



**Rôle d'éléments métalliques sur les mécanismes de
détection d'un capteur de gaz à base de dioxyde d'étain.
Application à l'amélioration de la sélectivité à l'aide
d'une membrane de platine.**

Pierre Montméat

► **To cite this version:**

Pierre Montméat. Rôle d'éléments métalliques sur les mécanismes de détection d'un capteur de gaz à base de dioxyde d'étain. Application à l'amélioration de la sélectivité à l'aide d'une membrane de platine.. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2002. Français. NNT: . tel-00125693

HAL Id: tel-00125693

<https://theses.hal.science/tel-00125693>

Submitted on 22 Jan 2007

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

Pierre MONTMEAT

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

Dans la spécialité : GENIE DES PROCEDES

**Rôle d'éléments métalliques sur les mécanismes de
détection d'un capteur de gaz à base de dioxyde d'étain.
Application à l'amélioration de la sélectivité à l'aide
d'une membrane de platine.**

Soutenue à Saint-Etienne le 29 octobre 2002

COMPOSITION du JURY

Monsieur	Khalifa AGUIR	Président
Messieurs	Michel LABEAU Francis MENIL	Rapporteurs
Messieurs	Nicolae BARSAN Christophe PIJOLAT Jean-Paul VIRICELLE René LALAUZE	Examineurs

A ceux qui me sont chers,

Il est bien difficile de croire que tant de merveilles, tant d'ingéniosité dans le monde soient l'effet du hasard et de la chimie seulement.

René Barjavel

Ce mémoire rend compte d'un travail réalisé au sein du centre SPIN de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint – Etienne.

Je tiens à remercier Monsieur Christophe Pijolat, pour le dynamisme et l'ouverture d'esprit avec lesquels il a toujours dirigé cette thèse.

Je souhaite également vivement remercier Monsieur Jean-Paul Viricelle pour l'aide précieuse qu'il m'a toujours apportée et pour l'intérêt qu'il a toujours manifesté pour mon travail.

J'exprime une sincère reconnaissance à Monsieur René Lalauze qui a su orienter mes recherches et maintenir leur caractère fondamental. J'ai, par ailleurs, beaucoup apprécié sa disponibilité au cours de la rédaction de ce mémoire.

Monsieur Khalifa Aguir me fait un grand honneur en acceptant la présidence de ce jury ; je le remercie très sincèrement.

Toute ma gratitude s'adresse à Messieurs Michel Labeau et Francis Ménil qui ont accepté d'examiner ce mémoire en tant que rapporteurs et de faire partie du jury.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Nicolae Barsan de l'attention qu'il a bien voulu apporter à cette étude, en participant à ce jury.

Ce travail n'aurait pas pu s'accomplir dans de bonnes conditions sans la contribution de différentes collaborations scientifiques ou techniques à l'intérieur du laboratoire. Je tiens ici à remercier en particulier Messieurs Guy Tournier et Jean-Claude Marchand qui m'ont constamment apporté leur soutien et leur compétence pour le montage et la maintenance de nombreux appareillages.

Merci également à toutes celles et ceux qui par leur aide, leur présence ou leur sourire m'ont permis de mener à bien cette recherche ; qu'ils soient remerciés et qu'en particulier, Béatrice Rivière, Nicolas Guillet, Marc Kamionka et David Rotureau trouvent ici le témoignage de ma fidèle amitié.

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Etude bibliographique	3
I. Rappels sur les propriétés électriques des oxydes semi-conducteurs	4
I.1 Rappels sur la théorie des bandes	4
I.2 Les semi-conducteurs extrinsèques	5
I.2.1 Généralités	5
I.2.2 Cas du dioxyde d'étain	6
I.3 Notion de zone de charge d'espace	7
II. Influence des paramètres physico-chimiques sur les propriétés électriques du dioxyde d'étain	9
II.1 Comportement électrique du matériau en présence d'espèces adsorbées	9
II.1.1 Etudes des espèces oxygénées adsorbées	9
II.1.2 Rôle de l'oxygène vis-à-vis des gaz réducteurs et oxydants	12
a) Gaz réducteur	12
b) Gaz oxydant	14
II.2 Rôle de la température	14
II.3 Rôle des métaux : propriétés aux interfaces	15
II.3.1 Aspect catalytique	15
a) Spill-over	16
b) Reverse spill-over	17
c) Effet électronique	18
d) Type de mécanisme en fonction du métal	20
e) Exemples de sensibilisation	22
f) Remarques	23
II.3.2 Effets électriques aux électrodes	23
a) Mise en évidence du rôle des électrodes	23
b) Mécanismes de conduction électriques	24

III. Influence des paramètres morphologiques sur les propriétés électriques du dioxyde d'étain	27
III.1 Modèles de surface	27
III.2 Modèles relatifs à la taille des grains	28
IV. Sélectivité	30
IV.1 Position du problème	30
a) Mise en évidence	30
b) Solutions proposées	31
IV.2 Rôle des membranes dans les systèmes de détection	32
IV.2.1 Définitions	32
IV.2.2 Membranes physiques	33
a) introduction	33
b) Détection sélective obtenue par tamisage moléculaire	33
IV.2.3 Membranes Chimiques	35
a) Membrane utilisant un oxyde métallique	35
b) Films métalliques	39
V. Conclusion	41
Références bibliographiques du chapitre I	43

Chapitre II : Préparation des différents matériaux et technique de caractérisation électrique 47

I. Préparation des différents matériaux	48
I.1 Dioxyde d'étain préparé par dépôt chimique en phase vapeur	48
I.1.1 Description de la technique et paramètres de préparation	48
I.1.2 Caractéristiques structurales	50
I.2 Dioxyde d'étain préparé par sérigraphie en couche épaisse	51
I.2.1 Description de la technique et paramètres de préparation	52
I.1.2 Caractéristiques structurales	53
I.3 Films métalliques	54
I.3.1 Description de la technique et paramètres de préparation	54
I.3.2 Structure cristalline	55
I.4 Films d'alumine ou de silice	56

I.4.1 Film mince d'alumine	56
I.4.2 Film épais de silice	57
II. Caractérisation électrique des matériaux sensibles	59
II.1 Mesure de la conductance	59
II.2 Banc de mesure	60
II.2.1 Circuit de gaz	60
II.2.2 Cellule de mesure	61
II.2.3 Système d'acquisition des données	62
II.3. Exploitation des résultats	62
II.4 Aspects géométriques	64
II.4.1 Couches minces	64
II.4.2 Couches épaisses	65
 Références bibliographiques du chapitre II	 68
 Chapitre III : Caractérisation catalytique et calorimétrique des différents matériaux	 69
I. Caractérisation des activités catalytiques	69
I.1.Desrciption du dispositif	69
I.1.1 Description du système poreux associé à la couche catalytique	69
I.1.2 Dispositif expérimental	71
I.1.3 Mode opératoire	71
I.2 Résultats expérimentaux	74
I.2.1 Signal de référence	74
I.2.2 Test du platine	75
I.2.3 Tests réalisés sur les couches de dioxyde d'étain	76
I.2.3 Tests réalisés sur l'or	78
I.2.4 Test des différents composés oxyde associé à un métal	79
a)Couches de dioxyde d'étain associées au platine	79
b)Couches de dioxyde d'étain associées à l'or	80
I.3.3 Tests des dispositifs complets	81
I.3 Conclusion	81

II. Tests calorimétriques	83
II.1 Description du calorimètre	83
II.1.1 Principe de fonctionnement	83
II.1.2 Description du calorimètre Tian et Calvet	84
II.1.3 Etalonnage de l'appareil	86
II.2 Description du dispositif	88
II.2.1 Montage expérimental	88
II.2.2 Mode opératoire	89
II.3 Résultats expérimentaux	90
II.3.1 Signal de référence	90
II.3.2 Résultats obtenus avec différents échantillons	91
a) Dioxyde d'étain seul	91
b) Métaux	93
c) Dioxyde d'étain recouvert d'or ou de platine	93
d) Conclusion	96
III Conclusion générale	97
Références bibliographiques du chapitre III	98

Chapitre IV : Comportements électriques des différents matériaux 100

I Evaluation des propriétés électriques des matériaux : critère de sélection	101
I.1. Couches minces de dioxyde d'étain	101
I.2 Couches épaisses de dioxyde d'étain	104
I.2.1 Présentation et commentaire des résultats	104
I.2.2 Choix de l'épaisseur de la couche épaisse	109
II Etude et rôle d'une membrane de platine déposée en surface du dioxyde d'étain	110
II.1 Cas des couches minces de dioxyde d'étain associées à une membrane de platine	111
II.1.1 Réponse électrique sous air	111
a) Description des résultats	111
b) Discussion	112

II.1.2 Réponse électrique sous gaz	113
a) Description des résultats	113
b) Discussion	115
II.2 Cas des couches épaisses de dioxyde d'étain associées à une membrane de platine	117
II.2.1 Réponse électrique sous air	117
II.2.2 Réponse électrique sous gaz	118
a) Electrodes positionnées au – dessous de la couche sensible	118
b) Electrodes positionnées au – dessus de la couche sensible	121
II.3 Bilan	123
III. Etude et rôle d'une membrane de platine déposée en surface d'une structure dioxyde d'étain associée à une céramique isolante	125
III.1 Cas des couches minces de dioxyde d'étain	126
III.1.1 Etude du comportement électrique du dioxyde d'étain en couche mince associé à une céramique isolante	126
a) Cas de l'alumine	126
b) Cas de la silice	127
III.1.2 Etude et rôle d'une membrane de platine déposée en surface d'une structure dioxyde d'étain en couche mince associée à une céramique isolante	128
a) Effets du platine déposé sur une couche mince d'alumine	128
b) Effets du platine déposé sur une couche épaisse de silice	129
III.2 Cas des couches épaisses de dioxyde d'étain	131
III.2.1 Etude du comportement électrique du dioxyde d'étain en couche épaisse associé à une céramique isolante	131
III.3.2 Etude et rôle d'une membrane de platine déposée en surface d'une structure dioxyde d'étain en couche épaisse associé à une céramique isolante	133
IV Bilan général sur les tests avec une membrane de platine	136
V. Mise en évidence expérimentale de l'effet des métaux sur les propriétés électriques du dioxyde d'étain	138
IV.1 Choix des échantillons	138
IV. 2 Description du réacteur	139
IV.2 Résultats expérimentaux	141

IV.2.1 Influence de la pression d'oxygène sur la conduction électrique	141
a) Echantillon disposant de deux zones métalliques	141
b) Echantillon disposant de trois zones métalliques	144
IV.2.2 Influence des gaz réducteurs sur la conduction électrique	146
IV. 3 Conclusion	147
V Conclusion générale	148
Références bibliographiques du chapitre IV	149

Chapitre V : Proposition d'un modèle physico-chimique 151

I Présentation du modèle physico-chimique	152
I.1. Synthèse des résultats obtenus par différents tests	152
I.2 Interactions entre l'oxygène et les matériaux présent dans le système	154
I.2.1 Cas de l'oxyde seul	154
I.2.2 Cas du métal	155
I.2.3 Cas de l'oxyde sur lequel on a déposé une couche métallique	155
I.2.4 Conclusion	160
II Phénomène aux électrodes et rôle de l'épaisseur de la couche sensible	161
II.1 Calcul de la conductance G en fonction de l'épaisseur de la couche	161
II.1.1 Aspects géométriques	165
II.1.2 Expression de la conductance	165
a) Calcul de G sous air	165
b) Calcul de G sous gaz	166
c) Expression de la sensibilité	168
II.1.3 Simulation mathématique	170
a) Evaluation des paramètres du modèle	170
b) Simulations des évolutions des sensibilités en fonction de l'épaisseur	170
c) Simulations des évolutions des sensibilités en fonction de la distance inter – électrodes	175
d) Limites de la simulation mathématique	176
II.2 Position des électrodes	176

II.3 Effet d'une membrane de platine	177
II.4 Conclusion	179
Références bibliographiques du chapitre V	181
 Conclusion	 182
Annexes	186

Introduction

Le département Micro systèmes Instrumentation et Capteurs Chimiques de l'école des mines de Saint-Etienne s'intéresse au développement de capteurs de gaz. De façon générale, ces dispositifs sont composés d'un élément sensible solide susceptible de pouvoir réagir avec certains gaz présents dans l'atmosphère environnante. Cette réaction s'accompagne généralement d'une modification des propriétés électroniques du matériau sensible et il est possible d'obtenir un signal électrique dont l'intensité est directement reliée à la quantité de gaz fixée et par suite à sa pression partielle.

