbone et méthane et il ne ressort des courbes $G = f(T)$ aucune modification notable.

I.1.b.2. Valeurs des conductances

Pour les échantillons de la première série, on constate que les valeurs de conductance aussi bien sous air qu'en présence de gaz diminuent d'autant plus que l'épaisseur de la couche de silice est importante (figures IV.4a. et IV.5a.). Mais en se référant à la seconde série, on constate cette fois-ci que la conductance passe par un maximum lorsque l'épaisseur de silice

augmente, que ce soit sous air ou en présence d'alcool. Les valeurs maximales sont obtenues avec l'échantillon possédant 1500 nm de silice (figures IV.4b. et IV.5b.).

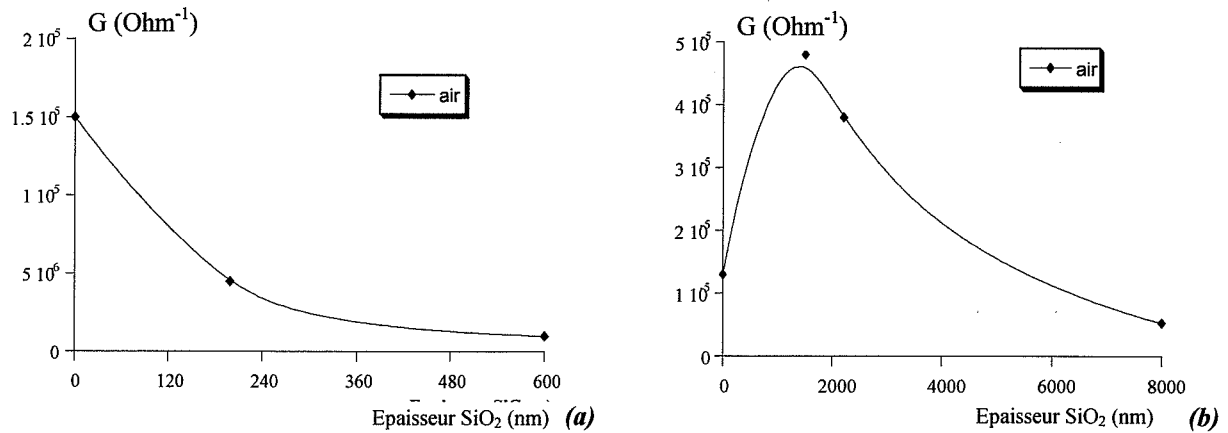


Figure IV.4. : $G_{\text{Air}} = f(e_{\text{SiO}_2})$ à 500°C pour les couches obtenues par évaporation - 1^{ère} série (a) et 2^{ème} série (b).

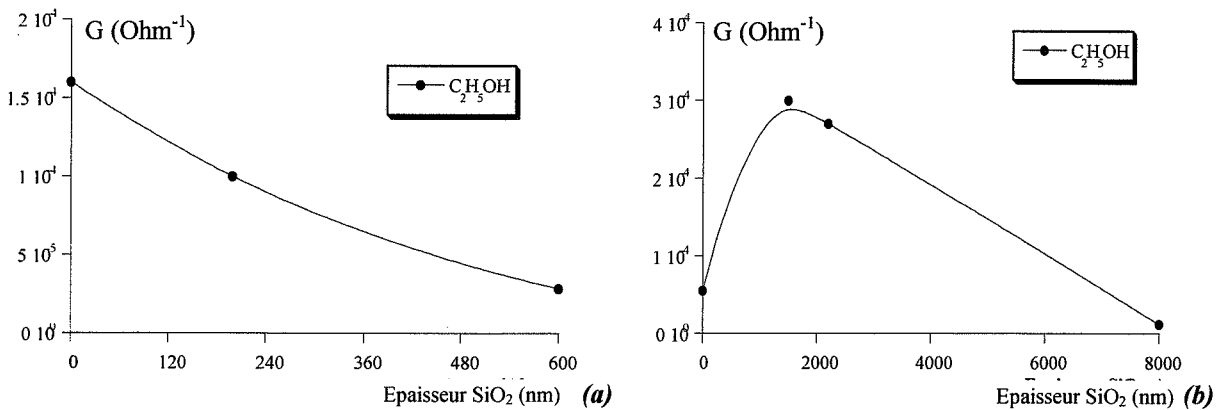


Figure IV.5. : $G_{\text{Gaz}} = f(e_{\text{SiO}_2})$ à 500°C pour les couches obtenues par évaporation - 1^{ère} série (a) et 2^{ème} série (b).

1.1.b.3. Sensibilités

Pour la première série d'échantillons, on constate que la sensibilité à l'alcool augmente avec l'épaisseur de silice : pour la couche pure, elle est de 10 à 500°C ; pour la couche modifiée par 200 nm, elle est de 21 et pour celle modifiée par 600 nm, de 28 (figure IV.6a.). En ce qui concerne la sensibilité au monoxyde de carbone ou au méthane, elles restent constantes sur tout le domaine d'épaisseurs étudié. Ainsi, pour la couche pure, la sensibilité au monoxyde de carbone à 500°C est de 5,5 ; pour l'échantillon possédant 200nm de silice, elle est de 7,5 et

pour celui possédant 600 nm, elle est de 7,5 également. Il en est de même pour la sensibilité au méthane où les valeurs sont respectivement de 6,5, 5,5 et 7,2.

Pour la seconde série d'échantillons, les sensibilités sous alcool à 500°C restent du même ordre de grandeur que la sensibilité de la couche non modifiée (figure IV.6b.).

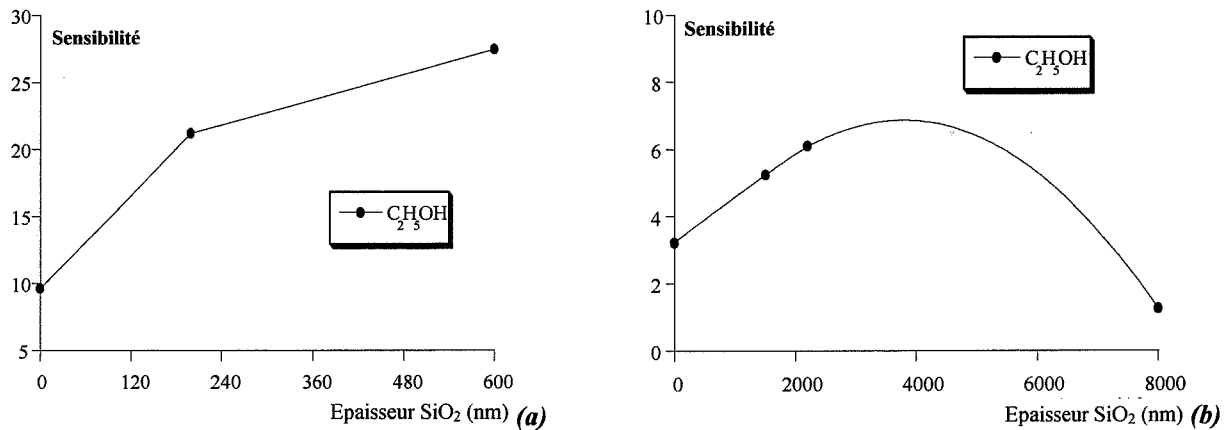


Figure IV.6. : $S_{Gaz} = f(e_{SiO_2})$ à 500°C pour les couches obtenues par évaporation - 1^{ère} série (a) et 2^{ème} série (b).

I.2. Explication et compréhension des phénomènes

Les évolutions de la conductance sous air mesurée à 500°C en fonction de l'épaisseur de silice sont différentes selon le type de dioxyde d'étain et la série de dépôt de la membrane.

Pour les couches de dioxyde d'étain CVD, dans le cas de la première série de dépôt, on constate que la présence de silice a peu d'influence sur les valeurs de conductance aussi bien mesurées sous air que sous gaz : l'échantillon non modifié et celui modifié par 600 nm de silice ont des comportements similaires. En se référant à la seconde série de dépôt, on constate que, lorsque l'épaisseur de silice augmente, la conductance mesurée à 500°C sous air et sous alcool passe par un minimum qui se situe pour une valeur de silice de 1500 nm puis cette conductance augmente avec les très fortes épaisseurs de silice.

Quant aux couches de dioxyde d'étain obtenues par évaporation, on observe une décroissance continue de la conductance sous air avec l'épaisseur de silice pour la première série d'échantillons alors que pour la seconde série d'échantillons, la conductance passe cette fois-ci par un maximum observé pour une épaisseur de 1500 nm.

Nous avons trouvé peu de travaux de ce type dans la littérature. Cependant, nous avons pu relever deux articles qui traitent de ce sujet à savoir l'augmentation ou la diminution de la conductance d'une couche mince de dioxyde d'étain recouverte par une couche de silice. Une augmentation de conductance peut être attribuée à un phénomène de barrière à l'oxygène [34]. Dans ce cas, la couche de silice jouerait le rôle d'un filtre qui empêche les molécules d'oxygène de s'adsorber à la surface du dioxyde d'étain. En effet, des molécules d'oxygène adsorbées à la surface du dioxyde d'étain induisent une diminution de conductance alors que, inversement, un manque d'oxygène produit une augmentation de conductance. Par conséquent, la faible pression partielle en oxygène due à la présence du filtre de silice conduit à des valeurs de conductance plus importantes en présence de ce filtre.

Cependant, une diminution de conductance des couches du dioxyde d'étain peut aussi être observée en présence de silice, comme certains auteurs [35] l'ont mis en évidence. Ce phénomène est attribué, dans ce cas, à la présence de particules de silice dans la couche de dioxyde d'étain, surtout près des électrodes. Cette silice provient de la diffusion puis de l'oxydation de silicium au cours du dépôt de la couche superficielle. On observe alors une augmentation de résistance au niveau des contacts.

Concernant l'augmentation de conductance observée avec les échantillons de dioxyde d'étain obtenus par CVD et modifiés par une forte épaisseur de silice, on peut penser qu'elle peut être attribuée au phénomène de barrière à l'oxygène décrit précédemment. En effet, on observe cette remontée de conductance pour des épaisseurs de silice relativement importantes par rapport à l'épaisseur de dioxyde d'étain. De plus, comme les couches CVD présentent un état de surface lisse, la couche superficielle de silice recouvre entièrement la surface du dioxyde d'étain. Par conséquent, on peut supposer que le gaz (dans ce cas, l'air) passe par la membrane de silice avant d'atteindre la surface du semi-conducteur et dès que l'épaisseur de cette membrane devient supérieure à ~ 1500-2000 nm, une partie des molécules d'oxygène

présentes dans l'air ne peut plus atteindre la surface du dioxyde d'étain ce qui a pour incidence une augmentation de la valeur de la conductance.

Pour les échantillons de dioxyde d'étain obtenus par évaporation et modifiés par 200 et 600 nm de silice (1^{ère} série), la diminution constante de conductance avec l'épaisseur de silice pourrait s'expliquer par la présence de silice à l'intérieur du dioxyde d'étain. En effet, comme la texture des couches de dioxyde d'étain préparées par cette méthode est très poreuse, des atomes de silicium pourraient pénétrer à l'intérieur du dioxyde d'étain puis s'oxyder ; ce qui entraînerait une augmentation de résistance et donc une diminution de conductance.

En revanche, certaines évolutions semblent plus difficiles à expliquer comme l'augmentation de conductance enregistrée avec une faible couche de silice déposée sur les couches évaporées (2^{ème} série).

En général, les évolutions observées avec les différents gaz sont identiques à celles enregistrées sous air. Par conséquent, les variations de conductance et de sensibilité mesurées sous alcool, monoxyde de carbone et méthane proviennent essentiellement des fluctuations de la réponse sous air.

I.3. Conclusions de l'étude sur la silice

Le premier point qui ressort de cette étude est la difficulté d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats: en effet, les variations des caractéristiques des couches de dioxyde d'étain en fonction de l'épaisseur de silice semblent difficiles à maîtriser et à exploiter. Ainsi, des échantillons de dioxyde d'étain modifiés par la même épaisseur de silice ne présentent pas des réponses similaires. Ce type de résultat a été obtenu aussi bien avec des échantillons réalisés au cours de deux dépôts successifs (paramètres de dépôt identiques) mais aussi avec des échantillons modifiés pendant le même dépôt.

Cependant, on peut quand même formuler un certain nombre de conclusions. Les résultats obtenus montrent que les couches de silice ont essentiellement une incidence sur la diffusion de l'oxygène puisque des variations de conductance sont observées en présence d'air. Cette

influence est particulièrement mise en évidence avec les couches de dioxyde d'étain CVD qui présentent un état de surface très lisse et pour lesquelles la couche de silice déposée à la surface recouvre entièrement la couche de dioxyde d'étain. Cependant il existe des conditions pour lesquelles la couche de silice affecte peu la réponse de la couche de dioxyde d'étain, aussi bien sous air qu'en présence d'un gaz réducteur. C'est notamment le cas des échantillons CVD modifiés par 200 ou 600 nm de silice ou ceux obtenus par évaporation réactive avec une couche superficielle de silice de 1500 ou 2000 nm. Dans ces conditions, une telle couche de silice pourrait être utilisée comme support catalytique puisqu'elle ne perturbe pas de manière radicale la diffusion des différents gaz. Une couche métallique, comme le platine par exemple, pourrait alors être déposée à la surface de cette couche membranaire. Dans ce cas, l'intérêt de la couche de silice est double :

- ☛ d'une part, elle doit permettre d'éviter les problèmes de court-circuit observés avec les couches CVD : elle joue alors le rôle d'un support isolant électrique entre les électrodes d'or et la couche métallique ;
- ☛ d'autre part, elle doit aussi permettre d'augmenter l'efficacité du catalyseur métallique qui se trouve sous une forme plus dispersée lorsqu'il est déposé à la surface de la couche de silice du fait de l'état de surface de cette couche qui est plus poreux que celui de la couche de dioxyde d'étain, surtout dans le cas des couches CVD.

II. Couches superficielles de molybdène

La modification des couches minces de dioxyde d'étain par le molybdène a été étudiée dans l'optique de la détection des oxydes d'azote. En effet, nous avons précédemment vu (chapitre bibliographique) que le dioxyde d'étain est très sensible au dioxyde d'azote ce qui se traduit par une forte chute de conductance en présence de ce gaz oxydant. Inversement, la conductance sera augmentée en présence de monoxyde d'azote qui lui est un gaz réducteur. Or, généralement, on trouve ces deux gaz simultanément pour des températures comprises entre 200 et 500°C en présence d'oxygène ce qui est généralement traduit par le terme de NO_x. Il nous a donc semblé intéressant d'essayer de modifier les couches de dioxyde d'étain pour détecter un de ces deux gaz sans que la mesure soit perturbée par l'autre. C'est pourquoi,

notre attention s'est fixée sur le molybdène qui est connu pour transformer le dioxyde d'azote en monoxyde d'azote et utilisé, sous forme de copeaux, dans des fours de conversion placés en amont de systèmes d'analyse comme la chimiluminescence [60]. Cependant, deux points sont à prendre en compte. Tout d'abord, ces fours ne convertissent que des faibles concentrations de dioxyde d'azote (inférieures à 1 ppm) ; ensuite, lors de la transformation du dioxyde d'azote en monoxyde d'azote, le molybdène est affectée par cette réaction puisqu'il passe de la forme métallique Mo à la forme oxydée MoO₃. Malgré cela, il nous a semblé intéressant d'étudier l'influence de ce métal sur les réponses des couches de dioxyde d'étain, dans en premier temps vis-à-vis des gaz tels que l'alcool, le monoxyde de carbone ou le méthane, puis, ensuite, vis-à-vis des oxydes d'azote.

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre II, le recuit consécutif au dépôt de la couche de molybdène a pour effet d'oxyder le métal Mo en MoO₃. C'est pourquoi, dans la suite de cette étude, le terme « molybdène » représentera en fait l'oxyde de molybdène MoO₃.

II.1. Résultats expérimentaux obtenus avec les gaz « classiques »

Dans un premier temps nous avons testé les couches de dioxyde d'étain modifiées par le molybdène en présence des gaz habituellement utilisés, à savoir l'alcool, le monoxyde de carbone et le méthane.

II.1.a. Couche CVD

Nous avons testé des échantillons dont l'épaisseur de molybdène varie entre 50 et 1000 Å. Comme avec le palladium, le fait que le métal se trouve sous forme oxyde nous a permis d'étudier des épaisseurs relativement importantes sans être confronté au problème de court-circuit. Les courbes $G = f(T)$ des différents échantillons sont reportées en annexe (Annexe IV.3).

II.1.a.1. Allure des courbes $G = f(T)$

Les allures des courbes aussi bien sous air qu'en présence de gaz ne sont pas modifiées par l'ajout de molybdène : on retrouve un comportement similaire entre la couche pure et les échantillons possédant du molybdène, à savoir le passage par un maximum de conductance lorsque la température décroît. Il faut cependant noter que dans certains cas comme l'échantillon avec 50 Å de molybdène ou celui avec 1000 Å, la courbe obtenue sous monoxyde de carbone est nettement au-dessus de celle obtenue en présence de méthane alors que pour une couche pure, les deux courbes sont pratiquement confondues.

II.1.a.2. Valeurs des conductances

En relevant les conductances mesurées à 500°C pour chaque échantillon, et ce pour chacun des gaz étudiés, on constate que lorsque l'épaisseur de molybdène augmente, la conductance passe par un minimum qui se situe pour une valeur d'épaisseur de 200 Å (figure IV.7.). Le même comportement est observé pour des températures de 300 et 400°C. Les valeurs de conductance obtenues avec l'échantillon possédant 1000 Å de molybdène sont inférieures aux valeurs de conductance de la couche pure.

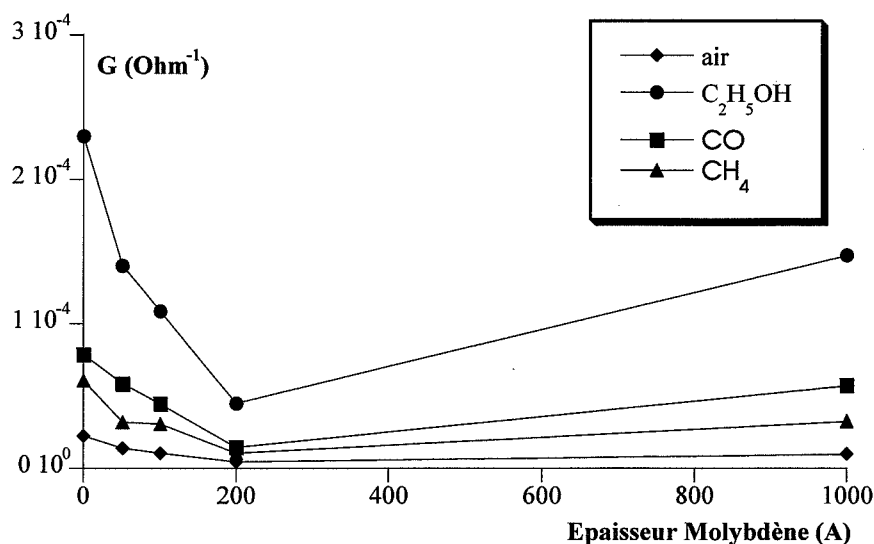


Figure IV.7. : $G = f(e_{\text{Mo}})$ à 500°C pour les couches obtenues par CVD (air - alcool - monoxyde de carbone - méthane).

II.1.a.3. Sensibilités

A partir des valeurs de conductance trouvées précédemment, nous avons calculé les sensibilités pour chacun des gaz et ces résultats sont reportés sur la figure IV.8. où l'on peut suivre la variation de la sensibilité à 500°C aux différents gaz en fonction de l'épaisseur de molybdène. On observe une légère augmentation de sensibilité lorsque l'épaisseur de molybdène augmente. Ainsi, pour l'alcool, la sensibilité à 500°C de la couche pure est de 9 ; jusqu'à une épaisseur de 200 Å, elle reste constante et pour 1000 Å, elle est de 13. Cependant, il en est de même pour les deux autres gaz ce qui, au niveau de la sélectivité, ne modifie pas le comportement de la couche de dioxyde d'étain et ne présente donc pas un réel intérêt.

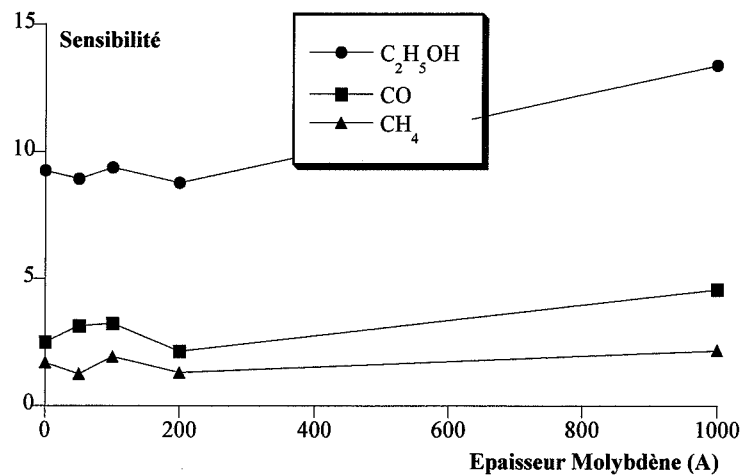


Figure IV.8. : $S = f(e_{Mo})$ à 500°C pour les couches obtenues par CVD (alcool - monoxyde de carbone - méthane).

II.1.b. Couche obtenue par évaporation réactive

Compte tenu des résultats observés précédemment avec le platine ou le palladium déposés sur une couche évaporée qui montrent l'intérêt de déposer une épaisseur importante de matériau et suite aux premières conclusions tirées des expériences de dépôt de molybdène sur des couches CVD, nous n'avons testé qu'une seule couche de dioxyde d'étain obtenue par évaporation réactive et modifiée par 1000 Å de molybdène. Les courbes $G = f(T)$ pour la couche pure et la couche modifiée sont reportées sur la figure IV.9. Au niveau de l'allure des courbes, le molybdène n'entraîne pas de modification notable. En prenant les valeurs de conductance, on constate que la présence de 1000 Å de molybdène à la surface de la couche

augmente les niveaux de conductance sous air et sous gaz. Par contre, les différentes sensibilités sont identiques entre la couche pure et la couche modifiée.

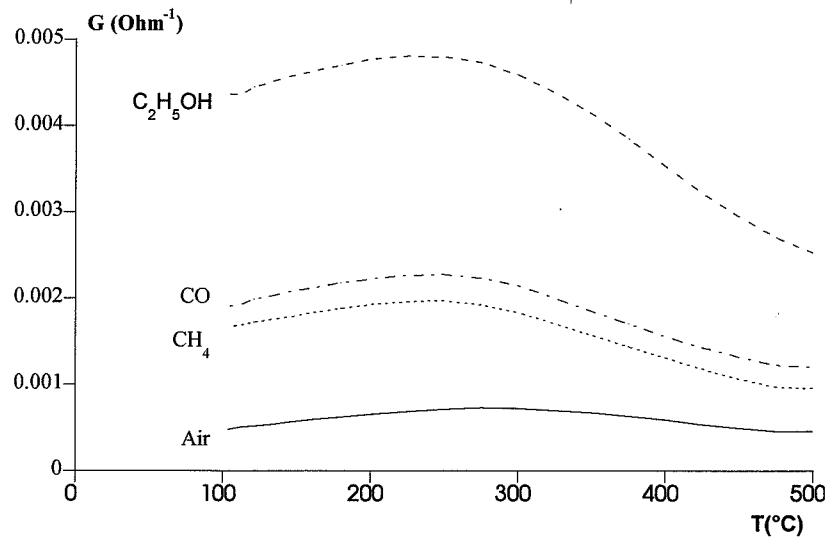


Figure IV.9. : $G = f(T)$ pour une couche obtenue par évaporation et modifiée par 1000 Å de molybdène (air – alcool – monoxyde de carbone – méthane).

II.1.c. Explication et compréhension des phénomènes

Nous retrouvons, avec le molybdène, des résultats que nous avons déjà vu dans le chapitre précédent avec le platine ou le palladium : lorsque l'épaisseur de molybdène augmente, les valeurs de conductance mesurées à 500 $^{\circ}\text{C}$ sous air ou sous gaz passent par un minimum (cas des couches obtenues par CVD).

La diminution de conductance avec une faible épaisseur de molybdène pourrait être expliquée par un échange d'oxygène entre le semi-conducteur (sous-stœchiométrique en oxygène) et le métal qui, dans le cas du molybdène, se trouve sous une forme oxydée. On peut ainsi supposer, que plus la couche de molybdène est épaisse, plus la quantité d'oxygène échangée entre les deux oxydes est importante. C'est ce que nous pouvons observer pour des épaisseurs de molybdène inférieures à 200 Å. Au-delà de cette valeurs, les valeurs de conductance commencent à ré-augmenter. Cette augmentation pourrait être liée à la nature des couches de dioxyde d'étain. En effet, nous avons vu au cours de l'étude avec le platine, que lorsque l'épaisseur de la couche superficielle dépasse 200 Å, cette dernière devient continue et peut

court-circuiter la couche de dioxyde d'étain (dans le cas des dépôt par CVD). Or, dans le cas présent, le molybdène se trouve sous forme oxydée. On suit donc les variations de deux résistances placées en parallèle et par conséquent, les conductances s'ajoutent. C'est ce que l'on peut observer avec la couche modifiée par 1000 Å de molybdène.

II.2. Résultats expérimentaux avec les oxydes d'azote

II.2.a. Montage expérimental

Pour tester les échantillons en présence d'oxydes d'azote, nous avons utilisé le montage expérimental mis au point par J.C. Marchand [64]. Il se compose d'un four vertical à l'intérieur duquel est placée une cellule tubulaire de quartz et d'un système de génération et d'analyse de gaz (figure IV.10.). A l'intérieur de la cellule se trouve le porte-échantillon qui est constitué par un support métallique, deux fils d'or logés à l'intérieur de tubulures en alumine à l'extrémité desquels sont soudés deux sabots d'or afin de réaliser les contacts électriques sur les échantillons de dioxyde d'étain.

La génération des gaz (monoxyde d'azote et dioxyde d'azote) est réalisée à partir de bouteilles étalonnées de monoxyde d'azote dans l'azote et de dioxyde d'azote dans l'air en utilisant différents débitmètres massiques pour diluer le gaz initial. Ce banc de test permet de générer et d'analyser des concentrations de monoxyde d'azote ou dioxyde d'azote dans l'air dans une gamme allant de quelques ppm à plusieurs %. Les concentrations que nous avons choisies sont de 200 ppm pour le monoxyde d'azote et de 150 ppm pour le dioxyde d'azote. L'analyse de gaz se fait au moyen d'un analyseur à chimiluminescence couplé à un four de conversion pour analyser le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote. Le four de conversion est constitué de copeaux de molybdène chauffés à 340°C. En fait, par cette méthode d'analyse, on a accès à la valeur de la concentration en monoxyde d'azote (four shunté) et celle de la concentration en NO_x (four en amont de l'analyseur). En considérant que les seuls oxydes d'azote présents sont le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote, on déduit des deux valeurs précédentes la valeur de la concentration en dioxyde d'azote. Le principe de la mesure est le suivant : le monoxyde d'azote, au contact de l'ozone, forme une molécule de dioxyde d'azote activée qui, au cours de l'étape de désactivation, libère un photon. La réaction peut être représentée ainsi :

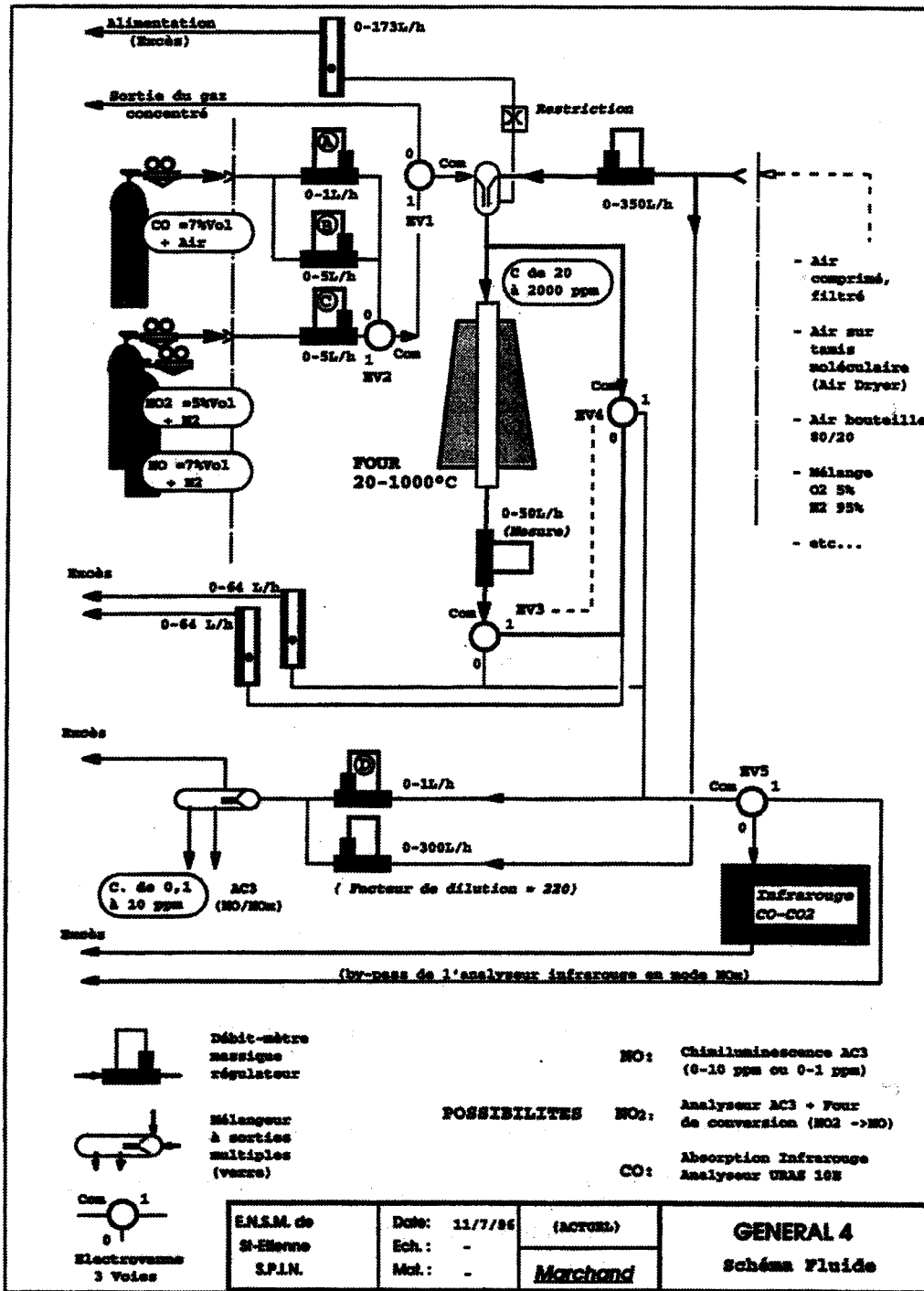
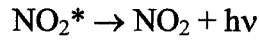
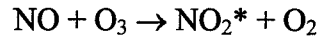


Figure IV.10. : schéma général des fluides [64].

Le photon est ensuite recueilli par un photomultiplicateur permettant ainsi la mesure de la concentration en monoxyde d'azote.

Le principe de mesure de la conductance est le même que celui utilisé précédemment : on mesure la tension aux bornes d'une résistance connue placée en série avec l'échantillon à tester. Dans les expériences réalisées en présence d'oxydes d'azote, les mesures de conductances sont effectuées en isotherme et non plus en balayage de température.

II.2.b. Résultats

Cette étude n'a été menée qu'avec les couches déposées par CVD.

II.2.b.1. Couches non modifiées

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des oxydes d'azote sur la réponse électrique d'une couche mince de dioxyde d'étain CVD non modifiée. Les expériences ont été réalisées à 300, 400 et 500°C et les résultats sont reportés sur le tableau IV.1. où l'on peut lire les valeurs de conductances enregistrées sous air et sous gaz pour chacune des températures ainsi que les valeurs de sensibilités correspondantes. De plus, pour chacune des températures, et ce pour les deux gaz, l'allure de la réponse est schématisée dans ce tableau.

Il faut noter que les sensibilités « négatives » correspondent en fait à une diminution de conductance en présence du gaz à tester.

On constate que le monoxyde d'azote induit une augmentation de conductance de la couche de dioxyde d'étain à haute température ($T > 400^{\circ}\text{C}$) mais en revanche, à 300°C, la conductance de l'échantillon décroît en présence de ce gaz. Dans le domaine de température pour lequel le monoxyde d'azote induit une augmentation de conductance (de 400 à 500°C), la sensibilité à ce gaz est d'autant plus importante que la température est élevée.

En présence de dioxyde d'azote NO₂, la conductance de la couche de dioxyde d'étain diminue quelle que soit la température de mesure. Cette diminution est d'autant plus forte que la température est basse.

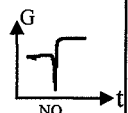
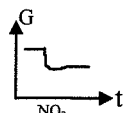
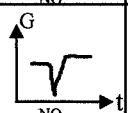
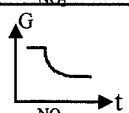
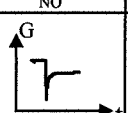
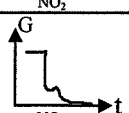
	Réponse en présence de NO				Réponse en présence de NO ₂			
	G _{air} (Ω ⁻¹)	G _{NO} (Ω ⁻¹)	S		G _{air} (Ω ⁻¹)	G _{NO₂} (Ω ⁻¹)	S	
500°C	4,2 10 ⁻⁶	4,8 10 ⁻⁶	0,14		9,8 10 ⁻⁶	5,9 10 ⁻⁶	-0,4	
400°C	2,1 10 ⁻⁶	2,2 10 ⁻⁶	0,05		4,9 10 ⁻⁶	7,8 10 ⁻⁷	-0,8	
300°C	2,6 10 ⁻⁶	7,8 10 ⁻⁷	-0,7		2,9 10 ⁻⁶	~0	-1	

Tableau IV.1. : réponses aux oxydes d'azote d'une couche SnO₂ obtenue par CVD (températures de mesure : 300 - 400 - 500°C).

II.2.b.2. Couche modifiée par du molybdène

Les mêmes expériences ont été menées avec une couche de dioxyde d'étain élaborée par CVD et recouverte par une couche de molybdène de 200 Å. Cette épaisseur a été choisie en fonction des résultats obtenus dans le chapitre précédent pour le platine ou le palladium : cette valeur correspond à une couche non continue mais avec suffisamment de matière pour être efficace. Les résultats sont résumés dans le tableau IV.2.

Globalement, les résultats obtenus avec l'échantillon de dioxyde d'étain CVD modifié par une couche de molybdène de 200 Å sont similaires à ceux enregistrés avec la couche pure :

- augmentation de conductance à haute température en présence de monoxyde d'azote mais diminution de conductance à 300°C ;
- diminution de conductance en présence de dioxyde d'azote quelle que soit la température de mesure.

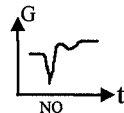
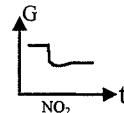
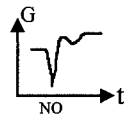
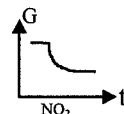
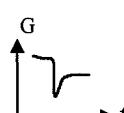

	Réponse en présence de NO				Réponse en présence de NO ₂			
	G _{air} (Ω ⁻¹)	G _{NO} (Ω ⁻¹)	S		G _{air} (Ω ⁻¹)	G _{NO₂} (Ω ⁻¹)	S	
500°C	3,6 10 ⁻⁶	4,5 10 ⁻⁶	0,25		5,1 10 ⁻⁶	3,5 10 ⁻⁶	-0,3	
400°C	1,9 10 ⁻⁶	3,2 10 ⁻⁶	0,7		3,7 10 ⁻⁶	5,9 10 ⁻⁷	-0,8	
300°C	6,9 10 ⁻⁶	3,1 10 ⁻⁶	-0,5		9,2 10 ⁻⁶	1,9 10 ⁻⁷	-0,9	

Tableau IV.2. : réponses aux oxydes d'azote d'une couche de SnO₂ obtenue par CVD et modifiée par du molybdène (températures de mesure : 300 - 400 - 500°C).

II.2.c. Interprétation

D'après les premiers résultats obtenus avec la couche de dioxyde d'étain modifiée par 200 Å de molybdène, il semble que le molybdène ait une action sur les oxydes d'azote. En effet, on constate que des petites différences apparaissent entre la sensibilité de la couche pure et celle de la couche modifiée: la sensibilité au monoxyde d'azote de la couche modifiée semble légèrement augmentée par la présence de molybdène alors que la sensibilité au dioxyde d'azote ne semble pas être affectée, voire légèrement diminuée. Le molybdène, bien qu'il soit sous forme oxydée (cf. Chapitre II), semble agir sur les oxydes d'azote. Pour vérifier ce fait, nous avons mis en place un montage expérimental permettant de mettre en évidence l'activité catalytique de ce matériau. Cette expérience nous a aussi permis de mieux comprendre les évolutions des deux oxydes d'azote (NO et NO₂) en fonction de la température.

Dans un premier temps, nous avons testé dans nos conditions de débit et de concentrations l'influence de la température sur la transformation des oxydes d'azote (NO₂ → NO et NO → NO₂). Pour cela, nous avons placé un porte-échantillon en alumine à l'intérieur de la cellule de quartz. Un flux gazeux dont la concentration en monoxyde d'azote ou dioxyde d'azote est fixée par le réglage des différents débitmètres massiques est introduit dans la cellule. Le four est porté à différentes températures (entre 100 et 600°C) et pour chacune de ces températures, l'atmosphère gazeuse est analysée en amont et en aval de ce four, ce qui

nous permet de quantifier l'influence de la température et du porte-échantillon sur les réactions de transformation des oxydes d'azote. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure IV.11 où l'on peut suivre l'évolution du pourcentage de conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote (figure IV.11a.) ainsi que l'évolution du pourcentage de conversion du dioxyde d'azote en monoxyde d'azote (figure IV.11b.) en fonction de la température du four. Dans le cas du monoxyde d'azote, la concentration initiale fixée par les dilutions est de 200 ppm alors que pour le dioxyde d'azote, elle est de 150 ppm.