Le dioxyde d'étain est actuellement le matériau le plus employé pour la réalisation de ces détecteurs. Un capteur résistif performant utilisant comme élément sensible un barreau de dioxyde d'étain fritté a été développé au sein du laboratoire. Si cette étude a confirmé la complexité des phénomènes électriques mis en jeu et l'intérêt d'une recherche fondamentale, elle a notamment mis en évidence un important manque de sélectivité.

Une possibilité pour améliorer la sélectivité consiste à déposer une membrane catalytique sur l'élément sensible afin de réaliser une séparation des gaz. De tels travaux avaient été initiés dans la thèse de M. Sauvan à partir de capteurs élaborés à base de couches minces de dioxyde d'étain.

Au cours de notre étude, deux procédés d'élaboration ou de mise en forme seront utilisés : le dépôt chimique en phase vapeur qui permet d'obtenir des couches minces de dioxyde d'étain et la sérigraphie en couche épaisse.

Les objectifs de notre étude sont doubles : il s'agit d'une part de poursuivre les travaux sur l'amélioration de la sélectivité des dispositifs en couche mince ou épaisse par le dépôt d'une membrane à base de platine et d'autre part de mettre en œuvre une série d'expériences destinée à mieux appréhender les interactions entre la phase gazeuse, les métaux qu'ils soient utilisés sous forme d'électrode ou de membrane et le dioxyde d'étain. Pour cela, nous avons fait appel à différentes techniques couramment utilisées pour la caractérisation des interactions gaz-solide telles que la catalyse et la calorimétrie.

Ce travail comporte ainsi cinq parties :

➤ Dans la première partie nous ferons le point sur l'état actuel des connaissances relatives aux propriétés électriques du dioxyde d'étain associé ou non à une phase métallique d'une part, et aux effets d'une membrane sur les propriétés de détection du dioxyde d'étain d'autre part.

➤ La seconde partie sera consacrée à la description des différentes techniques de préparation des matériaux constitutifs d'un capteur à savoir dioxyde d'étain en couche mince ou épaisse, électrodes en or et membrane en platine. Nous exposerons ensuite la méthode de caractérisation électrique sous gaz classiquement utilisée au laboratoire.

➤ Dans le cadre d'une troisième partie, nous évaluerons les propriétés catalytique et calorimétrique de nos matériaux. Les tests catalytiques concerneront les propriétés d'oxydation des matériaux vis-à-vis de différents gaz réducteurs alors que la calorimétrie se limitera aux interactions avec l'oxygène.

➤ Une quatrième partie sera destinée à la description des propriétés électriques des matériaux. Après avoir largement évoqué les propriétés de détection des dispositifs munis ou non de membrane, nous présenterons une série d'expériences originales qui, comme nous le verrons, vont nous permettre de mieux appréhender le rôle des métaux dans les phénomènes de conduction électrique et par suite dans les phénomènes de détection.

➤ Dans une dernière partie, l'ensemble des résultats sera exploité pour proposer un mécanisme qui permet d'explicitier la plupart des phénomènes qui interviennent aux cours de l'interaction entre le dioxyde d'étain, un métal et un gaz tel que l'oxygène. Ce modèle physico-chimique sera mis à profit afin de développer un modèle physique de conduction électrique dans une couche épaisse de dioxyde d'étain dont l'expression mathématique permettra d'interpréter la plupart des résultats expérimentaux.

Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction

Ce chapitre qui concerne une étude bibliographique comporte deux grandes parties. La première concerne les propriétés électriques du dioxyde d'étain et la deuxième est relative à l'amélioration des propriétés de détection de cet oxyde par ajout de membranes filtrantes.

L'objectif de ce chapitre est de rappeler et de préciser les résultats déjà obtenus sur les évolutions des propriétés électriques du SnO_2 en présence de gaz. De façon générale, ces recherches font état de l'influence de différents paramètres. On considérera :

- Les paramètres physico-chimiques tels que la nature et le degré d'ionisation des espèces chimiques de surface, la température, la nature et le type de contact électrique et la nature et le type d'élément catalytique présent sous forme d'ajout.
- Les paramètres morphologiques comme la taille des particules et la texture de l'élément sensible.

Nous allons ainsi analyser l'influence de ces différents paramètres à travers une recherche bibliographique aussi complète que possible. Avant d'aborder ces différents sujets qui traitent des propriétés électriques d'une structure élaborée à partir de matériaux pulvérulents, il est apparu comme indispensable de rappeler un certain nombre de propriétés électriques relatives à la surface et au volume des solides.

Puis, nous allons voir comment certains travaux ont permis d'améliorer les propriétés de détection de matériaux sensibles et notamment la sélectivité au moyen de membrane filtrante. Ces recherches portent essentiellement sur deux types de membrane :

- Les membranes physiques pour lesquelles la sélectivité est réalisée par tamisage moléculaire.
- Les membranes chimiques qui permettent d'obtenir une sélectivité par une décomposition sélective d'un gaz au passage de la membrane

I. Rappels sur les propriétés électriques des oxydes semi-conducteurs

I.1 Rappels sur la théorie des bandes [1]

Pour satisfaire au principe d'exclusion de Pauli d'une part et tenir compte du fait que le cristal est composé de N atomes indiscernables d'autre part, les électrons doivent se répartir sur des bandes d'énergie et occupent à 0K les niveaux de plus basse énergie.

A partir de la mécanique quantique, on peut montrer que si la bande est complète, elle ne participe pas à la conduction électrique. Par contre, si la bande est partiellement occupée, deux cas sont à considérer :

➤ Le nombre d'électrons de cette bande est inférieur à la demi-moitié des places disponibles, on parle alors de conduction par électrons. Si n et μ_n représentent respectivement la concentration et la mobilité des électrons, la conductivité s'exprime par :

$$\sigma = q.n.\mu_n$$

➤ Le nombre d'électrons de cette bande est supérieur à la demi-moitié des places disponibles, on parle alors de conduction par trous. Si p et μ_p représentent respectivement la concentration et la mobilité des trous, la conductivité s'exprime par :

$$\sigma = q.p.\mu_p$$

A 0 K, certains matériaux ont leurs bandes d'énergie entièrement pleines ou entièrement vides. Ce sont des isolants. La plus haute bande d'énergie entièrement occupée se nomme la bande de valence (**BV**). La bande vide de plus faible énergie est appelée la bande de conduction (**BC**). L'intervalle d'énergie qui sépare deux bandes est la bande interdite ou gap d'énergie. Pour cette même température, d'autres matériaux ont une bande partiellement remplie, ce sont les métaux.

Si la température augmente, la concentration en porteur dans une bande partiellement occupée ne varie pas et la conductivité σ diminue comme la mobilité μ_n des électrons.

En revanche dans le cas d'isolant, les électrons peuvent être transférés d'une bande pleine (BV) dans une bande vide (BC). On voit alors apparaître une conductivité par trous

d'électrons dans la bande de valence et par électrons dans la bande de conduction. Dans ce cas, la conductivité est définie par :

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

Le matériau devient alors un semi-conducteur intrinsèque

Pour traduire la densité de population des électrons et des trous d'électrons d'une part et les effets de la température (niveau d'occupation des bandes) d'autre part, on fait intervenir la notion de niveau de Fermi. Pour un métal, ce niveau E_F qui s'identifie au travail d'extraction d'un électron depuis le solide jusqu'à l'infini et par suite au potentiel chimique se positionne sur le plus haut niveau énergétique occupé à 0K.

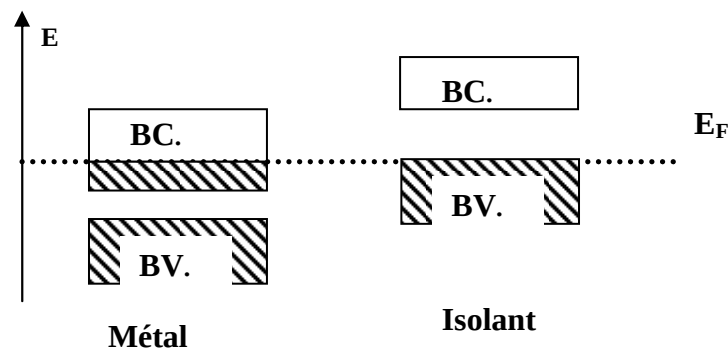


Figure 1 : Remplissage des bandes à 0K

I.2 Les semi-conducteurs extrinsèques

I.2.1 Généralités [2]

Les résultats que nous venons d'expliciter concernent un cristal exempt d'impureté ou de défaut. Si cela n'est pas le cas, il y a apparition d'états énergétiques discrets dans la bande interdite. Ces états peuvent être accepteurs ou donneurs d'électrons.

Les états accepteurs sont capables de piéger les électrons de la bande de valence et il y a apparition d'une conduction par trous. Si l'on se place à une température pour laquelle tous les défauts sont ionisés, la concentration en trous p s'identifie à la concentration en impuretés acceptrices $[A]$.

$$\text{Et } \sigma = q \cdot p \mu_p = q [A] \mu_p$$

On est en présence d'un **semi-conducteur extrinsèque de type p**.

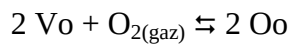
Si ces états sont donneurs d'électrons au profit de la bande de conduction, il y a apparition d'une conduction par électrons,

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu_n = q [D] \mu_n \text{ avec } [D] = n$$

On est en présence d'un **semi-conducteur extrinsèque de type n**.

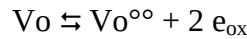
I.2.2 Cas du dioxyde d'étain

Le dioxyde d'étain qui fait l'objet de cette étude est un oxyde sous stœchiométrique en oxygène qui peut être décrit à partir des lacunes d'oxygène V_o et que l'on peut formuler selon SnO_{2-x} . Les lacunes sont en équilibre avec l'oxygène gazeux environnant selon :



O_o représente un oxygène du réseau.

Ces lacunes peuvent s'ioniser selon



Les électrons libérés (e_{ox}) appartiennent à la bande de conduction, ils contribuent à augmenter la conductivité du matériau. On est en présence d'un semi-conducteur extrinsèque de type n.

$$\text{A l'équilibre, } K_1(T) = \frac{1}{PO_2 [V_o^{\circ\circ}]^2 \cdot [e_{ox}]^2} \Rightarrow [e_{ox}] = \frac{1}{\sqrt{(PO_2 [V_o^{\circ\circ}]^2 \times K_1(T))}} \approx \sigma$$

Si la pression partielle d'oxygène PO_2 augmente, la conductivité diminue. Par ailleurs, si la température croît, la réaction (1) est déplacée dans le sens direct et la conductivité augmente.