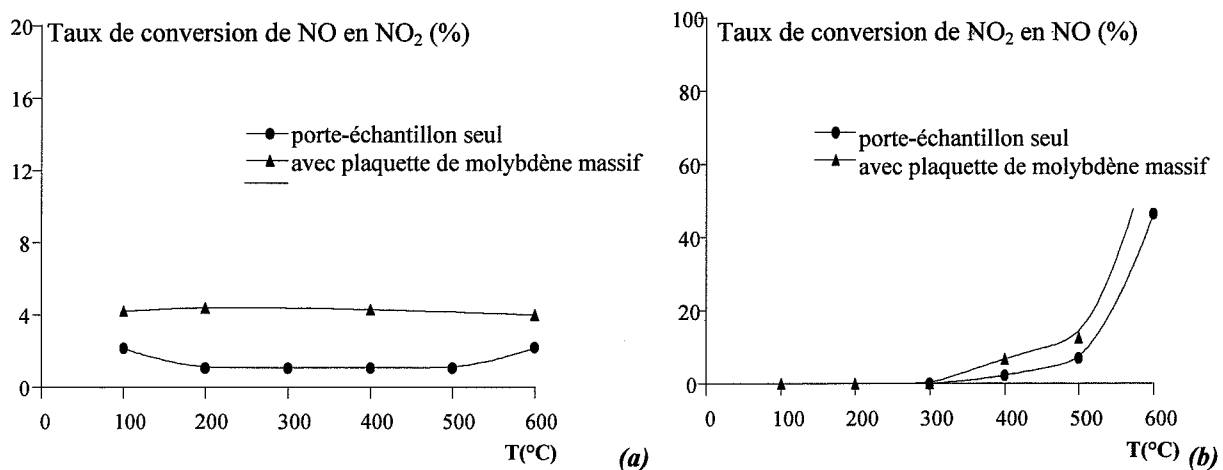


Figure IV.11. : taux de conversion de NO en NO₂ (a) et de NO₂ en NO (b) en fonction de la température (porte-échantillon seul et avec une plaquette de molybdène massif).

En ce qui concerne le dioxyde d'azote, on constate que le taux de conversion NO₂ → NO, qui est défini comme le rapport $(NO_{2\text{entrée}} - NO_{2\text{sortie}}/NO_{2\text{entrée}})$, est d'autant plus fort que la température est élevée. A 500°C, ce taux est de 7 % et il atteint 46 % à 600°C. Par conséquent, pour des températures supérieures à 300°C, les deux espèces NO_x seront présentes simultanément.

En ce qui concerne le monoxyde d'azote, on constate que le taux de conversion NO → NO₂ $(NO_{\text{entrée}} - NO_{\text{sortie}}/NO_{\text{entrée}})$ est constant sur tout le domaine de température et qu'il fluctue entre 1 et 2 %. Dans ce cas, on aura toujours quelques ppm de dioxyde d'azote dans le monoxyde d'azote.

Après avoir quantifié l'influence de la température sur la transformation des oxydes d'azote, nous avons mesuré l'activité catalytique du molybdène vis-à-vis de ces mêmes réactions. Pour cela, nous avons placé des plaquettes de molybdène massif sur le porte-échantillon et la même

expérience que celle décrite précédemment a été réalisée : mesure en amont et en aval de la cellule des concentrations en monoxyde d'azote et NO_x pour chaque température du four, et ce pour une concentration initiale de monoxyde d'azote de 200 ppm ou de dioxyde d'azote de 150 ppm. Les résultats sont reportés sur les figures IV.11a. et b. sur lesquelles l'on peut suivre les variations du taux de conversion de la réaction $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$ (a) et de la réaction $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ (b) en fonction de la température du four. On constate donc bien que le molybdène agit sur la réaction $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$ et ce de manière d'autant plus marquée que la température est élevée, puisque les taux de conversion de la réaction précédente sont supérieurs en présence de molybdène. Même si la différence mesurée entre les taux de conversion avec et sans molybdène reste faible (quelques %), il faut noter que ce résultat a été obtenu avec du molybdène massif présentant un état de surface très lisse et par conséquent possédant une faible surface spécifique. Or, l'efficacité d'un catalyseur est directement reliée à sa surface active. Dans notre cas, même avec une faible surface de molybdène, on observe des variations sur la transformation de dioxyde d'azote en monoxyde d'azote ce qui confirme l'intérêt de molybdène. Cependant, sachant que le molybdène passe de l'état métallique à l'état oxydé vers 320°C , on aurait pu s'attendre à ce que le taux de conversion de la transformation $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$ soit identique dans les deux cas de figure (avec et sans molybdène) à haute température. La différence observée peut certainement s'expliquer par le fait que la plaquette de molybdène n'est pas entièrement oxydée et une partie la plaquette est restée sous forme métallique. Cette supposition a été vérifiée par diffraction des rayons X des différentes plaquettes utilisées précédemment. On constate bien que plus la température de mesure est élevée, plus le pic correspondant au Mo métallique diminue mais en restant présent sur tout le domaine de température étudié (cf. figure II.27. su chapitre II). On peut aussi observer l'apparition des pics correspondants à l'oxyde de molybdène pour des températures comprises entre 300 et 400°C . En ce qui concerne la transformation $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$, on constate que son taux de conversion, en présence de molybdène, est constant sur tout le domaine de températures. Certes, la valeur enregistrée est supérieure à celle mesurée avec le porte-échantillon seul mais cette différence peut être attribuée au fait que les concentrations initiales en monoxyde d'azote ont pu légèrement varier entre les deux séries d'expériences. On peut donc conclure que dans cette transformation, le molybdène n'a pas d'effet catalytique.

II.3. Conclusions de l'étude sur le molybdène

Le molybdène est connu et utilisé pour son pouvoir catalytique dans la réaction $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$, notamment dans des appareils de mesure par chimiluminescence. C'est pour cette raison que nous avons testé l'influence d'une fine couche de Mo déposée à la surface de couches de dioxyde d'étain dans l'optique d'une détection sélective du monoxyde d'azote. Cependant, dans un premier temps, nous avons mesuré les variations de conductances de telles couches modifiées en présence de gaz « classiques » comme l'alcool, le monoxyde de carbone ou bien le méthane. Il ressort de ces expériences que le molybdène n'a pratiquement pas d'effet sur ces différents gaz puisque les sensibilités obtenues avec les couches modifiées sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec une couche pure. Même si ce résultat peut a priori sembler inintéressant, on peut tout de même noter que l'échantillon modifié par 1000 Å de molybdène possède des courbes de réponse $G = f(T)$ identiques à celles de l'échantillon pur. Par conséquent, cela signifie que les différents gaz peuvent atteindre la surface du dioxyde d'étain sans être perturbés par la couche superficielle et donc que cette couche superficielle est relativement poreuse. De plus, nous avons vu dans le Chapitre II que les couches de molybdène, dans nos conditions de test, se présentent sous forme oxydée. On se trouve donc en présence d'une couche poreuse isolante qui pourrait remplir le rôle d'une couche intermédiaire dans le cas d'une structure multicouches dioxyde d'étain/isolant/catalyseur métallique.

En ce qui concerne l'effet sur les oxydes d'azote, des petites différences ont pu être observées avec l'échantillon modifié par du molybdène par rapport à l'échantillon pur. Il semble que le molybdène favorise la détection du monoxyde d'azote par rapport au dioxyde d'azote. Cependant, les effets observés restent minimes mais confirment l'intérêt de l'étude d'un tel matériau.

Enfin, un dernier point à aborder concerne les oxydes d'azote et leur mise en œuvre. Grâce aux différentes expériences précédentes, on a pu mettre en évidence toute la complexité de ces gaz et notamment le fait qu'il est très difficile d'obtenir du monoxyde d'azote sans dioxyde d'azote et inversement. Nous reviendrons sur ce point au chapitre suivant.

III. Couches superficielles de cuivre

Le cuivre a lui aussi été choisi pour améliorer la détection des couches de dioxyde d'étain vis-à-vis des oxydes d'azote. Des recherches actuelles semblent montrer tout l'intérêt de ce métal pour la transformation des oxydes d'azote et donc son utilisation dans les pots catalytiques pour l'automobile [65]. D'autre part, récemment, certains auteurs [66] ont étudié l'influence de l'épaisseur de couches d'oxyde de cuivre dans une structure dioxyde d'étain/alumine/oxyde de cuivre pour la détection des hydrocarbures, de l'alcool et du dioxyde d'azote.

III.1. Résultats expérimentaux (gaz « classiques »)

Aussi bien pour les couches de dioxyde d'étain CVD que pour les couches de dioxyde d'étain évaporées, nous n'avons testé qu'une épaisseur de cuivre pour chaque type de dioxyde d'étain. L'épaisseur théorique de cette couche est de 100 Å mais comme nous l'avons vu au Chapitre II, la quantité déposée réellement est certainement supérieure. Comme dans le cas du palladium ou celui du molybdène, la couche de cuivre se trouve en fait sous forme oxydée et là encore, comme précédemment pour le molybdène, on utilisera abusivement le terme « cuivre » pour « oxyde de cuivre » dans la suite du chapitre.

III.1.a. Couche CVD

Sur les figures IV.12a. et b. sont reportées les courbes $G = f(T)$ pour un échantillon SnO_2 pur (a) et pour une couche modifiée par du cuivre (b). On constate que les allures des courbes sont absolument différentes. La couche pure présente, comme nous l'avons vu de nombreuses fois, une réponse sous alcool très supérieure à celle sous monoxyde de carbone ou sous méthane, les réponses pour ces deux derniers gaz étant pratiquement confondues. De plus, la courbe obtenue sous air se situe toujours au-dessous des courbes obtenues sous les différents gaz précédents. Il en est tout autrement pour la couche modifiée par du cuivre. Dans ce cas, quel que soit le gaz, la conductance augmente avec la température, avec, semble-t-il, une courbe sous air située au-dessus des courbes obtenues sous les différents gaz. Ce résultat a été

obtenu avec plusieurs échantillons différents, toujours modifiés par la même épaisseur de cuivre.

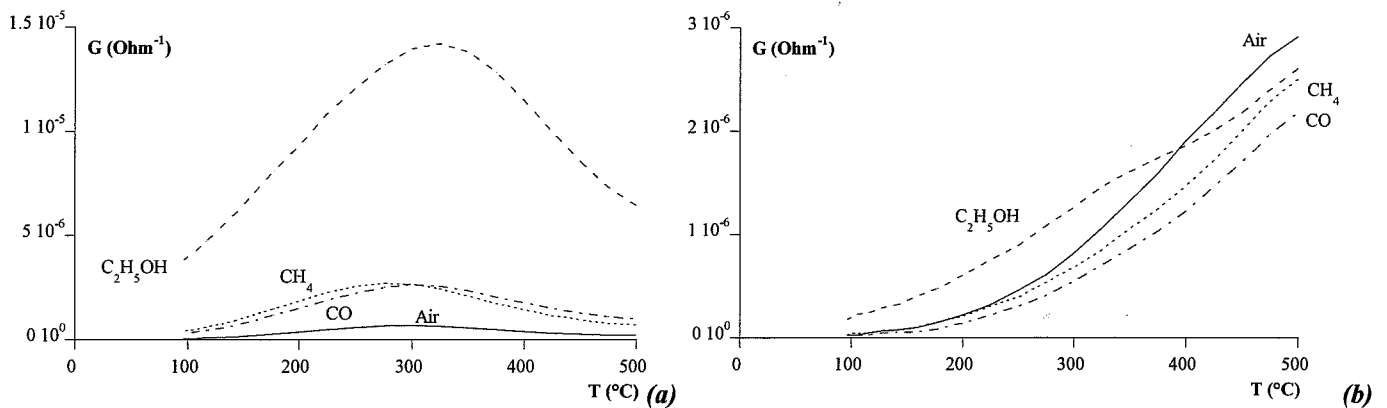


Figure IV.12. : $G = f(T)$ pour une couche obtenue par CVD non modifiée (a) et modifiée par 100 \AA de cuivre (b) - air - alcool - monoxyde de carbone - méthane.

Au niveau des valeurs de conductance, on obtient des valeurs de l'ordre de quelques $10^{-6} \Omega^{-1}$ pour la couche modifiée ce qui correspond aux valeurs obtenues sous monoxyde de carbone ou méthane pour la couche pure.

Enfin, si l'on s'intéresse aux sensibilités, elles sont pratiquement nulles pour la couche modifiée ou très faiblement négatives.

III.1.b. Couche obtenue par évaporation réactive

La même épaisseur de cuivre ($\sim 100 \text{\AA}$) a été déposée à la surface de couches de dioxyde d'étain obtenue par évaporation réactive. Les courbes $G = f(T)$ pour la couche pure (a) et la couche modifiée (b) sont reportées sur la figure IV.13. Contrairement aux couches CVD, la présence de cuivre ne modifie pas de manière radicale l'allure des courbes conductance-température. Comme pour la couche pure, la couche modifiée présente une réponse sous alcool plus élevée que celle sous monoxyde de carbone, elle-même plus importante que celle sous méthane. Cependant, l'écart entre les courbes sous alcool et celle sous monoxyde de carbone est plus réduit dans le cas de la couche modifiée et à 500 $^{\circ}\text{C}$, les deux courbes sont confondues.

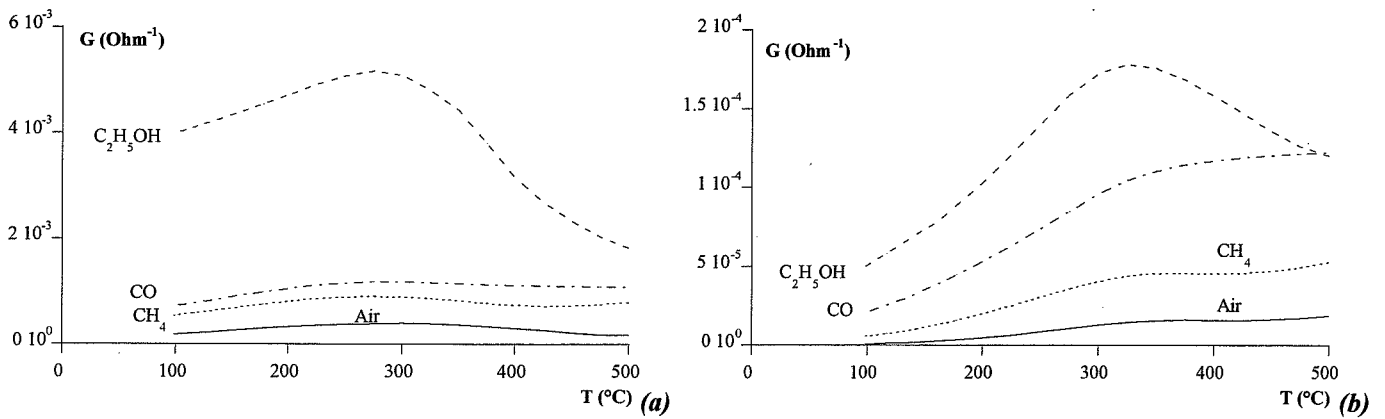


Figure IV.13. : $G = f(T)$ pour une couche obtenue par évaporation non modifiée (a) et modifiée par 100 Å de cuivre (b) - air - alcool - monoxyde de carbone - méthane.

Au niveau des valeurs de conductance, on constate que la présence de cuivre abaisse toutes les conductances, surtout celles mesurées sous alcool. Ainsi, pour la couche pure, la conductance mesurée à 500°C sous alcool est de $1,8 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ alors que dans les mêmes conditions de test, elle est de seulement de $1,2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ pour la couche modifiée. Cette diminution de conductance est moins importante dans la cas du méthane ou du monoxyde de carbone, gaz pour lequel la valeur de conductance à 500°C passe de $1,1 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ pour la couche pure à $1,2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ pour la couche modifiée.

Par conséquent, en prenant en compte les sensibilités, on constate que le cuivre abaisse la sensibilité à l'alcool à haute température sans trop affecter la sensibilité au monoxyde de carbone.

III.2. Explication et compréhension des phénomènes

III.2.a. Couche CVD

Nous avons vu que la couche CVD modifiée par le cuivre présente une réponse tout à fait différente de la couche pure : d'une part, la conductance augmente de manière continue avec la température, et ce quel que soit le gaz ; d'autre part, en présence de gaz réducteur, la conductance est faiblement diminuée. Ce comportement correspond au comportement d'un semi-conducteur de type p. Il semble donc que la mesure du dioxyde d'étain soit court-

circuitée par la couche de cuivre. En effet, le cuivre ou plutôt l'oxyde de cuivre est connu pour être un semi-conducteur de type p. Tout se passe donc comme si l'on ne prenait en compte que la couche de cuivre. On retrouve le même résultat que celui obtenu avec le platine. Cela confirme le fait que la valeur réelle de l'épaisseur de cuivre est largement supérieure à la valeur théorique attendue (comme nous l'avons vu au cours du Chapitre II). Pour vérifier que le comportement observé précédemment correspond bien à celui du cuivre seul, nous avons réalisé un échantillon comportant les deux électrodes d'or pour la prise de contact et une couche de cuivre déposée dans les mêmes conditions que celles de l'étude. Cet échantillon a alors été testé comme une couche de dioxyde d'étain. Les courbes $G = f(T)$ d'un tel échantillon sont reportées sur la figure IV.14.

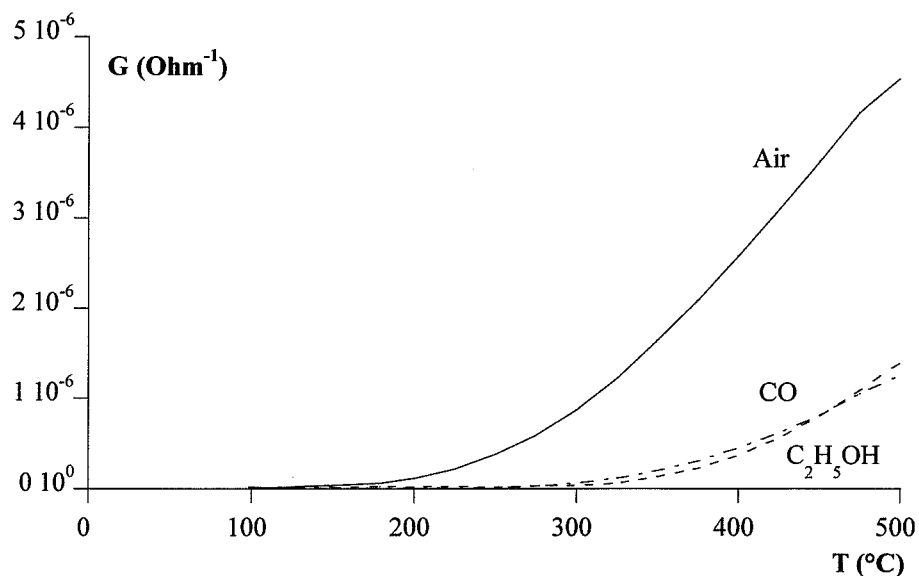


Figure IV.14. : $G = f(T)$ pour une couche de cuivre - air - alcool - monoxyde de carbone - méthane.

On retrouve le même comportement aussi bien au niveau de l'allure des courbes qu'au niveau des valeurs de conductance ou de la position relative des différentes courbes les unes par rapport aux autres. Il semble donc que l'on mesure la conductance de la couche de cuivre uniquement. Cela confirme aussi que les valeurs des épaisseurs de cuivre sont largement plus fortes que celles attendues.

III.2.b. Couche obtenue par évaporation

Pour la couche de dioxyde d'étain obtenue par évaporation, le cuivre ne modifie pas radicalement la réponse aux différents gaz. Les deux points intéressants à retenir sont :

- diminution de la conductance sous air ;
- diminution très nette de la réponse sous alcool surtout pour des températures supérieures à 300°C.

Pour expliquer la diminution de conductance sous air en présence de cuivre, les mêmes explications que celles décrites dans le paragraphe concernant la silice ou le molybdène peuvent être utilisées : transfert d'oxygène entre l'oxyde de cuivre et le dioxyde d'étain .

En ce qui concerne la forte diminution de la réponse sous alcool, il semble donc que le cuivre ait une activité catalytique vis-à-vis de la décomposition de l'alcool. Pour mettre en évidence ce phénomène, des expériences similaires à celles décrites dans le chapitre précédent (cas du platine) ont été réalisées avec des plaquettes de cuivre. Elles consistent à analyser les gaz en amont et en aval d'une cellule de test contenant le matériau à tester placé sur un four. Pour quantifier la décomposition de l'alcool, on suit avec un analyseur IR la quantité de dioxyde de carbone formé, sachant que, globalement, une molécule d'alcool qui se décompose, donne deux molécules de dioxyde de carbone. Les mesures ont été réalisées à 300°C. Les résultats sont les suivants :

	cellule vide	cuivre massif	couche mince de cuivre ($e \sim 200\text{Å}$)
Taux de conversion $T = 300^\circ\text{C}$	31 %	50 %	31 %

On constate bien que le cuivre agit sur la décomposition de l'alcool puisqu'à 300°C, température intermédiaire pour laquelle la décomposition thermique de l'alcool est moyenne, le taux de conversion passe de 31 % pour la cellule vide à 50 % pour la cellule contenant une plaquette de cuivre. Le fait que l'on n'observe pas de différence avec la couche mince est dû à la très faible quantité de matière. Pour mémoire, dans la chapitre précédent, les couches de

platine utilisées pour ce type de mesure avaient une épaisseur de 4000 Å alors que dans ce cas, l'épaisseur de la couche est de quelques centaines d'angströms.

III.3. Résultats expérimentaux avec les oxydes d'azote

Les mêmes expériences que celles menées avec la couche de dioxyde d'étain CVD modifiée par du molybdène ont été réalisées avec l'échantillon de dioxyde d'étain CVD modifié par du cuivre. Les résultats sont reportés dans le tableau IV.3.

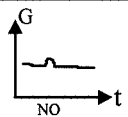
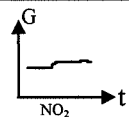
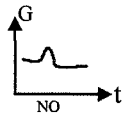
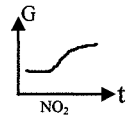
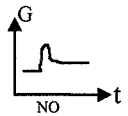
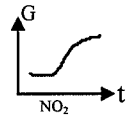
	Réponse en présence de NO (200 pm)				Réponse en présence de NO ₂ (150 ppm)			
	G _{air} (Ω ⁻¹)	G _{NO} (Ω ⁻¹)	S		G _{air} (Ω ⁻¹)	G _{NO₂} (Ω ⁻¹)	S	
500°C	9,8 10 ⁻⁶	9,8 10 ⁻⁶	0		9,9 10 ⁻⁶	1 10 ⁻⁵	0,01	
400°C	7,4 10 ⁻⁶	6,9 10 ⁻⁶	-0,1		7,8 10 ⁻⁶	9,8 10 ⁻⁶	0,25	
300°C	4,6 10 ⁻⁶	4,7 10 ⁻⁶	0,02		4,6 10 ⁻⁶	7,1 10 ⁻⁶	0,54	

Tableau IV.3. : réponses aux oxydes d'azote d'une couche de SnO₂ obtenue par CVD et modifiée par du cuivre (températures de mesure : 300 - 400 - 500°C).

D'après le tableau précédent, on constate que l'échantillon est pratiquement insensible au monoxyde d'azote alors qu'il présente une sensibilité importante au dioxyde d'azote, d'autant plus grande que la température est basse.

Comme nous l'avons vu, les variations de conductance peuvent être attribuées au cuivre et non au dioxyde d'étain. Par conséquent, on retrouve le comportement d'un semi-conducteur de type p : augmentation de conductance en présence d'un gaz oxydant et diminution de conductance en présence d'un gaz réducteur. Dans le cas du cuivre, nous avons vu que la diminution de conductance sous gaz réducteur comme l'alcool ou le monoxyde de carbone était très faible et l'on retrouve ce résultat avec le monoxyde d'azote. Par contre, avec le

dioxyde d'azote, l'augmentation de conductance est plus marquée, surtout dans le domaine des basses températures pour lequel le dioxyde d'azote est plus stable.

III.4. Conclusions de l'étude sur le cuivre

Les résultats obtenus avec le cuivre montrent que ce matériau a une action catalytique vis-à-vis de la décomposition de l'alcool ce qui peut être utilisé dans l'optique de l'amélioration de détection du monoxyde de carbone ou du méthane dans des applications domestiques. Ce fait a été mis en évidence avec les couches de dioxyde d'étain obtenues par évaporation. Dans le cas des couches CVD, la couche de cuivre superficielle court-circuite la mesure de la couche de dioxyde d'étain. Ainsi, les variations observées correspondent à la couche d'oxyde de cuivre seule, qui se comporte comme un semi-conducteur de type p.

En ce qui concerne la détection des oxydes d'azote, on retrouve le comportement semi-conducteur de type p puisque la présence de dioxyde d'azote, gaz oxydant, induit plutôt une augmentation de conductance.

IV. Conclusions du chapitre IV

Dans ce chapitre, nous avons testé d'autres matériaux que le platine et le palladium (chapitre III) pour réaliser des filtres permettant de modifier la phase gazeuse en amont du dioxyde d'étain, soit par séparation physique (silice), soit par réaction chimique avec un catalyseur (cuivre et molybdène), ces deux derniers métaux ayant été choisis pour leur effet vis-à-vis des oxydes d'azote.

Dans un premier temps, nous nous sommes donc intéressés à la silice dans le but de réaliser une filtration en amont du dioxyde d'étain. Les couches réalisées dans les conditions de l'étude ne semblent pas avoir l'effet désiré. Cependant, il est intéressant de noter que pour certains échantillons possédant une épaisseur de silice relativement importante, les valeurs de conductance ainsi que les valeurs de sensibilité sont peu affectées. Dans ce cas, les couches de silice pourraient servir de support pour un catalyseur métallique comme le platine, afin

d'augmenter l'efficacité du catalyseur et d'éviter les problèmes de court-circuit. Il faut noter que le point le plus délicat de cette étude concerne le manque de reproductibilité des résultats et la difficulté de réaliser de nombreux échantillons du fait que le dispositif expérimental ne se trouve pas dans les locaux du laboratoire.

En ce qui concerne les deux autres matériaux, ils ont été étudiés pour améliorer la détection des couches de dioxyde d'étain vis-à-vis des oxydes d'azote. Deux points sont à prendre en compte avec ces gaz : premièrement, il est très difficile de générer une phase gazeuse contenant du monoxyde d'azote sans dioxyde d'azote ; deuxièmement, ces deux gaz ont des effets opposés sur la conductance du dioxyde d'étain. En effet, le monoxyde d'azote, gaz réducteur, induit une augmentation de conductance du semi-conducteur alors que le dioxyde d'azote, gaz oxydant, entraîne une diminution de conductance.

Les expériences menées avec le molybdène montrent que ce métal (qui se trouve en fait sous forme oxydée dans nos conditions de test : recuit initial à 600°C) a peu d'effet sur la réponse des couches minces de dioxyde d'étain vis-à-vis de gaz comme l'alcool, le monoxyde de carbone ou le méthane. On peut cependant noter que l'on retrouve le même comportement avec l'épaisseur que celui obtenu avec des couches de platine ou de palladium: lorsque l'épaisseur de molybdène augmente, les valeurs de conductance passent par un minimum puis elles augmentent de nouveau avec de fortes valeurs d'épaisseurs de molybdène. On pourrait attribuer ce phénomène à un échange d'oxygène entre le métal oxydé et le semi-conducteur. Vis-à-vis des oxydes d'azote, il semble que le molybdène ait un effet sur la détection du monoxyde d'azote puisque l'on observe une meilleure sensibilité à ce gaz dans le cas de la couche modifiée par du molybdène par rapport à celle non modifiée. Il semble que le molybdène convertisse bien une partie des quelques ppm de dioxyde d'azote toujours présentes dans le monoxyde d'azote. Cependant, pour obtenir de meilleurs résultats, il serait intéressant de déposer une quantité de molybdène plus importante et donc, pour cela, d'utiliser des couches de dioxyde d'étain obtenues par évaporation réactive qui présentent une plus grande surface spécifique.

Quant au cuivre (qui se trouve lui aussi sous une forme oxydée), il semble intéressant pour une détection préférentielle du monoxyde de carbone en présence d'alcool à 500°C (cas des couches de dioxyde d'étain obtenues par évaporation). Quant aux résultats obtenus avec les

couches CVD, ils ne sont pas représentatifs de l'effet de la couche de cuivre sur le dioxyde d'étain mais plutôt du comportement de la couche de cuivre elle-même : en effet, l'épaisseur de la couche de cuivre est trop importante par rapport à celle du dioxyde d'étain et on retrouve le problème du shunt de la couche de dioxyde d'étain par la couche superficielle comme dans le cas du platine dans le chapitre précédent.

Enfin, un dernier point à souligner réside dans la complexité des réactions entre oxydes d'azote et la difficulté de maîtriser parfaitement une phase gazeuse contenant du monoxyde d'azote ou du dioxyde d'azote, en particulier s'il l'on prend en compte le paramètre température. Pour minimiser l'influence des fours de test sur ces oxydes d'azote, il apparaît intéressant de réaliser le même type d'expérimentations que celles présentées dans ce chapitre, en utilisant directement des micro-capteurs avec leur propre système de chauffage. Cela permettra, d'une part, de diminuer le volume de la cellule de test mais surtout, de minimiser considérablement l'influence de la température et donc de mieux contrôler la phase gazeuse contenant les oxydes d'azote. C'est ce que nous verrons dans le prochain chapitre.

Chapitre V

Elaboration de microcapteurs de gaz à base de dioxyde d'étain.

Application à la détection des oxydes d'azote

Nous avons vu dans les chapitres précédents comment il est possible de modifier la sensibilité de couches minces de dioxyde d'étain par un dépôt superficiel. Cette étude a été menée dans l'optique d'obtenir des capteurs de gaz plus sélectifs. Nous allons donc voir dans ce chapitre quelle est l'incidence sur les performances du dioxyde d'étain du passage du matériau sensible déposé sur un substrat d'alumine et testé dans une cellule à une structure capteur intégrant directement le système chauffant. Grâce à ces capteurs, nous essayerons de mieux comprendre le comportement des oxydes d'azote avec la température et par la suite, leur effet sur le dioxyde d'étain. Même si généralement, il est plus compliqué d'utiliser des capteurs puisqu'il faut intégrer les problèmes de connectique ou de gradient de température de l'élément sensible, cela peut présenter dans le cas des oxydes d'azote l'avantage de pouvoir réduire les cellules de test et ainsi mieux maîtriser la phase gazeuse.

I. Intérêt des microcapteurs

Depuis de nombreuses années, l'équipe "Chimie-Physique des Semi-conducteurs" a développé, en collaboration avec une PME de la région lyonnaise (CORECI), un capteur chimique de gaz à base de dioxyde d'étain. L'élément sensible de ce capteur est un petit barreau de dioxyde d'étain fritté (2 x 0,5 x 0,5 mm) obtenu par compression d'une poudre. Il est collé au moyen d'une pâte d'or sur un substrat en alumine comprenant une résistance de platine assurant le rôle de chauffage et deux électrodes en or afin de suivre les variations de résistance de l'élément sensible en présence de gaz (figure V.1.).

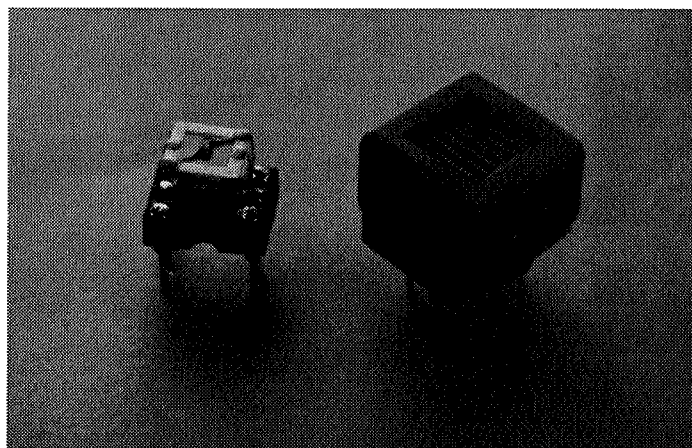


Figure V.1. : capteur CORECI.

Ce dispositif a été utilisé dans de nombreuses applications comme le suivi de pollution sous le tunnel de Croix-Rousse [67], la détection d'hydrogène dans l'azote ou dans des applications domestiques comme le contrôle des odeurs [68]. Dans le premier cas, on peut voir sur la figure V.2. qu'il est possible de corréler directement le signal du capteur à la présence de monoxyde de carbone.

En effet, lors de cette expérimentation, le capteur de gaz était placé en parallèle avec un analyseur infrarouge calibré sur les bandes d'absorption du monoxyde de carbone. On constate que les variations enregistrées par l'analyseur correspondent aux variations de réponse du capteur. Ainsi, malgré le manque de sélectivité généralement affiché par ce type de capteurs semi-conducteurs, il est donc possible de trouver des points de fonctionnement de ces capteurs permettant leur utilisation comme indicateur du niveau de pollution, ce qui présente

de nombreux avantages par rapport aux méthodes traditionnelles d'analyses comme un plus faible encombrement et surtout un coût très réduit.

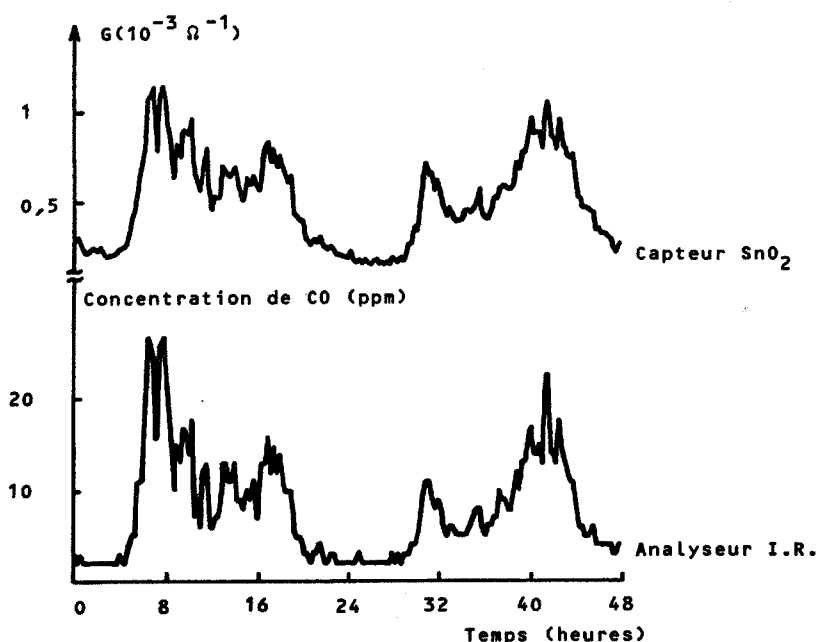


Figure V.2. : comparaison des réponses d'un capteur SnO₂ et d'un analyseur infrarouge (CO). Tunnel de Croix Rousse.

Bien que de tels capteurs soient utilisables dans certaines applications, il est intéressant de se tourner vers une solution micro-capteur dans laquelle l'élément sensible se trouve sous forme de couche mince, et ce pour de nombreuses raisons qui se situent aussi bien au niveau de l'élaboration du capteur qu'au niveau de son utilisation (cyclage en température, réseau de multi-capteurs).

I.1. Applications industrielles

En ce qui concerne l'élaboration des capteurs, les méthodes de dépôt décrites dans ce travail doivent être assez facilement transposables au niveau industriel, et par la suite, cela devrait permettre d'obtenir des capteurs reproductibles en grande série. D'autre part, un des grands intérêts d'avoir l'élément sensible sous forme d'une couche mince est une meilleure stabilité dans le temps comme nous l'avons souligné dans le Chapitre I.

En milieu industriel, l'utilisation de micro-capteurs permet de diminuer la puissance nécessaire pour chauffer l'élément sensible qui doit se trouver à une température comprise entre 300 et 500°C et de réduire l'encombrement du dispositif. Avec de tels capteurs, il est donc possible de travailler en mode pulsé, c'est-à-dire que la température du capteur varie de manière cyclique entre une valeur basse (environ 100°C) et une valeur haute (environ 400 à 500°C), et ce en quelques dixièmes de seconde. De nombreux capteurs actuellement disponibles sur le marché utilisent ce mode de fonctionnement [27, 28, 29]. De plus, vu le faible coût de tels dispositifs par rapport à des moyens d'analyse traditionnels comme la spectroscopie infrarouge, on peut multiplier le nombre de points de mesure pour avoir une meilleure représentation de la phase gazeuse à analyser et développer ainsi des systèmes multi-capteurs permettant l'utilisation de méthodes de traitement évoluées comme les réseaux neuronaux.

I.2. Détection des oxydes d'azote

Notre premier objectif est d'obtenir des capteurs de gaz dont l'élément sensible se trouve sous forme de couche mince pour toutes les raisons que nous venons de voir. Mais un deuxième point important pour lequel nous avons voulu aller jusqu'à cette réalisation concerne la détection des oxydes d'azote. En effet, il est très difficile de maîtriser complètement une phase gazeuse contenant des oxydes d'azote et par conséquent, de comprendre tous les phénomènes mis en jeu lors de la variation de conductance du dioxyde d'étain en présence de ces gaz. L'utilisation de micro-capteurs est apparue intéressante dans la mesure où grâce à ces dispositifs, il est possible de diminuer la taille de la cellule de test et, surtout, de réduire la zone chauffante, ce qui a pour conséquence une meilleure homogénéité de la phase gazeuse. Dans les cellules utilisées jusqu'à présent, le four était constitué d'un bloc de laiton assez important ce qui crée un fort gradient de température entre la surface du four et les parois de la cellule. De plus, compte tenu des débits imposés par l'installation (3 l/h) et du volume totale de l'enceinte (environ 1l), la phase gazeuse n'est pas identique en tout point de la cellule. Ces deux problèmes peuvent ainsi être en partie résolus par l'utilisation de capteurs.

II. Réalisation de micro-capteurs

II.1. Développement du substrat

Le point principal à prendre en compte pour la réalisation de capteurs concerne le substrat sur lequel sera déposée la couche mince de dioxyde d'étain. Il doit comprendre un dispositif permettant de porter l'élément sensible à une température allant jusqu'à 500°C et un système pour mesurer la résistance de ce dernier. Le laboratoire développe, depuis une quinzaine d'années, différents types de capteurs tels que les capteurs à base de dioxyde d'étain bien évidemment, mais aussi, plus récemment, des capteurs de gaz de type potentiométrique à base d'alumine- β [69]. Dans ces différentes études, des substrats ont été développés qui remplissent les deux conditions énoncées précédemment (chauffage et prise de contact). Nous avons donc, dans le cadre d'une étude préliminaire, déposé des couches minces de dioxyde d'étain sur ces différents substrats qui sont présentés sur la figure V.3.

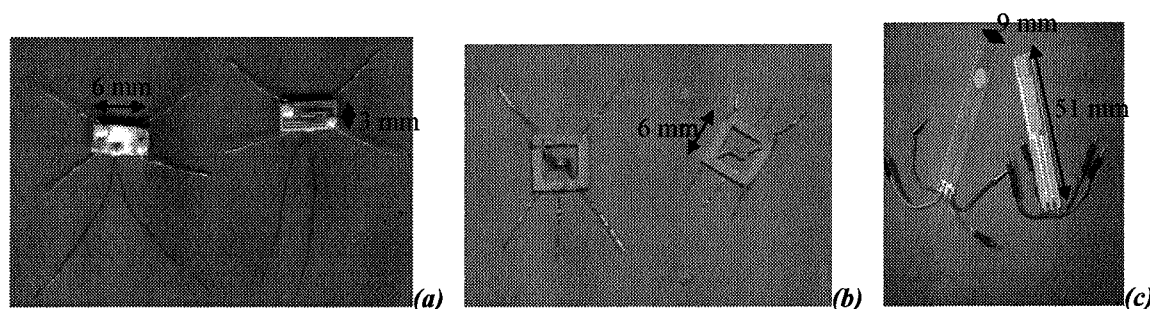


Figure V.3. : différents substrats - A2000 (a) - A5000 (b) - ECONOX (c).

Les deux premiers types de substrats ont été développés en collaboration avec la société CORECI ; le troisième concerne les capteurs de type potentiométrique développé dans le cadre d'un projet européen (ECONOX). Dans tous les cas, le chauffage est assuré par une résistance de platine sérigraphiée. Pour cette étude de faisabilité, nous avons, dans un premier temps utilisé les couches minces de dioxyde d'étain élaborées par CVD puisqu'elles présentent une tenue mécanique supérieure à celle des couches obtenues par évaporation réactive. Les premiers essais de dépôt de couche CVD sur les deux premiers types de substrats ont mis en évidence un certain nombre de problèmes liés à la méthode de dépôt elle-même. Tout d'abord, sur les substrats existants, les électrodes d'or étaient réalisées sous forme de couche épaisse (5 à 10 μm) ce qui avait pour conséquence de créer une marche importante vis-

à-vis de la couche de dioxyde d'étain dont l'épaisseur est de 500 Å. D'autre part, pour déposer du dioxyde d'étain uniquement sur l'emplacement du chauffage, il était nécessaire de réaliser un cache pour masquer les électrodes et les différents contacts. Or, comme la zone laissée libre était restreinte et située au milieu du masque, nous avons eu des problèmes « d'ombre », surtout dans le cas du substrat A5000. Les tests électriques de ces capteurs ont été menés sur un banc de test automatisé (figure V.4.) qui permet de contrôler et d'enregistrer la température du capteur ainsi que de générer une phase gazeuse de composition connue au moyen de débitmètres massiques pour réaliser les dilutions de gaz à partir de bouteilles-étalon.

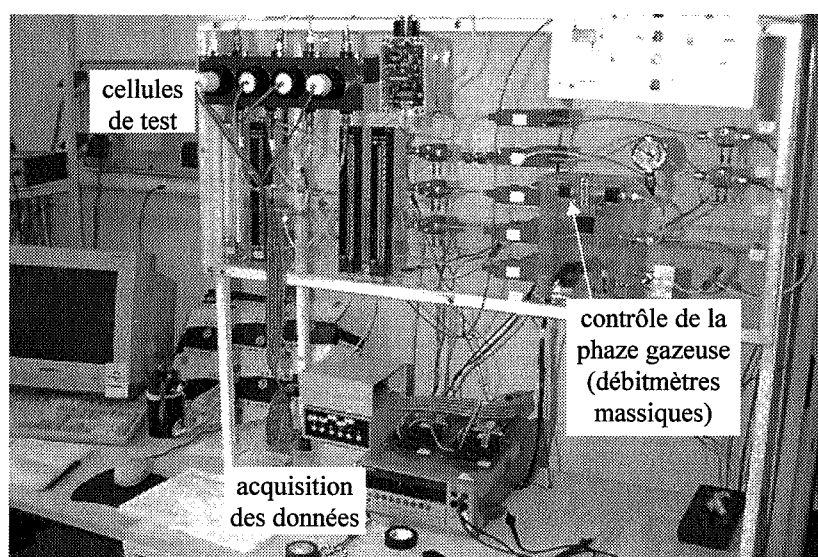


Figure V.4. : banc de test.

Les gaz étudiés sont l'alcool (100 ppm), le monoxyde de carbone (300 ppm) et le méthane (1000 ppm). Comme pour les couches testées dans la cellule, nous suivons l'évolution de la conductance en descente de température entre 500°C et la température ambiante. Seuls les temps de test sont différents : le palier de température à 500°C dure 30 minutes et la descente de température s'effectue en 5 minutes. Les allures des courbes $G = f(T)$ d'un capteur CVD substrat A2000 (a) et d'un capteur CVD substrat A5000 (b) sont reportés sur la figure V.5.

Pour mémoire, les courbes $G = f(T)$ d'une couche identique CVD testée dans la cellule de mesure sont également reportées sur cette figure (V.5c.). On constate que dans le cas du substrat A5000, les courbes de réponse sont identiques pour l'air, le monoxyde de carbone et le méthane. Seule la courbe de réponse sous alcool se distingue des autres courbes mais aucun pic de conductance n'est enregistré. Il en est presque de même dans le cas du substrat A2000.

Cependant, les courbes de monoxyde de carbone et de méthane sont légèrement supérieures à celle de la courbe sous air. Les principaux problèmes rencontrés avec ces deux substrats sont donc, d'une part la marche créée par les électrodes d'or et d'autre part la zone de dépôt trop restreinte.

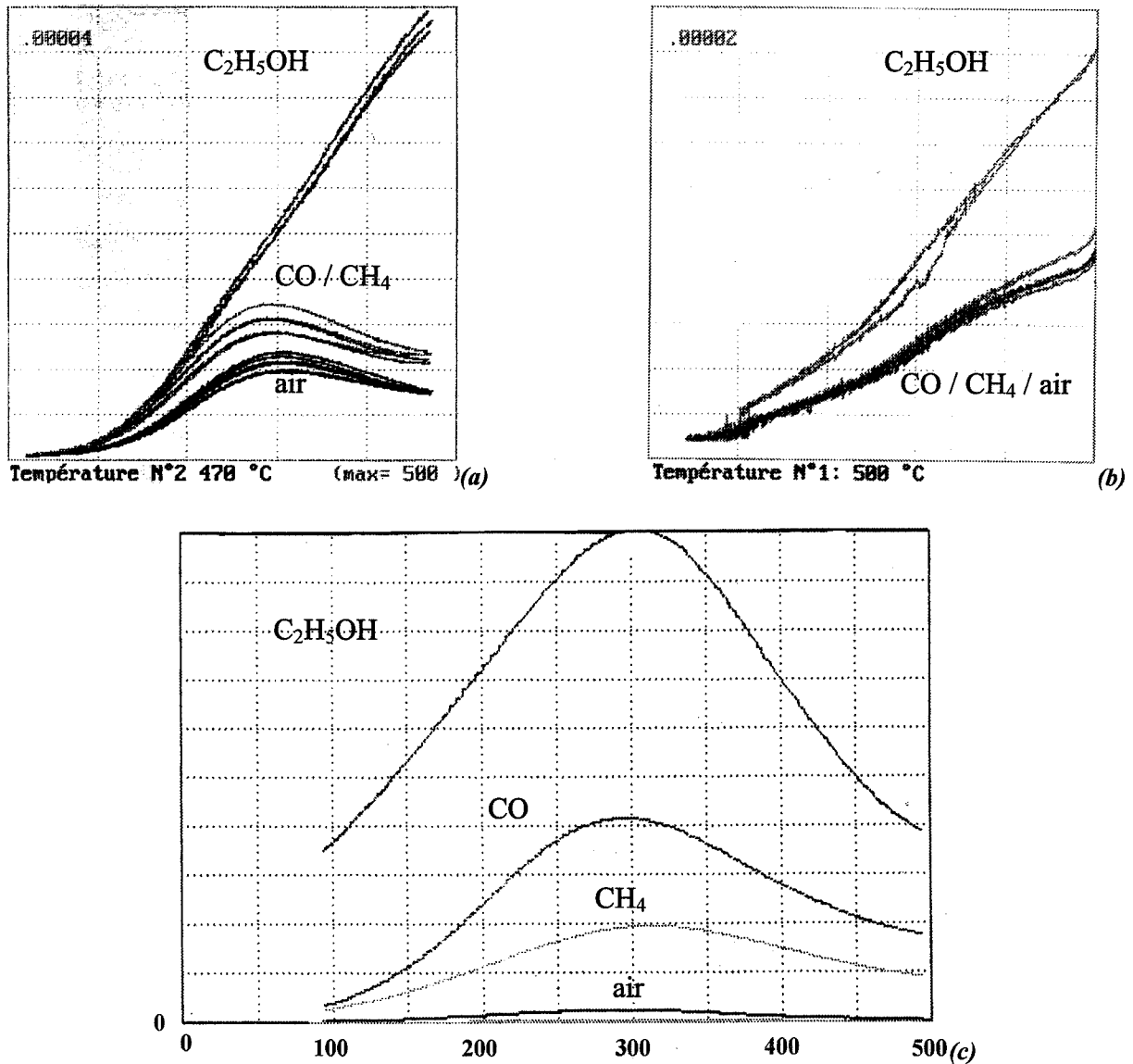


Figure V.5.: réponse d'une couche mince de SnO₂ obtenue par CVD déposée sur un substrat A2000 (a), A5000 (b) et sur alumine (c).

Pour s'affranchir du problème de masquage, nous avons utilisé les substrats ECONOX qui permettent d'avoir une zone de dépôt plus grande et donc d'éviter les problèmes d'ombre. Il existe deux types de substrats pour lesquels la différence se situe au niveau du chauffage : dans un cas, la résistance de platine et les électrodes d'or sont du même côté du substrat et elles sont séparées par une couche de diélectrique qui joue le rôle d'isolant électrique ; dans

l'autre cas, la résistance de platine se trouve sur le côté opposé du substrat. Par conséquent, dans un cas, la couche de dioxyde d'étain sera directement déposée sur l'alumine, ce qui se rapproche des échantillons réalisés dans la première partie de l'étude ; dans l'autre cas, elle sera en contact avec la couche de diélectrique et les effets de cette dernière sur le dioxyde d'étain ne sont pas connus.

Toutes ces remarques faites au vu des résultats obtenus avec les capteurs utilisant des substrats déjà existants nous ont amené à développer un nouveau type de substrat plus adapté aux couches minces de dioxyde d'étain. Nous avons gardé le principe du substrat ECONOX dans lequel la zone sensible se trouve à l'extrémité du substrat, ce qui évite des problèmes de masquage lors du dépôt et permet aussi de simplifier les opérations de soudage des fils de connexion. En effet, il suffit de souder à l'étain, des fils électriques à l'extrémité des plages d'or. De plus, comme nous souhaitons réaliser un micro-capteur, nous avons gardé la même surface de chauffage que celle du substrat A5000. Enfin, pour pouvoir déposer directement la couche sensible sur de l'alumine, nous avons opté pour une structure double-faces : sur l'une des faces, on trouve la résistance qui assure le chauffage ; sur l'autre, deux plages d'or obtenues à partir d'une pâte organo-métallique sur lesquelles on viendra déposer la couche de dioxyde d'étain. L'utilisation de cette pâte d'or permet d'obtenir un dépôt dont l'épaisseur est proche de celle d'une couche mince (environ 500 nm) et par conséquent, d'éviter le problème de marche. Cette structure se trouve représentée sur la figure V.6.

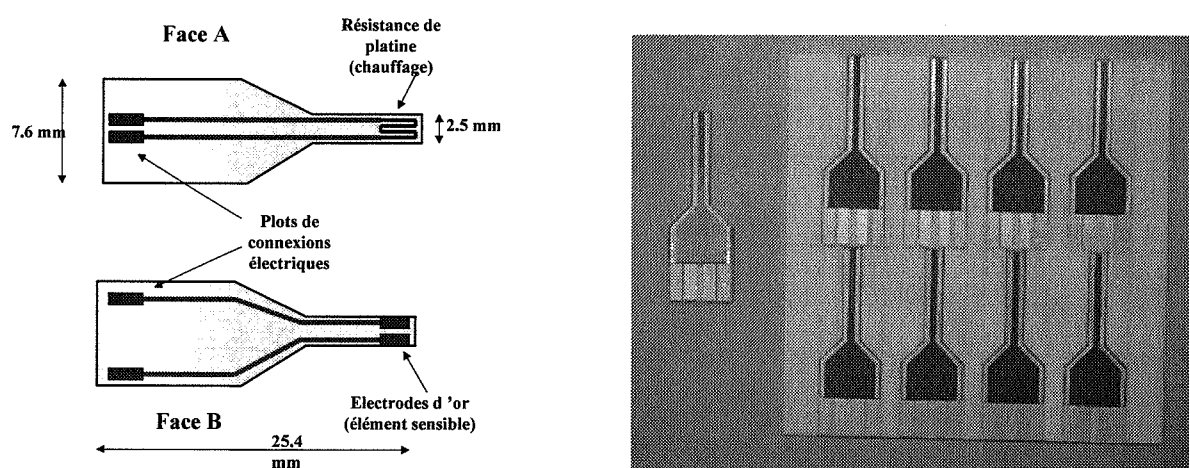


Figure V.6. : substrat « bouteille » avec résistance de chauffage en ruthénium.

La résistance de chauffage est en oxyde de ruthénium, d'une valeur de 12 à 13 Ω , recouverte par une couche de diélectrique. Une tension est appliquée aux bornes de cette résistance pour assurer le chauffage de l'élément sensible. Le premier travail a consisté à établir la correspondance entre tension appliquée et température du substrat. En effet, on ne retrouve pas le même comportement avec ce type de résistance que celui observé avec les résistances de platine pour lesquelles la valeur varie linéairement avec la température. Pour cela, un thermocouple chromel-alumel est fixé sur la partie du substrat où se trouvera l'élément sensible puis l'on suit l'évolution de la température en fonction de la tension appliquée. Cette évolution est reportée sur la figure V.7.

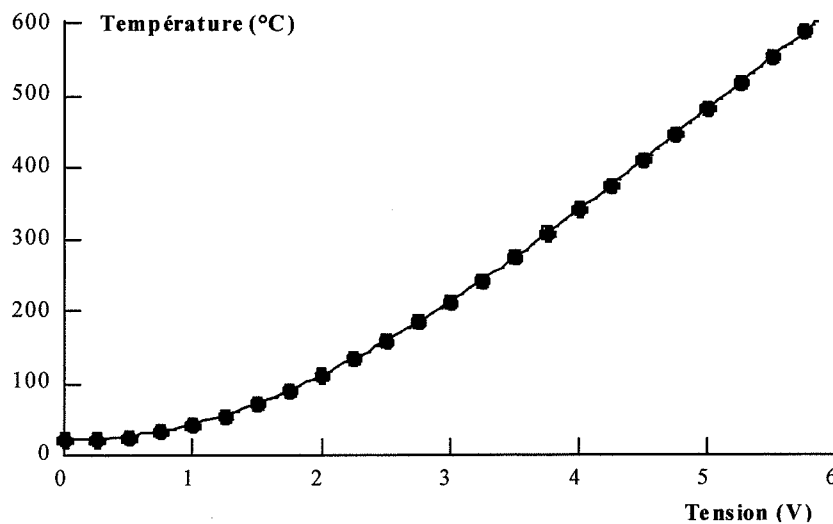


Figure V.7. : relation tension appliquée/température pour un substrat "bouteille".

II.2. Premiers résultats

Une couche de dioxyde d'étain obtenue par CVD ainsi qu'une couche obtenue par évaporation réactive ont été déposées sur le substrat décrit dans le paragraphe précédent ainsi que sur des plaquettes d'alumine. Les paramètres de dépôt des deux types de couches sont ceux utilisés au cours de ce travail, à savoir :

CVD

$$T_{\text{dépôt}} = 550^{\circ}\text{C}$$

$$\text{durée} = 8 \text{ mn}$$

$$\text{épaisseur} \sim 500 \text{ \AA}$$

Evaporation réactive

$$P_T = 0,1 \text{ torr}$$

$$P_{\text{O}_2} = 0,06 \text{ torr}$$

$$d(\text{source-substrat}) = 3,7 \text{ cm}$$

$$m_{\text{étain}} = 100 \text{ mg}$$

$$\text{épaisseur} \sim \text{quelques microns}$$

Pour obtenir les courbes $G = f(T)$ de ces deux capteurs et s'assurer ainsi que le substrat n'avait pas d'influence sur la couche sensible, nous avons testé les deux capteurs, à l'aide de pointes métalliques mobiles comme connexion électrique, dans la cellule de test, le banc de test automatisé n'étant pas adapté aux nouveaux substrats. De plus pour comparer ces résultats à ceux généralement obtenus avec des échantillons déposés sur alumine, nous avons testé dans les mêmes conditions les deux plaquettes d'alumine. Par la suite, nous nommerons « matériau » la couche mince de dioxyde d'étain déposée sur le substrat d'alumine en opposition au terme « capteur » qui lui représentera la couche déposée sur la structure intégrant le chauffage. Une illustration des différences possibles entre les deux types de mesures pour un même type de couche est reportée sur les figures V.8. (capteurs) et V.9. (matériaux) pour l'alcool. Nous avons uniquement tracé les allures des courbes dans chacun des cas. Les valeurs de conductance seront données dans le paragraphe suivant.

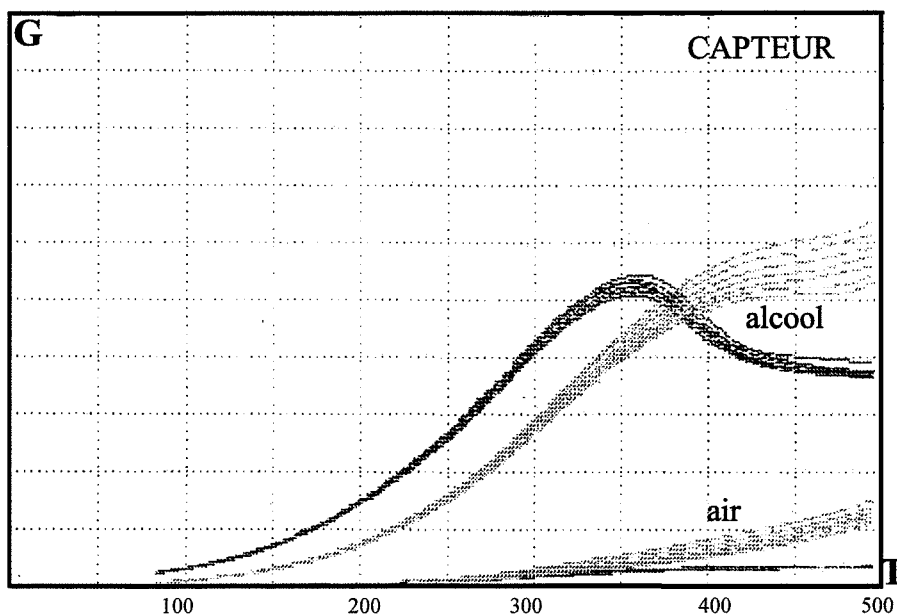


Figure V.8. : courbes $G = f(T)$ pour une couche obtenue par CVD (gris) et une couche obtenue par évaporation (noir), déposées sur le substrat intégrant la résistance de chauffage (capteur) pour l'air et l'alcool.

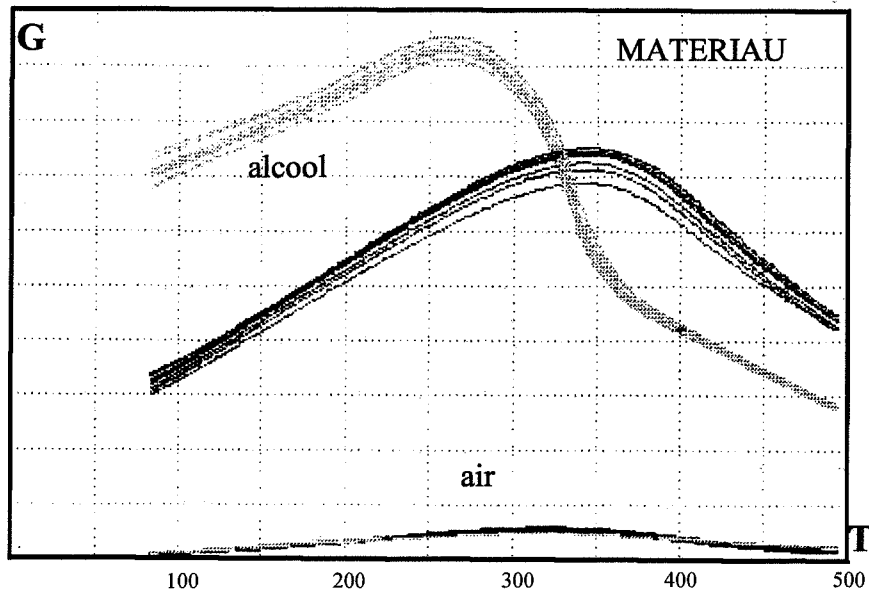


Figure V.9. : courbes $G = f(T)$ pour une couche obtenue par CVD (noir) et une couche obtenue par évaporation (gris), déposées sur alumine (matériau) pour l'alcool et l'air

II.2.a. Allure des courbes

On constate, au niveau des allures de courbes, que des légères différences apparaissent entre le matériau et le capteur. Pour la couche déposée par évaporation, la courbe sous alcool présente un maximum dans les deux cas, mais ce maximum se situe à une température plus haute dans le cas du capteur : environ 260°C pour le matériau contre 350°C pour le capteur. Il faut aussi noter que les valeurs de conductance du capteur à basse température sont inférieures à celles mesurées à haute température. Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que la température réelle de la couche de dioxyde d'étain déposée sur le capteur est plus basse que celle de la couche déposée directement sur l'alumine. En effet, sur le substrat du capteur, de l'autre côté de la couche sensible, on trouve la résistance de chauffage recouverte par le diélectrique. On peut donc penser que le diélectrique agit aussi comme isolant thermique et par conséquent, la courbe $G = f(T)$ obtenue avec le capteur est en fait la même que celle obtenue avec l'échantillon, mais avec un décalage vers les hautes températures, ce qui expliquerait le décalage du pic et la réponse à basse température. Les expériences ont montré qu'il en est de même pour les autres gaz. Cela signifierait que le diélectrique induit une différence d'une centaine de degrés lorsque le chauffage est assuré par une source extérieure à la structure (ici, support chauffant en laiton).

Concernant le capteur dont l'élément sensible est une couche obtenue par CVD, on constate que l'on n'observe plus de pic ni sous air ni sous alcool. Il semble que le pic s'amorce juste à 500°C. La même explication que précédemment peut être utilisée, à savoir un décalage de température entre l'échantillon et le capteur dû à la couche de diélectrique.

II.2.b. Valeurs de conductance et sensibilités

Pour pouvoir comparer les valeurs de conductance à une même température, nous avons extrait des courbes précédentes, les valeurs de conductance à 500°C pour les capteurs ce qui semble a priori correspondre à une température réelle d'environ 400°C pour la couche sensible ; par conséquent, sur les courbes correspondant aux matériaux, nous avons relevé les valeurs de conductance à 400°C. Ces valeurs sont reportées dans le tableau V.1.

G en $10^{-6} \Omega^{-1}$	CVD		EVAPORATION REACTIVE	
	échantillon T = 400°C	capteur T = 500°C	échantillon T = 400°C	capteur T = 500°C
air	6,8	4,4	22	24
alcool	160	25	310	380
CO	19	8,7	210	220
CH ₄	25	7,6	120	110
S _{alcool}	22	4,7	13	15
S _{CO}	1,8	1,0	8,5	8,2
S _{CH₄}	2,7	0,7	4,5	3,6

Tableau V.1. : valeurs de conductance et de sensibilité pour le matériau et le capteur dans le cas d'une couche obtenue par CVD et dans celui d'une couche obtenue par évaporation.

On constate que le passage de l'échantillon au capteur affecte peu les valeurs de conductance et de sensibilité dans le cas des couches évaporées ; par contre, dans le cas des couches CVD, toutes les valeurs obtenues avec le capteur sont inférieures à celles mesurées avec le matériau. Cette différence peut malgré toutes les précautions prises, provenir, par exemple, d'un

problème d'effet de bord lors du dépôt et donc signifier que la couche n'a pas les mêmes caractéristiques que celles attendues en théorie (épaisseur, texture et aussi structure).

En conclusion, le passage de l'échantillon au capteur n'a pas d'incidence ni au niveau allure de courbe $G = f(T)$ ni au niveau des valeurs de conductance et de sensibilité pour les couches obtenues par évaporation réactive. Par conséquent, nous utiliserons ce type de couche dans la suite de l'étude. Concernant les couches CVD, il reste quelques problèmes à résoudre pour transférer les couches minces du substrat en alumine sur le substrat capteur. La solution réside certainement dans une meilleure technique de masquage des zones de contacts : par exemple, utilisation de couches de photoresist.

III. Résultats

Dans cette partie, nous avons réalisé et testé différents capteurs, tous utilisant une couche mince de dioxyde d'étain obtenue par évaporation réactive comme élément sensible, couche modifiée ou non par des dépôts superficiels. Ces capteurs seront dans un premier temps testé vis-à-vis de la détection des gaz « classiques » comme l'alcool, le monoxyde de carbone ou le méthane puis nous nous intéresserons à la détection des oxydes d'azote.

III.1. Dispositif expérimental

Comme le banc automatisé n'était pas adapté pour tester les capteurs utilisant le nouveau substrat « bouteille » et ne permettait pas de fonctionner sous oxydes d'azote, nous avons développé un nouveau banc de test. Ce banc de test est composé d'une petite cellule contenant le capteur, d'une cellule de test par pointe pour pouvoir comparer les résultats à ceux obtenus dans les chapitres précédents, d'un circuit gazeux et d'un analyseur infrarouge 3 voies calibrés sur les bandes d'absorption du monoxyde de carbone, du monoxyde d'azote et d'un alcane C_nH_m correspondant à un mélange 30 % C_5H_{12} /70 % C_4H_{10} . L'analyseur peut être placé en amont ou en aval des cellules par un jeu de vannes trois voies. L'ensemble du dispositif de test est représenté sur la figure V.10.

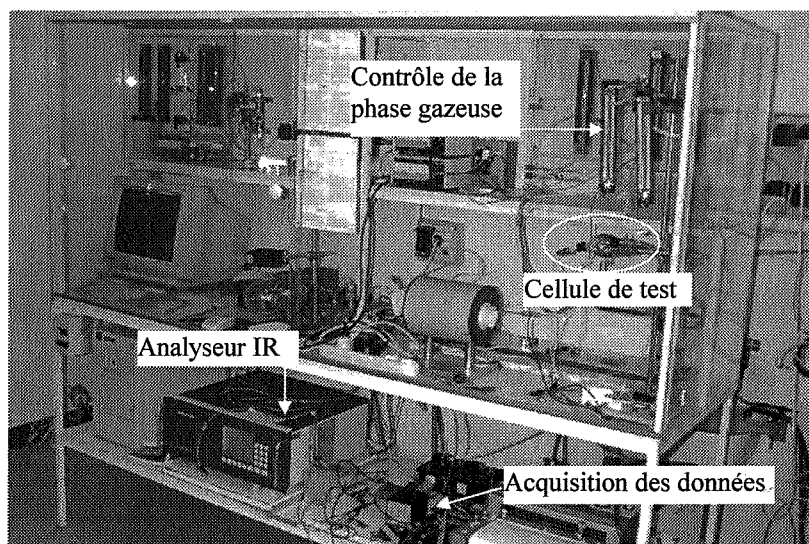


Figure V.10. : montage expérimental pour le test de capteur en présence d'oxyde d'azote.

Avec un tel dispositif, nous n'étudierons pas les capteurs en cycle de température mais en isotherme. Pour cela, une tension continue est appliquée aux deux bornes de la résistance chauffante. La mesure de la conductance du capteur est réalisée sur le même principe que celui décrit dans tout ce travail : on place, en série avec le capteur, une tension d'alimentation ($E = 1 \text{ V}$) et une résistance de valeur connue (r) aux bornes de laquelle on mesure les variations de tension (U) qui peuvent être directement reliées aux variations de conductance du capteur ($1/R$) selon l'expression $U = (rE)/(R+r)$.

Pour recueillir les différents résultats, nous avons utilisé un système d'acquisition de données (datataker) qui enregistre, en fonction du temps, les valeurs de tension délivrées par le capteur et par le matériau testé par pointes dans la cellule de test ainsi que celles des sorties analogiques des différentes voies de l'analyseur infrarouge, représentatives des concentrations réelles des différents gaz.

III.2. Capteurs

Dans les chapitres précédents, nous avons vu qu'il est plus intéressant d'étudier l'influence des couches superficielles avec des couches de dioxyde d'étain obtenues par évaporation réactive car elles présentent une plus grande surface spécifique ce qui permet de déposer des

couches superficielles relativement épaisses sans avoir de problème de court-circuit par exemple.

III.2.a. Capteurs non modifiés

Nous avons déposé une couche mince de dioxyde d'étain par évaporation réactive sur des séries de plusieurs substrats. Les conditions de dépôt du dioxyde d'étain sont les mêmes que celles définies précédemment, à savoir une pression totale de 0,1 torr ; une pression partielle en oxygène de 0,06 torr ; une masse d'étain métallique de 100 mg et une distance source-substrat de 3,7 cm. Dans une première expérimentation, six capteurs ont été recuits 15 heures à 600°C. Ces six capteurs ont, dans un premier temps, été testés par pointe, dans une cellule de test, pour vérifier la bonne reproductibilité des couches de dioxyde d'étain. Les courbes $G = f(T)$ obtenues sous air et sous alcool pour les 6 capteurs sont reportées sur la figure V.11.

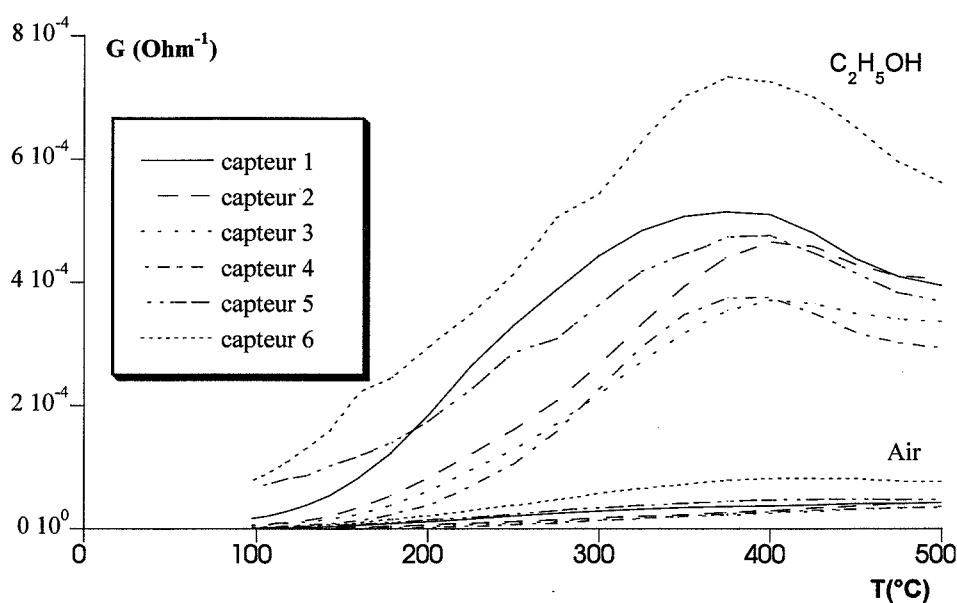


Figure V.11. : courbes $G = f(T)$ pour 6 capteurs SnO_2 (couches obtenues par évaporation).

Les 6 capteurs ont bien un comportement identique, similaire à celui du capteur testé dans le paragraphe II.2. Les valeurs de sensibilité à l'alcool pour différentes températures sont reportées dans le tableau V.2.

G en $10^{-5} \Omega^{-1}$	capteur 1	capteur 2	capteur 3	capteur 4	capteur 5	capteur 6
T = 300°C	14	14	13,5	16	10	8
T = 400°C	12,5	14	13	13	9	7,5
T = 500°C	8	8	8	7	7	6,5

Tableau V.2. : valeurs de sensibilité à l'alcool à différentes température pour les 6 capteurs.

Bien évidemment, les valeurs de température données dans ce tableau correspondent à la température du support chauffant sur lequel sont disposés les capteurs et vraisemblablement, la température réelle de la couche de dioxyde d'étain est plus faible (écart d'environ 100°C). Les capteurs 5 et 6 ont aussi été testés sous monoxyde de carbone et méthane et les courbes $G = f(T)$ sont reportées en annexe (Annexe 5.I).

Là encore, les comportements et les valeurs de conductance sont les mêmes que celles habituellement observées.

III.2.b. Capteurs modifiés

Nous nous intéressons ici aux couches métalliques présentant un intérêt pour la conversion des oxydes d'azote. Par conséquent, les capteurs ont été modifiés de la manière suivante :

	capteur 1	capteur 2	capteur 3	capteur 4	capteur 5	capteur 6
Modification	+100 Å Cu	+100 Å Cu	+1000 Å Mo	+5000 Å Mo	référence	référence

D'autre part, pour une application autre que celle liée aux oxydes d'azote, nous avons aussi modifié un capteur par une couche de platine dont l'épaisseur a été fixée à 30 Å. Les courbes caractéristiques de ce capteurs avant modification sont celles décrite dans le paragraphe II.2.

III.3. Gaz « classiques » : alcool, monoxyde de carbone et méthane

En ce qui concerne ces gaz, nous avons essentiellement testé les capteurs dans une cellule par pointes afin de pouvoir comparer ces résultats à ceux des chapitres précédents. Seul le capteur modifié par du platine a été testé en isotherme vis-à-vis du monoxyde de carbone et du méthane.

III.3.a. Capteurs modifiés par du cuivre

Après dépôt de la couche de cuivre, les capteurs ont été recuits une demi-heure à 600°C. Par conséquent, la couche de cuivre s'est oxydée en oxyde de cuivre et par la suite, le terme de « cuivre » désignera en fait l'oxyde de cuivre. Les résultats obtenus avec les deux capteurs n°1 et n°2 étant identiques, nous ne présenterons que les résultats concernant le capteur 1. Sur la figure V.12., on peut voir les courbes $G = f(T)$ obtenues avec ce capteur pour l'air, l'alcool, le monoxyde de carbone et le méthane.

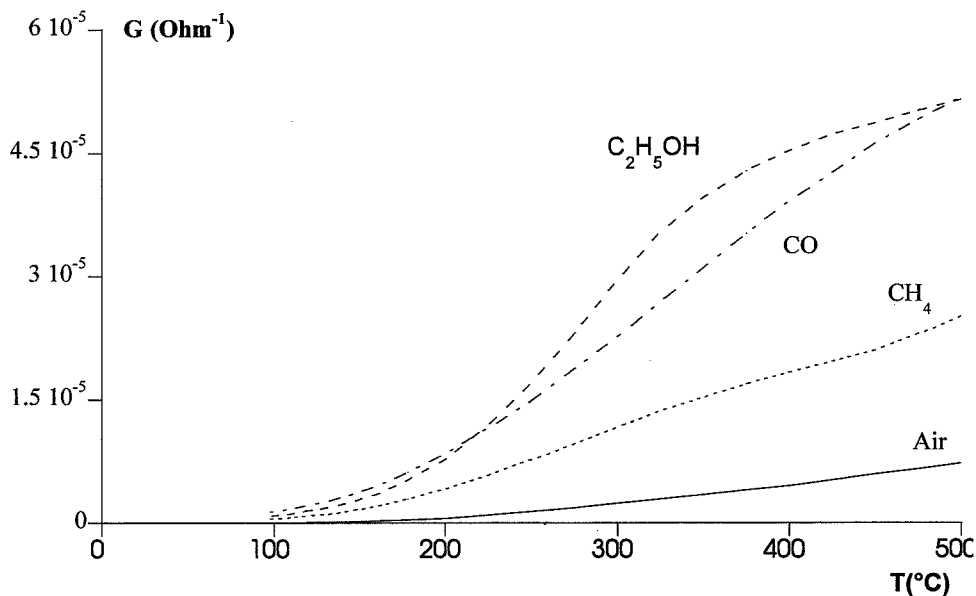


Figure V.12. : courbes $G = f(T)$ pour un capteur SnO_2 (couche obtenue par évaporation) modifié par du cuivre.

On constate que la présence de cuivre abaisse fortement la réponse à l'alcool sans affecter la réponse aux autres gaz, même si les niveaux de conductance sont légèrement plus bas. On

obtient donc un capteur peu sensible à l'alcool ce qui peut être intéressant dans des applications domestiques où l'alcool est souvent considéré comme interférent. Cependant pour tester l'efficacité de la couche de cuivre dans le temps, nous avons appliqué le cycle de test air-alcool une cinquantaine de fois (durée d'un cycle=3h). Sur la figure V.13. sont reportés les cycles 1, 24 et 48.

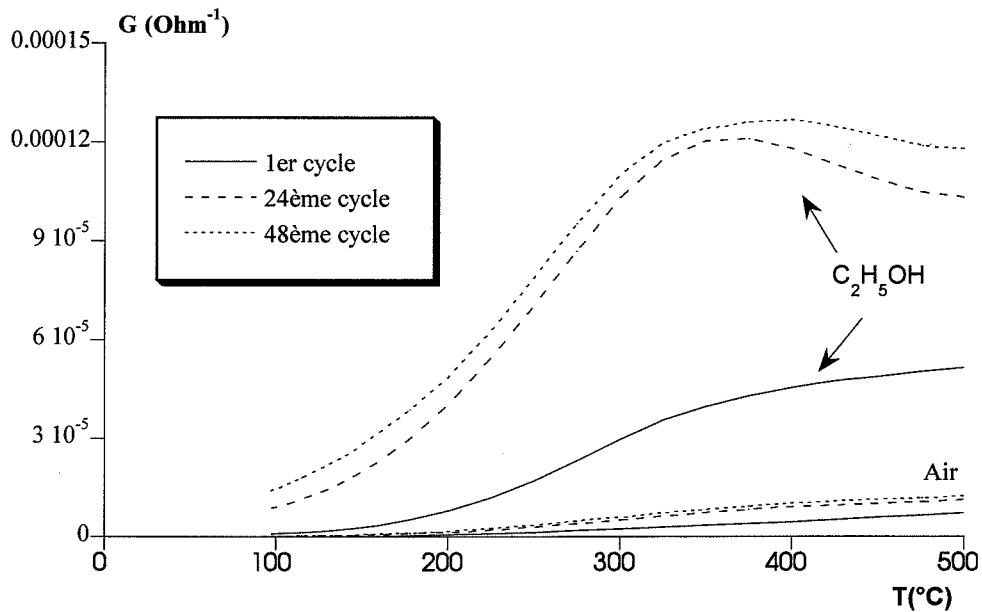


Figure V.13. : courbes $G = f(T)$ pour un capteur SnO_2 (couche obtenue par évaporation) modifié par du cuivre 1^{er} - 24^{ème} - 48^{ème} cycle.