De façon générale, ce phénomène qui fait intervenir des éléments de structure du solide ne pourra s'identifier à un simple phénomène de surface.

I.3 Notion de zone de charge d'espace

Par opposition à ce que nous venons de décrire, l'équilibre entre certaines espèces gazeuses et le solide se limitera à un simple transfert d'électrons entre le solide et les espèces gazeuses présentes sous forme adsorbée à la surface du solide.

Dans le cas d'espèces oxydantes (comme l'oxygène), ce phénomène se traduit par un appauvrissement en électrons dans le solide, ici SnO_2 . Cet appauvrissement proportionnel à la concentration en espèces chimisorbées est à l'origine d'une zone de déplétion localisée dans le matériau, au voisinage de sa surface. Cette zone aussi nommée zone de charge d'espace très pauvre en porteurs libres présente une très forte résistivité et sa largeur δ dépend de la concentration en défaut dans le matériau selon :

$$\delta = \frac{n(\text{gaz})}{[\text{défauts}]}$$

$n(\text{gaz})$ et $[\text{défauts}]$ représentent respectivement les concentrations en espèces chimisorbées et en défauts accepteurs ou donneurs.

Dans un diagramme énergétique et dans le cas de gaz oxydant, ces phénomènes se traduisent par une augmentation du travail de sortie des électrons à la surface du matériau et par suite par une courbure de bandes d'énergie vers le haut (figure 2 selon D. Kohl [3]).

Inversement, dans le cas d'un gaz réducteur, on assiste à un enrichissement électronique du solide qui conduit à la formation d'une zone de charge d'espace qui présente une très forte conductivité.

Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, un calcul théorique mentionné par D. Kohl [3] et G. Heiland [4] indique que la largeur peut varier de $10^{-2} \mu\text{m}$ à $1 \mu\text{m}$.

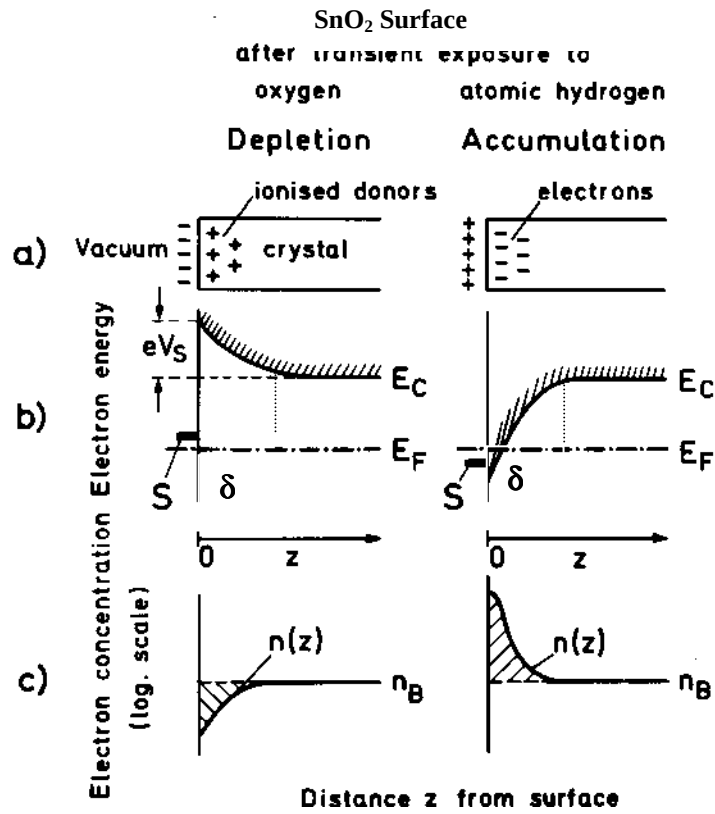


Figure 2 : Zone de charge d'espace à la surface d'un semi-conducteur de type n. a) distribution des charges, b) structure des bandes, c) concentration $n(z)$ en électrons de la bande de conduction selon D. Kohl [3].

II. Influence des paramètres physico-chimiques sur les propriétés électriques du dioxyde d'étain

II .1 Comportement électrique du matériau en présence d'espèces adsorbées

Nous venons de voir que les équilibres entre le SnO_2 et la phase gazeuse se traduisent soit par de simples phénomènes de chimisorption, soit par une véritable réaction chimique avec des éléments de structure du solide. En ce qui concerne l'oxygène, les deux phénomènes sont possibles et de nombreuses recherches lui sont consacrés. De façon générale, on peut penser que les basses températures favoriseront les phénomènes de chimisorption, et que les hautes températures favoriseront les phénomènes qui mettent en jeu des interactions avec les défauts de structure. Sur la base de ses nombreux travaux sur le dioxyde d'étain, N. Yamazoe [5] estime qu'il n'y aurait plus d'espèce adsorbée au-delà de 600°C .

II.1.1 Etudes des espèces oxygénées adsorbées

De nombreux auteurs se sont efforcés de caractériser les différentes espèces oxygénées présentes à la surface du solide à l'aide de diverses techniques. On peut évoquer la RPE largement utilisée par S. Chang [6], les caractérisations par ESCA mises en œuvre notamment chez R. Sharma [7] ou bien encore la thermodésorption sur laquelle s'appuient les conclusions d'auteurs comme N. Yamazoe [5].

Bien que ces études aient été menées sur des échantillons de SnO_2 mis en forme par différents moyens, l'ensemble des auteurs s'accordent pour définir quatre types d'oxygène différents présents à la surface du semi-conducteur à savoir : O_2 , O_2^- , O^- et O^{2-} . A. Bielanski [8] propose un diagramme énergétique de ces différentes espèces (voir figure 3). Il est à noter que cet auteur fait état de l'existence d'une espèce instable O^{2-} .

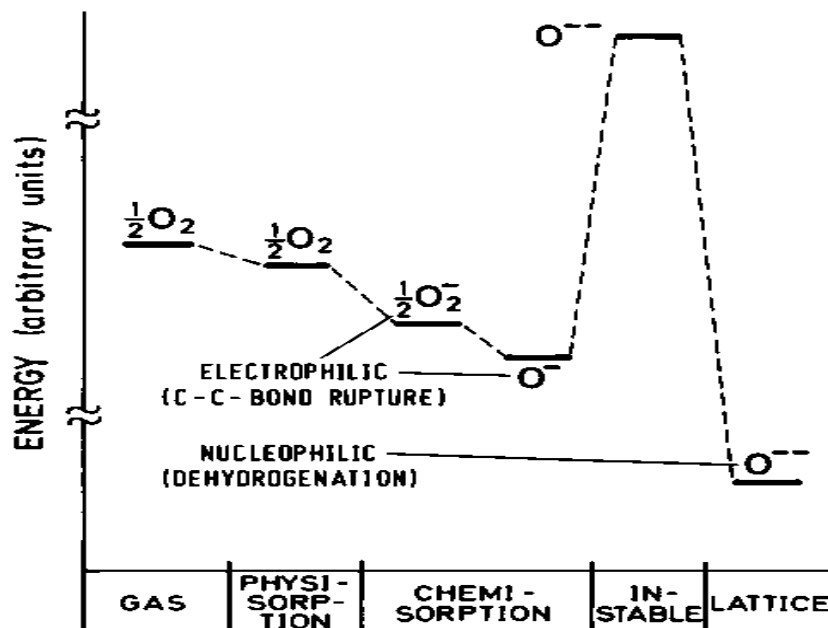
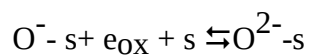
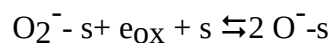
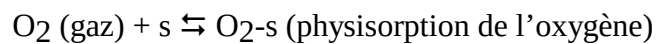


Figure 3 : Diagramme énergétique des divers oxygènes présents aux états gazeux, en phase adsorbée et liés à un élément du réseau selon A. Bielsli [8]

Ces différentes espèces peuvent être en équilibre selon un schéma réactionnel du type :



« s » représente un site d'adsorption de la surface du SnO_2 .

La température de transition entre les différentes espèces est source de nombreuses divergences dans la littérature.

Premièrement, seuls N. Yamazoe [5] et D. Kohl [4] mentionnent l'existence d'oxygène physisorbé O_{2-s} en surface de l'oxyde. Cette espèce se fixe dès la température ambiante et sa désorption se produit entre 50°C et 180°C.

La première espèce chimisorbée (O_2^- -s) apparaît également à basse température entre 50°C et 150°C [5,6,9]. Toutefois, G. Sbeverglieri [10] étend son domaine d'existence jusqu'à 250°C.

Si pour S. Chang [6], J. Mc Aleer [11] et D. Kohl [3], la transformation entre O_2^- -s et O^- -s se situe aux alentours de 150 - 200°C, d'autres auteurs estiment que O^- -s n'apparaît qu'à des températures allant de 280°C-330°C [9 et 10] à 400°C pour les analyses de thermodésorption de Yamazoe [5].

Enfin, l'espèce O^{2-} -s se forme à plus haute température. Pour de nombreux auteurs, sa température d'apparition se situe vers 330°C-400°C [5,7,9 et 10]. Par contre, L. Nanis [12] estime qu'une telle entité chargée ne peut exister pour une température inférieure à 450°C. Cette espèce serait liée à un site du réseau O^{2-} [3]. De plus, la majorité des auteurs considère qu'il n'y a pas de transition franche entre les espèces O^{2-} -s et O^- -s, les deux espèces peuvent coexister dans un large domaine de température (350°C à 600°C). Comme nous l'avons déjà indiqué, N. Yamazoe [5] montre que, au-delà de 600°C, aucune espèce oxygène n'est chimisorbée en surface du dioxyde d'étain. A partir de cette température, la conductivité est contrôlée par les lacunes.

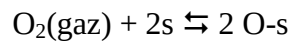
Malgré les divergences concernant l'apparition des espèces, la presque totalité des auteurs estiment que l'espèce O^- -s est l'espèce la plus réactive vis-à-vis d'éventuelles réactions d'oxydoréduction entre la phase gazeuse et la surface du SnO_2 [12,13]. G. Heiland et D. Kohl [3] estiment que O_2^- -s et O^- -s sont des espèces électrophiles susceptibles d'attaquer une liaison du type C-C alors que le caractère nucléophile de O^{2-} -s nécessite une activation pour réagir avec les molécules du type hydrogène ou hydrocarbures activés. Seul D. Williams [14] considère O^{2-} -s (supposée instable selon A. Bielanski) comme l'oxygène chimisorbé le plus réactif.

II.1.2 Rôle de l'oxygène vis-à-vis des gaz réducteurs et oxydants

Nous avons vu que l'oxygène était à l'origine d'une zone de charge d'espace proche de la surface du SnO_2 et/ou d'une évolution de la concentration en défaut dans ce même matériau. Dans les deux cas, la concentration en espèces oxygénées adsorbées est en équilibre avec la phase gazeuse et cette concentration $[\text{O-s}]$ peut s'exprimer selon :

$$[\text{O-s}] = \frac{(KPO_2)^{1/2}}{1 + (KPO_2)^{1/2}}$$

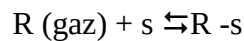
avec K la constante thermodynamique de l'équilibre :



PO_2 est la pression partielle en oxygène.

a) Gaz réducteurs

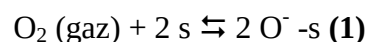
Les modèles proposés dans la littérature concernent essentiellement les gaz réducteurs. Ils font généralement intervenir les oxygènes chimisorbés. A titre d'exemple, on peut citer la modélisation proposée par H. Windishman [15] où, après adsorption, le gaz chimisorbé R-s réagit avec un oxygène du type O^-s :



Selon l'auteur, l'électron libéré va modifier la concentration des porteurs libres dans la zone de charge d'espace et par suite sa zone d'influence. La conductivité augmente en présence du gaz réducteur.