On peut ainsi constater que lors des 24 premiers cycles, la réponse sous alcool augmente de manière continue. Après ces 24 cycles, les niveaux de conductance n'évoluent pratiquement plus. Ainsi, pour le 24^{ème} et le 48^{ème} cycle, les valeurs sont pratiquement identiques. Certes les niveaux mesurés sous alcool après 48 cycles sont plus bas que ceux du capteur pur mais il en est de même du niveau sous air et sous les autres gaz. Globalement, les sensibilités relatives aux différents gaz n'ont donc pas été modifiées. Cette diminution d'efficacité du catalyseur au cours du temps pourrait peut-être être expliquée par le fait que lors de l'oxydation de l'alcool, il se crée certaines espèces intermédiaires, autres que le dioxyde de carbone et l'eau, qui s'adsorbent de manière irréversible sur le cuivre et le rendent moins efficace. Une autre explication pourrait être liée à la nature de l'oxyde qui évoluerait au cours du temps.

En conclusion, le cuivre diminue la valeur de conductance du dioxyde d'étain, quelque soit le gaz étudié. Dans les premiers instants de test, il diminue très fortement la réponse à l'alcool de

telle manière à ce qu'elle soit presque identique à celle enregistrée sous monoxyde de carbone. Au cours des différents cycles successifs, le niveau sous alcool remonte petit à petit pour se stabiliser à une valeur telle que la sensibilité à l'alcool du capteur pur et celle de capteur modifié sont pratiquement identiques.

III.3.b. Capteur modifié par 1000 Å de molybdène

Dans cette partie, seul le capteur modifié par 1000 Å de molybdène a été étudié. Comme précédemment, après dépôt du métal, le capteur a été recuit une demi-heure à 600°C ce qui entraîne l'oxydation de la couche métallique en MoO₃. Les courbes $G = f(T)$ de ce capteur sont reportées sur la figure V.14.

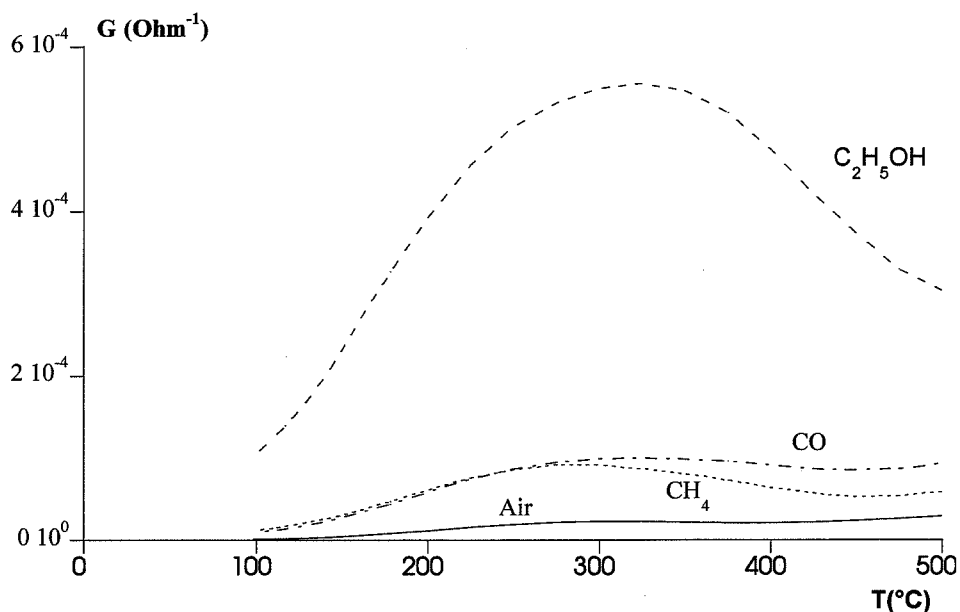


Figure V.14. : courbes $G = f(T)$ pour un capteur SnO₂ (couche obtenue par évaporation) modifié par du molybdène.

On constate, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent que le molybdène a peu d'effet sur la réponse du dioxyde d'étain aux gaz « classiques ». Les niveaux de conductance sont identiques à ceux du capteur pur ; seules des petites différences sur l'allure des courbes sont à noter : le pic sous alcool est décalé vers les basses température et les réponse au monoxyde de carbone et au méthane sont abaissées à haute température.

En conclusion, ces expériences nous confirment que le molybdène a peu d'effet sur la conductance du dioxyde d'étain en présence de gaz. Seul point positif : ce matériau peut éventuellement être utile si l'on cherche un support inerte pour isoler un autre catalyseur de la couche de dioxyde d'étain.

III.3.c. Capteur modifié par du platine

Après dépôt de la couche métallique, le capteur est recuit une demi-heure à 600°C. Dans le cas du platine, la couche reste sous forme métallique (cf. Chapitre II). Ensuite, le capteur est monté sur un support et placé dans la cellule de test. Une tension est alors appliquée aux bornes de la résistance chauffante et l'on suit les variations de conductance du capteur lors d'une injection de monoxyde de carbone ou de méthane et ce pour des températures variant entre 300 et 500°C. Le tableau V.3. récapitule les différentes valeurs de conductance extraites de ces courbes :

G en $10^{-5} \Omega^{-1}$	Capteur sans platine					capteur avec 30 Å de platine				
	air	CO	CH ₄	S _{CO}	S _{CH₄}	air	CO	CH ₄	S _{CO}	S _{CH₄}
300°C	1,8	3,9	2,5	1,2	0,4	1,4	2,1		0,5	
400°C	2,9	5,1	4,2	0,8	0,4	2,2	3,5	3	0,6	0,4
500°C	4,1	8,3	5,7	1,0	0,4	2,2	2,8	3,8	0,3	0,7

Tableau V.3. : valeurs de conductance et de sensibilité pour différentes températures - capteur avec et sans platine.

On retrouve bien des résultats qui avaient été obtenus avec des échantillons sur alumine testés dans la cellule à pointes : l'ajout de platine entraîne une diminution du niveau sous air (spill-over), une diminution de la réponse sous monoxyde de carbone surtout à haute température (effet catalytique du platine vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone) et affecte peu la sensibilité au méthane. On peut visualiser cette amélioration de la sélectivité relative du méthane par rapport au monoxyde de carbone sur le tableau V.3. avec les valeurs encadrées.

Dans ces conditions, le fait de passer de l'échantillon à la structure capteur ne modifie pas les effets du platine sur le dioxyde d'étain. Par conséquent, pour une application de détection

sélective du méthane en présence de monoxyde de carbone, on peut concevoir d'utiliser un tel capteur. Cependant, au vu des résultats obtenus dans le Chapitre III, il serait plus judicieux de déposer une couche de platine (de l'ordre de 400 Å).

III.4. Oxydes d'azote

Tous les capteurs ont été testés en présence d'oxydes d'azote au moyen du banc de test décrit précédemment. De petites modifications ont été apportés, surtout au niveau de la sécurité. En effet, les oxydes d'azote sont très nocifs, et ce à des concentrations très faibles (quelques ppm). Pour éviter tout problème de fuite, toutes les canalisations au contact de ces gaz sont soit en acier inoxydable, soit en téflon. De plus, l'ensemble du banc a été placé sous une hotte aspirante pour parer à un éventuel problème de fuite.

III.4.a. Problèmes expérimentaux

Notre objectif dans cette étude est de mesurer la réponse des capteurs aux deux gaz que sont le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote. Pour cela, il faut pouvoir maîtriser notre appareillage de manière à être sûr d'avoir un seul de ces deux gaz et non un mélange des deux. Or, il est très difficile de maîtriser une phase gazeuse contenant des oxydes d'azote puisque le monoxyde d'azote se transforme très facilement en dioxyde d'azote en présence d'oxygène.

Pour générer ces gaz, nous disposons de deux bouteilles étalonnées : pour le monoxyde d'azote, la concentration initiale est de 923 ppm dans l'azote et pour le dioxyde d'azote, la concentration est de 100 ppm dans l'air puisque ce gaz est stable dans l'air. Il est à noter qu'en ce qui concerne la bouteille de monoxyde d'azote, le certificat d'analyse fait état d'une concentration réelle de 935 ppm de NO_x . Cela signifie que même le gaz livré par le fabricant contient déjà quelques ppm de dioxyde d'azote. De plus, comme le monoxyde d'azote se trouve dans l'azote (instable dans l'air à température ambiante), il faut diluer ce gaz avec de l'air afin de se rapprocher des conditions habituelles de pression partielle en oxygène. Nous avons donc choisi de mélanger 1 volume de monoxyde d'azote pour 9 volumes d'air synthétique ce qui nous amène à une concentration d'environ 90 ppm de monoxyde d'azote

dans de l'air composé d'un mélange 18 % oxygène/82 % azote. Certes, la teneur en oxygène est légèrement plus faible que celle de l'air synthétique mais dans ce domaine de concentration, cette différence de concentration n'a pas d'influence sur la conductance du dioxyde d'étain.

Le problème le plus important concerne la transformation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote au contact de l'air. Pour minimiser cette réaction, le mélange air/monoxyde d'azote est réalisé juste avant la cellule de test mais compte tenu du débit de gaz (5 l/h) imposé par l'installation, le monoxyde d'azote peut, malgré toutes les précautions prises, se transformer, pour une faible partie, en dioxyde d'azote. Un autre problème qui est apparu est lié aux volumes morts de l'installation. Sur le circuit du monoxyde d'azote, une fois les vannes fermées, il reste dans les tuyaux une certaine quantité de monoxyde d'azote qui a priori, étant dans l'azote, devrait rester sous cette forme. Or, quelque soit le type de tuyau, il existe un phénomène de perméation de l'oxygène dans ces tuyaux ou même au niveau du détendeur situé sur la bouteille de monoxyde d'azote, ce qui a pour conséquence une transformation de monoxyde d'azote en dioxyde d'azote.

Ce phénomène a très bien été mis en évidence sur les premières expériences réalisées avec les oxydes d'azote. En effet, après injection de monoxyde d'azote dans la cellule de test et en suivant l'évolution de la concentration de monoxyde d'azote en sortie de cellule au moyen de l'analyseur infrarouge, on peut voir la concentration de monoxyde d'azote varier de la manière suivante : juste après l'injection, la concentration en monoxyde d'azote commence par augmenter puis diminue brusquement pour pratiquement revenir à un niveau nul ; puis elle augmente de nouveau pour enfin se stabiliser à la valeur imposée par la dilution (figure V.15b.). Ce phénomène est observé lors de la première injection mais pas lors des suivantes. C'est pourquoi, à la suite de ces premières expérimentations, toutes les expériences ont été réalisées uniquement après une première purge du dispositif expérimental. A noter l'échelle de temps sur la figure V.15. : il faut plus d'une demi-heure pour obtenir l'équilibre, ce qui montrent bien l'importance de ce phénomène. Tous ces détails illustrent et soulignent bien la difficulté qu'il y a pour générer et maîtriser une phase gazeuse contenant des oxydes d'azote. C'est en particulier la raison pour laquelle on emploie généralement le terme de NO_x sans préciser quel gaz est effectivement présent.

Pour résumer, il n'y a aucun problème pour obtenir du dioxyde d'azote dans l'air à température ambiante puisque ce gaz est stable à cette température (voir annexe I.1). Concernant le monoxyde d'azote, le problème est plus complexe puisqu'il s'oxyde très rapidement en dioxyde d'azote à température ambiante, sans oublier la « pollution » initiale dans la bouteille étalonnée. Pour essayer de nous affranchir complètement du dioxyde d'azote, nous avons fait des tests en utilisant, dans un premier temps, un four de conversion constitué de copeaux de molybdène chauffés vers 320°C. Ce four convertit une partie du dioxyde d'azote en monoxyde d'azote mais les concentrations de dioxyde d'azote étant trop importantes, il n'est efficace que sur un faible intervalle de temps. Par conséquent, nous avons choisi de travailler sans four mais en étant conscient de la présence de dioxyde d'azote dans le monoxyde d'azote. Aussi, pour essayer de réduire la quantité de dioxyde d'azote, nous avons travaillé avec des concentrations en monoxyde d'azote plus faibles (environ 10-20 ppm), concentrations obtenues grâce à une double dilution : une première dilution dans l'azote puis un seconde dans l'air. Malgré tout, il subsiste toujours quelques ppm de dioxyde d'azote dans le monoxyde d'azote et on observe toujours une diminution de conductance pour un capteur de dioxyde d'étain lorsqu'il est exposé à ce gaz. Normalement, le monoxyde d'azote étant un gaz réducteur, on devrait observer une augmentation de conductance comme dans le cas du monoxyde de carbone. Or, comme on peut le constater sur la figure V.15., on observe une diminution de la conductance quelque soit la température de mesure.

En présence de dioxyde d'azote, la conductance du capteur diminue de manière très prononcée, surtout à basse température comme nous pouvons le voir sur la figure V.16.

En parallèle, la concentration en monoxyde d'azote est enregistrée et l'on peut voir l'apparition de quelques dixièmes de ppm de monoxyde d'azote pour la température de 500°C. Les résultats de variation de conductance sous monoxyde d'azote et dioxyde d'azote, sont résumés dans le tableau V.4.

G en $10^{-5} \Omega^{-1}$	air	NO - 15 ppm	S	air	NO ₂ - 10 ppm	S
T = 300°C	5	3,6	-0,28	3,7	0,6	-0,83
T = 400°C	4,8	4,2	-0,14	3	1	-0,67
T = 500°C	8,4	7,7	-0,08	6	3,2	-0,47

Tableau V.4. : réponse d'un capteur SnO₂ à NO et NO₂.

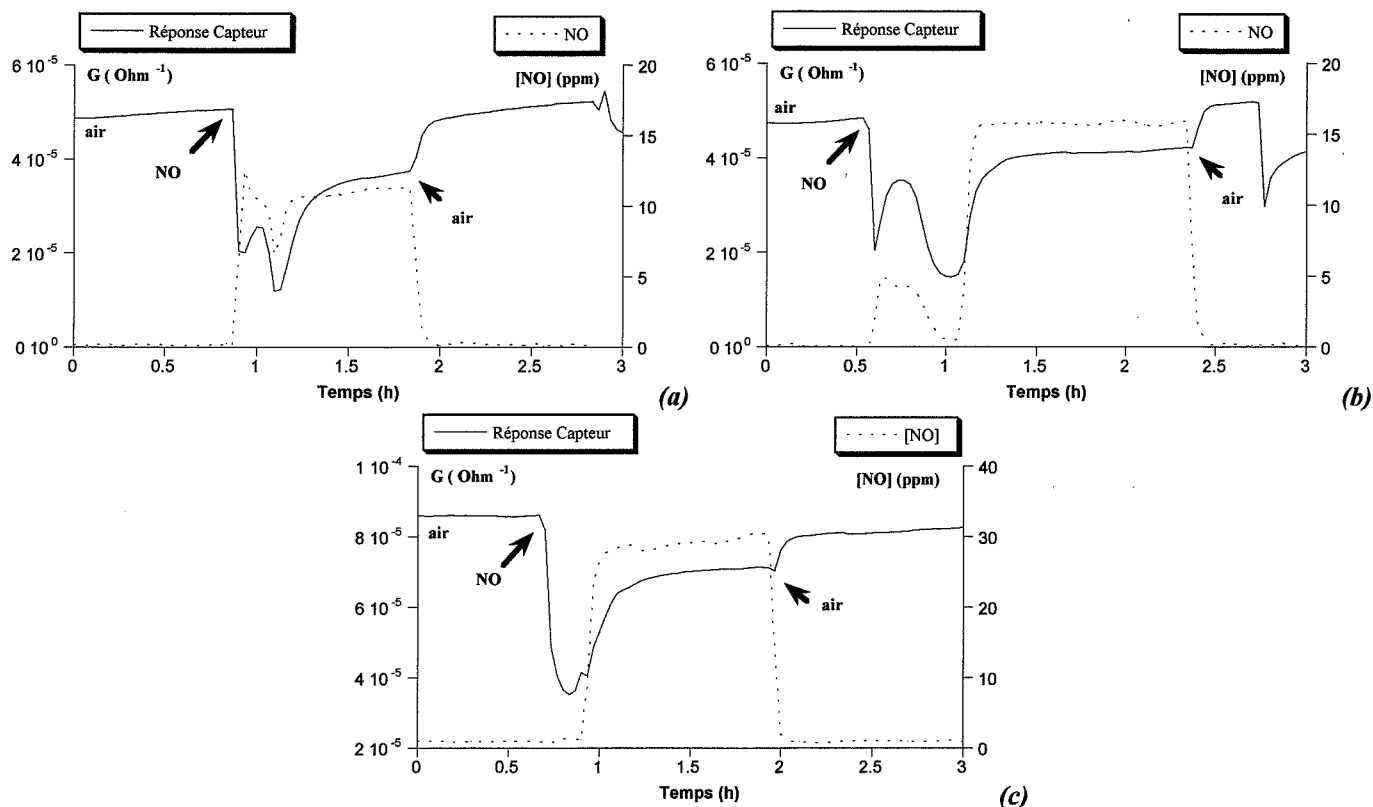


Figure V.15. : réponse d'un capteur SnO_2 (couche obtenue par évaporation) à NO à 300°C (a), 400°C (b) et 500°C (c).

— : réponse du capteur / : réponse de l'analyseur pour le NO.

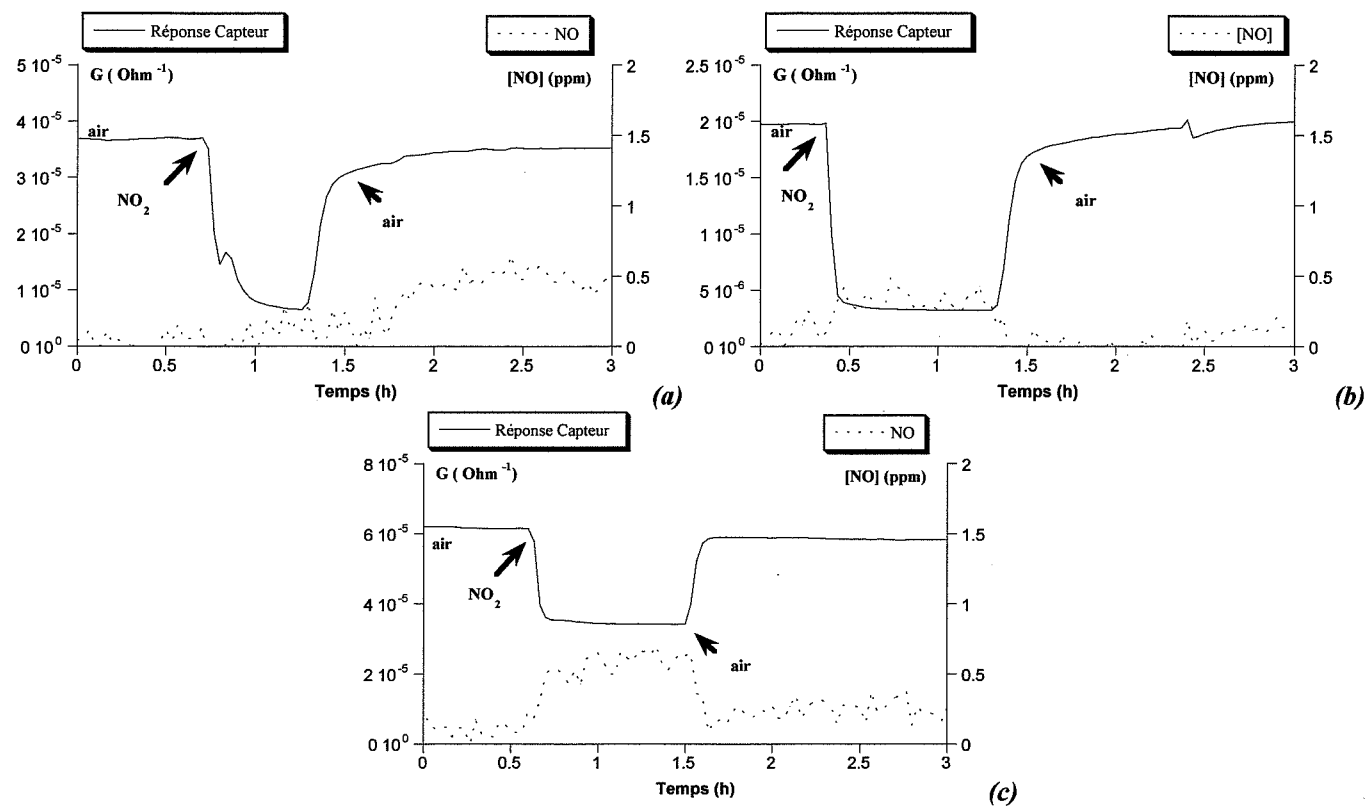


Figure V.16. : réponse d'un capteur SnO_2 (couche obtenue par évaporation) à NO_2 à 300°C (a), 400°C (b) et 500°C (c)

— : réponse du capteur / : réponse de l'analyseur pour le NO.

La valeur « négative » de la sensibilité traduit le fait que l'injection de gaz induit une diminution de conductance. On peut donc voir que pour une même concentration de gaz, l'effet du dioxyde d'azote est plus marqué que celui du monoxyde d'azote. D'autre part, on constate que la valeur absolue de la sensibilité diminue quand la température augmente, quelque soit le gaz. Cela provient du fait que la concentration en dioxyde d'azote diminue avec la température puisque le dioxyde d'azote est réduit en monoxyde d'azote à partir de 500°C. Dans le cas du monoxyde d'azote, la valeur de la sensibilité à 500°C tend vers 0 ce qui signifie que le monoxyde d'azote compense l'effet du dioxyde d'azote.

En conclusion, un capteur à base de dioxyde d'étain pur voit sa conductance diminuée en présence d'oxyde d'azote, que ce soit du monoxyde d'azote ou du dioxyde d'azote. Dans les deux cas, cette diminution est attribuée au dioxyde d'azote dont la présence est toujours très difficile à éviter lorsque l'on injecte du monoxyde d'azote. L'objectif majeur des prochains paragraphes est de chercher à supprimer ou tout du moins à réduire fortement l'action « négative » du dioxyde d'azote sur le dioxyde d'étain. Pour cela, nous allons chercher des filtres susceptibles de transformer le dioxyde d'azote.

III.4.b. Résultats avec le molybdène

Le premier matériau testé est le molybdène en raison de son utilisation dans les fours de conversion $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$. Nous avons testé un capteur modifié par 1000 Å de molybdène recuit à 600°C pour lequel la couche de métal est oxydée. Les résultats de test du capteur sous monoxyde d'azote et dioxyde d'azote sont reportés sur les figures V.17. et V.18. sur lesquelles on peut suivre d'une part l'évolution de la conductance du capteur en fonction du temps mais aussi celle de la concentration en monoxyde d'azote. Nous ne donnerons ici que les variations enregistrées à 500°C. Les résultats obtenus à 300 et 400°C sont reportés en annexe (Annexe V.2).

Les résultats sont résumés dans le tableau V.5.

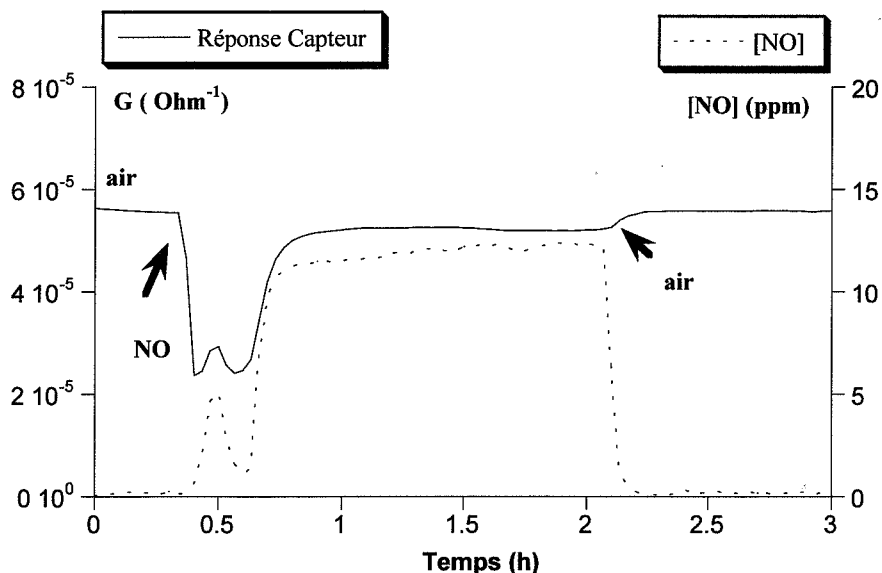


Figure V.17. : réponses d'un capteur SnO_2 (couche obtenue par évaporation) modifié par 1000 Å de molybdène à NO à 500°C. — : réponse du capteur / - - - : réponse de l'analyseur pour le NO.

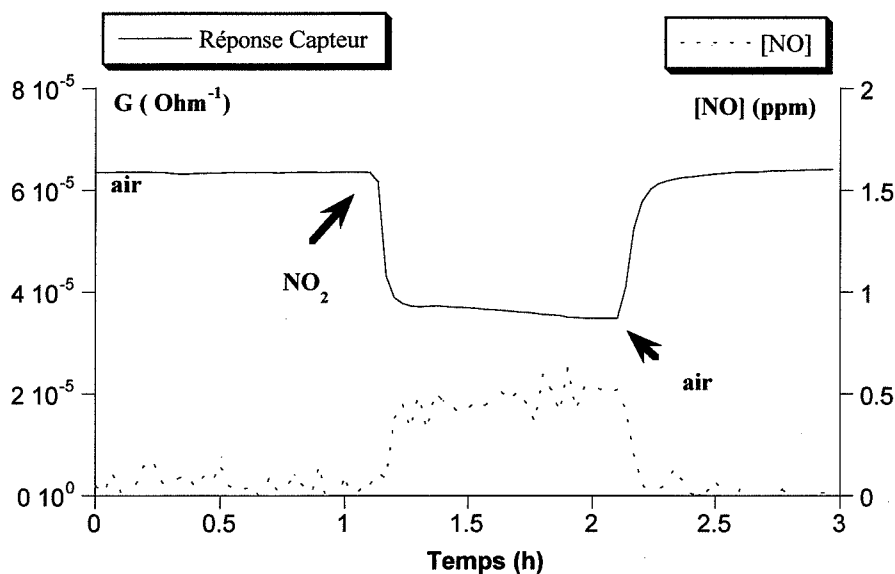


Figure V.18. : réponses d'un capteur SnO_2 (couche obtenue par évaporation) modifié par 1000 Å de molybdène à NO_2 à 500°C. — : réponse du capteur / - - - : réponse de l'analyseur pour le NO.

G en $10^{-5} \Omega^{-1}$	air	NO - 15 ppm	S	air	NO_2 - 10 ppm	S
T = 300°C	18	17	-0,06	15	2,5	-0,83
T = 400°C	5,4	5,6	+0,03	4,2	1	-0,76
T = 500°C	5,6	5	-0,11	6,4	3,5	-0,45

Tableau V.5. : réponse d'un capteur $\text{SnO}_2 + 1000 \text{ Å Mo}$ à NO et NO_2 .

Contrairement au but recherché, on peut noter que le fait de déposer du molybdène sur le dioxyde d'étain ne modifie pas la sensibilité au dioxyde d'azote. Les valeurs de sensibilité sont identiques dans les deux cas et pour les 3 températures.

En revanche, on constate que les sensibilités au monoxyde d'azote, mesurées pour chaque température, sont pratiquement nulles. A haute température, cela s'explique par le fait qu'une partie des ppm de dioxyde d'azote présentes dans le gaz sont transformées en monoxyde d'azote et que l'effet des deux gaz s'annulent. Le point le plus intéressant est que l'on obtient le même résultats à des températures plus basses pour lesquelles le capteur pur montre des sensibilités (en valeur absolue) plus fortes. Le molybdène agit donc sur la conversion du dioxyde d'azote en monoxyde d'azote, même si a priori, une partie du molybdène est oxydé. Cela nous confirme l'intérêt que représente ce matériaux pour une application de détection de gaz en présence de NO_x .

Pour essayer d'améliorer l'efficacité du molybdène, nous avons déposé une épaisseur plus forte de ce métal (5000 Å) et, contrairement au processus habituel, le capteur ne subit pas de recuit après le dépôt de la couche superficielle. Le but recherché consiste à garder le molybdène sous forme métallique pour conserver son efficacité. Le capteur a ensuite été testé sous gaz, d'abord pour une température de 300°C (figure V.19.) puis pour une température de 500°C (figure V.20.).

Les résultats obtenus à 300°C ne sont pas ceux espérés. En effet, on constate que, là encore, le monoxyde d'azote induit une diminution de la conductance du capteur très nette alors que logiquement, à cette température, le molybdène n'est pas encore oxydé. A 500°C, on constate que les premières injections de monoxyde d'azote provoque une augmentation de la conductance du capteur, malgré une forte diminution juste après l'injection du gaz. Le molybdène a donc bien une action puisqu'à la même température, le capteur pur voit sa conductance diminuer lors de l'injection de monoxyde d'azote. Puis, au cours du temps, la réponse s'inverse : la conductance du capteur diminue en présence de monoxyde d'azote et cette diminution devient de plus importante au fil des injections. Cela signifie que le molybdène perd de son efficacité au cours du temps.

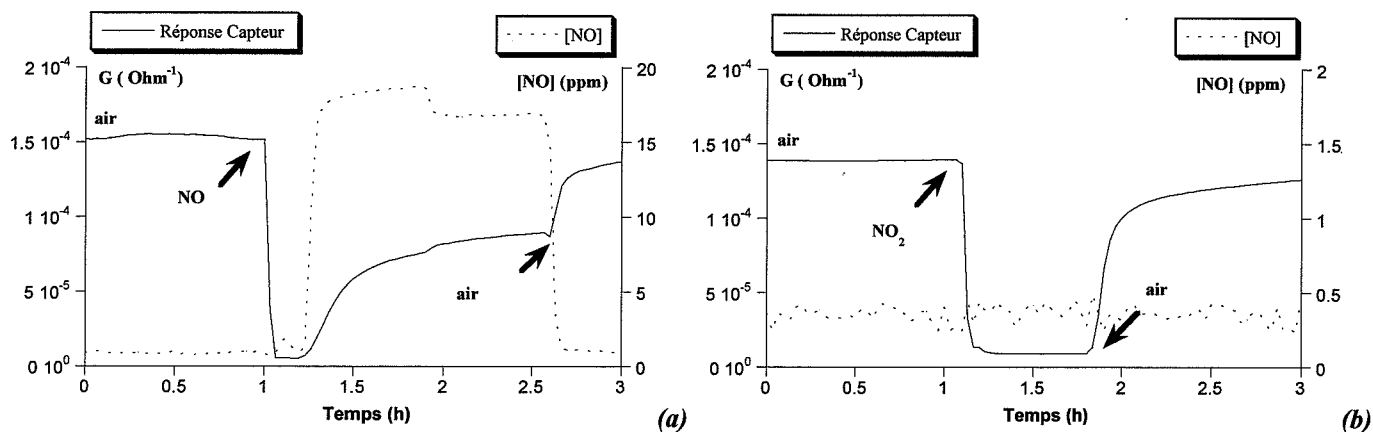


Figure V.19. : réponses d'un capteur SnO_2 (couche obtenue par évaporation) modifié par 5000 Å de molybdène à 300°C : réponse à NO (a) et à NO_2 (b). — : réponse du capteur / — : réponse de l'analyseur pour le NO.

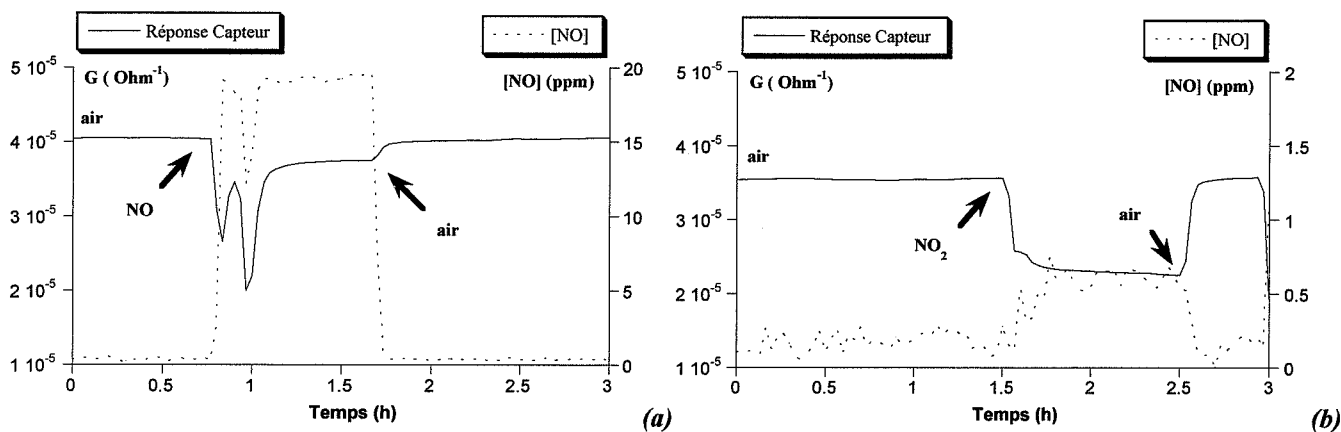


Figure V.20. : réponses d'un capteur SnO_2 (couche obtenue par évaporation) modifié par 5000 Å de molybdène à 500°C : réponse à NO (a) et à NO_2 (b). — : réponse du capteur / — : réponse de l'analyseur pour le NO.

En conclusion, le molybdène permet de réduire l'effet du dioxyde d'azote entre 300 et 400°C. Cependant, au cours du temps, ce matériau perd de son efficacité, certainement à cause de son oxydation, oxydation due à la température et au transfert d'oxygène lors de la réaction $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$.

III.4.c. Résultats avec le cuivre

Deux capteurs ont été modifiés à l'aide d'une couche superficielle de cuivre d'environ 100 Å. Ces capteurs ont été réalisés en même temps que les échantillons décrits dans le chapitre IV.

C'est pourquoi, l'épaisseur de cuivre n'est que de 100 Å (théoriquement). Les résultats obtenus avec les deux capteurs étant identiques, nous ne présenterons que les résultats du capteur 1. Les figures V.21. et V.22. montrent l'évolution en fonction du temps de la conductance du capteur et de la concentration en monoxyde d'azote pour des injections de monoxyde d'azote et de dioxyde d'azote respectivement à une température de 500°C. Les résultats obtenus à 300 et 400°C sont reportés en annexe (Annexe V.3).

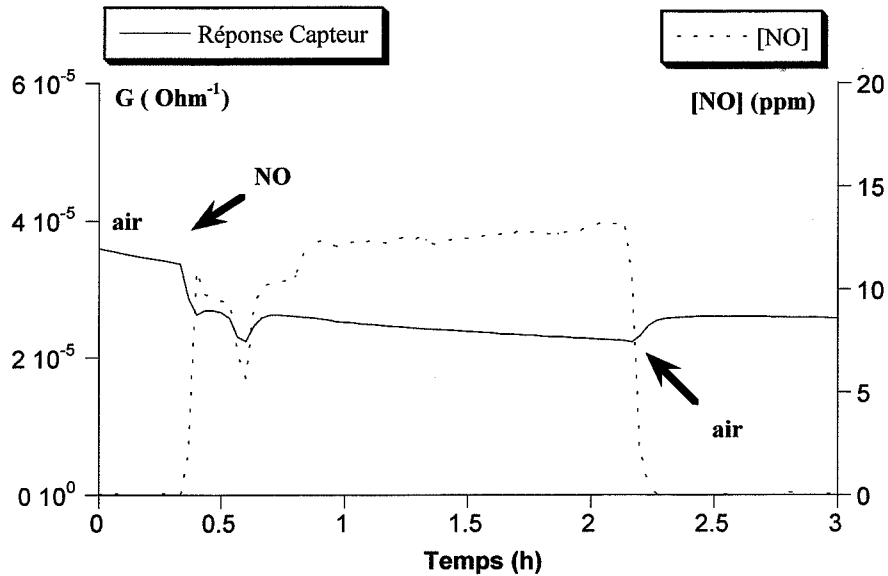


Figure V.21. : réponses d'un capteur SnO_2 (couche obtenue par évaporation) modifié par 100 Å de cuivre à NO à 500°C.
 — : réponse du capteur / - - - : réponse de l'analyseur pour le NO.

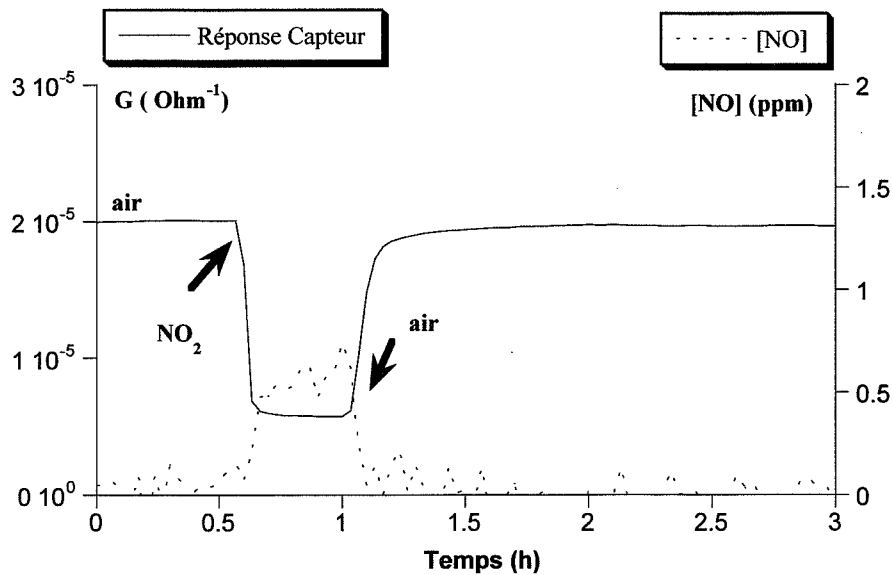


Figure V.22. : réponses d'un capteur SnO_2 (couche obtenue par évaporation) modifié par 100 Å de cuivre à NO_2 à 500°C.
 — : réponse du capteur / - - - : réponse de l'analyseur pour le NO.