H. Windishman ne pousse pas la réflexion jusqu'à l'expression des concentrations des différentes espèces adsorbées en fonction des constantes thermodynamiques et cinétiques du système. On peut toutefois proposer une interprétation car le processus présenté revient à modifier la concentration en éléments O^-s à la surface de l'oxyde puisque l'on passe d'un état thermodynamique à un état cinétique.

L'état thermodynamique est défini par l'équilibre entre la surface du SnO_2 et l'oxygène gazeux :



Si K_1 représente la constante thermodynamique de l'équilibre (1)

$$[O^- - s]_{Oxyde}^{Oxyde} = \frac{\sqrt{K_1 PO_2}}{1 + \sqrt{K_1 PO_2}} = \frac{\sqrt{\frac{k_1 PO_2}{k_{-1}}}}{1 + \sqrt{\frac{k_1 PO_2}{k_{-1}}}} \text{ avec } K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

k_1 et k_{-1} représentent les constantes cinétiques relatives à (1)

En présence de gaz, la réaction d'oxydation (2) se rajoute à l'équilibre (1) :



Et dans l'hypothèse de l'état stationnaire, l'état cinétique s'exprime par :

$$\frac{d[O^- - s]}{dt} = 2 V_1 - 2 V_{-1} - 2 V_2 = 0$$

$$\text{Avec } V_1 = k_1 PO_2 (1 - [O^- - s])^2$$

$$V_{-1} = k_{-1} [O^- - s]^2$$

Et $V_2 = k_2 [R-s]^2 [O^- - s]^2$ si k_2 est la constante cinétique de (2)

$$\text{Soit } [O^- - s]_{gaz}^{Oxyde} = \frac{\sqrt{\frac{k_1 PO_2}{k_{-1} + k_2 [R-s]^2}}}{1 + \sqrt{\frac{k_1 PO_2}{k_{-1} + k_2 [R-s]^2}}}$$

La fonction $f(X) = \frac{\sqrt{X}}{1 + \sqrt{X}}$ est croissante selon X et comme $[R-s] > 0$

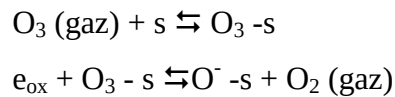
Il vient $[O^- - s]_{gaz}^{Oxyde} < [O^- - s]_{oxygène}^{Oxyde}$, ce qui traduit l'augmentation de conductivité en présence de gaz réducteur.

Ce modèle très simple ne reflète bien évidemment pas toutes les réactions de surface possibles avec l'oxydation de gaz plus complexes comme l'éthanol ou le CH_4 . Il est nécessaire de prévoir un modèle réactionnel pour chaque gaz et une généralisation des phénomènes de surface apparaît délicate.

D'autres auteurs comme N. Barsan [16,17] évoquent des mécanismes impliquant des espèces hydroxyles présentes à la surface du semi-conducteur.

b) Gaz oxydants autres que O₂

Les gaz oxydants ont fait l'objet de peu d'étude. Les mécanismes de réduction du gaz en surface de l'oxyde sont peu connus et très complexes. Le seul mécanisme couramment admis concerne la réduction de l'ozone [18] où, après adsorption, le gaz se décompose en oxygène gazeux et en oxygène chimisorbé.



Selon l'auteur, l'électron consommé par l'ozone va modifier la concentration des porteurs libres dans la zone de charge d'espace. Contrairement au cas des gaz réducteurs, la concentration en oxygène adsorbé augmente et l'on assiste à une diminution de conductivité.

II.2 Rôle de la température

Dans l'hypothèse où les phénomènes d'adsorption sont considérés comme exothermiques, toute augmentation de température favorisera la désorption d'espèces adsorbées. Au cours d'un balayage en température, on peut donc s'attendre à voir évoluer la nature et le degré d'ionisation des espèces présentes à la surface du dioxyde d'étain.

Si ces espèces n'ont pas toutes la même réactivité vis-à-vis des gaz réducteurs ou oxydants, la réponse du capteur c'est-à-dire sa sensibilité et sa sélectivité à certains gaz peut dépendre de la température de travail. Ce concept a été particulièrement exploité par C. Pijolat dans le cadre de sa thèse [19]. A cela, il convient d'ajouter le fait qu'une augmentation de température favorise la cinétique des réactions de surface concernées.

Au-delà des phénomènes de température, cet aspect cinétique peut être modifié par la contribution de catalyseurs le plus souvent présents sous la forme d'électrode ou d'ajout.

II.3 Rôle des métaux : propriétés aux interfaces

II.3.1 Aspect Catalytique

La présence d'un catalyseur métallique peut améliorer la cinétique des réactions de surface. De nombreux auteurs ont entrepris d'étudier les conséquences d'un tel phénomène sur les performances d'un capteur de gaz. Ces auteurs ont utilisé des catalyseurs sous forme d'ajouts métalliques dispersés à la surface et/ou dans le volume de l'élément sensible. De façon générale, les études montrent que la présence de ces éléments métalliques améliore le temps de réponse et la sélectivité des capteurs de gaz.

Les premiers capteurs commerciaux à base de SnO_2 utilisaient déjà des ajouts métalliques (Tagushi 1970 [20]). Toutefois, les premières études fondamentales concernant l'amélioration des propriétés de détection par incorporation de petits grains de métaux ont été publiées par M. Nitta (ajout de Nb, V, Ti ou Mo) en 1978 [21].

On sait que la présence de catalyseur améliore la vitesse d'oxydation d'un gaz et peut parfois même conduire à des oxydations sélectives. Le problème posé consiste à comprendre la synergie qui existe entre le catalyseur et l'élément sensible. Comme le montre S. Morrison en figure 4, un simple phénomène de catalyse sur un métal en surface de SnO_2 ne conduirait à aucune évolution des performances électriques du matériau.

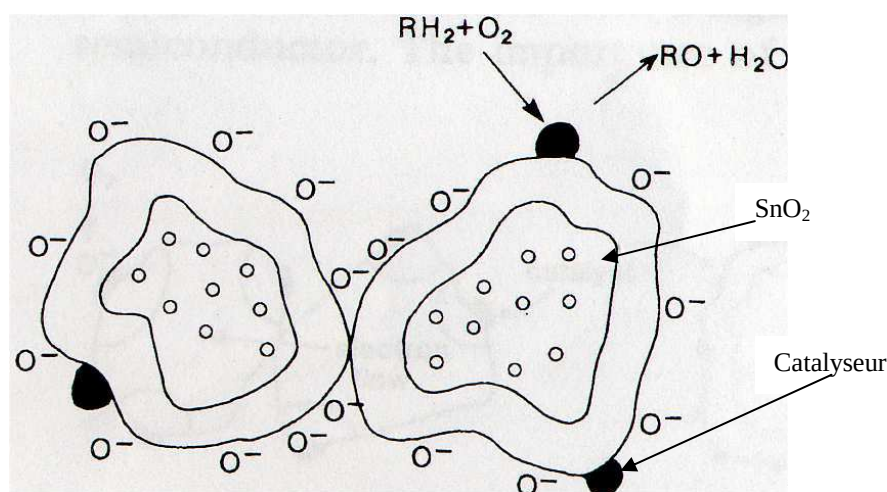


Figure 4 : Mécanisme de catalyseur en surface du SnO_2 selon [22].

Pour tenter de décrire la synergie entre le métal et le SnO_2 , différents mécanismes sont aujourd'hui proposés :

a) Mécanisme par spill-over

Le spill-over (to spill : se répandre), est un processus bien connu dans le domaine de la catalyse hétérogène. Il est particulièrement étudié dans le cas du platine ou du palladium. Il se réfère au procédé illustré en figure 5 .

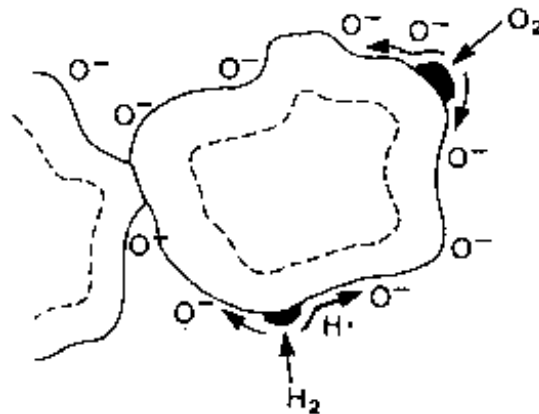
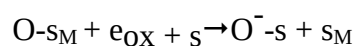
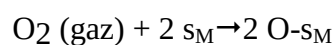


Figure 5 : Mécanisme par spill over selon [22].

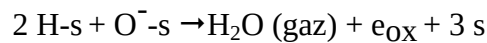
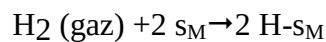
Au contact du catalyseur métallique, la molécule d'oxygène se dissocie. Les atomes migrent vers la surface de l'oxyde support et s'ionisent au profit d'un électron capté dans l'oxyde lorsqu'il quitte son site métallique pour s'accrocher à un site de l'oxyde. Cette consommation se traduit naturellement par une modification de la zone de charge d'espace de l'oxyde.



s_M représente un site d'adsorption du métal.

La présence du catalyseur facilite ainsi du point de vue cinétique la régénération de la surface en espèce $\text{O}^{\cdot-}$ -s.

En ce qui concerne la réponse à l'action de H_2 , le modèle proposé implique là encore une dissociation de H_2 sur le métal et une réaction avec l'oxygène adsorbé



Dans ce cas, c'est la consommation des oxygènes adsorbés qui conduit à une évolution des propriétés électriques de SnO_2 [22].

Dans ce premier mécanisme, la réaction d'oxydation du gaz ne se produit pas à la surface du catalyseur. Le catalyseur favorise simplement la vitesse de dissociation des gaz concernés. On parle aussi de "sensibilisation chimique". Une bonne dispersion du catalyseur est nécessaire afin d'obtenir un effet important.

b) Mécanisme par reverse spill-over

Par opposition au mécanisme de spill-over, le mécanisme de reverse spill-over évoqué par K. Grass [23] fait état d'une adsorption de l'oxygène sur le dioxyde d'étain suivie d'une migration des espèces adsorbées en direction du métal. Comme l'indique la figure 6, la réaction entre le gaz, ici CO, et l'oxygène se déroule au point de contact entre le métal et l'oxyde.

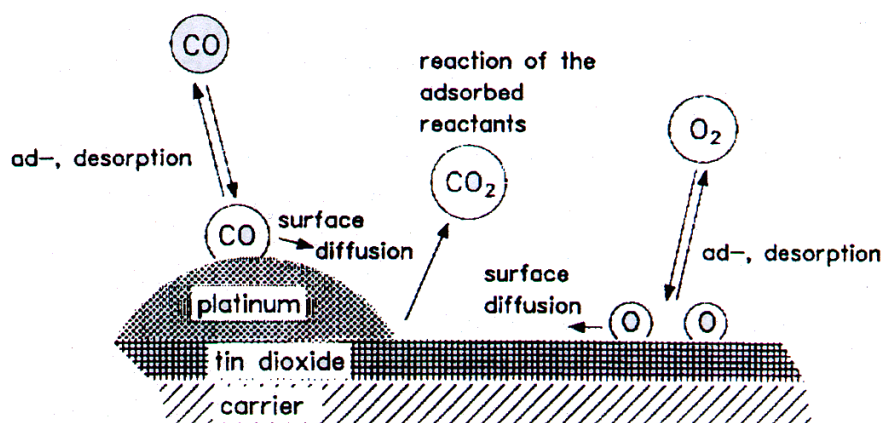


Figure 6 : Mécanisme de reverse spill-over concernant l'oxygène proposé par K. Grass [23]

Peu d'auteurs mentionnent un tel mécanisme et, à notre connaissance, aucune publication ne fournit d'information quant aux conséquences électriques d'un tel mécanisme sur le dioxyde d'étain.

c) Mécanisme par effet électronique

Un troisième concept basé sur un échange électronique entre le métal et le semi-conducteur est à l'origine de deux nouveaux mécanismes.

Le premier proposé par S. Morrison [22] fait état d'une adsorption de l'oxygène à la surface du métal avec transfert électronique. Le second est proposé par N. Yamazoe [24,25], il prend en compte la formation d'une couche d'oxyde en surface du métal.

➤ Cas proposé par S. Morrison[22].

La chimisorption de l'oxygène est illustrée en figure 7.

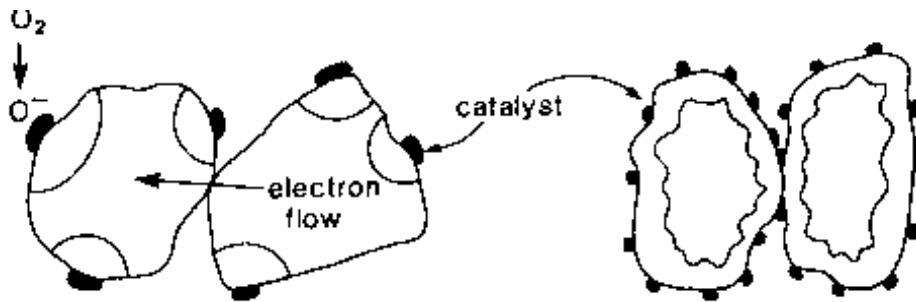
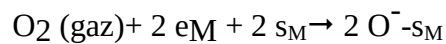


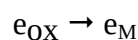
Figure 7 : Mécanisme par effet électronique selon [22].

Dans ce cas, l'oxygène prend des électrons au métal selon :



e_{M} et s_{M} représentent respectivement un électron et un site d'adsorption du métal.

L'oxygène reste adsorbé sur le métal. Cette phase adsorbée chargée négativement serait à l'origine d'une perturbation électrique à l'interface SnO_2 / métal. Perturbation qui se traduirait par un échange d'électrons entre les deux matériaux :

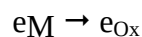


Là encore, cette perte d'électron se traduit par une modification de la zone de charge d'espace dans ce matériau.

En présence d'un gaz réducteur RH_2 , on assiste à son oxydation en surface du catalyseur selon :



Et par suite un électron est rendu à l'oxyde selon :



Si le modèle indique clairement la présence d'une zone de charge d'espace dans le semi-conducteur, aucune précision n'est fournie quant à la localisation exacte de cette zone vis-à-vis du métal et de l'oxyde.

➤ Cas proposé par N. Yamazoe [24,25]

Dans ce cas, on assiste à une véritable réaction chimique entre le métal et l'oxygène. Cette réaction conduit à la formation de MO. On notera qu'une telle réaction n'induit aucune modification des propriétés électriques de SnO_2 .

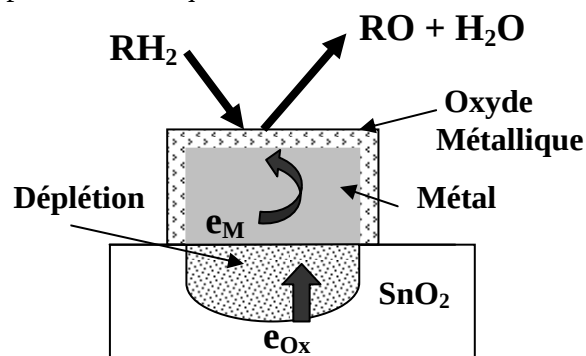


Figure 8 : Schématisation du mécanisme par effet électronique avec formation d'oxyde

La présence de cette couche d'oxyde à la surface du métal serait là encore à l'origine d'une perturbation à l'interface oxyde métallique / dioxyde d'étain. L'auteur positionne la zone de charge d'espace à l'aplomb du métal comme l'indique la figure 8.

Dans ces deux propositions qui concernent le mécanisme par effet électronique, l'apparition d'une nouvelle phase sur le métal à savoir phase adsorbée ou oxyde métallique est

à l'origine d'un transfert d'électron depuis le semi-conducteur. Compte tenu de la faible épaisseur de la zone de charge d'espace qui se limite à quelques angströms à l'interface gaz / métal dans le métal [26], il est difficile d'imaginer qu'une telle perturbation pourra initier de nouveaux équilibres à l'interface SnO_2 /métal capable d'induire une zone de charge d'espace localisée à l'aplomb du métal. Cette remarque rend ainsi discutable le modèle proposé par N.Yamazoe. Par contre, la proposition de S. Morrison semble plus réaliste si, comme nous le verrons dans le chapitre consacré à la proposition d'un modèle physico-chimique, la zone de charge d'espace est judicieusement positionnée.

d) Influence de la nature du métal sur la nature du mécanisme concerné

Nous allons voir dans quelles mesures certains auteurs ont tenté de prévoir le type de mécanisme à savoir l'effet spill-over ou effet électronique en fonction de la nature de l'ajout métallique. Les principales études portent sur les trois métaux les plus utilisés à savoir Ag, Pt et Pd.

La connaissance des états d'oxydation des agrégats métalliques constitue le premier pas à franchir pour une bonne compréhension des mécanismes réactionnels.

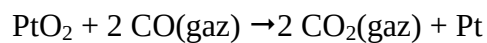
Dans le cas du palladium et de l'argent, il est généralement admis que ces éléments forment des oxydes stables aux températures de fonctionnement des capteurs de gaz (Ag_2O et PdO) [24] alors que le platine est plus difficilement oxydable. La première approche consiste à penser que Pd et Ag seront plus aptes à favoriser une sensibilisation par effet électronique alors que le platine favorisera l'effet spill-over.

Ces constatations n'ont été que partiellement confirmées par des travaux XPS [25,27]. Cette technique permet de mesurer simultanément la valeur de l'énergie de liaison Sn-O et le degré d'oxydation du métal. S'il existe une corrélation entre ces valeurs, les auteurs concluent à un effet de type électronique.

De telles études ont été réalisées sous différentes atmosphères oxydantes (O_2) ou réductrice (H_2), Ainsi N. Yamazoe [24] constate une variation d'énergie de liaison de l'état Sn-O pour SnO_2 dopé à l'argent. Ce changement est accompagné d'une variation d'oxydation du métal passage de Ag à Ag_2O . Bien que les auteurs observent un changement d'oxydation du Pt et du Pd, aucune variation d'énergie de liaison Sn-O n'est mise en évidence avec ces métaux. Cette première étude propose un effet électronique pour Ag alors que l'effet spill-over est prépondérant pour Pt et Pd.

Par le même type d'étude, Matsushima [27] montre que les énergies de liaisons Sn-O sont sensibles à la concentration de Pd dispersé dans SnO₂. Pour de faibles concentrations en Pd (< 3 % massique), il a montré que le mécanisme avec le Pd peut être de type électronique.

Une étude différente réalisée sur des couches minces de dioxyde d'étain dopé au platine est proposée par M. Gaidi [28]. Cet auteur évalue le degré d'oxydation des particules de platine par spectroscopie d'absorption X et le relie à des mesures électriques réalisées en présence de CO. Ces travaux qui font état d'îlots de platine oxydés (PtO_x) en surface des particules métalliques montrent clairement l'existence d'une relation directe entre le degré d'oxydation des particules métalliques et la réponse électrique du dispositif selon des réactions du type :



L'auteur conclue à une sensibilisation de type électronique par le platine. Par ailleurs, les résultats indiquent l'existence d'une taille de particule métallique optimale qui confère aux couches testées une sensibilité maximale.

Les mécanismes mis en jeu avec d'autres métaux sont mal connus et peu étudiés. On peut toutefois citer l'étude originale de Y. Shimizu [29] qui met en évidence un effet sensibilisant de l'or vis-à-vis de la détection de l'hydrogène. L'auteur attribue cet effet à une sensibilisation de type chimique (spill-over).

En résumé, mis à part pour l'argent où l'effet électronique est souvent évoqué, la corrélation entre un mécanisme et un métal n'est pas systématique. Et aucune loi générale ne peut être appliquée. Le type de mécanisme dépend non seulement du métal et de son aptitude à s'oxyder mais aussi de son environnement au sein de l'oxyde (concentration, taille des particules). Par ailleurs, il semble possible d'envisager la coexistence des deux mécanismes.

e) Exemples de sensibilisation

➤ Un exemple classique d'application de l'effet chimique (spill-over) du platine vis-à-vis du SnO_2 est fourni par Yamazoe [24] dans le cadre de la détection du CO et de H_2 . Le tableau 1 indique la position et la valeur du maximum de sensibilité ($G(\text{gaz})/G(\text{air})$) obtenues pour le matériau pur.

Matériau	$G(\text{H}_2 \text{ 0.8 \%})/G(\text{air})$	$G(\text{CO 0.02 \%})/G(\text{air})$
SnO_2 pur	4 à 200°C	37 à 200°C
$\text{SnO}_2 + \text{Pt}$ (0,5 % massique)	3600 à 25 °C	136 à 25 °C

Tableau 1 : Effet du platine vis-à-vis de la sensibilité aux Gaz selon [24]

➤ La sensibilisation électronique du SnO_2 peut être obtenue par ajout de palladium. Comme le montrent les travaux de S. Matsushima [26] en figure 9, une sensibilité maximale à H_2 est obtenue pour un apport de 1 à 3 % massique de Pd.

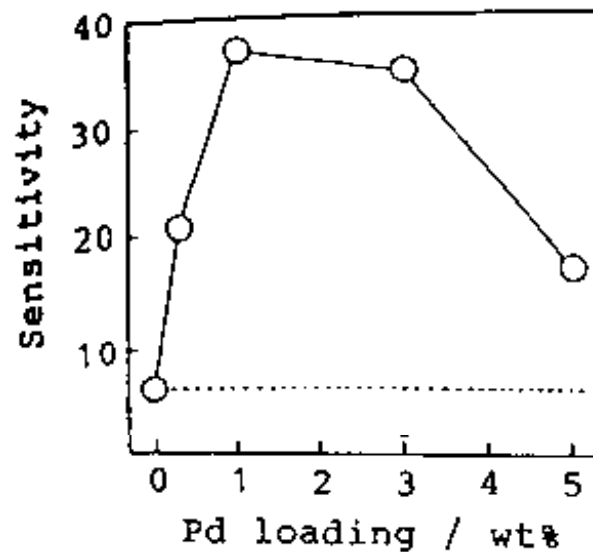


Figure 9 : Exemple de sensibilisation électronique obtenue par ajout de palladium dans SnO_2 selon Matsushima à 100 °C. La sensibilité est définie par $G(\text{H}_2)/G(\text{air})$ [26].

f) Remarque

Au-delà des résultats expérimentaux que nous venons de présenter et qui ne peuvent être remis en cause, subsiste un doute quant à la création d'une zone de déplétion au sein du semi-conducteur à partir des perturbations électriques de la surface du métal. De plus, excepté la publication sur le reverse spill-over, les recherches bibliographiques propres au SnO_2 et concernant le rôle du métal ne font jamais état d'un mécanisme qui implique le rôle du semi-conducteur, du métal et du gaz en un point commun appelé point triple. Cette notion de point triple est pourtant très souvent abordée pour traduire les effets du métal pour des capteurs de type potentiométrique [30].