Dans tous les cas, la conductance du capteur diminue en présence de gaz. Au niveau des sensibilités, elles sont reportées dans le tableau V.6.

G en $10^{-5} \Omega^{-1}$	air	NO - 15 ppm	S	air	NO ₂ - 10 ppm	S
T = 300°C	4,8	3	-0,38	1,3	0,2	-0,85
T = 400°C	3,6	1,8	-0,5	2	0,3	-0,85
T = 500°C	3,4	2,2	-0,35	2	0,5	-0,75

Tableau V.6. : réponse d'un capteur SnO₂ + 100 Å de cuivre à NO et NO₂.

La première remarque concerne les valeurs de sensibilité : pour un même gaz, elles sont pratiquement identiques pour toutes les températures. Par rapport au capteur pur, les valeurs absolues des sensibilités sont plus importantes ce qui signifie que le cuivre exacerbe les effets des NO_x. Par ailleurs, nous avons vu dans le chapitre précédent que le cuivre était très sensible au dioxyde d'azote et que cela se traduisait par une augmentation de conductance, d'autant plus grande que la température était basse alors qu'il semblait insensible au monoxyde d'azote. Or, ici, nous ne retrouvons pas cet effet puisqu'en présence de dioxyde d'azote, la réponse est toujours « négative ». Ceci peut s'expliquer par l'épaisseur insuffisante de cuivre pour une couche de dioxyde d'étain obtenue par évaporation.

III.4.d. Etude prospective : le rhodium

Tout ce que l'on vient de voir précédemment est centré sur la réalisation de micro-capteurs de gaz dans l'optique de la détection des oxydes d'azote. Les matériaux que nous avons retenus sont donc connus pour avoir une action sur la transformation des oxydes d'azote ; c'est ainsi que notre attention s'est focalisée sur le molybdène ou sur le cuivre. Ce dernier a été en particulier choisi car il peut être utilisé dans les pots catalytiques. Parmi les autres métaux utilisés dans ces systèmes de convertisseurs pour pots catalytiques, certains travaux montrent aussi tout l'intérêt du rhodium pour les transformations des oxydes d'azote. Nous avons donc mené quelques expériences avec ce matériau associé à nos couches de dioxyde d'étain pour tester l'efficacité de ce catalyseur dans les réactions mettant en jeu les oxydes d'azote. Pour obtenir ce métal sous forme de couche mince, nous avons utilisé la méthode par pulvérisation cathodique décrite dans le Chapitre II, paragraphe II.3.a. Comme les courbes donnant

l'épaisseur de la couche en fonction du temps de dépôt (pour une intensité fixée) ne sont pas disponibles, nous avons suivi le même procédé que celui décrit pour le molybdène (§ II.3.a). Nous avons réalisé deux dépôts, l'un d'une durée de 3 minutes, l'autre de 90 secondes (intensité fixée à 20 mA) sur des plaques de verre afin de réaliser des mesures d'épaisseur par reflectométrie des rayons X (voir Chapitre II, § I.2.b.). Les résultats obtenus sont les suivants :

durée	épaisseur
180 s	520 Å
90 s	260 Å

Nous obtenons donc bien une bonne linéarité entre le temps de dépôt et l'épaisseur de la couche (environ 175 Å/min).

Ce métal a donc été déposé sur les deux types de couches, couches CVD et couches obtenues par évaporation réactive, déposées sur substrat d'alumine (« matériau ») ou sur substrat intégrant le dispositif de chauffage (capteur). Il faut noter que les deux types de couches sont obtenues dans les conditions définies précédemment et utilisées tout au long de ce travail.

III.4.d.1. Matériau

Sur les couches CVD, nous avons déposé des couches de rhodium dont l'épaisseur varie de 7 à 15 Å alors que pour les couches obtenues par évaporation réactive, l'épaisseur de la couche superficielle est comprise entre 50 et 150 Å.

	Couches CVD	Couches obtenues par évaporation
épaisseur de rhodium	7, 10 et 15 Å	50, 100 et 150 Å

Ces échantillons ont ensuite été placés dans une cellule de test par pointes insérée dans le montage expérimental décrit dans le Chapitre V (figure V.10.). La température de l'élément chauffant est fixée à 500°C.

Après avoir stabilisé le matériau une quinzaine d'heures sous air et en température, un mélange contenant du monoxyde de carbone à une concentration de 300 ppm est injecté pendant une heure. Puis de l'air est de nouveau injecté dans la cellule jusqu'à ce que le signal délivré par la couche soit identique à celui observé en début d'expérience. Un mélange contenant cette fois-ci une concentration de dioxyde d'azote de 100 ppm est alors injecté dans la cellule, pendant une heure également. Et enfin, de l'air est de nouveau introduit dans la cellule. Ces expériences menées avec les deux types de couches de dioxyde d'étain sont reportées sur les figures V.23. (couches CVD) et V.24. (couches obtenues par évaporation). Pour la couche CVD, l'épaisseur de Rh est de 15 Å et dans l'autre cas, elle est de 150 Å. Les réponses des couches non modifiées sont également reportées sur ces figures.

Concernant les couches pures, nous retrouvons un résultat déjà obtenu précédemment : le monoxyde de carbone, gaz réducteur, entraîne une augmentation de la conductance de la couche de dioxyde d'étain alors que le dioxyde d'azote, gaz oxydant, induit une brusque diminution de conductance.

Pour les couches modifiées par du rhodium, plusieurs remarques peuvent être faites :

- l'ajout de métal à la surface du dioxyde d'étain entraîne une diminution du niveau de conductance sous air. Nous retrouvons, là encore, un résultat obtenu avec tous les types de couches métalliques que nous avons étudiés précédemment ;
- en présence de monoxyde de carbone, nous observons toujours une augmentation de conductance, même si la différence de conductance est plus faible que celle mesurée avec la couche pure, notamment dans le cas de la couche obtenue par évaporation ;
- en présence de dioxyde d'azote, la conductance ne varie pratiquement pas. Cela est bien observable dans le cas de la couche de dioxyde d'étain obtenue par CVD. Ceci constitue un résultat particulièrement intéressant et justifie pleinement la recherche entreprise. En effet, cette étude a été menée dans l'optique d'une détection sélective du monoxyde de carbone en présence de dioxyde d'azote. Il semble donc que l'objectif majeur que l'on s'était fixé soit atteint avec l'utilisation de couches superficielles de rhodium.

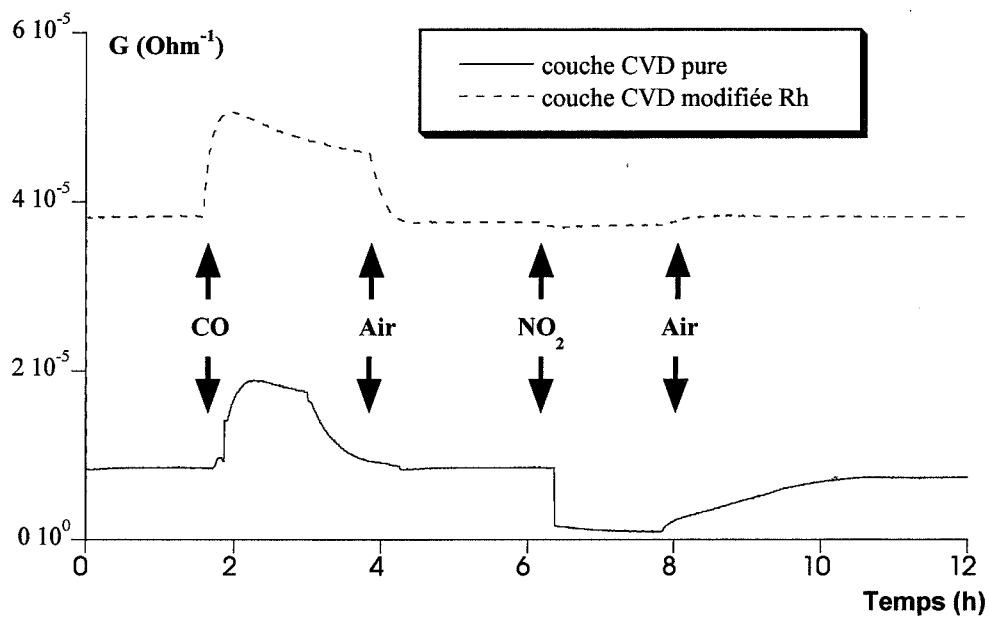


Figure V.23. : réponses à CO et NO₂ d'une couche SnO₂, obtenue par CVD et modifiée ou non par du rhodium (15 Å).

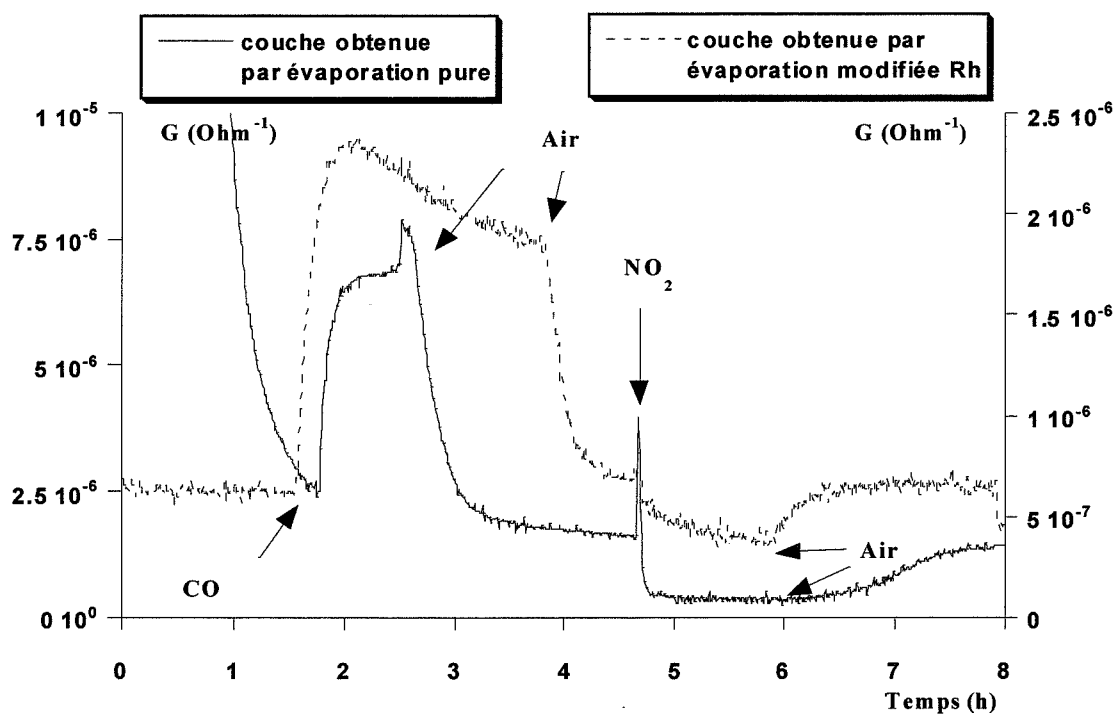


Figure V.24. : réponses à CO et NO₂ d'une couche SnO₂, obtenue par évaporation modifiée ou non par du rhodium (150 Å).

D'autres essais ont été effectués avec différentes épaisseurs de rhodium. L'ensemble des résultats est reporté dans le tableau V.7.

T = 500°C	Couches obtenues par évaporation				Couches CVD			
	pure	+50 Å	+100 Å	+150 Å	pure	+7 Å	+10 Å	+15 Å
S _{CO}	4,7	4	0,8	1,9	1,7	0,8	0,3	0,5
S _{NO₂}	-4	-0,7	-0,6	-0,8	-4	-1,6	-0,01	-0,06

Tableau V.7. : sensibilité à 500°C des différentes couches de SnO₂.

Ainsi, le rhodium abaisse toutes les valeurs de sensibilités mais de manière plus marquée pour le dioxyde d'azote. On peut en particulier souligner le résultat obtenu avec le dépôt de 10 Å de rhodium sur une couche CVD qui annule quasiment totalement l'effet du dioxyde d'azote sur la couche de dioxyde d'étain, ce qui constitue bien le but recherché.

III.4.d.2. Capteur

Nous avons étudié l'influence d'une couche de rhodium sur la réponse d'un capteur dont l'élément sensible est une couche mince de dioxyde d'étain obtenue par évaporation. Pour cela, nous avons utilisé un des capteurs décrits au début de ce chapitre (capteur 6). Nous avons choisi de déposer 500 Å de rhodium sur ce capteur.

Les réponses de ce capteur au monoxyde de carbone, au dioxyde d'azote et au monoxyde d'azote sont reportées sur la figure V.25. où l'on peut suivre l'évolution de la conductance d'un capteur pur (figure V.25a.) et d'un capteur modifié par du Rh (figure V.25b.) en fonction du temps pour des injections de différents gaz.

En ce qui concerne le capteur pur, nous retrouvons le même comportement que celui vu précédemment : augmentation de conductance en présence de monoxyde de carbone et diminution de conductance en présence aussi bien de dioxyde d'azote que de monoxyde d'azote. Pour ce dernier gaz, la chute de conductance s'explique, comme on l'a déjà évoqué précédemment, par la présence de quelques ppm de dioxyde d'azote dans le monoxyde d'azote, bien que le monoxyde d'azote soit un gaz réducteur comme le monoxyde de carbone.

Pour le capteur modifié avec du rhodium, les résultats obtenus sont différents. Certes, la présence de monoxyde de carbone entraîne toujours une augmentation de conductance et celle

de dioxyde d'azote induit une diminution de conductance, mais cette diminution est beaucoup moins importante que celle enregistrée avec le capteur pur. Le point le plus intéressant est l'augmentation même faible de la conductance en présence de monoxyde d'azote. Il semble donc que le rhodium permet de s'affranchir des ppm de dioxyde d'azote présentes dans le monoxyde d'azote. On retrouve ainsi les résultats obtenus avec le matériau testé dans la cellule de test. A noter aussi la diminution du niveau de conductance sous air en présence de rhodium. Les valeurs de sensibilités pour ces deux capteurs sont reportées dans le tableau V.8.

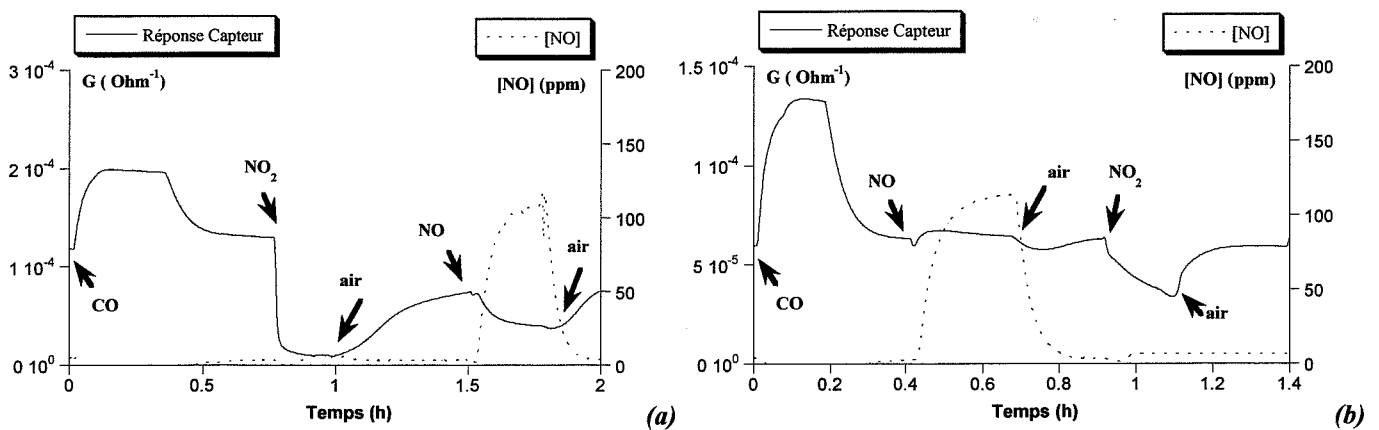


Figure V.25. : réponse d'un capteur non modifié (a) et modifié par du rhodium (b) à CO, NO et NO₂ (température de mesure = 500°C) couche de SnO₂ obtenue par évaporation. — : réponse du capteur / - - - : réponse de l'analyseur pour le NO.

T = 500°C	capteur pur	capteur modifié par Rh
S _{CO} 300 ppm	0,40	1,22
S _{NO} 20 ppm	-0,68	0,1
S _{NO2} 10 ppm	-0,92	-0,43

Tableau V.8. : sensibilités à 500°C aux différents gaz des deux capteurs : capteur non modifié et capteur modifié par du rhodium

Comme avec le matériau, le rhodium semble exacerber la réponse au monoxyde de carbone et diminuer fortement les sensibilités aux deux oxydes d'azote, ce qui est vraiment ce que nous souhaitons obtenir par l'ajout de catalyseur de surface.

IV. Conclusions du chapitre V

Une première conclusion de ce chapitre est que nous avons effectivement réalisé des micro-capteurs avec des couches minces de dioxyde d'étain obtenues par évaporation réactive. Cela peut paraître anodin mais l'expérience passée avait montré que cela comportait de nombreuses difficultés souvent liées aux problème de « marche ») qui ont été pour partie maîtrisées dans cette étude. Le passage entre le dépôt de la couche sensible sur un substrat d'alumine à un dépôt sur une structure capteur a été rendu possible grâce au développement d'un nouveau substrat intégrant une résistance chauffante. La géométrie de ce substrat peut permettre de s'affranchir des problèmes de connexion puisque l'on peut concevoir un système dans lequel le substrat peut s'insérer directement sans avoir à souder de fils sur les plages d'or. De plus, les résultats obtenus avec ce type de capteurs sont similaires à ceux obtenus généralement avec le matériau déposé sur alumine et testé par pointes dans une cellule de test comme cela a été fait dans les deux chapitres précédents. Et d'autre part, les résultats semblent aussi assez reproductibles.

Au niveau des tests sous gaz, notre attention s'est focalisée, dans ce chapitre, sur la détection des oxydes d'azotes et donc sur les matériaux comme le cuivre ou le molybdène auquel il faut ajouter le rhodium, matériau présentant lui aussi des propriétés intéressantes vis-à-vis des oxydes d'azote.. Nous avons pu observer que même en utilisant un capteur dans une petite cellule de test pour réduire les volumes, la réponse au monoxyde d'azote est toujours négative pour les capteurs non modifiés (diminution de conductance) ce qui souligne d'une part la difficulté de générer une phase gazeuse contenant que du monoxyde de carbone sans dioxyde d'azote et surtout la grande sensibilité du dioxyde d'étain au dioxyde d'azote.

Les résultats obtenus avec le cuivre ($\sim 100 \text{ \AA}$) montrent que ce matériau n'apporte pas de réelle modification. Peut-être faudrait-il déposer une épaisseur plus importante pour avoir un effet significatif.

Pour le molybdène (1000 et 5000 \AA), il semble que l'on retrouve bien l'effet désiré, à savoir une conversion d'une partie du dioxyde d'azote en monoxyde d'azote. Cet effet est visible sur la réponse au monoxyde d'azote: la sensibilité à ce gaz est plus importante dans le cas du

capteur modifié par rapport au capteur non modifié, ce qui laisse supposer que le catalyseur a converti une partie du dioxyde d'azote résiduel présent dans le monoxyde d'azote.

Compte tenu des résultats précédents, nous nous sommes intéressés au rhodium et les résultats sont très prometteurs. Dans ce cas, non seulement, on obtient une meilleure sensibilité au monoxyde de carbone, mais aussi, grâce à la présence de ce catalyseur, le capteur semble moins sensible au dioxyde d'azote et surtout, il présente une augmentation de conductance en présence de monoxyde d'azote, ce qui est logiquement attendu avec un gaz réducteur mais qui n'était jamais le cas jusqu'à présent, que ce soit avec des couches de dioxyde d'étain pures ou modifiées par du cuivre ou du molybdène. Ce résultat est très intéressant dans l'optique d'une utilisation des capteurs à base de dioxyde d'étain dans une application automobile, où les principaux gaz sont le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote.

Conclusion générale

Le principal objectif de ce travail de recherche était focalisé sur l'amélioration de la sélectivité de couches minces de dioxyde d'étain pour la réalisation de micro-capteurs de gaz. Contrairement à un grand nombre de travaux portant sur le dopage du matériau sensible par des catalyseurs (ou ajout d'éléments métalliques), nous avons pour notre part choisi de prospecter une voie plus originale consistant à utiliser une couche filtrante déposée directement sur la couche de dioxyde d'étain. Le but recherché consiste alors à séparer à l'aide de cette couche superficielle les gaz avant que ceux-ci ne parviennent à la couche sensible. Le mode d'action de ces couches peut être soit une filtration physique des molécules de gaz, soit une réaction chimique qui modifie la phase gazeuse par exemple par l'utilisation d'un catalyseur. Ainsi, pour cette étude de faisabilité, les différents matériaux qui ont été retenus pour la réalisation des filtres de type catalytiques sont le platine, le palladium, le molybdène, le cuivre et le rhodium. De plus, la silice a aussi été étudiée pour tester le premier type d'action physique.

Un des intérêts de cette étude réside dans le fait qu'elle apparaît plus universelle que la méthode de dopage puisque la maîtrise de telles couches filtres doit permettre leur adaptation sur différents matériaux sensibles. Pour cette raison, il était particulièrement intéressant de mener en parallèle la même étude sur deux couches minces de dioxyde d'étain très différentes de par leur texture. Cela a pu être réalisé grâce à des dépôts de type CVD d'une part, et des couches obtenues par évaporation réactive d'étain d'autre part, couches présentant effectivement des textures très éloignées.

Dans le cadre des applications à caractère domestique, il était intéressant d'étudier la détection du monoxyde de carbone et (ou) du méthane en présence d'un gaz interférent, par exemple des vapeurs d'alcool. Dans ce cadre, les premiers essais de faisabilité ont montré que l'utilisation de couches minces superficielles de **platine** ou de **palladium** peut permettre d'obtenir une détection plus sélective du **méthane à haute température** (500°C) et une détection plus sélective du **monoxyde de carbone à basse température** (~ 100°C).

Le premier point important à souligner est lié au comportement électrique des structures (couche SnO₂ + filtre) étudiées. En effet, nous avons pu retrouver des courbes $G = f(T)$ sous

gaz présentant des allures très proches (aux valeurs absolues près) des matériaux purs sans filtre. De plus, en suivant l'évolution de la conductance sous air des couches modifiées en fonction de l'épaisseur de la couche superficielle, nous avons souvent retrouvé le même comportement avec différents matériaux, que ce soit avec le platine, le palladium ou encore avec le molybdène: lorsque l'épaisseur de la couche superficielle augmente, la conductance sous air diminue, passe par un minimum, puis augmente de nouveau. Cette diminution de conductance observée sous air met en jeu essentiellement des espèces oxygène qui peuvent provenir soit de la dissociation de molécules d'oxygène gazeux due au catalyseur (cas du platine) soit d'une diffusion d'atomes d'oxygène entre la couche superficielle et le semi-conducteur (cas du palladium ou du molybdène qui, dans nos conditions de test, se trouvent tous deux sous une forme oxydée). Quant à la remontée de conductance observée avec des fortes épaisseurs, on peut supposer que la couche superficielle devient continue et la mesure de conductance ne prend plus en compte uniquement la couche de dioxyde d'étain mais les deux couches. On se retrouve ainsi avec deux résistances placées en parallèle pour lesquelles les valeurs de conductance s'ajoutent. L'épaisseur à partir de laquelle la couche superficielle perturbe la mesure de la couche de dioxyde d'étain, dépend de la texture de cette dernière. Dans le cas des couches obtenues par évaporation réactive qui présentent une grande surface spécifique, la couche superficielle peut être relativement épaisse (supérieure à 1000 Å) sans qu'on n'observe aucun problème. En revanche, dans le cas des couches déposées par CVD qui sont très lisses et très compactes, cette épaisseur est beaucoup plus faible : de 100 à 200 Å. Au delà de cette valeur, la couche superficielle devient continue et perturbe la mesure de la couche de dioxyde d'étain. C'est ainsi que dans le cas du platine, nous avons pu observer qu'au delà de 500 Å, la couche métallique court-circuite complètement la couche de dioxyde d'étain obtenue par CVD.

Les évolutions de la conductance avec l'épaisseur, passent aussi par une valeur minimale sous gaz. Cependant compte tenu de l'activité catalytique des différents métaux, les valeurs relatives de conductance dépendent de la nature des gaz et des métaux utilisés. En conséquence, on montre que la sélectivité des structures sensibles avec couche superficielle augmente généralement avec l'épaisseur de la couche métallique filtre (cas du méthane en présence de platine). Si l'on peut supposer qu'à haute température on a un effet purement catalytique, l'explication des réponses observées à basse température, en particulier l'augmentation de conductance sous CO avec les couches de platine (voire de palladium), semble plus difficile. Il apparaît certain que plusieurs mécanismes d'interactions physico-chimiques interviennent et que dans tous les cas les atomes d'oxygène adsorbés jouent un rôle prépondérant (amélioration de la dissociation de l'oxygène sur le métal, oxydation du

monoxyde de carbone en phase adsorbée, oxydation des métaux puis réduction des oxydes métalliques, ...).

En ce qui concerne les couches de **silice**, nous avons choisi ce matériau dans l'optique d'une filtration physique en amont du SnO₂. Mais les résultats n'ont pas été probants, en particulier suite à la difficulté que nous avons rencontrée pour maîtriser la reproductibilité des couches. Cependant, nous avons trouvé des conditions d'élaboration pour lesquelles la couche peut être relativement épaisse sans toutefois perturber les propriétés de détection de la couche de dioxyde d'étain (allures des courbes $G = f(T)$ inchangées). C'est là un résultat relativement intéressant puisque que dans ce cas, on peut envisager d'utiliser la couche de silice comme support de catalyseur pour, d'une part, isoler le catalyseur de la couche de dioxyde d'étain (surtout dans le cas du platine sur des couches CVD) et, d'autre part, augmenter la dispersion de ce catalyseur et donc son efficacité.

Les autres matériaux étudiés (molybdène, cuivre et rhodium) ont été choisis en particulier pour leur action sur les oxydes d'azote. En effet, un problème rencontré avec les capteurs à base de dioxyde d'étain réside dans la dualité de leur réponse aux gaz réducteurs et aux gaz oxydants: le premier induit une augmentation de conductance alors que le second produit une diminution de conductance. Par conséquent, la présence simultanée de ces deux types de gaz peut conduire à une réponse nulle du dioxyde d'étain. On se trouve confronté à ce problème notamment dans les applications automobiles avec en particulier des mélanges d'oxydes d'azote qui comprennent le monoxyde d'azote (réducteur) et le dioxyde d'azote (oxydant).

Au début de notre étude sur les oxydes d'azote, nous avons effectivement retrouvé un tel comportement dual avec nos deux types de couches minces de dioxyde d'étain, à savoir une réponse positive au CO et négative sous NO₂. Cependant sous NO la réponse restait toujours négative. Ce comportement nous a obligé à focaliser une partie de l'étude sur la maîtrise expérimentale de notre banc de tests et des conditions de son fonctionnement. En effet, nous avons mis en évidence un certain nombre de problèmes expérimentaux liés à la maîtrise de la phase gazeuse contenant des oxydes d'azote. Il est assez facile de générer une phase gazeuse contenant du dioxyde d'azote car ce gaz est stable dans l'air à température ambiante. En revanche, il apparaît pratiquement impossible de générer une phase gazeuse contenant uniquement du monoxyde d'azote car, dès que ce gaz est au contact de l'oxygène, il s'oxyde immédiatement en dioxyde d'azote, au moins en partie. C'est pourquoi, les couches minces de dioxyde d'étain répondent de la même manière à ces deux types de gaz: on observe une diminution de conductance attribuée dans les deux cas à la présence des traces de dioxyde

d'azote (quelques ppm résiduelles) présentes dans le monoxyde d'azote, et ceci étant la conséquence aussi de la très importante sensibilité des couches minces de SnO₂ au NO₂.

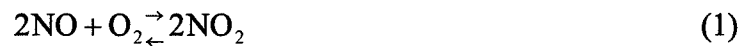
Nous avons donc cherché à solutionner ce problème par l'utilisation de filtres réalisés avec des matériaux connus pour les transformations des NO_x en particulier dans le sens NO₂ en NO pour s'affranchir du NO₂ en amont de la couche sensible SnO₂. Pour cela, notre choix s'est porté sur le molybdène utilisé dans les analyseurs NO_x, ainsi que sur le cuivre utilisé quant à lui dans les pots catalytiques. De plus, pour pallier à un certain nombre de difficultés expérimentales, nous avons choisi de réaliser cette dernière étude avec des micro-capteurs possédants leur propre système chauffant. Cependant, les expérimentations menées avec des couches filtres de cuivre ou de molybdène déposées sur des capteurs n'ont pas donné de résultats très remarquables. Par contre, un nouveau matériau, le rhodium, lui aussi utilisé dans les pots catalytiques, a été testé en fin d'étude avec plus de succès. En effet, des capteurs modifiés par une couche de **rhodium** apparaissent être très peu sensibles au dioxyde d'azote et présentent cette fois-ci une augmentation de conductance sous monoxyde d'azote, ce qui constitue le résultat normalement attendu avec un gaz réducteur. Ces résultats bien que demandant à être plus amplement vérifiés, apparaissent dorénavant particulièrement important et ceci à double titre. D'une part au niveau des applications industrielles, les capteurs avec couches de rhodium devraient pouvoir être utilisés dans les applications automobiles et pourquoi pas directement dans des pots d'échappements. D'autre part, ces résultats prouvent que l'objectif visé au départ de cette étude a été pour partie tenu et que la faisabilité de séparation gazeux en amont de la couche sensible a été démontrée, en particulier à travers cet exemple du rhodium pour l'arrêt du NO₂.

Enfin, d'un point de vue très appliqué, on notera que ce travail nous a obligé, donc permis, de développer des capteurs dont l'élément sensible est une couche mince de dioxyde d'étain obtenue par évaporation réactive. Cette réalisation nous a amené à développer un nouveau substrat intégrant une résistance chauffante et bien adapté aux dépôts couche mince.

La suite de ce travail devrait passer à l'avenir par une étude plus poussée des mécanismes de diffusion et d'interactions des gaz dans ces couches poreuses très minces et ceci en mettant en œuvre un ensemble de méthodes d'études et de caractérisations des couches minces et des interfaces. Il sera primordial en particulier de s'intéresser à l'action de l'oxygène. Des études de diffusion dans les couches minces de différents gaz assez simples comme l'hydrogène, l'eau, le CO ou le CO₂ devraient permettre par la suite une bonne maîtrise des ces systèmes multicouches.

Annexe I.1 : Calculs thermodynamiques

Soit la réaction :



La constante d'équilibre de cette réaction K est définie par :

$$K = \frac{\frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{ref}}}}{\frac{P_{\text{O}_2} P_{\text{NO}}^2}{P_{\text{ref}} P_{\text{ref}}}} = e^{-\frac{\Delta G^\circ(T)}{RT}} \quad (2)$$

où : ΔG° : enthalpie libre standard,

P_i : pression partielle du gaz i, exprimée en bar,

P_{ref} : pression de référence égale à 1 bar,

R : constante des gaz parfaits,

T : température en K.

D'autre part :

$$\Delta G^\circ(T) = \sum_i v_i \mu_i^\circ(T)$$

où : μ_i° représente le potentiel chimique molaire standard de l'élément i, à la température T,

v_i est le coefficient stoechiométrique algébrique.

Dans le cas de la réaction (1), on a :

$$\Delta G^\circ = -2\mu_{\text{NO}_2}^\circ + 2\mu_{\text{NO}}^\circ + \mu_{\text{O}_2}^\circ \quad (3)$$

Les valeurs des μ_i° sont données dans la littérature [14].

T (K)	μ_{NO}° (J.mol ⁻¹)	$\mu_{\text{NO}_2}^\circ$ (J.mol ⁻¹)	$\mu_{\text{O}_2}^\circ$ (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)
300	27020	-38911	-61543	-70319
400	5471	-63511	-82520	-55444
500	-16849	-89132	-104264	-40302
600	-39796	-115625	-126639	-25020
700	-63271	-142882	-149552	-9670
800	-87207	-170813	-172936	+5706
900	-111544	-139373	-196737	21080

Tableau A.I.1 : données thermodynamiques (d'après [14]).

En traçant ΔG° en fonction de la température, on constate que pour une température inférieure à 490°C, la réaction (1) a lieu. On a donc présence de dioxyde d'azote à basse température et de monoxyde d'azote à haute température.

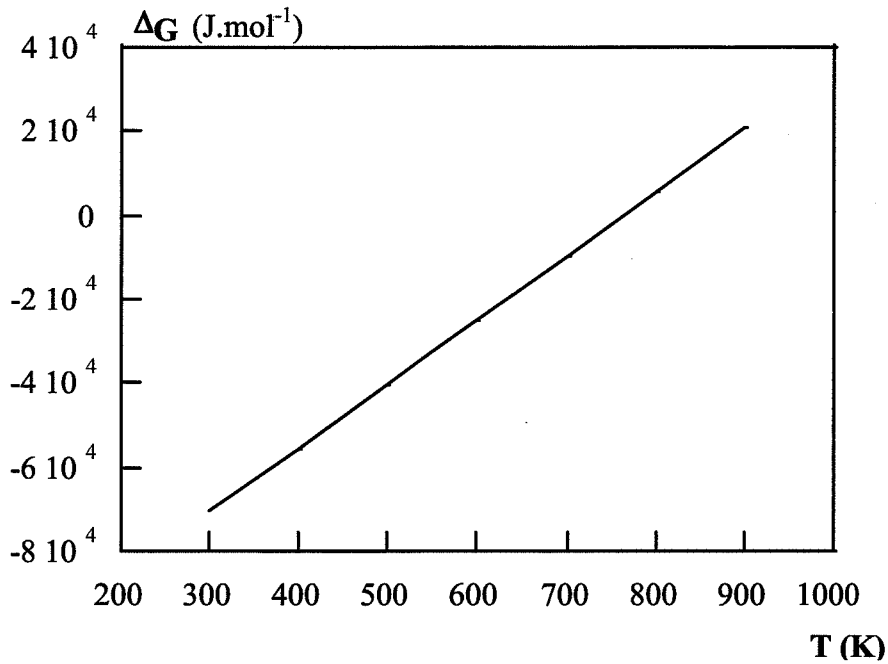


Figure A.I.1. : $\Delta G = f(T)$ pour la réaction $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$.

Pour quantifier la proportion de chacun des deux gaz en fonction de la température, on pose :

$$x_{\text{NO}_2} = \frac{P_{\text{NO}_x}}{P_T} \quad \text{et} \quad x_{\text{NO}} = \frac{P_{\text{NO}}}{P_T}$$

où x_i est la fraction molaire du gaz i .