II.3.2 Effets électriques aux électrodes

Tous les capteurs de gaz qui exploitent la variation des propriétés électriques des matériaux sensibles disposent d'au moins deux électrodes de mesure. Ces dispositifs qui travaillent généralement à haute température ($T > 300^\circ\text{C}$) utilisent nécessairement des électrodes réalisées à partir de métaux nobles (or ou platine). Ces électrodes déposées sous forme de couche mince ou épaisse constituent avec l'élément sensible une interface de type hétérogène qui se comporte comme une barrière de Schottky. Cela s'explique par le fait que le métal et le dioxyde d'étain possèdent des niveaux de Fermi très différents et que leur alignement se traduit par une barrière de potentiel dont la zone de charge se développe essentiellement au sein du semi-conducteur. La réalisation du contact entre le semi-conducteur et le métal induit donc l'apparition d'une zone résistive (barrière de Schottky) à l'interface métal / oxyde. Il faut ajouter à cela le rôle catalytique que nous venons d'évoquer. La présence de l'électrode ne se limite donc pas à la création d'une simple résistance électrique de contact.

a) Mise en évidence du rôle des électrodes

Les travaux réalisés en 1986 par C. Pijolat [19] font état de l'influence de la nature des électrodes sur la réponse d'un capteur à l'action du benzène. Ces résultats illustrés sur la figure 10 montrent toute la différence qui peut exister lorsqu'on utilise soit de l'or soit du platine. Ces effets sont particulièrement dépendant de la température. Selon cet auteur, la

qualité des contacts et par suite la barrière de potentiel entre l'oxyde métallique et le métal seraient liés à la nature du métal.

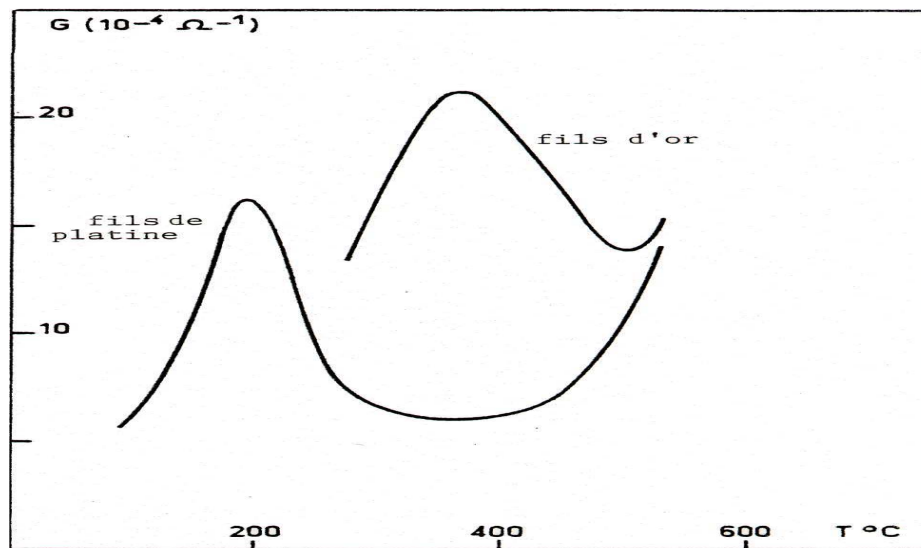


Figure 10 : Influence de la nature des électrodes sur les courbes relatives à la conductance sous benzène en fonction de la température de matériaux sensible à base de SnO₂ massif [19].

b) Mécanismes de conduction électrique

Le couplage de différentes techniques de caractérisation physico-chimiques ont permis à d'autres auteurs de proposer des modèles plus complets et même différents.

Ainsi, U. Hoefer [31], à partir d'électrodes de platine interdigitées sur des capteurs de gaz réalisés à partir de SnO₂, sépare la résistance globale du système en trois contributions distinctes : une résistance de contact (R_C), une résistance proche des contacts électriques (R_{MS}) et la résistance composée du bulk (R_S). L'étude par la méthode de « Transmission line model » [32] montre que sous gaz, seule la résistance proche des électrodes est modifiée alors que la résistance de bulk est peu (voire pas) affectée par le gaz. La figure 11 présente le cas de NO₂, l'effet sous CO est comparable.

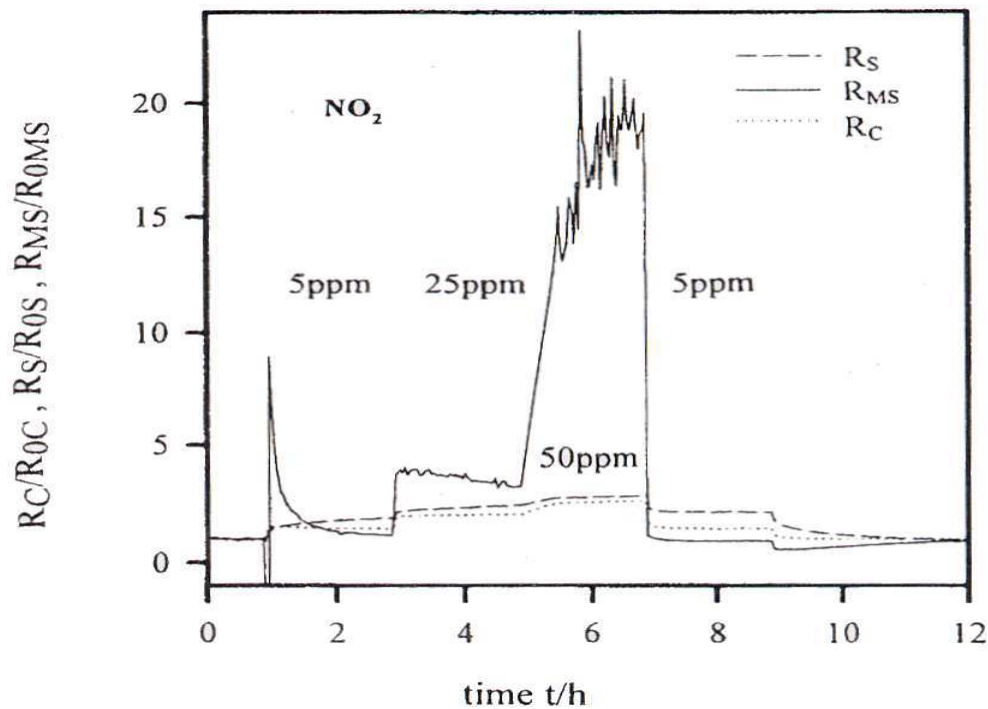


Figure 11 : Effets de NO_2 sur les valeurs de R_S (résistance du bulk), R_{MS} (résistance proche des électrodes) et R_C (résistance de contact) obtenus par TLM sur des capteurs SnO_2 selon U. Hoefer [31].

U. Weimar [33] montre par spectroscopie d'impédance que dans certaines conditions l'essentiel des phénomènes électriques peut être localisé dans une zone proche des électrodes. Cet auteur mentionne l'importance **du point triple semi-conducteur / métal (électrode) / gaz** dans les phénomènes de détection et évoque une zone de charge d'espace liée à ce point triple. L'extraction d'un électron de cette zone déplétée proche des électrodes produit un effet électrique beaucoup plus important que les variations électriques induites par le bulk. Le mécanisme proposé se rapproche des mécanismes de sensibilisation en présence d'un métal.

Enfin, un autre type de modélisation proposé par K. Varghese [34] attribue un effet capacitif au matériau sous forme d'une accumulation d'espèces oxygénées dans la région du contact SnO_2 / électrode. La schématisation proposée selon la figure 12 met en évidence une polarisation des électrodes et indique la présence d'une importante zone de déplétion au prolongement de l'électrode.

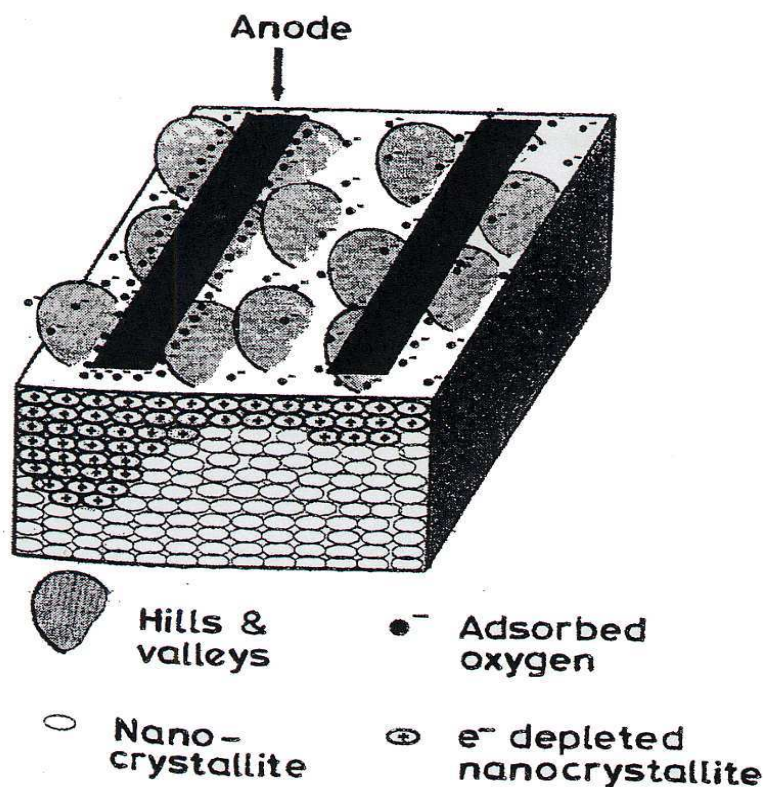


Figure 12 : Modélisation du rôle des électrodes proposée par K.Varghese [34].

On retiendra de ces travaux que le point triple **semi-conducteur / métal / gaz** est semble-t-il le siège de phénomènes électriques importants. Et c'est sans doute l'une des raisons pour lesquelles la plupart des dispositifs sensibles commerciaux utilisent des électrodes interdigitées qui permettent de multiplier les interactions **semi-conducteur / métal / gaz**.

Toutefois, aucune étude ne pousse la réflexion jusqu'à une modélisation physico-chimique du rôle des électrodes ; ce rôle des électrodes est bien sûr indissociable du rôle des métaux dans les processus de détection.

III – Influence des paramètres morphologiques sur les propriétés électriques du SnO_2

L'élément sensible d'un capteur est généralement réalisé à partir de couche mince, de couche épaisse ou de matériau fritté. Dans tous les cas, ces matériaux sont polycristallins et l'on aura à tenir compte des effets aux joints de grains qui vont dépendre à leur tour de la taille et de la forme des grains. Ces paramètres morphologiques dépendent pour une large part du mode d'élaboration choisi pour l'élément sensible et de la valeur des paramètres qui les contrôlent.