Et soit x_0 la fraction molaire initiale en oxydes d'azote, on a donc d'après (2) :

$$K = \frac{x_{\text{NO}_2}^2}{x_{\text{O}_2} x_{\text{NO}}^2} \quad (4)$$

Or, comme on considère un mélange avec de l'air, on a $x_{\text{O}_2} = 0,2$. D'où (5) \Rightarrow :

$$K = \frac{x_{\text{NO}_2}^2}{0,2 x_{\text{NO}}^2} \quad (5)$$

De plus, on a conservation du nombre d'oxydes d'azote \Rightarrow :

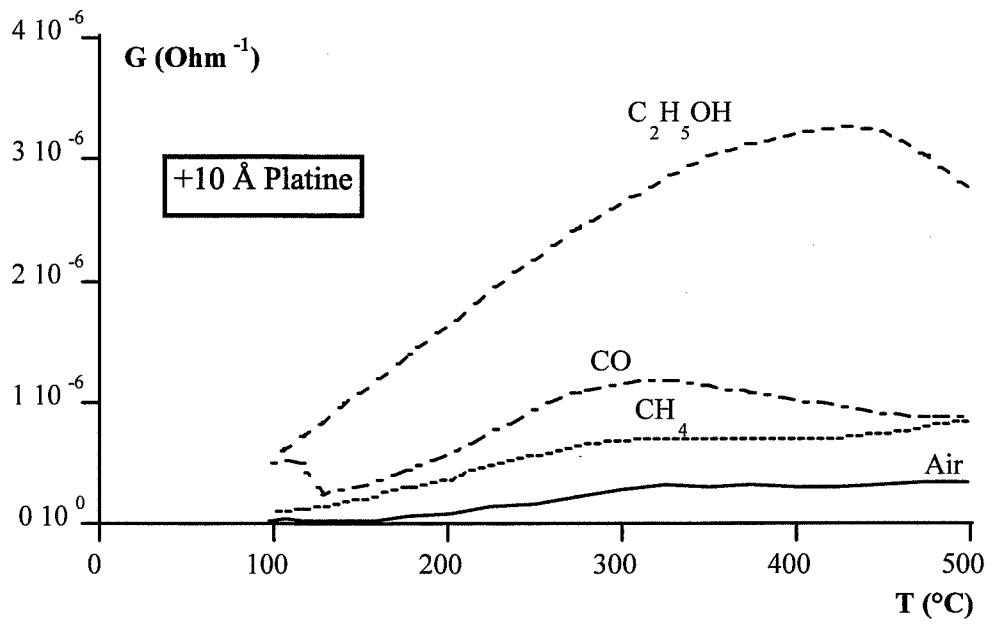
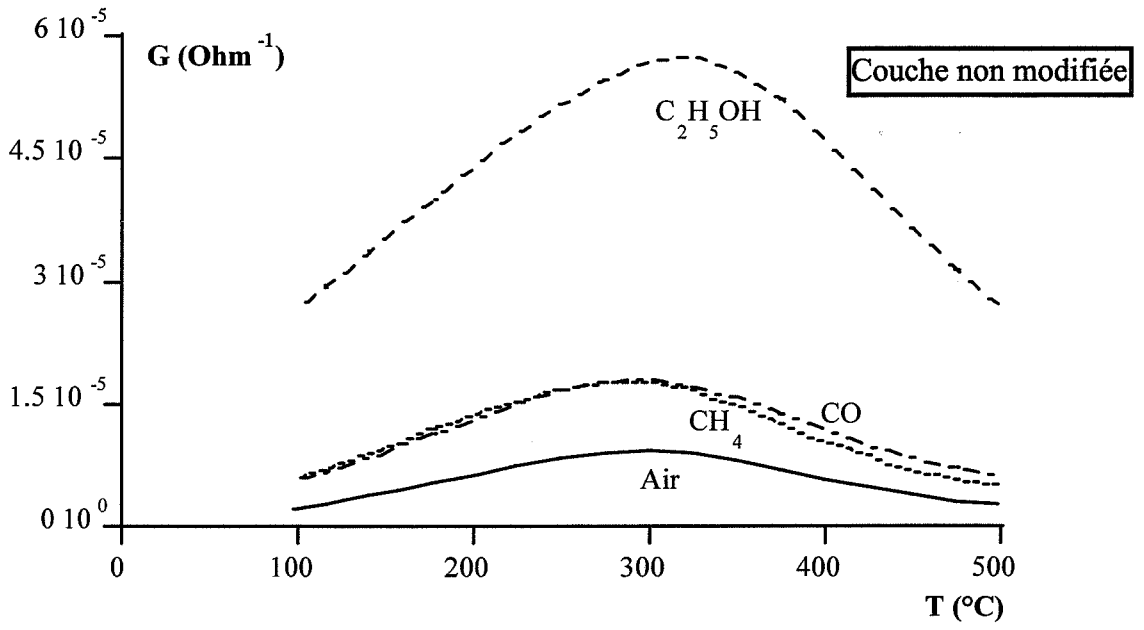
$$x_0 = x_{\text{NO}} + x_{\text{NO}_2} \quad (6)$$

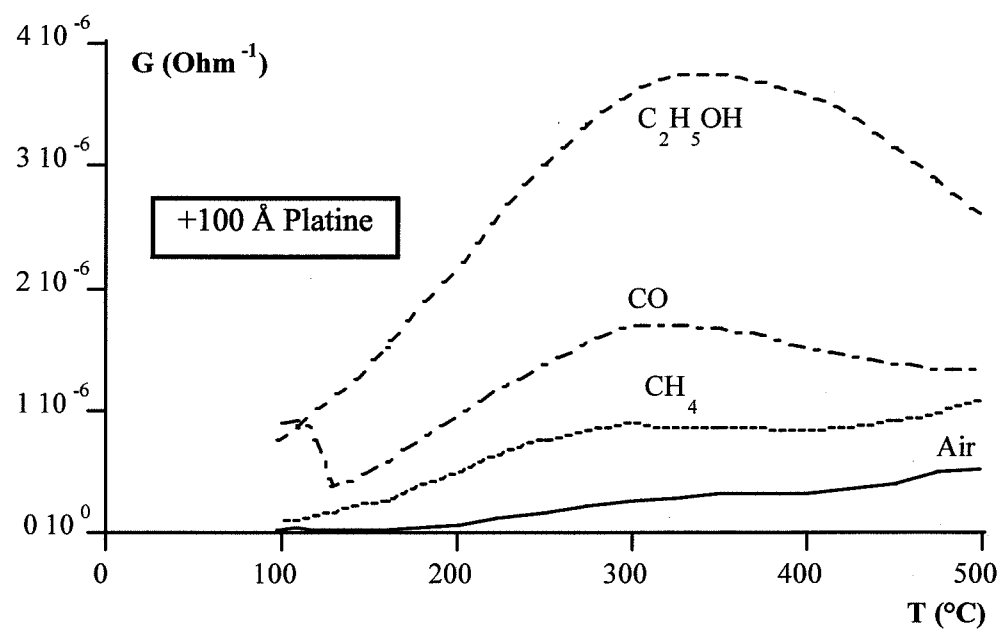
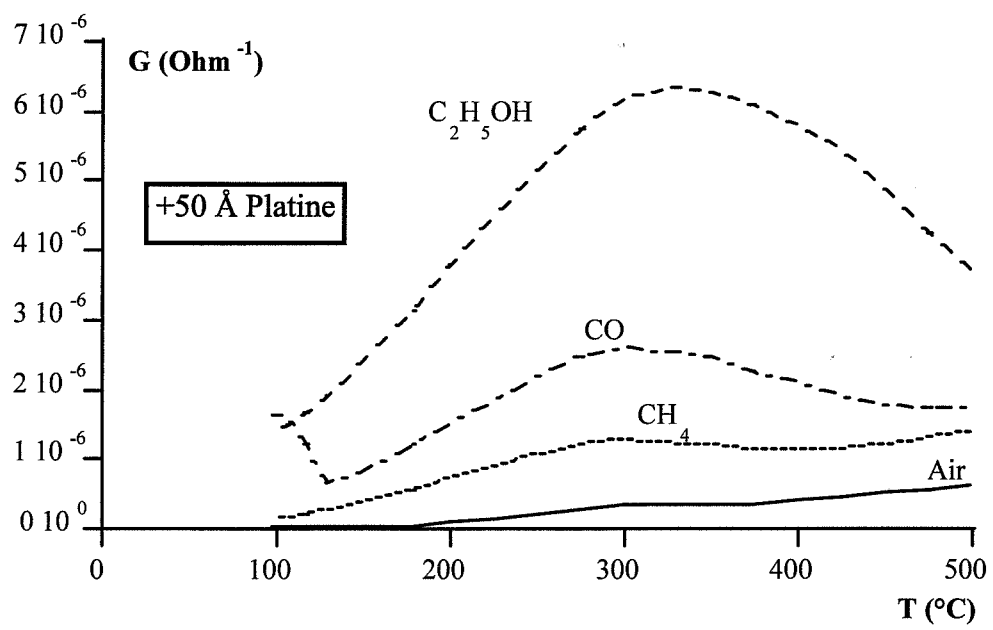
En combinant (5) et (6), on arrive à :

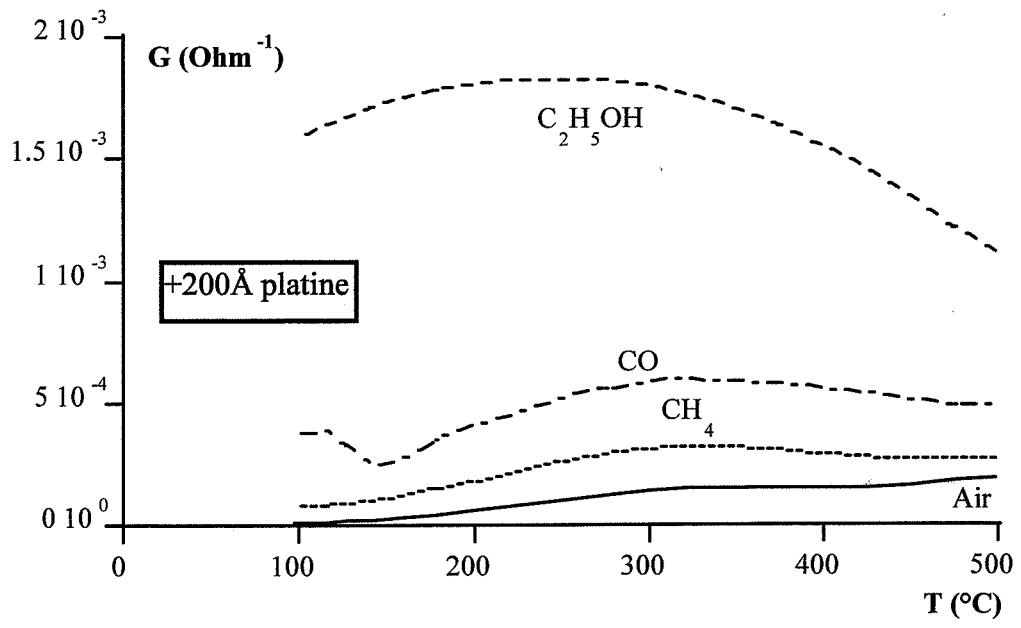
$$x_{\text{NO}_2} = \frac{x_0 \sqrt{0,2K}}{1 + \sqrt{0,2K}} \quad \text{et} \quad x_{\text{NO}} = \frac{x_0}{1 + \sqrt{0,2K}}$$

Les valeurs de K sont calculées à partir de l'expression (2) et des valeurs de ΔG° données dans le tableau A.I.1.

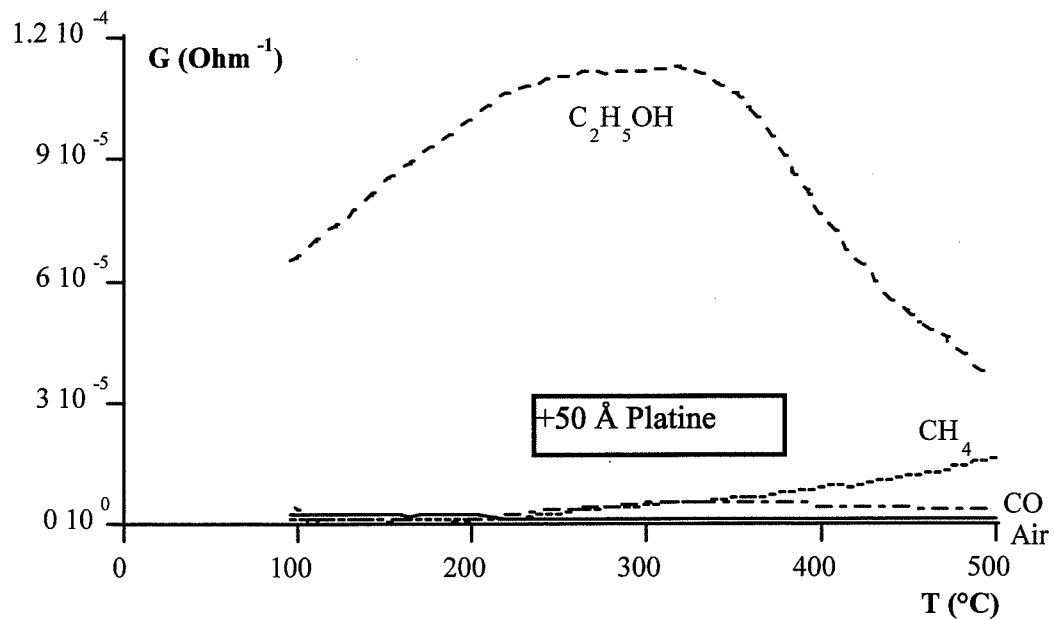
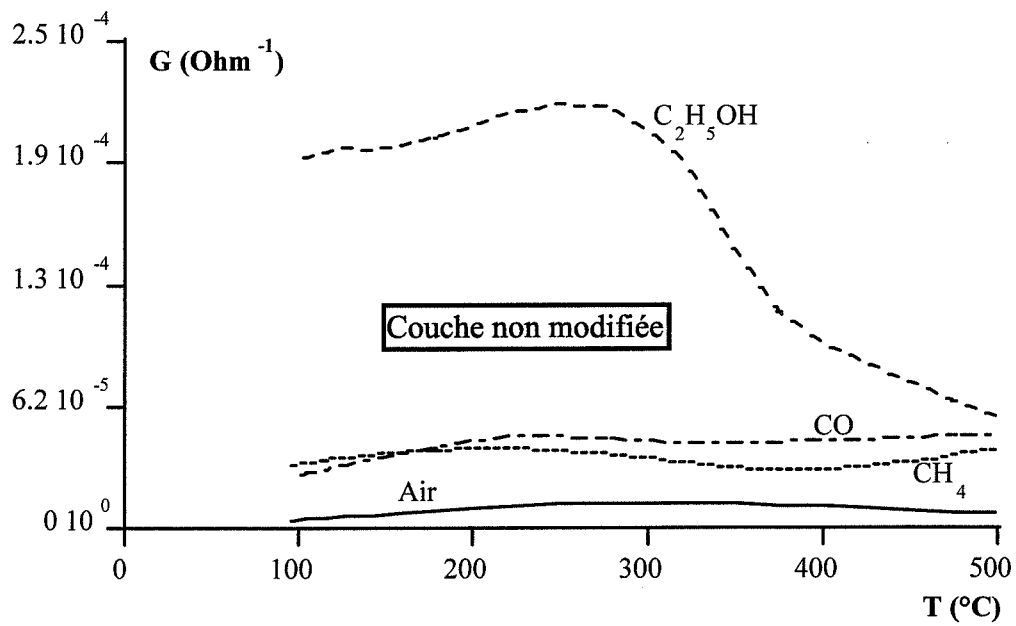
Annexe III.1 :
Couches obtenues par CVD et modifiées par du platine

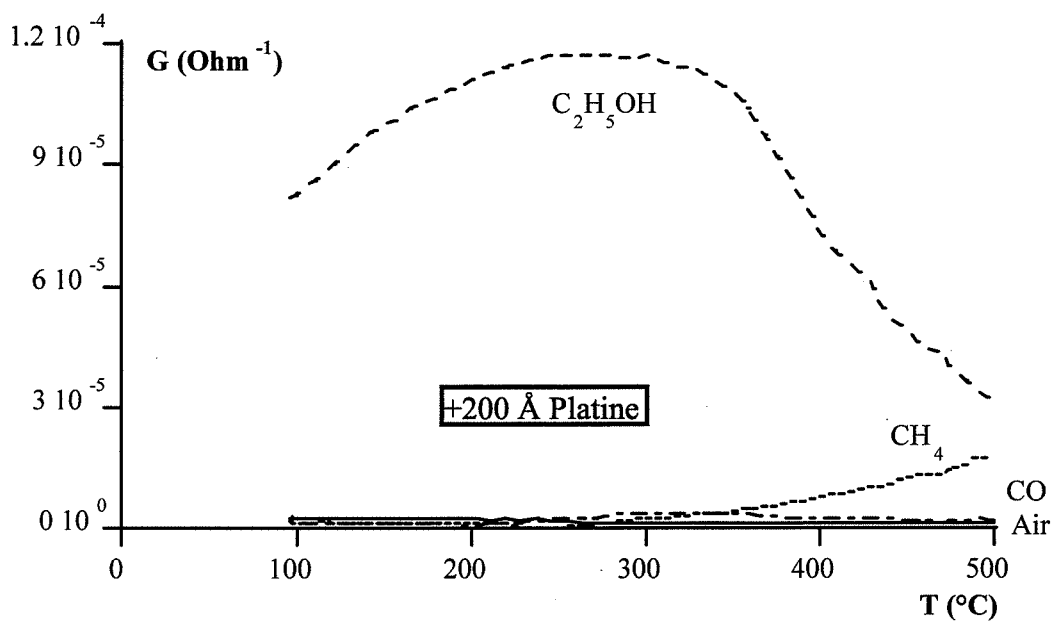
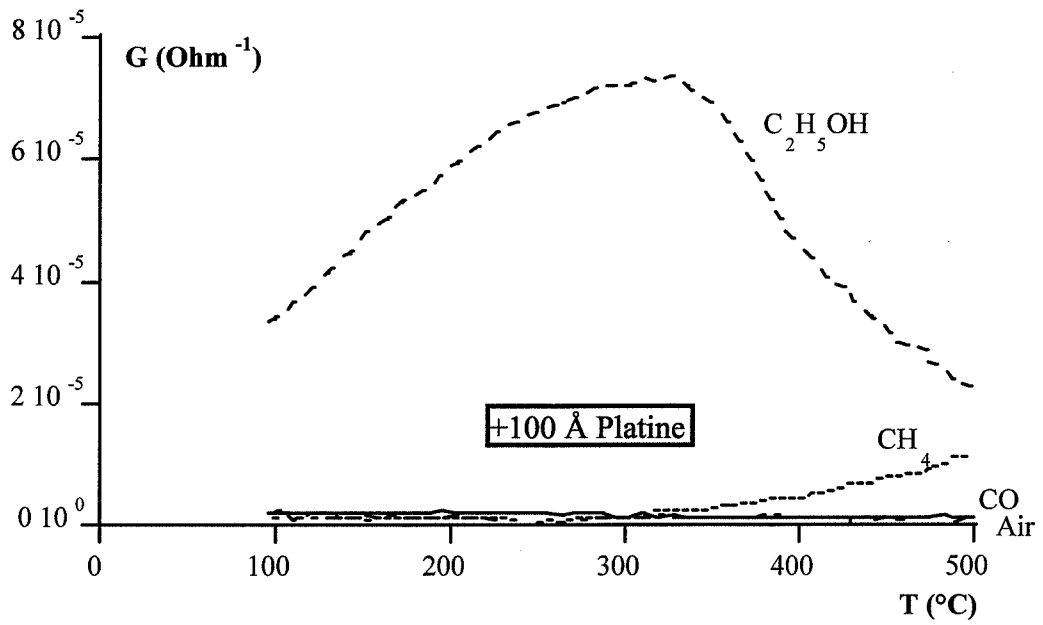


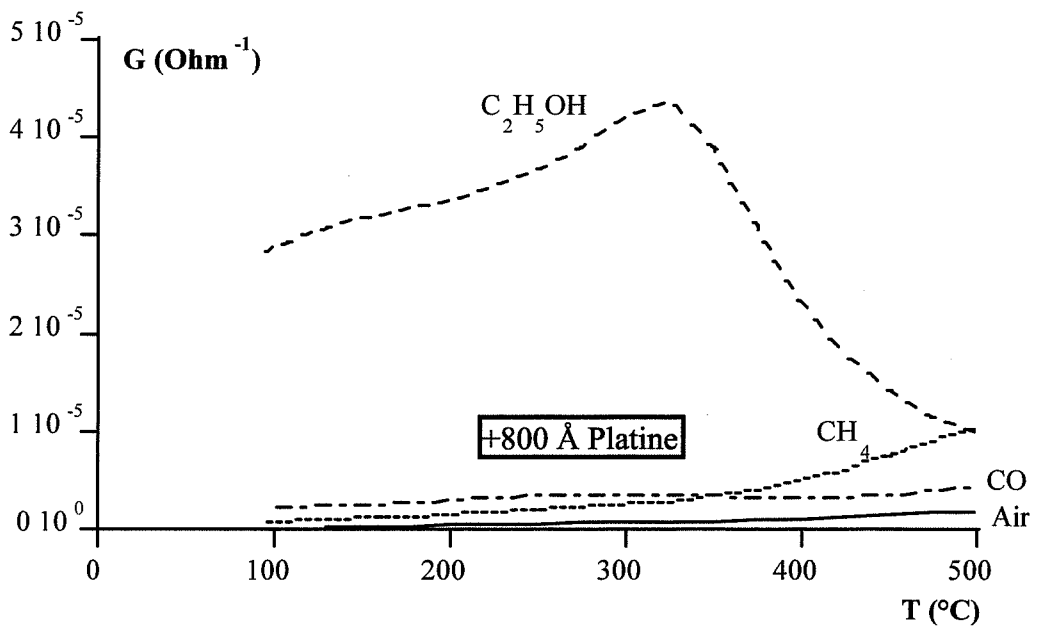
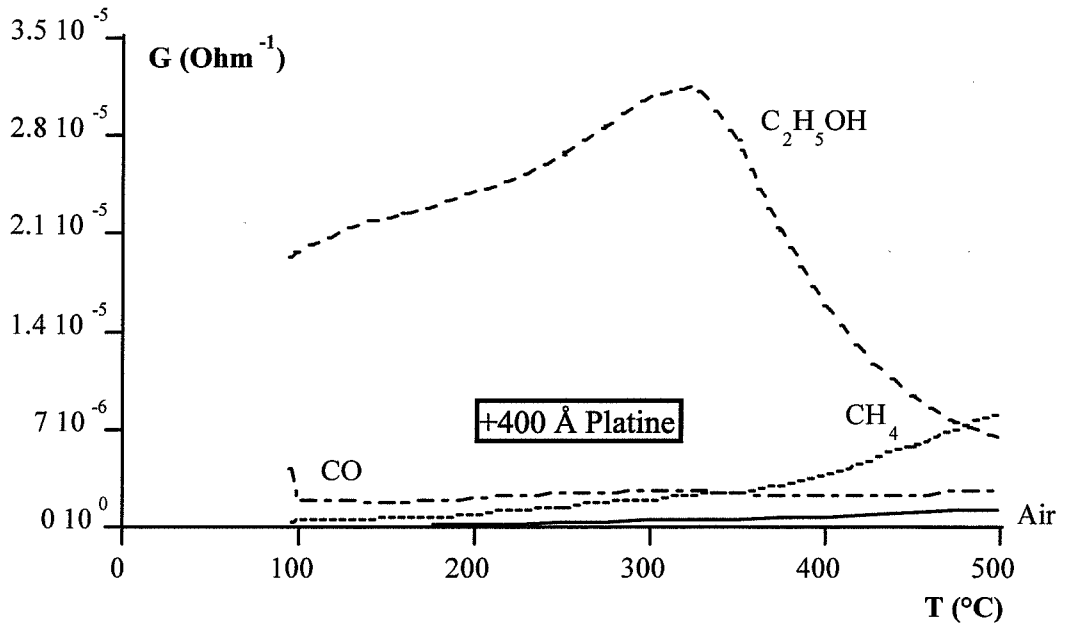


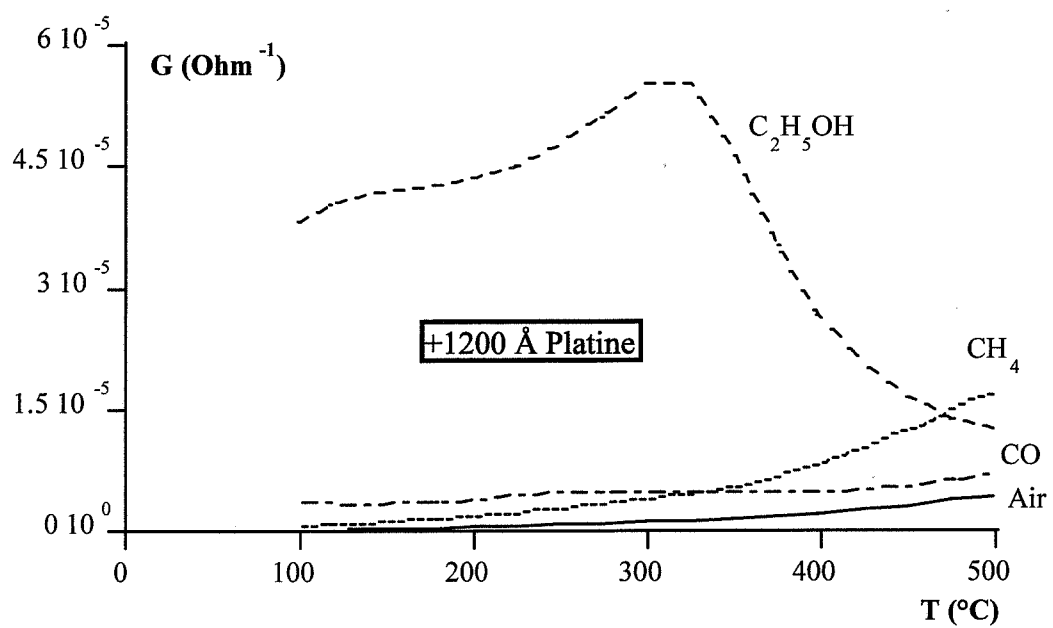


Annexe III.2 :
Couches obtenues par évaporation réactive et modifiées par du platine

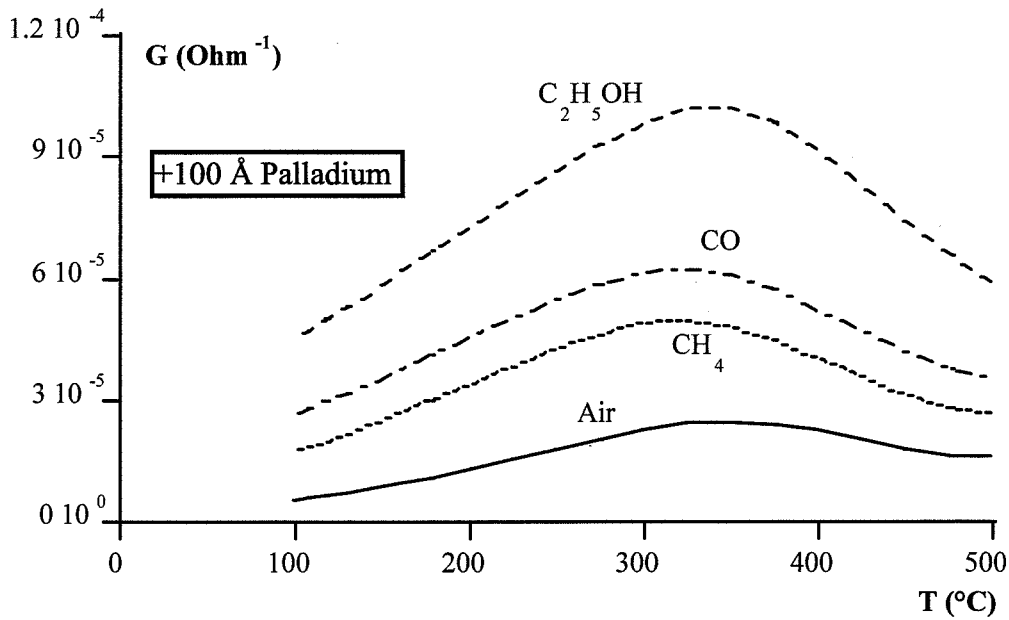
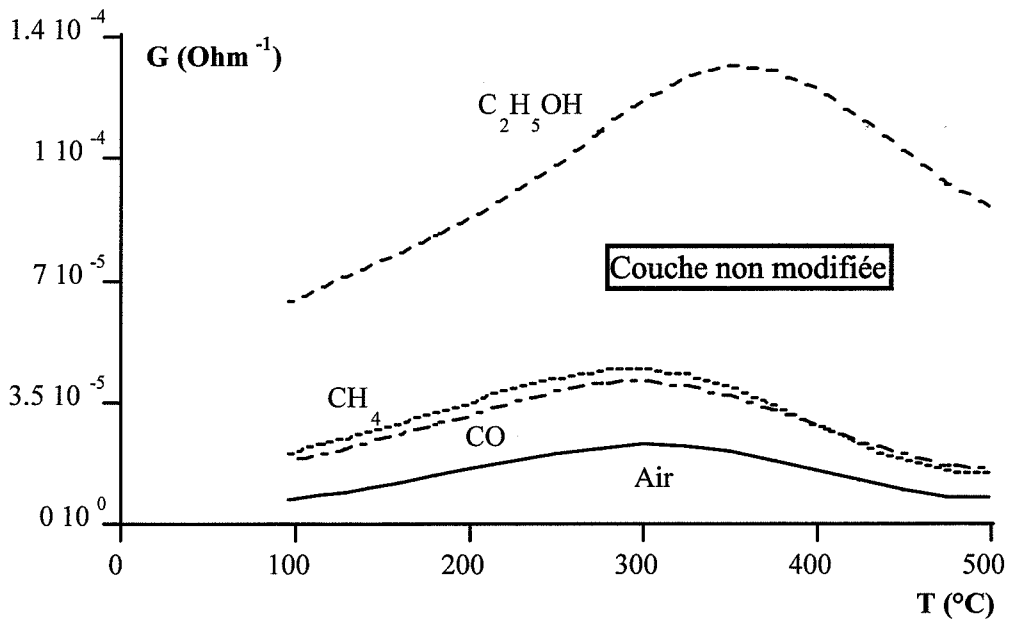


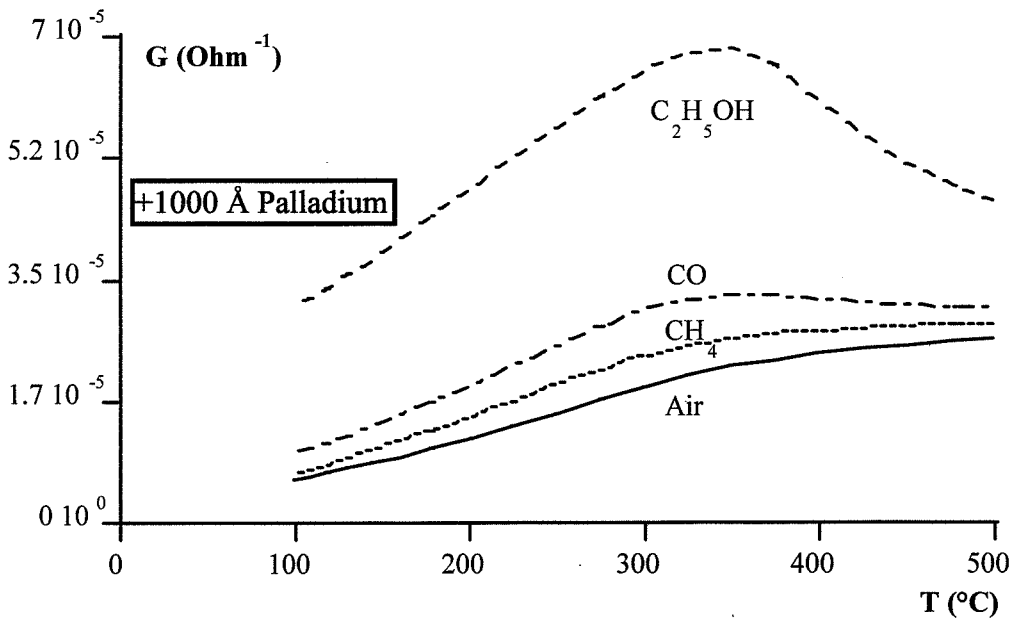
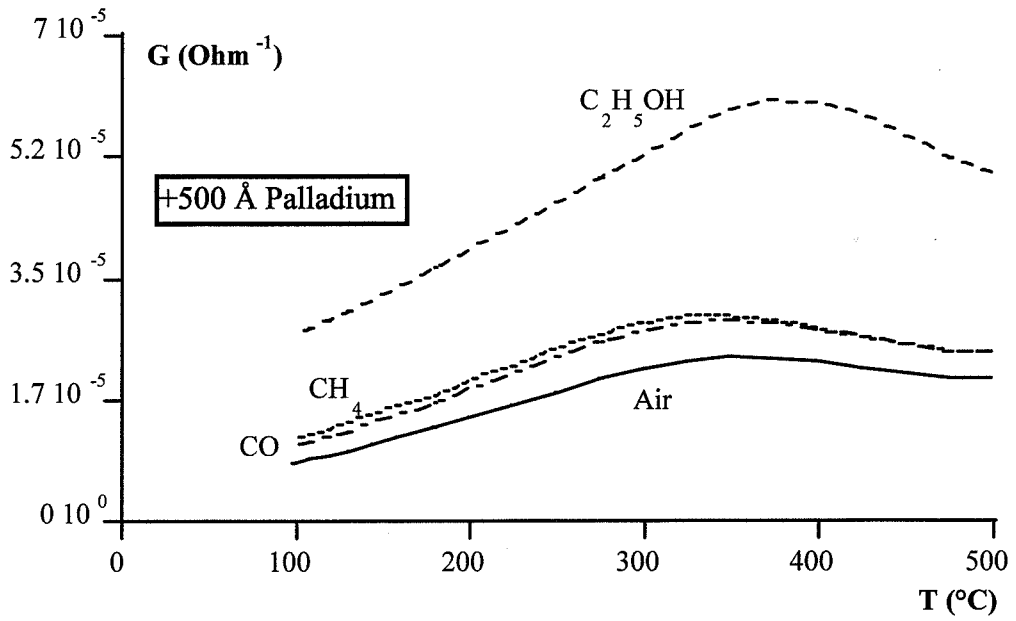




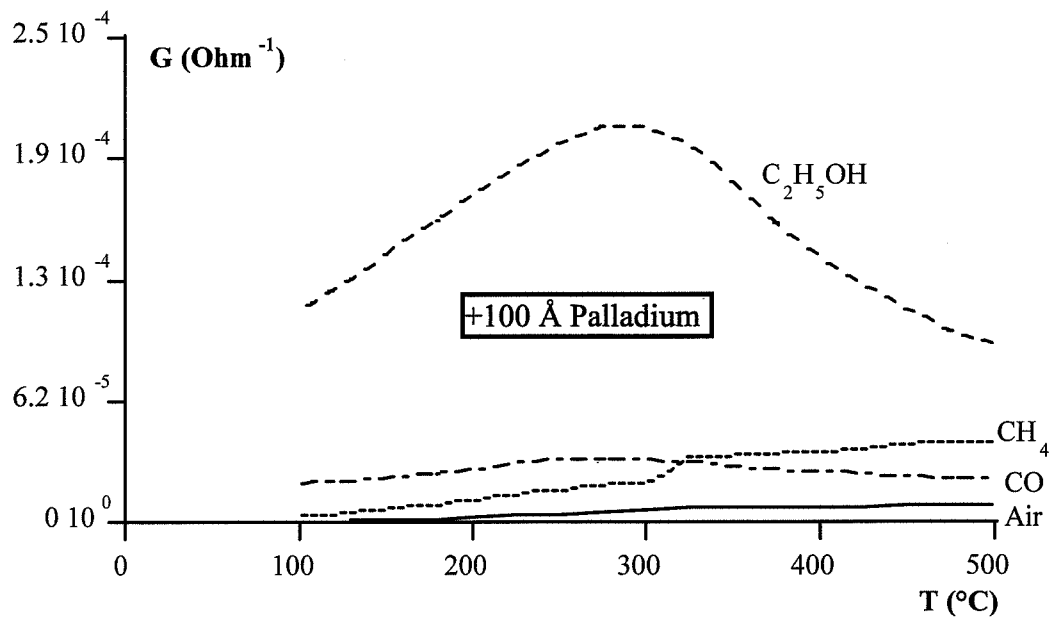
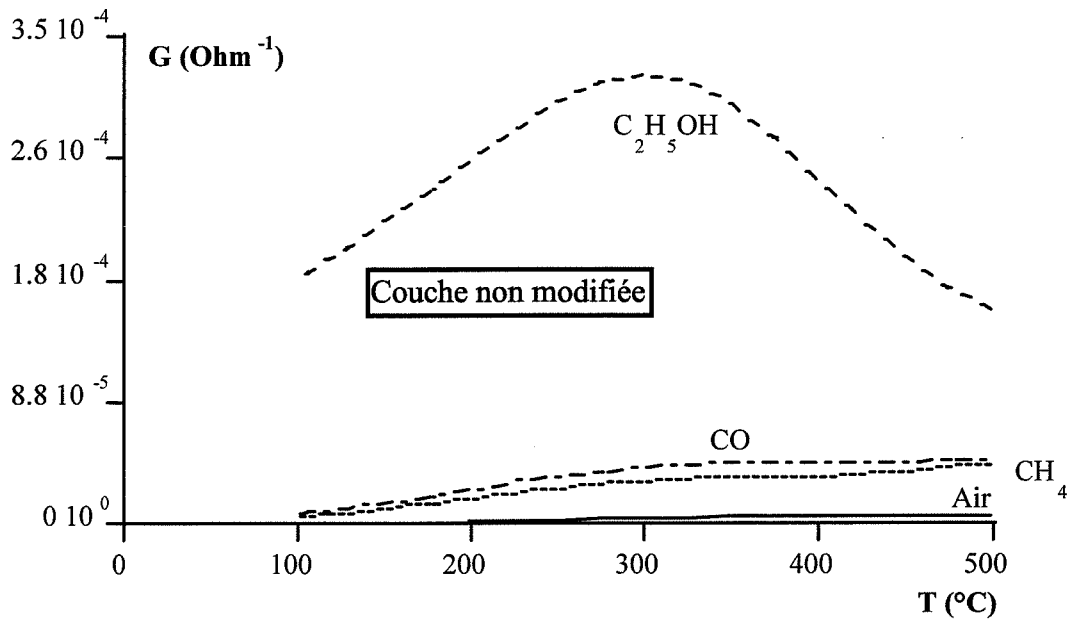


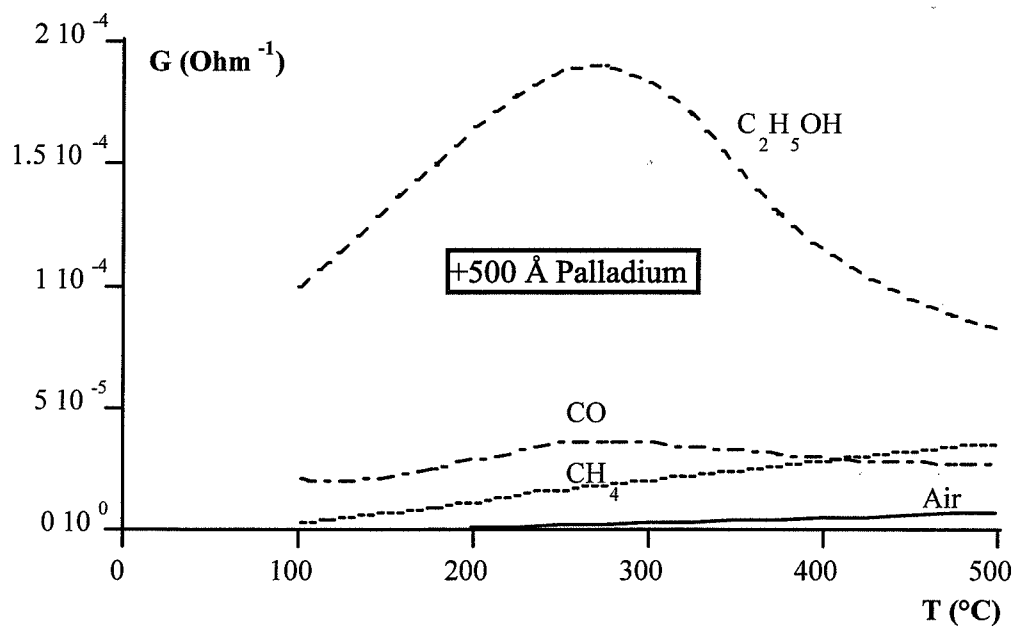
Annexe III.3 :
Couches obtenues par CVD et modifiées par du palladium



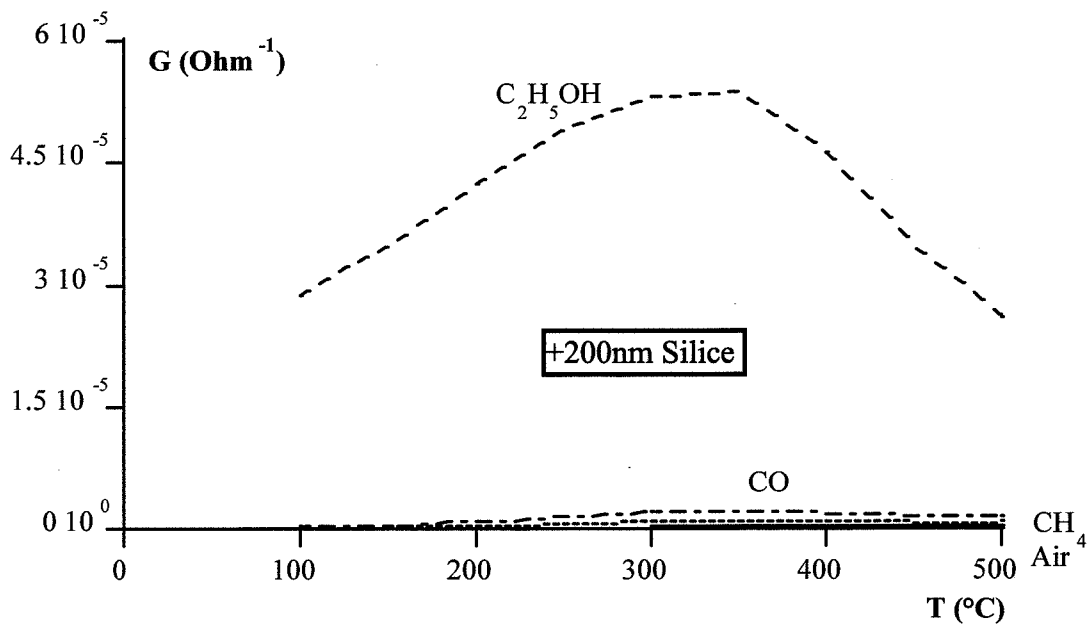
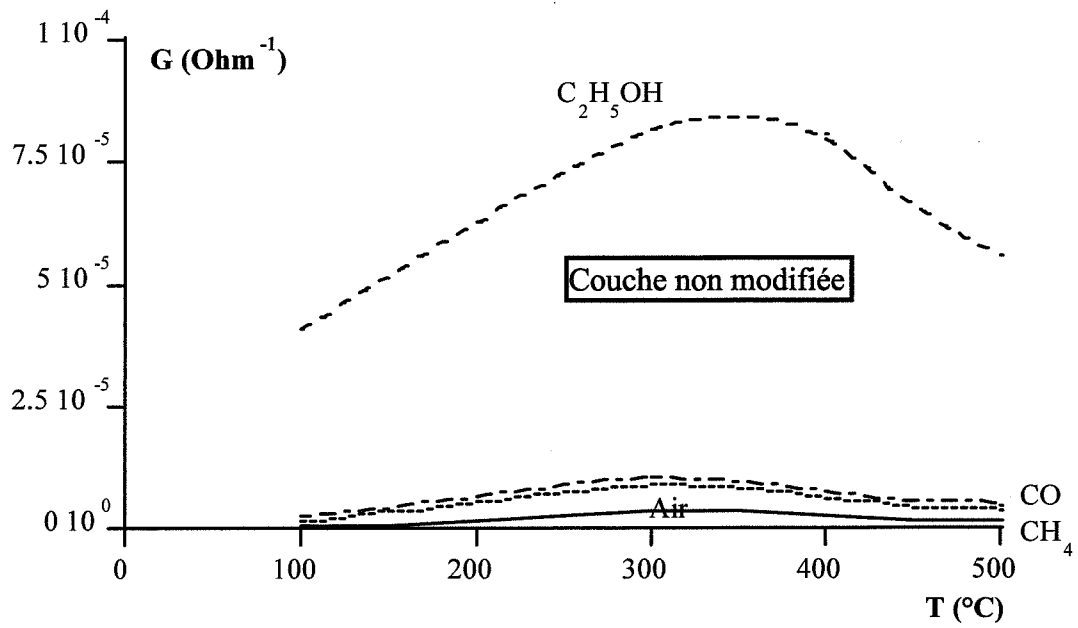


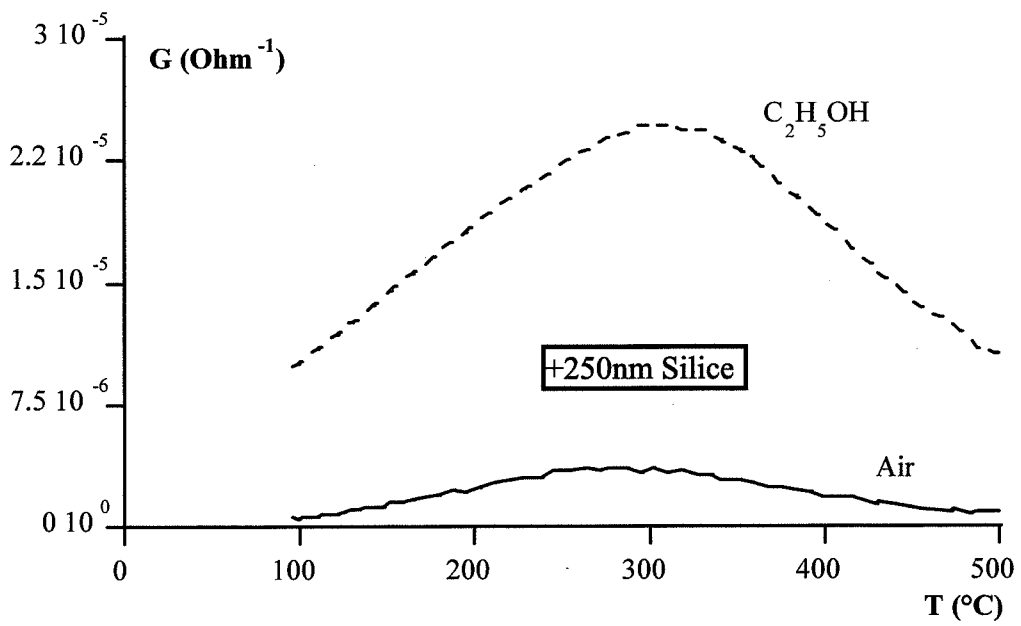
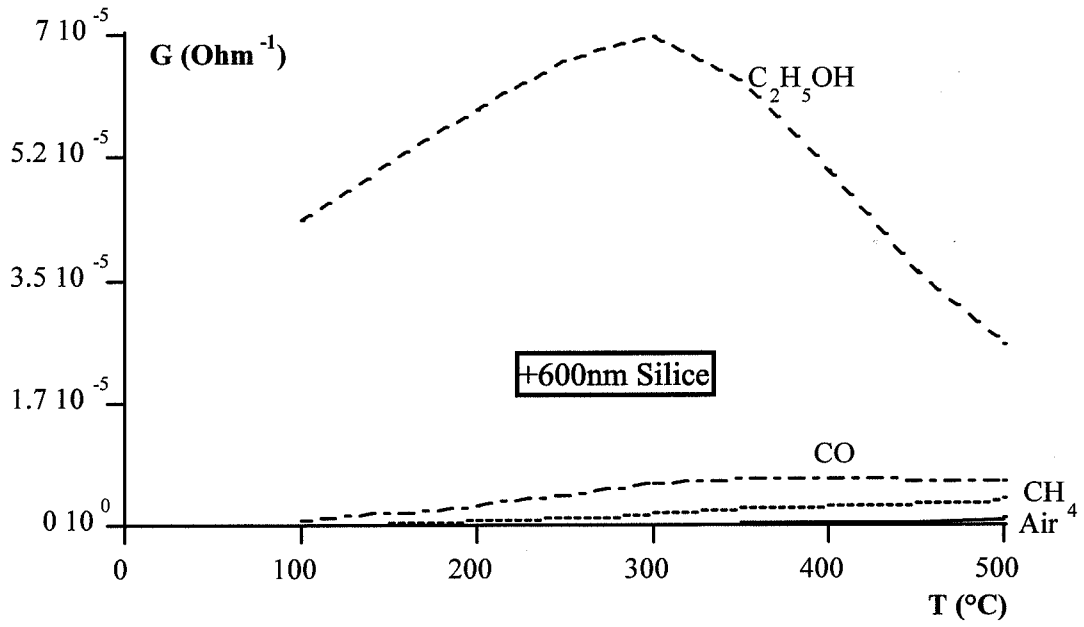
Annexe III.4 :
Couches obtenues par évaporation réactive et modifiées par du palladium

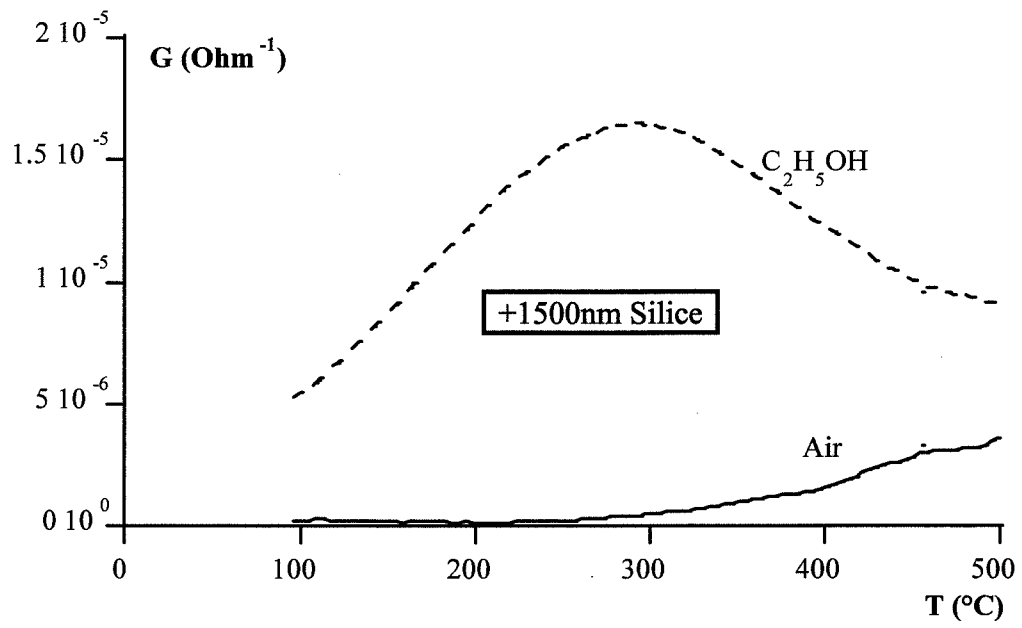
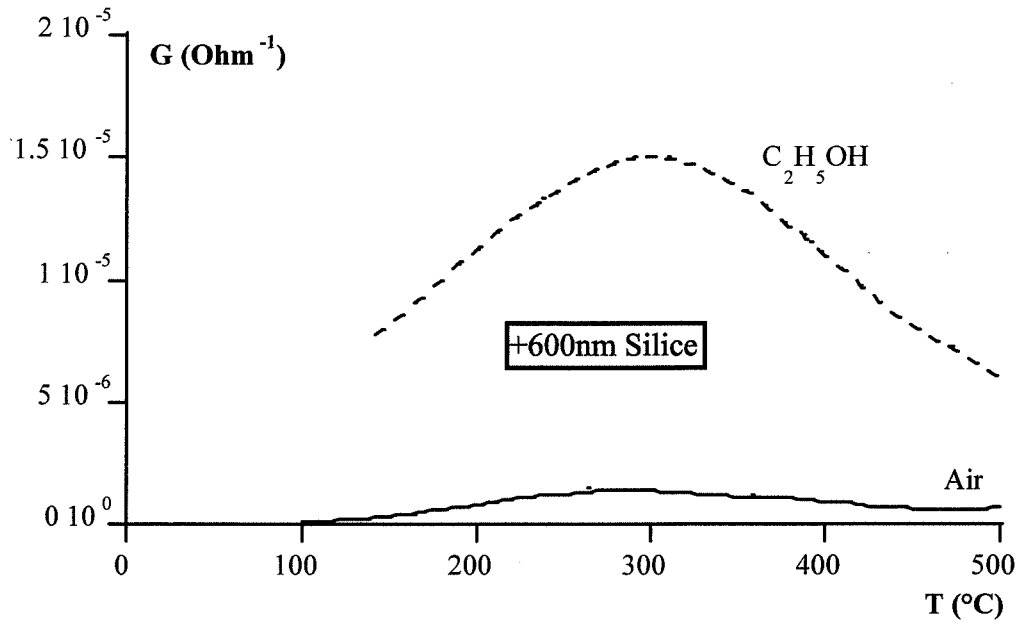


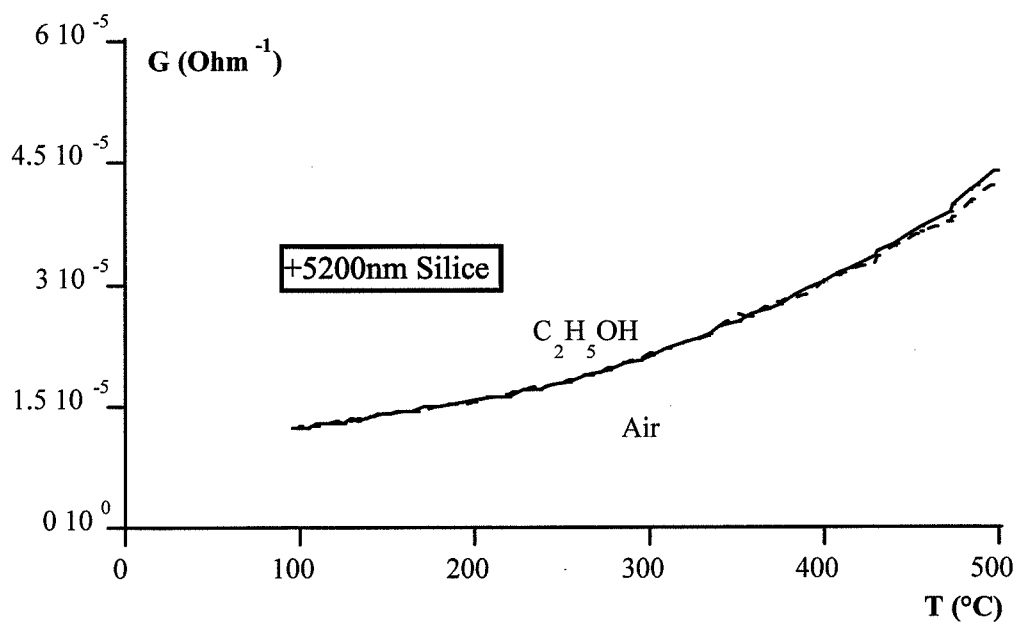
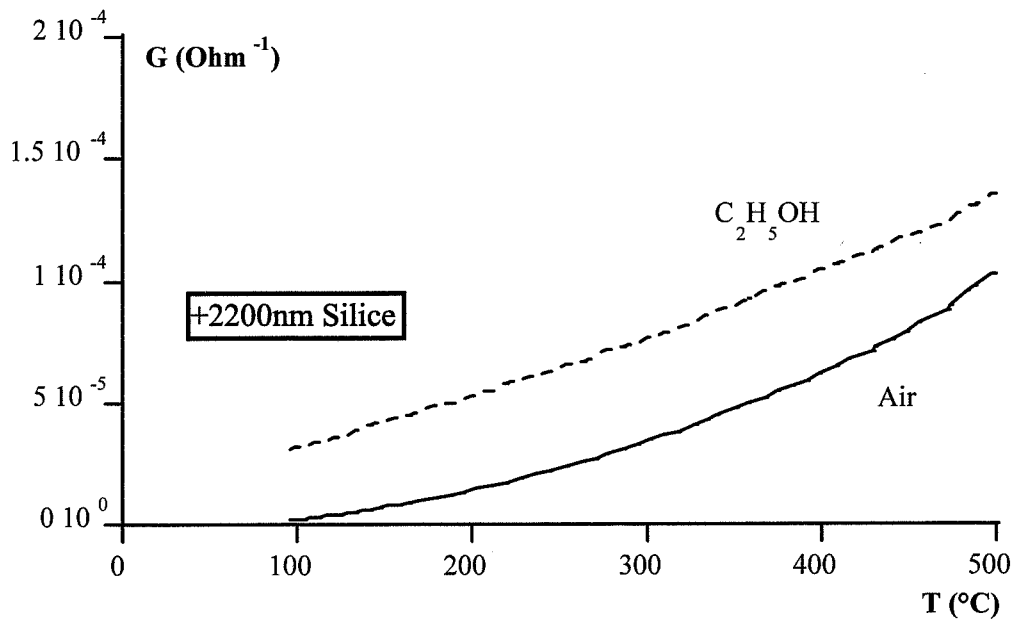


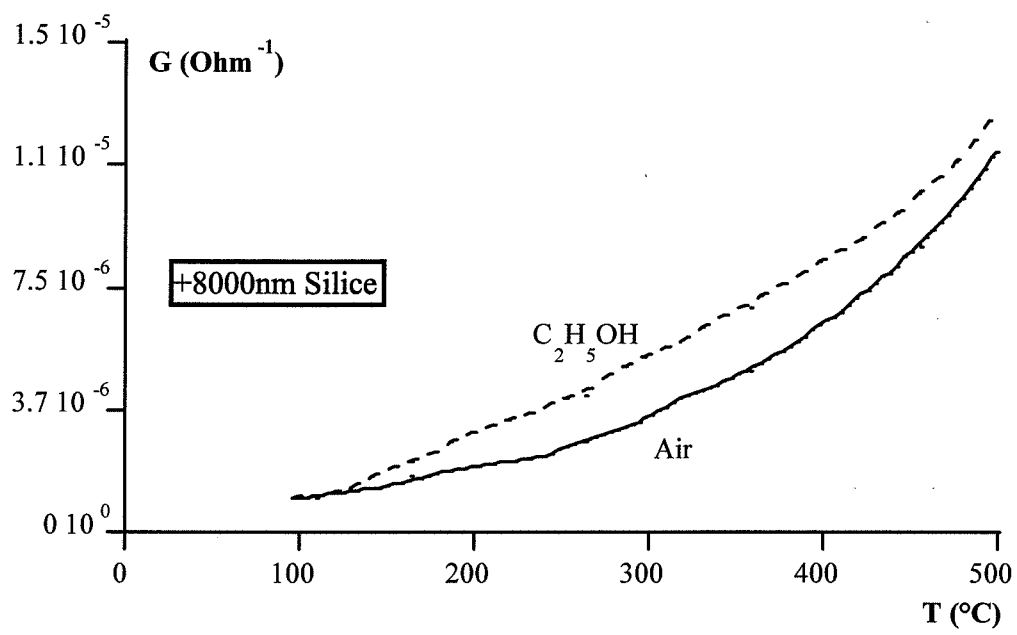
Annexe IV.1 :
Couches obtenues par CVD et modifiées par de la silice



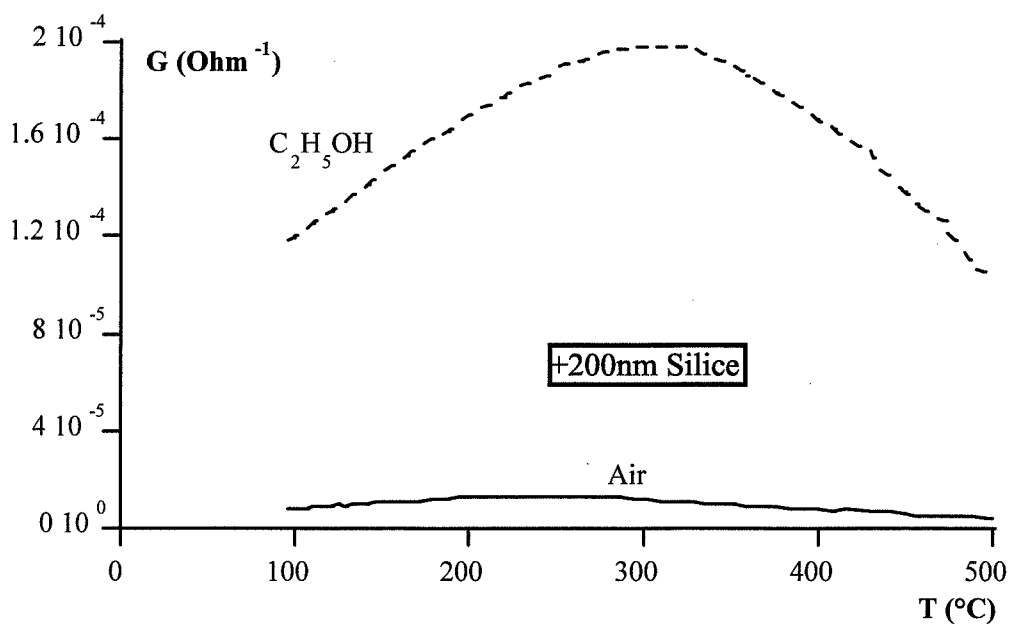
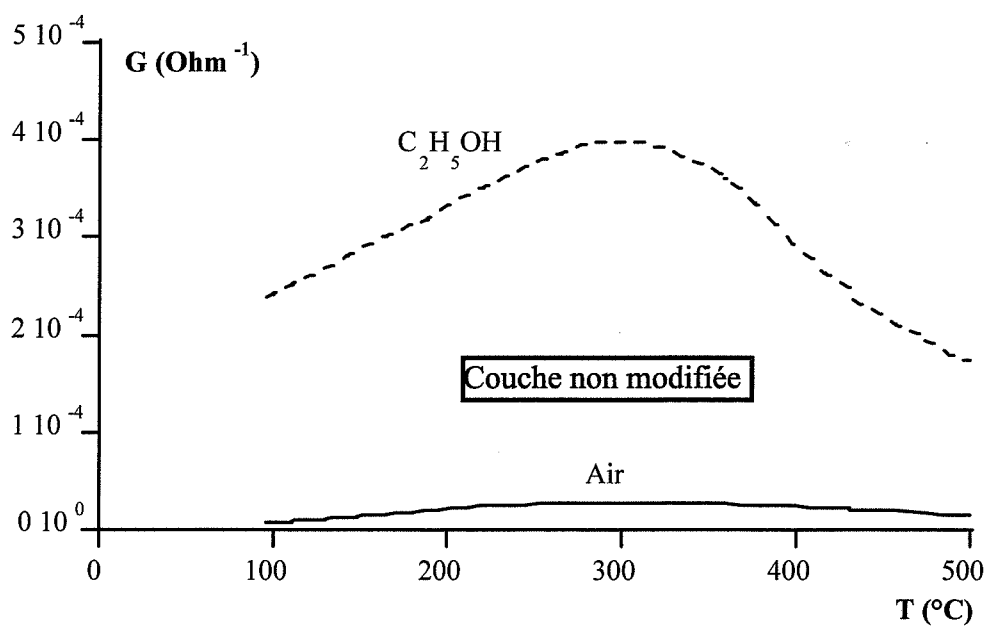


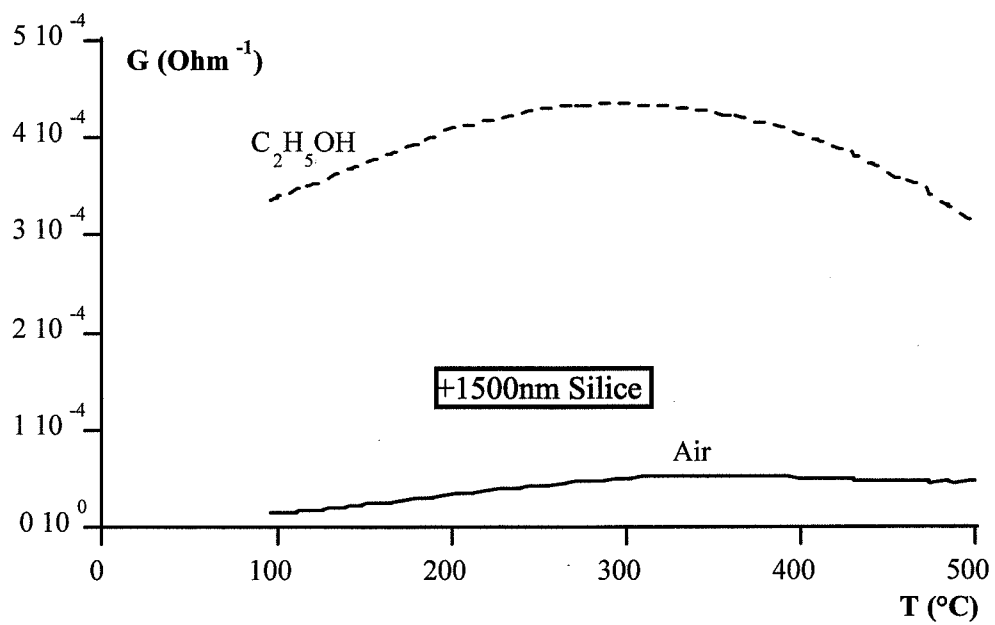
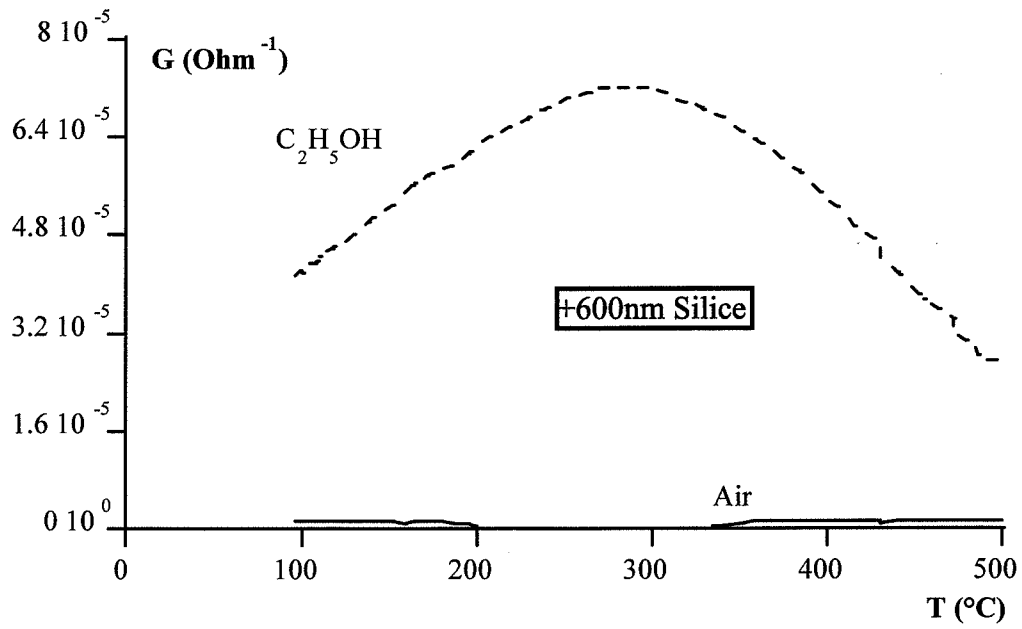


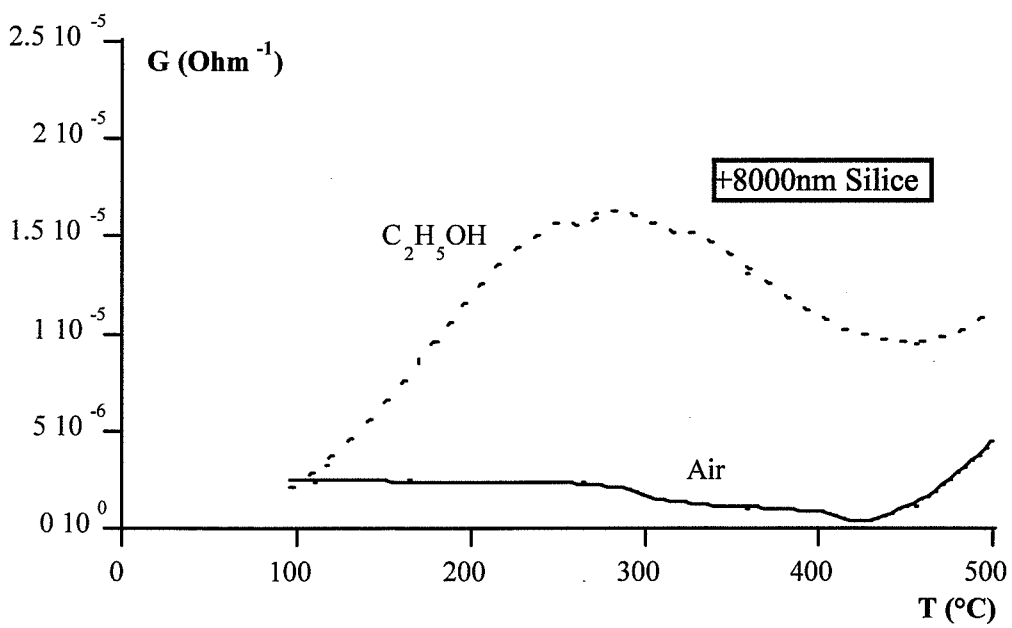
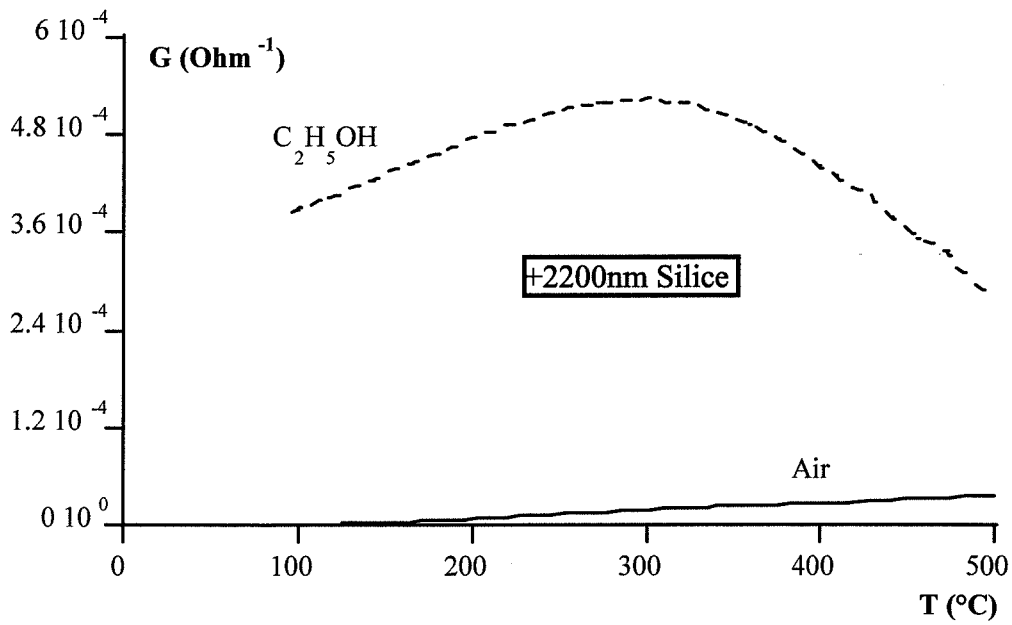




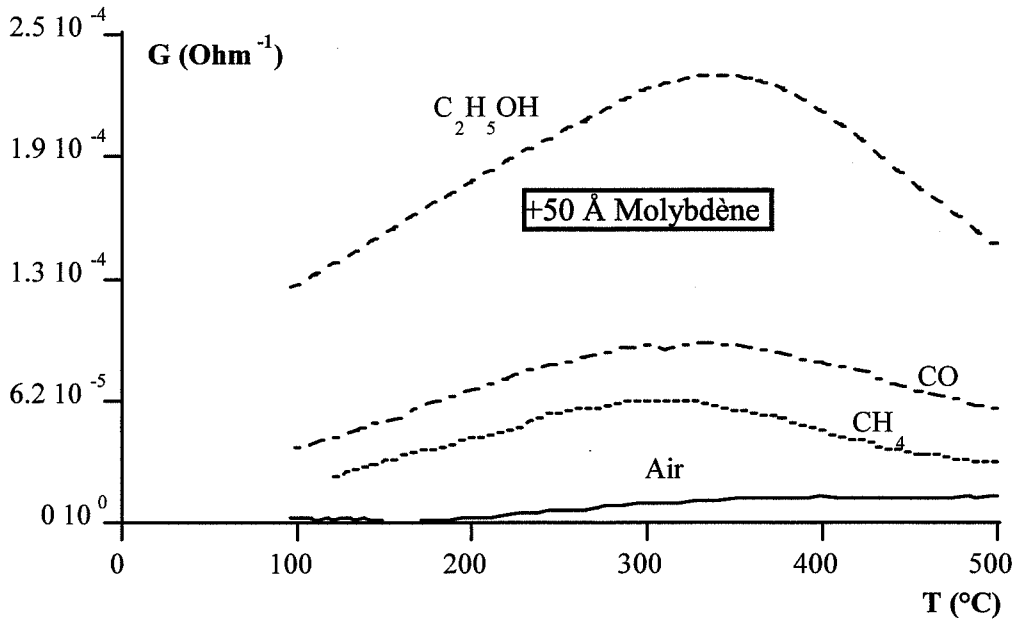
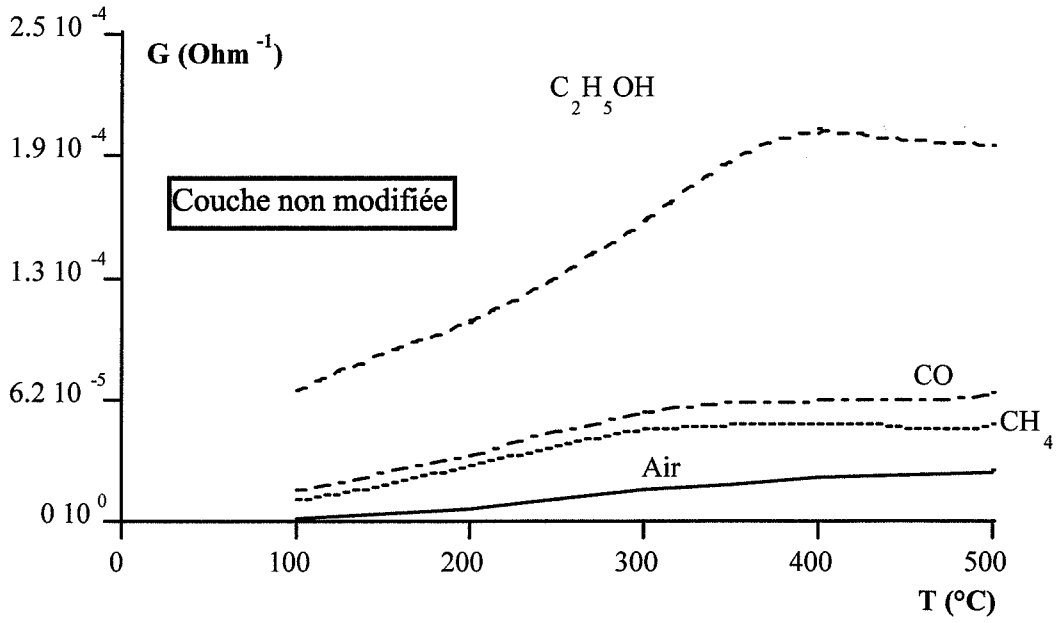
Annexe IV.2 :
Couches obtenues par évaporation et modifiées par de la silice

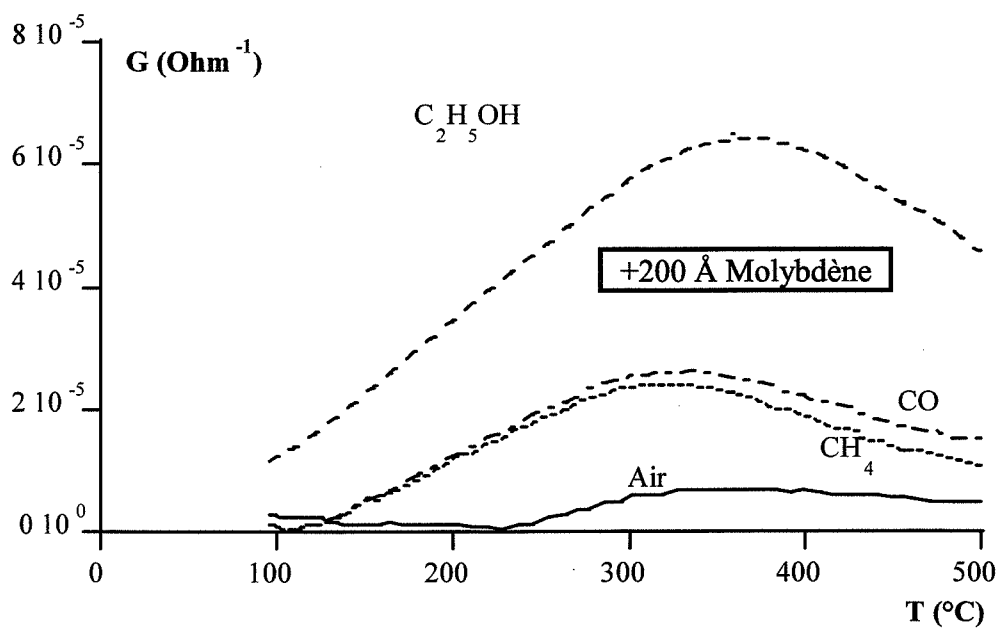
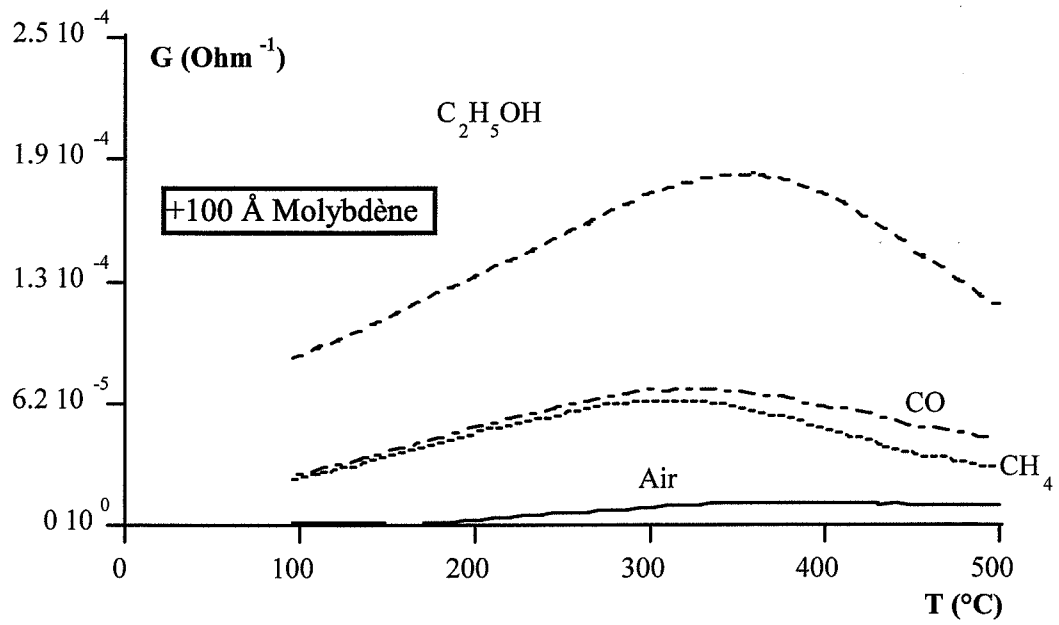