Nous allons voir comment ces paramètres sont pris en compte dans les modèles de conductivité proposés pour SnO_2 .

III.1 Modèle macroscopique de surface

Ce modèle applicable aux couches minces de SnO_2 ($< 1\mu\text{m}$) [35, 36] consiste à séparer la surface du semi-conducteur de la zone interne du matériau (bulk). La surface est assimilée à la zone de charge d'espace dont la conductivité est variable en fonction de l'atmosphère gazeuse. La conductivité du bulk est insensible aux gaz. La géométrie de la structure ainsi que le schéma électrique équivalent sont présentés en figure 13 selon J. Gutierrez [35].

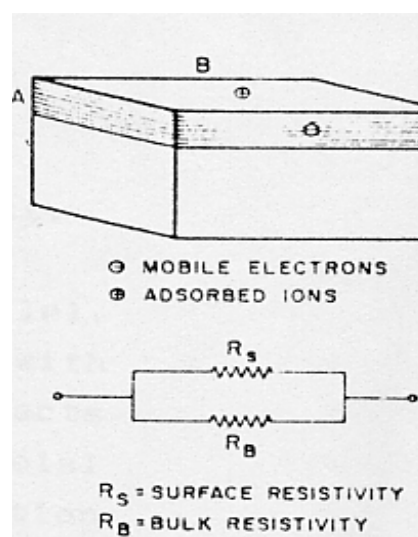


Figure 13 : Modèle macroscopique selon J. Gutierrez [35]

Un tel modèle suppose que le matériau est assez dense pour qu'il n'y ait pas d'interaction entre le gaz et le solide pour les couches inférieures de la structure (bulk). Le matériau est idéalisé à un monocristal. Par ailleurs, la schématisation électrique se limite à un ensemble de résistances en parallèle, il n'existe pas d'effet capacitif (pas de phénomène d'accumulation de charge).

III.2 Modèles relatifs à la taille des grains

La microstructure des matériaux (tailles des grains, porosité) joue un rôle important sur les propriétés électriques d'un oxyde semi-conducteur. Des études concernant la valeur de conductance ainsi que la sensibilité en fonction de la taille des grains effectuées sur des couches minces ou sur du matériau massif [37 et 38] ont montré qu'un matériau constitué de petites cristallites s'avère moins conducteur qu'un matériau massif mais plus sensible à l'action des gaz. La modélisation proposée par N. Yamazoe [38] est basée sur le rapport entre le diamètre L des cristallites et la largeur de déplétion L_d que l'auteur estime de l'ordre de 3 nm. On peut souligner que la valeur de la largeur de déplétion proposée ici par N. Yamazoe est plus faible que celle proposée par D. Kohl [3] et G. Heiland [4] (voir paragraphe I.3).

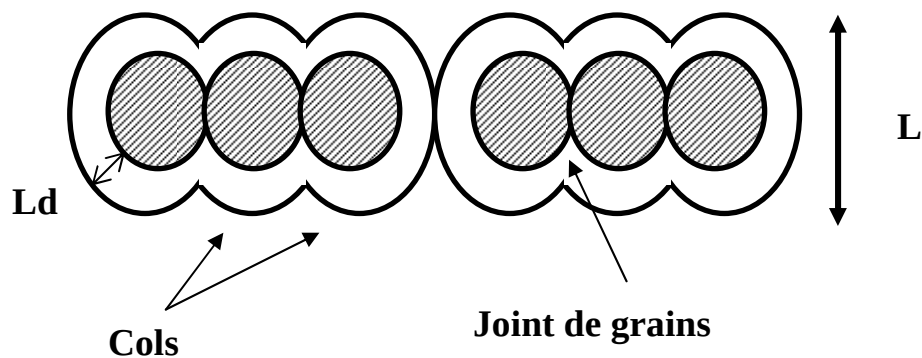


Figure 14 : Notions de cols et de joint de grain dans un matériau polycristallin

L'élément sensible est représenté comme une chaîne unidimensionnelle de cristallites reliées majoritairement par des cols issus d'un frittage entre grains et minoritairement par des joints de grains résultant d'un simple contact mécanique comme présentés en figure 14. L'influence des gaz est schématisée en figure 15.

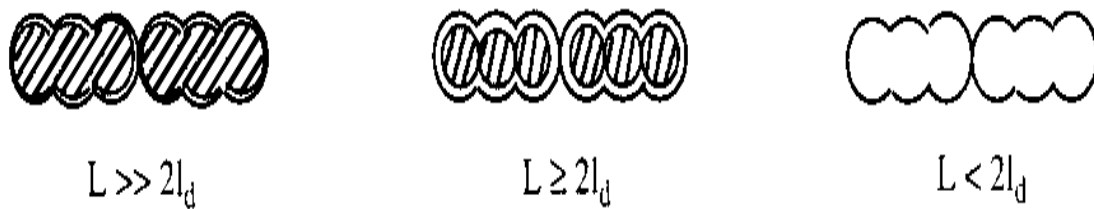


Figure 15 : Modèle de conduction dans SnO_2 d'après N. Yamazoe [37]. La zone hachurée et la zone non hachurée représentent respectivement la zone non déplétée et la zone déplétée.

➤ si $L \gg 2L_d$, les canaux de conduction au travers des cols sont trop larges pour être influencés par les processus de surface. Les joints de grains sont ici les éléments les plus résistifs de la chaîne de conduction : la conductivité est contrôlée par la résistance du joint de grains.

➤ si $L > 2L_d$, la conductivité est contrôlée par la résistance du col entre deux grains,

➤ si $L < 2L_d$, tous les grains sont déplétés. Les grains deviennent les éléments les plus résistifs : la conductivité est contrôlée par la résistance du grain.

Selon les cas, les gaz auront un rôle privilégié à jouer soit au joint de grain soit au niveau du matériau.

Un modèle de conduction électrique pratiquement identique est proposé par W. Göpel. Les schémas électriques équivalents à de telles modélisations présentés en figure 16 montrent la présence d'un phénomène capacitif au niveau de la jonction entre les zones déplétée et non déplétée. Cet effet a été mis en évidence par spectroscopie d'impédance [40].

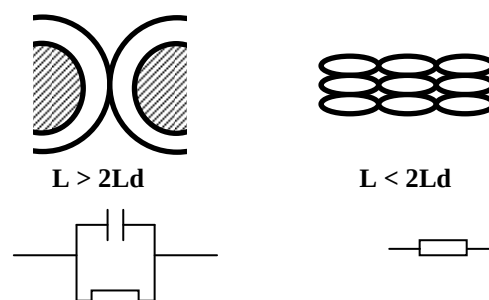


Figure 16 : Schémas électriques équivalents des grains et joints de grains selon la taille des grains proposés par W. Göpel [39].

IV – Sélectivité

IV.1 Position du problème

a) Mise en évidence

Compte tenu de la sensibilité électrique des oxydes métalliques à l'action des gaz, ces matériaux ont été largement exploités pour la réalisation de détecteurs ou d'analyseurs de gaz. Si la sensibilité et les temps de réponse ne présentent pas de problème majeur, il n'en est pas de même pour la sélectivité et la stabilité dans le temps. Or, la sélectivité, qui caractérise l'aptitude qu'a un élément sensible à détecter un gaz unique dans un mélange gazeux, est souvent le critère le plus exploité au niveau des applications pratiques

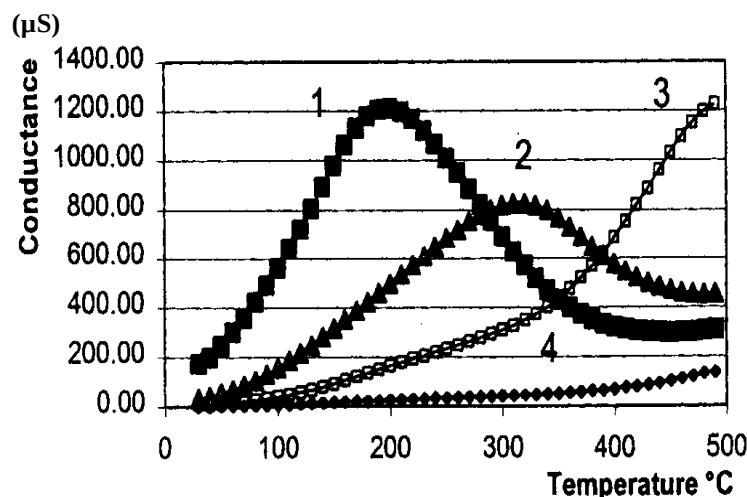


Figure 17 : Mise en évidence de la faible sélectivité du dioxyde d'étain selon P. Breuil [41]

(1) : éthanol 80 ppm, (2) : CO 300 ppm, (3) : CH₄ 1000 ppm, (4) : air.

Comme le montre de nombreux auteurs et en particulier P. Breuil [41] dont les travaux sont présentés en figure 17, le dioxyde d'étain n'est pas apte à détecter des traces de méthane ou de mono oxyde de carbone en présence d'éthanol quelle que soit la température. Une détection sélective d'un des gaz passe par une modification physico-chimique de l'oxyde de base.

b) Solutions proposées

Afin d'améliorer la sélectivité des capteurs de gaz à base d'oxyde semi-conducteur, S. Morrison [22] répertorie les quatre méthodes les plus connues et les plus exploitées :

➤ Ajout d'élément catalytique : le catalyseur dispersé va favoriser la détection sélective d'un gaz en augmentant sa vitesse de réaction à la surface de l'oxyde au détriment d'autres réactions.

➤ Programmation en température : Dans le cadre d'études menées au sein de notre laboratoire, il a été montré que les courbes conductance G en fonction de la température T présentent des maxima dont la position dépend de la nature du gaz et dont l'intensité dépend de la concentration de ce gaz [42]. La sélectivité peut être partiellement résolue en utilisant un capteur cyclé en balayage de température.

➤ Ajout d'adsorbant en surface : le dépôt d'un agent adsorbant spécifique au gaz cible en surface de l'oxyde va conduire localement à une augmentation de sa concentration. L'effet du gaz est amplifié comparé aux autres composés non piégés par l'adsorbant. Des sels hygroscopiques sont par exemple utilisés pour concentrer l'eau dans les capteurs d'humidité [22]

➤ Utilisation de membranes : Il s'agit ici d'empêcher chimiquement ou physiquement l'interaction d'un gaz interférent avec la surface du matériau sensible en interposant une barrière chimique ou physique entre le gaz et l'oxyde.

Nous avons choisi de tester cette dernière technique vis-à-vis des matériaux disponibles au laboratoire, c'est pourquoi nous allons décrire de façon plus précise les principaux travaux répertoriés dans la littérature.

IV.2 Rôle des membranes dans les systèmes de détection

IV.2.2 Définitions

Une membrane “permselective” est une barrière qui permet certains transferts de matière entre deux milieux qu’elle sépare et qui en interdit d’autres ou, de façon moins restrictive, qui en favorise certains par rapport à d’autres [43].