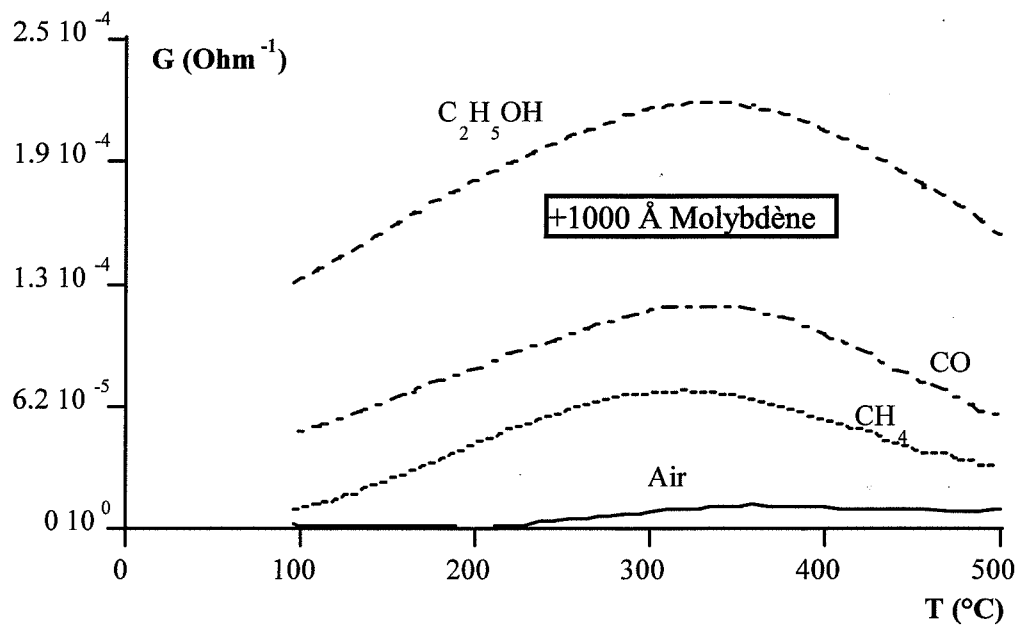




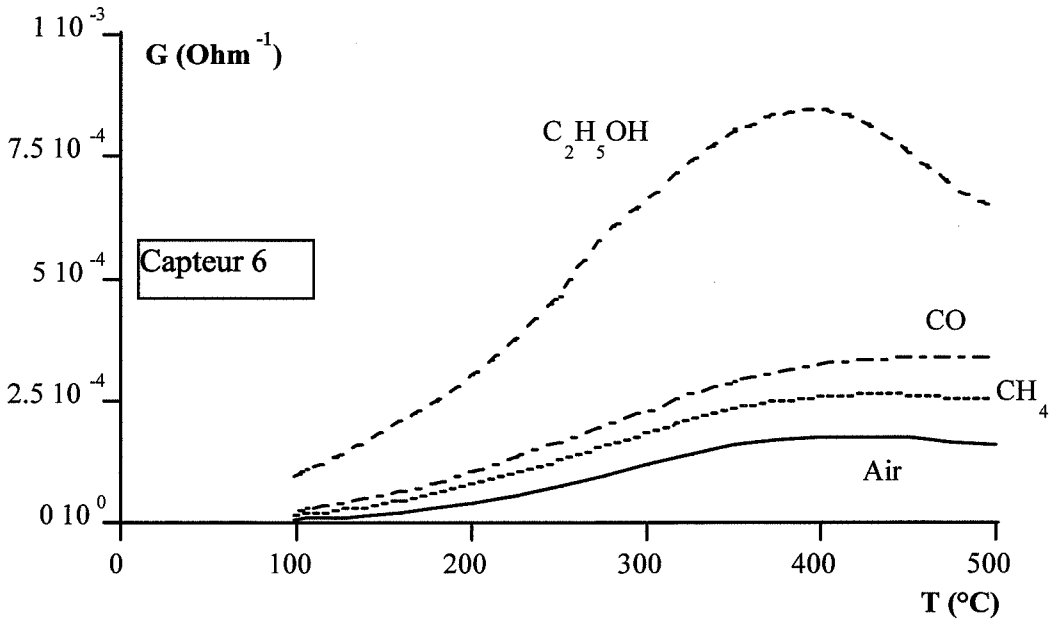
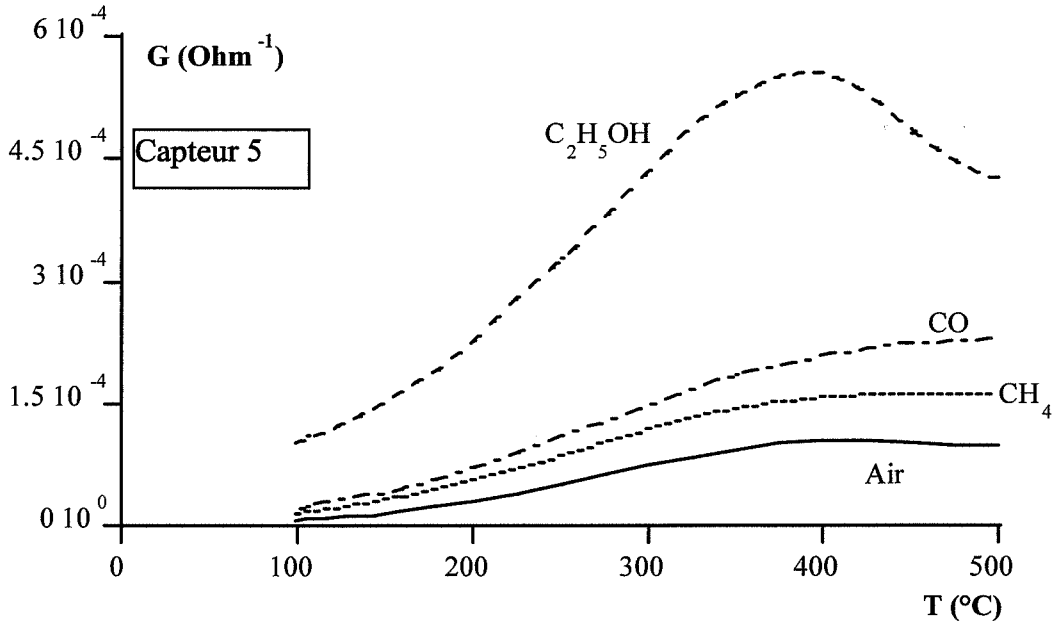
Annexe IV.3 :
Couches obtenues par CVD et modifiées par du molybdène







Annexe V.1 :
Courbes $G = f(T)$ pour deux capteurs non modifiés

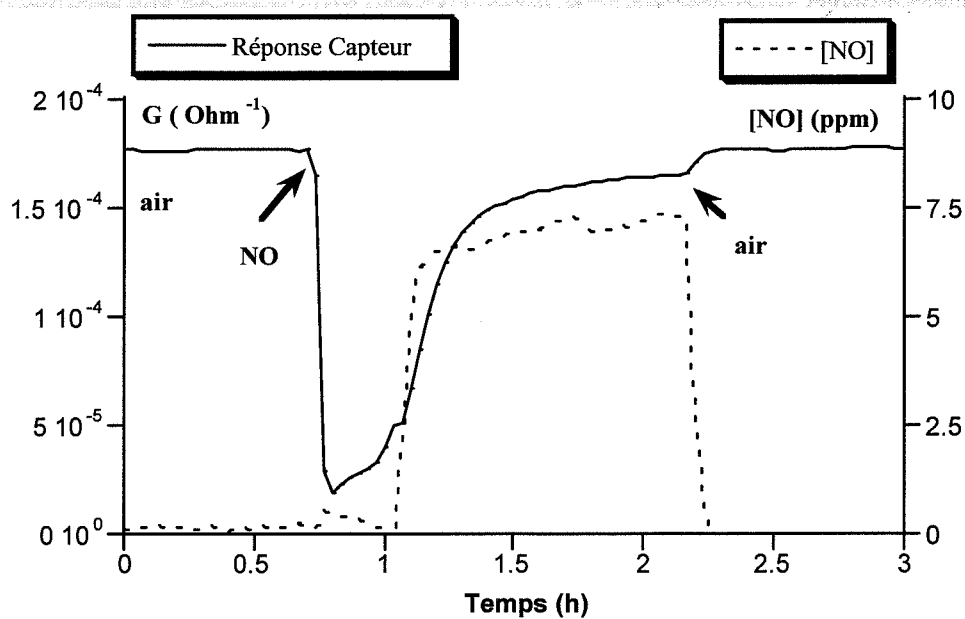


Annexe V.2 :

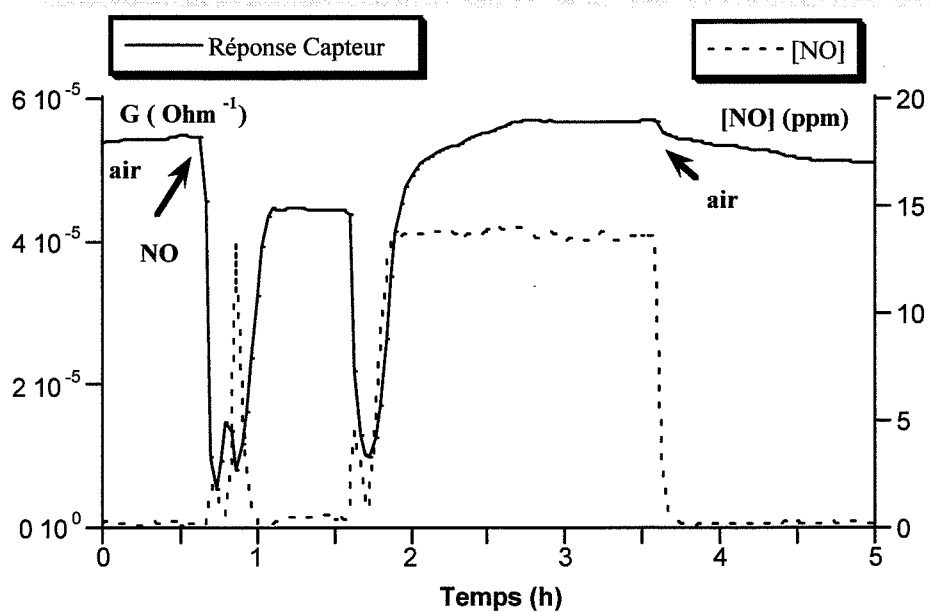
Réponse d'un capteur modifié par 1000 Å de molybdène

Température de mesure : 300 et 400°C - gaz étudiés : NO et NO₂

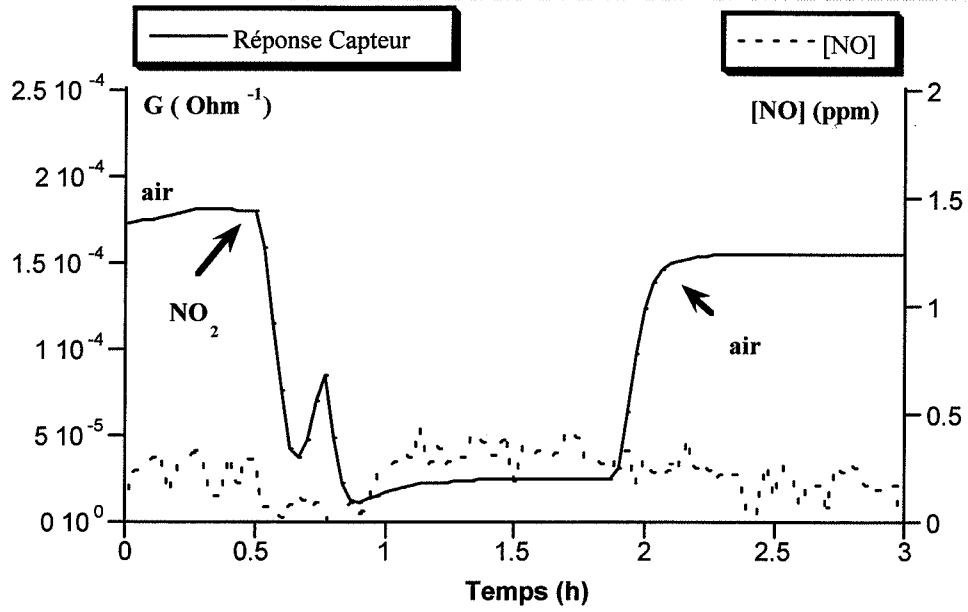
T = 300°C/NO



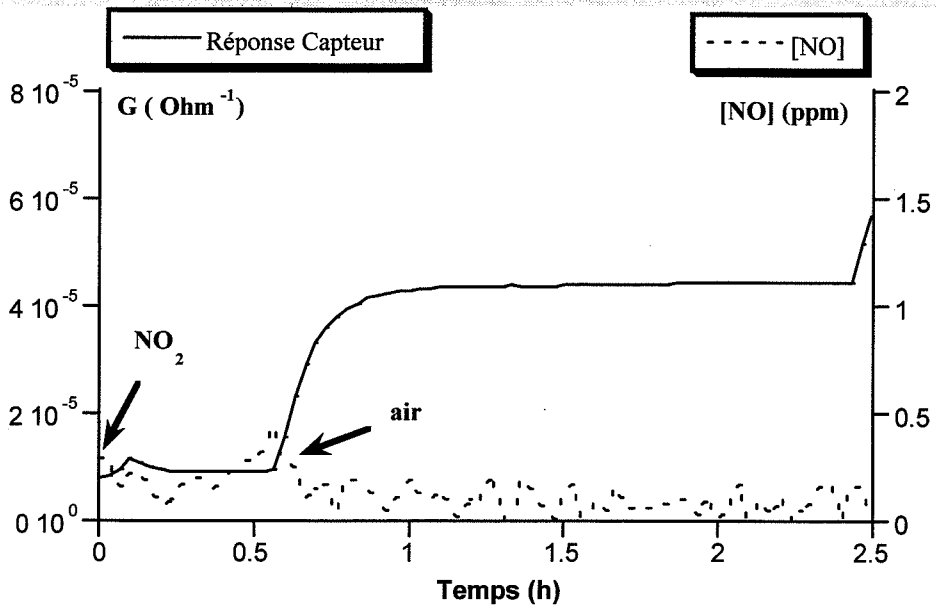
T = 400°C/NO



T = 300°C/NO₂



T = 400°C/NO₂

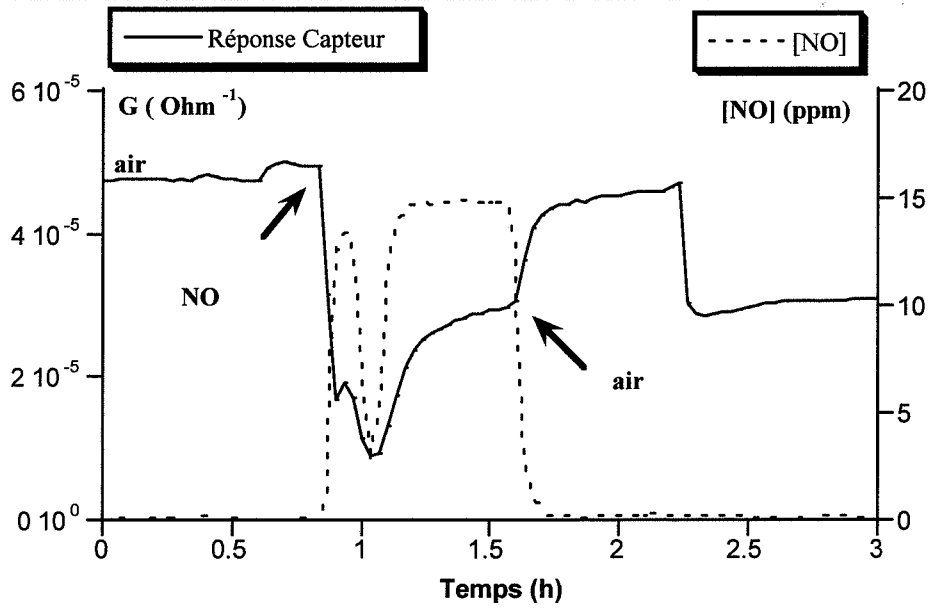


Annexe V.3 :

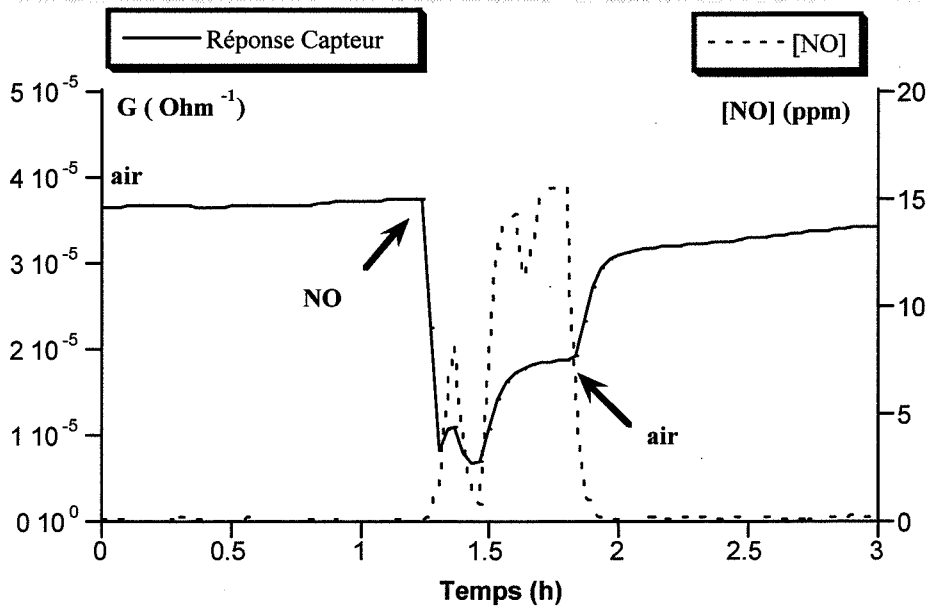
Réponse d'un capteur modifié par 100 Å de cuivre

Température de mesure : 300 et 400°C - gaz étudiés : NO et NO₂

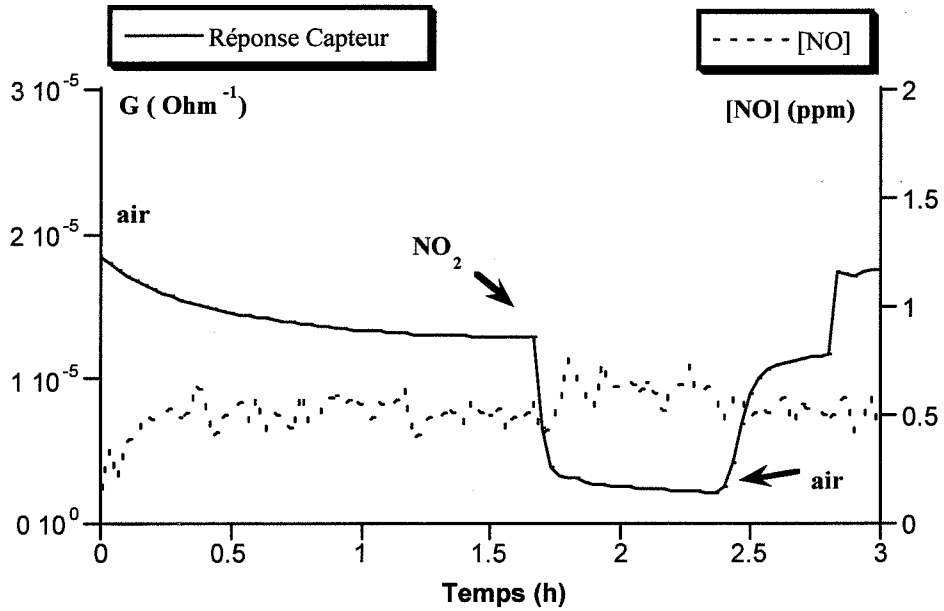
T = 300°C/NO



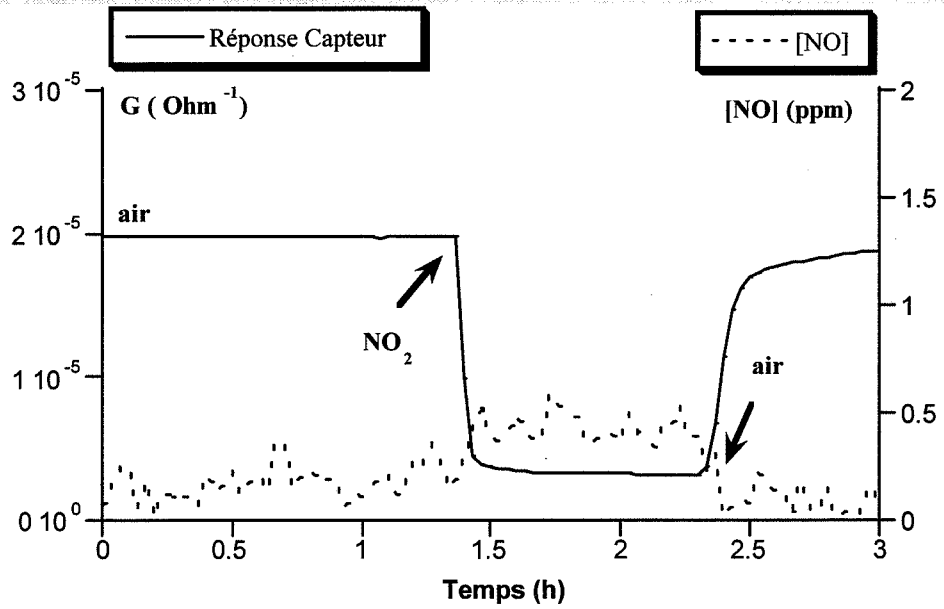
T = 400°C/NO



T = 300°C/NO₂



T = 400°C/NO₂



Références bibliographiques

- [1] G. S. V. Coles “ Selective semiconductor sensors for reducing and oxidizing gases ”, Bull. Mater. Sci., Vol 17, N°7, 1994, 1401-1409*
- [2] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani “ A new detector for gaseous components using semiconductive thin films ”, Anal. Chem., 34, 1962, 1502-1503
- [3] N. Tagushi, Japan patent, N°45-38200, 1962
- [4] S. Roy Morrison, “ Semiconductor gas sensors ”, Sensors and Actuators, 2, 1982, 329-341
- [5] M. Soustelle, “ Modélisation macroscopique des transformations physico-chimiques ”, Masson, 1990, Paris
- [6] R. Lalauze, C. Pijolat, S. Vincent, L. Bruno, “ High-sensitivity materials for gas detection ”, Sensors and Actuators, B8, 1992, 237-243
- [7] P. G. Eastwood, S. Fischer, M. Schweizer-Berberich, G. Girardi, W. Göpel, “ A new method for on-vehicle detection of catalyst malfunction based upon measurement of non-equilibrated gas mixtures ”, Sensors and Actuators, B24-25, 1995, 665-669
- [8] C. Fujimoto, Y. Hayakawa, A. Ono, “ Evaluation of the efficiency of deodorants by semiconductor gas sensors ”, Sensors and Actuators, B32, 1996, 191-194
- [9] C. Di Natale, F. A. M. Davide, A. D'Amico, P. Nelli, S. Groppelli, G. Sberveglieri, “ An electronic nose for the recognition of the vineyard of a red wine ”, Sensors and Actuators, B33, 1996, 83-88
- [10] V. Demarne, A. Grisel, R. Sanjines, F. Lévy, “ Integrated semiconductor gas sensors evaluation with automatic test system ”, Sensors and Actuators, B1, 1990, 87-92
- [11] P. Breuil, “ Elaboration de couches minces de dioxyde d'étain sensibles à l'action des gaz. Performances électriques et mécanismes réactionnels ”, Thèse, Saint-Etienne, 1989
- [12] L. Bruno, “ Elaboration et caractérisation de couches minces de dioxyde d'étain obtenues par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Relations entre propriétés structurales et électriques. Application à la détection des gaz ”, Thèse, Saint-Etienne, 1994
- [13] H. -E. Endres, W. Göttler, R. Hartinger, S. Drost, W. Hellmich, G. Müller, C. Bosch-v. Braunmühl, A. Krenkow, C. Perego, G. Sberveglieri, “ A thin-film SnO₂ sensor system for simultaneous detection of CO and NO₂ with neural signal evaluation ”, Sensors and Actuators, B35-36, 1996, 353-357

- [14] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselman (éditeurs), "Thermochemical properties of inorganic substances"
- [15] J. Santos, P. Serrini, B. O'Beirn, L. Manes, "A thin film SnO₂ gas sensor selective to ultra-low NO₂ concentrations in air", *Sensors and Actuators*, B43, 1997, 154-160
- [16] G. Williams, G. S. V. Coles, "The influence of deposition parameters on the performance of tin dioxide NO₂ sensors prepared by radio-frequency magnetron sputtering", *Sensors and Actuators*, B24-25, 1995, 469-473
- [17] I. Sayago, J. Gutiérrez, L. Arés, J. I. Robla, M. C. Horillo, J. Getino, J. A. Agapito, "The interaction of different oxidizing agents on doped tin oxide", *Sensors and Actuators*, B24-25, 1995, 512-515
- [18] W. Göpel, K. D. Schierbaum, "SnO₂ sensors : current status and future prospects", *Sensors and Actuators*, B26-27, 1995, 1-12
- [19] U. Weimar, W. Göpel, "A. C. measurements on tin oxide sensors to improve selectivities and sensitivities", *Sensors and Actuators*, B26-27, 1995, 13-18
- [20] M. Egashira, Y. Shimizu, "Sensitivity and selectivity enhancement in semiconductor gas sensors", *SPIE Vol. 1519 International Conference on Thin Film physics and Applications*, 1991, 467-476
- [21] N. Yamazoe, N. Miura, "Some basic aspects of semiconductor gas sensors", *Chemical Sensor Technology Vol4*, 1992, 19-42
- [22] E. M. Logothetis, M. D. Hurley, W. J. Kaiser, Y. C. Yao, "Selective methane sensors", *2nd International Meeting on Chemical Sensors*, Bordeaux, 1986, 175-178
- [23] F. Menil, C. Lucat, A. Debich, "the thick-film route to selective gas sensors", *Sensors and Actuators*, B24-25, 1994, 415-420
- [24] M. Fleischer, H. Meixner, "Selectivity in high-temperature operated semiconductor gas-sensors", *Sensors and Actuators*, B52, 1998, 179-187
- [25] L. Robert, "Adsorption", *Techniques de l'Ingénieur*, J2730a
- [26] J. Auguste, "Caractérisation d'un capteur semi-conducteur SnO₂ dopé palladium. Application à la détection de monoxyde de carbone", *Rapport de stage*, INSA Lyon, 1994
- [27] Documentation technique de la société MICROCHEMICAL SYSTEMS (Suisse)
- [28] Documentation technique de la société CAPTEUR (Grande-Bretagne)
- [29] Documentation technique de la société FIGARO (Japon)
- [30] C. Plog, W. Maunz, P. Kurzweil, E. Obermeier, C. Scheibe, "Combustion gas sensitivity of zeolite layers on thin-film capacitors", *Sensors and Actuators*, B24-25, 1995, 403-406

- [31] K. Fukui, S. Nishida, "CO gas sensor based on Au-La₂O₃ added SnO₂ ceramics with siliceous zeolite coat", *Sensors and Actuators*, B45, 1997, 101-106
- [32] M. D. Jia, B. Chen, R. D. Noble, J. L. Falconer, "Ceramic-zeolite composite membranes and their application for separation of vapor/gas mixtures", *Journal of Membrane Science*, 90, 1994, 1-10
- [33] S. Nehlsen, O. Görbig, F. Kraus, J. Müller, "Integrated membrane/sensor microsystems for thin film semiconductor gassensor selectivity enhancement", *Sensor* 95, 1995, B09.1
- [34] C. A. Papadopoulos, D. S. Vlachos, J. N. Avaritsiotis, "Comparative study of various metal-oxide-based gas-sensors architectures", *Sensors and Actuators*, B32, 1996, 61-69
- [35] C. D. Feng, Y. Shimizu, M. Egashira, "Effect of gas diffusion process on sensing properties of SnO₂ thin film sensors in a SiO₂/SnO₂ layer-built structure fabricated by sol-gel process", *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1), 1994, 220-225
- [36] D. Cornet, "Catalyse hétérogène", *Techniques de l'Ingénieur*, J1250
- [37] D. D. Lee, W. Y. Chung, B. K. Sohn, "High sensitivity and selectivity methane gas sensors doped with Rh as a catalyst", *Sensors and Actuators*, B13-14, 1993, 252-255
- [38] A. R. Phani, S. Manorama, V. J. Rao, "Effect of additives on the response of sensors utilizing semiconducting oxide on carbon monoxide sensitivity", *Appl. Phys. Lett.*, 66 (25), 1995, 3489-3491
- [39] M. Ivanovskaya, E. Lutynskaya, P. Bogdanov, "The molybdenum influence on the properties of SnO₂ ceramic sensors", *Euroensors XI*, 1997, 1P5-1
- [40] G. S. Devi, S. Manorama, V. J. Rao, "High sensitivity and selectivity of an SnO₂ sensor to H₂S at around 100°C", *Sensors and Actuators*, 28, 1995, 31-37
- [41] T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, "Sensing behavior of CuO-loaded SnO₂ element for H₂S detection", *Chemistry Letters*, 1991, 575-578
- [42] A. M. Gas'kov, L. I. Ryabova, M. Labeau, G. Delabouglise, M. N. Rumyantseva, T. A. Kutnetsova, M. N. Bulova, "Effect of copper on the sensor properties of SnO₂ polycrystalline films", *Russian journal of Inorganic Chemistry*, Vol 41 (6), 1996, 949-946
- [43] H. Torvela, J. Huuski, V. Lantto, "Reduction of the interference caused by NO and SO₂ in the CO response of Pd-catalysed SnO₂ combustion gas sensors", *Sensors and Actuators*, B4, 1991, 479-484
- [44] H. S. Park, H. W. Shin, D. H. Yun, H. K. Hong, C. H. Kwon, K. Lee, S. T. Kim, "Tin oxide micro gas sensor for detecting CH₃SH", *Sensors and Actuators*, B24-25, 1995, 478-481
- [45] K. H. Cha, H. C. Park, K. H. Kim, "Effect of palladium doping and film thickness on the H₂-gas sensing characteristics of SnO₂", *Sensors and Actuators*, B21, 1994, 91-96

- [46] G. Tournier, C. Pijolat, R. Lalauze, B. Patissier, "selective detection of CO and CH₄ with gas sensor using SnO₂ doped with palladium", *Sensors and Actuators*, B26-27, 1995, 24-28
- [47] K. D. Schierbaum, J. Geiger, U. Weimar, W. Göpel, "Specific palladium and platinum doping SnO₂-based thin film sensor array", 4th International Meeting on Chemical Sensors, Tokyo, 1992, 172-175
- [48] M. C. Horrillo, J. Gutiérrez, L. Arés, J. I. Robla, I. Sayago, J. Getino, J. A. Agapito, "The influence of tin-oxide deposition technique on the sensitivity to CO", *Sensors and Actuators*, B24-25, 1995, 507-511
- [49] M. Schweizer-Berberich, J. G. Zheng, U. Weimar, W. Göpel, N. Bârsan, E. Pentia, A. Tomescu, "The effect of Pt and Pd surface doping on the response of nanocrystalline tin dioxide gas sensors to CO", *Sensors and Actuators*, B31, 1996, 71-75
- [50] S. P. Lee, "Analysis of SnO_{2-x}/Pt thin films for gas sensors", 4th International Meeting on Chemical Sensors, Tokyo, 1992, 578-579
- [51] V. Ambrazeviciene, A. Galdikas, S. Grebinskij, A. Mironas, H. Tvardauskas, "Gas-sensing properties of chemically deposited SnO_x films doped with Pt and Sb", *Sensors and Actuators*, B17, 1993, 27-33
- [52] G. Gaggiotti, A. Galdikas, S. Kaciulis, G. Mattogno, A. Setkus, "temperature dependencies of sensitivity and surface chemical composition of SnO_x gas sensors", *Sensors and Actuators*, B24-25, 1995, 516-519
- [53] A. Cricenti, R. Generosi, M. A. Scarselli, P. Perfetti, P. Siciliano, A. Serra, J. Almeida, C. Coluzza, G. Margaritondo, "Pt:SnO₂ thin films for gas sensor characterized by atomic force microscopy and X-ray photoemission spectromicroscopy", *J. Vac. Sci. Technol.*, B14(2), 1996, 1527-1530
- [54] M. Di Giulio, G. Micocci, A. Serra, A. Tepore, R. Rella, P. Siciliano, "Characteristics of reactively sputtered Pt-SnO₂ thin films for CO gas sensors", *J. Vac. Sci. Technol.*, A14(4), 1996, 2215-2219
- [55] I. Kocemba, T. Paryjczak, "Metal films on a SnO₂ surface as selective gas sensors", *Thin Solid Films*, 272, 1996, 15-17
- [56] W. K. Choi, S. K. Song, J. S. Cho, Y. S. Yoon, D. Choi, H. J. Jung, S. K. Koh, "H₂ gas-sensing characteristics of SnO_x sensors fabricated by a reactive ion-assisted deposition with/without an activator layer", *Sensors and Actuators*, B40, 1997, 21-27
- [57] J. Zhang, K. Colbow, "Surface silver clusters as oxidation catalysts on semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators*, B40, 1997, 47-52
- [58] A. Galdikas, V. Jasutis, S. Kaciulis, G. Mattogno, A. Mironas, V. Olevano, D. Senuliene, A. Setkus, "Peculiarities of surface doping with Cu in SnO₂ thin film gas sensors", *Sensors and Actuators*, B43, 1997, 140-146

- [59] Contrat européen Brite "DEMOST", "Development of fabrication technology for the production of metal oxide based sensors", BE-3142-89, Report A5, Saint-Etienne, 1992, and Final Report, 1995
- [60] F. Gourdon, "Une technique de pointe au service de l'environnement - Mesure des oxydes d'azote par chimiluminescence", Nuisances et Environnement, 1973, 33-37
- [61] M. A. Pellegrin, "Dépôt par activation plasma de matériaux diélectriques sur substrat semi-conducteur. Optimisation d'un réacteur industriel", Thèse, Montpellier, 1995
- [62] M. Gaidi, M. Labeau, B. Chenevier, J. L. Hazemann, "In-situ EXAFS analysis of the local environment of Pt particles incorporated in thin film of SnO₂ semi-conductor oxide used as gas-sensor", Sensors and Actuators, B48, 1998, 277-284
- [63] D. S. Vlachos, C. A. Papdopoulos, J. N. Avaritsiotis, "Characterisation of the catalyst-semiconductor interaction mechanism in metal-oxide gas sensors", Sensors and Actuators, B44, 1997, 458-461
- [64] J. C. Marchand, "Conception et réalisation d'un banc de tests microcapteurs de gaz en vue du contrôle de la pollution automobile", Diplôme d'Université de Recherche, Saint-Etienne, 1997
- [65] A. Frenet, J. M. Bastin (Elsevier Amsterdam, 1995), "Catalysis and automotive pollution control III", dans Seire "Studies in Surface Science and Catalysis"
- [66] J. Goschnick, F. Zudock, "Gas sensor selectivity ajustement with metal oxide double layers of variable thickness", 9th CIMTEC World Ceramics Congress and Forum on new materials, Florence, 1998
- [67] C. Pijolat, "Microsensori di gas : tipi, principi, sistemi, industriali, mercato europeo, ricerca e sviluppo", Ceramurgia, Vol. 5, 1995, 257-270
- [68] B. Hivert, M. Hoummady, P. Mielle, G. Mauvais, J. M. Henriuod, D. Hauden, "A fast and reproductible method for gas sensor screening to flavour compounds", Sensors and Actuators, B26-27, 1995, 242-245
- [69] C. Pupier, "Etude d'un capteur de gaz sensible au monoxyde de carbone et aux oxydes d'azote élaboré à base d'alumine Béta", Thèse, Saint-Etienne, février 1999

Nom : Muriel SAUVAN

Titre : **Modification de la sélectivité de couches minces de dioxyde d'étain par l'ajout de couches superficielles en vue de la réalisation de microcapteurs de gaz**

Spécialité : Génie des Procédés

Mots-clés : Capteurs de gaz
Dioxyde d'étain
Couches minces
Sélectivité
Oxydes d'azote
Catalyse

Résumé :

Ce travail concerne la modification de la sélectivité de couches minces de dioxyde d'étain par l'ajout de couches superficielles en vue de la réalisation de microcapteurs de gaz.

Une partie de cette étude a été consacrée à la caractérisation des différentes couches, essentiellement par la diffraction des rayons X sous incidence rasante en raison des faibles épaisseurs étudiées. Les couches minces de dioxyde d'étain sont élaborées soit par évaporation réactive, soit par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Quant aux couches superficielles, elles ont été choisies soit pour leur action catalytique vis-à-vis de certains gaz (cas des couches de platine, de palladium ou de rhodium), soit pour leur pouvoir de filtration comme les couches de silice.

Dans une seconde partie, les performances électriques des couches de dioxyde d'étain modifiées par les couches superficielles ont été évaluées sur un banc de test. Il s'agit de suivre les variations de conductance sous gaz (éthanol, monoxyde de carbone, méthane, oxydes d'azotes) en fonction de la température. Il a été ainsi mis en évidence le rôle catalytique de certains matériaux, ce qui a permis d'obtenir des couches plus sélectives pour un gaz donné.

Enfin, cette étude a abouti à la réalisation de microcapteurs de gaz dans lequel l'élément sensible se trouve sous forme de couche mince.