En filtration gazeuse, il existe deux types de membranes schématisées en figure 18 :

➤ Les membranes physiques : une séparation physique des gaz est effectuée par tamisage moléculaire. On parle de gène stérique. A l’échelle moléculaire le passage du composé B volumineux est exclu alors que le composé A plus petit passe au travers des pores du matériau. Les membranes à base de zéolithes entrent dans cette catégorie

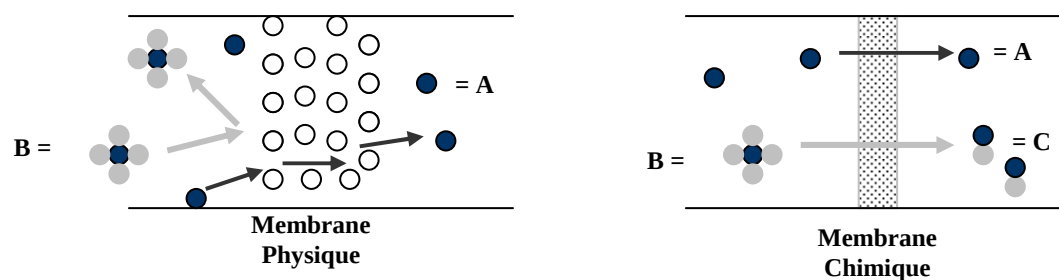


Figure 18 : Membranes physique et chimique

➤ Les membranes chimiques : lors du passage au travers de la membrane, le gaz B peut réagir sélectivement au contact de la membrane et il est transformé en un gaz C alors que A n’est pas affecté par la membrane. Le dispositif comprend soit un agent actif (métal catalytique) dispersé ou non dans une matrice céramique (alumine ou silice) soit un oxyde doté de bonnes propriétés catalytiques. Comme les capteurs de gaz fonctionnent en présence d’air, on assiste la plupart du temps à une réaction d’oxydation.

IV.2.2 Membranes Physiques

a) introduction

Le principe de filtration d'une membrane physique est le tamisage moléculaire. Il convient de préciser le diamètre des principales molécules couramment utilisées dans le domaine de détection gazeuse. Ces valeurs sont données dans le tableau 2 selon A. Katsuki [44] et on notera que la molécule de H_2 est celle qui présente le plus faible diamètre.

Molécule	Diamètre (500°C) en nm
H_2	0.218
H_2O	0.272
O_2	0.296
CO	0.380
CH_4	0.380
C_4H_{10}	0.5

Tableau 2 : *Diamètre des molécules à 500°C selon A. Katsuki [44]*

Cette particularité a été notamment exploitée pour détecter sélectivement H_2 en présence de gaz interférant de plus grandes dimensions (éthanol, iso butane). Les membranes sont essentiellement élaborées à partir d'oxyde SiO_2 ou Al_2O_3 peu (ou pas) actif catalytiquement afin d'assurer une bonne inertie chimique. Nous allons présenter les travaux les plus significatifs en nous efforçant de décrire les performances sélectives de la membrane.

b) Détection sélective obtenue par tamisage moléculaire

Le dispositif proposé par A. Katsuki [44] est présenté en figure 19. Une couche très dense de silice de 0,1 mm réalisée par dépôt chimique en phase vapeur est déposée à la surface d'un capteur à base de SnO_2 fritté dopé au Cérium sous forme de boule de 0.5 mm de

diamètre. Aucune information concernant la morphologie de la membrane n'est fournie dans cet article.

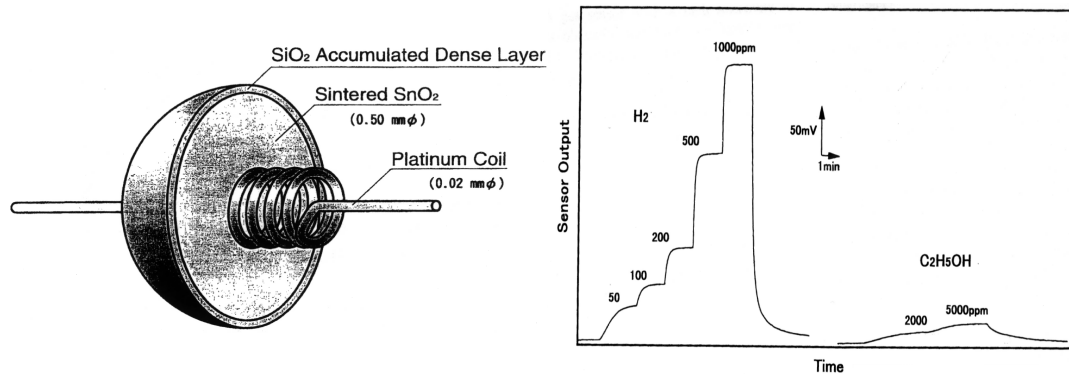


Figure 19 : Dispositif sélectif à H_2 proposé par A. Katsuki [44].

L'effet du filtre sur la réponse sous gaz montre que le dispositif est quasiment sélectif à H_2 en présence de CO, CH_3OH ou C_2H_5OH . Toutefois, si la membrane gêne le passage du CO, elle va agir de la même façon sur le passage de O_2 . Selon l'auteur, cet apport lent d'oxygène à la surface du matériau n'est pas suffisant pour compenser sa consommation par l'hydrogène (voir les mécanismes impliquant des gaz réducteurs II.1.2 a). A terme, SnO_2 est soumis à une atmosphère fortement réductrice (H_2 concentré) et on assiste à une réduction du dioxyde d'étain en SnO ou Sn . Les auteurs proposent un modèle de fonctionnement global du dispositif selon la figure 20.

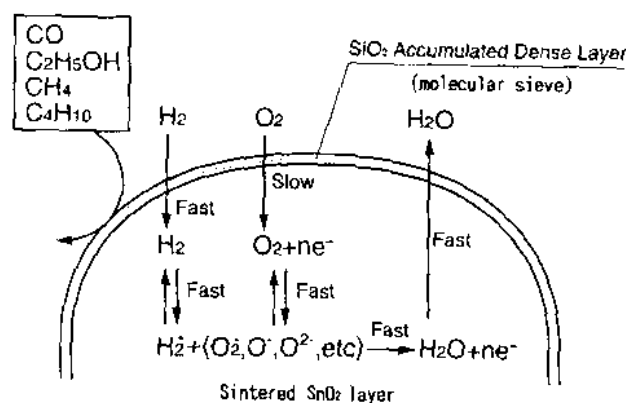


Figure 20 : Modélisation du dispositif proposé par A. Katsuki [44].

Malgré l'effet spectaculaire de la membrane sur la sélectivité de l'oxyde, on peut s'interroger sur le fonctionnement à long terme du détecteur et sur sa réversibilité.

C. Papadopoulos [45] montre qu'une membrane de silice de 100 nm élaborée par évaporation permet de diminuer la réponse du capteur à l'action de l'éthanol et cela par rapport aux réponses sous CO et CH₄. L'auteur utilise un capteur de SnO₂ de 450 nm élaboré par pulvérisation. Il estime lui aussi que la silice empêche l'adsorption d'oxygène en surface du semi-conducteur et cela induit une simple et légère augmentation de la conductivité sous air. C'est à notre connaissance, la seule étude qui met en évidence un tel phénomène sous air.

IV.2.3 Membranes chimiques

Les membranes chimiques utilisées dans le cadre de notre problématique utilisent toutes des catalyseurs. Elles peuvent cependant être regroupées en deux catégories. Celles qui utilisent nécessairement un oxyde métallique et celle qui utilisent un simple film métallique.

a) Membranes utilisant un oxyde métallique

Dans cette catégorie, il faut encore distinguer celles qui utilisent un catalyseur métallique supporté par l'oxyde et celle qui utilisent exclusivement un oxyde métallique comme catalyseur.

➤ Membranes à base de catalyseur métallique supporté

La majorité des dispositifs se présente selon une géométrie planaire telle que celle reportée en figure 21. La membrane proposée par F. Ménil [46] se compose essentiellement d'un support inerte d'alumine sur lequel on a dispersé du platine.

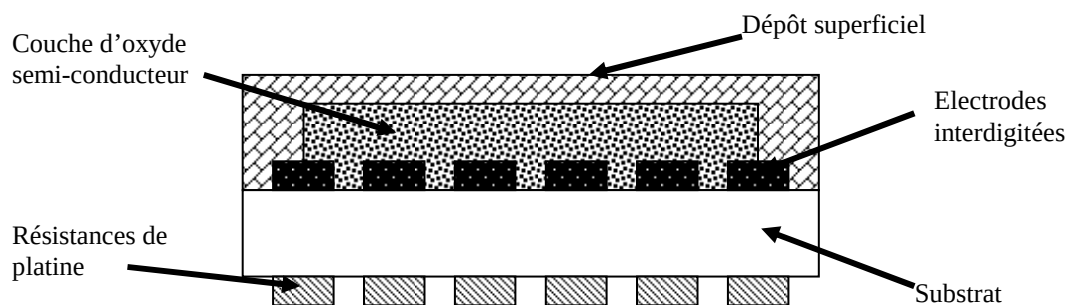


Figure 21 : Structure sérigraphiée matériau sensible associé à une membrane proposé par F. Ménil [46].

Le choix de ce matériau s'appuie sur les résultats de Logothétis [47] qui montre que, dès 400°C, en présence de platine, l'ensemble des gaz réducteurs exceptés le méthane sont oxydés. Un système sélectif au méthane peut ainsi être développé en utilisant des couches sérigraphiées. Un tel dispositif réalisé par F.Ménil et H. Débédà [48] s'avère sélectif vis à vis du méthane en présence d'autres gaz réducteurs à 400°C comme le montre la figure 22.

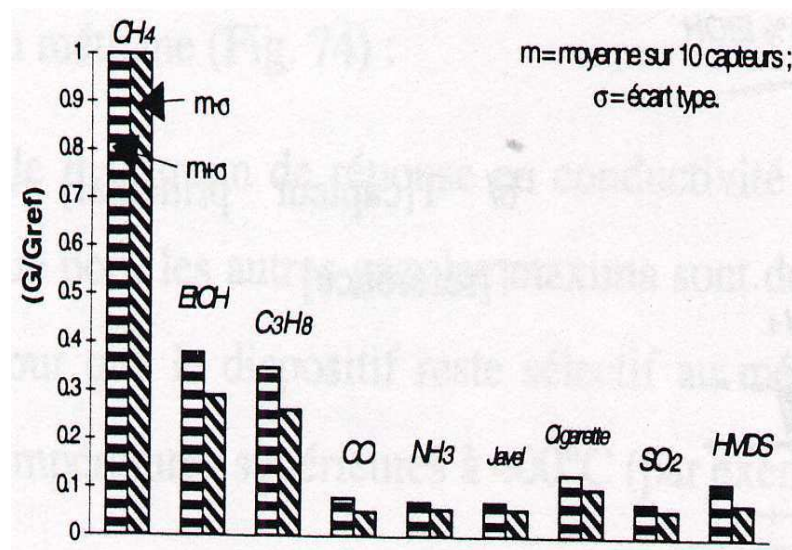


Figure 22 : Caractérisations électriques sous gaz du dispositif sélectif à CH₄ proposé par H. Débédà [48].

C. Kwon [49] propose un dispositif sérigraphié relatif à une membrane à base de SiO₂. Comme le montre la figure 23, à 400 °C, un dispositif catalytique à base de Pd permet la détection de l'alcool et du propane en présence de CO alors qu'une membrane à base de Pt permet la seule détection de l'alcool en présence de CO et propane. On notera que ce dernier résultat n'est pas en accord avec les tests de H.Débédà[48] et ne reflète pas les propriétés catalytiques des métaux telles qu'elles sont données par Logothétis [47].

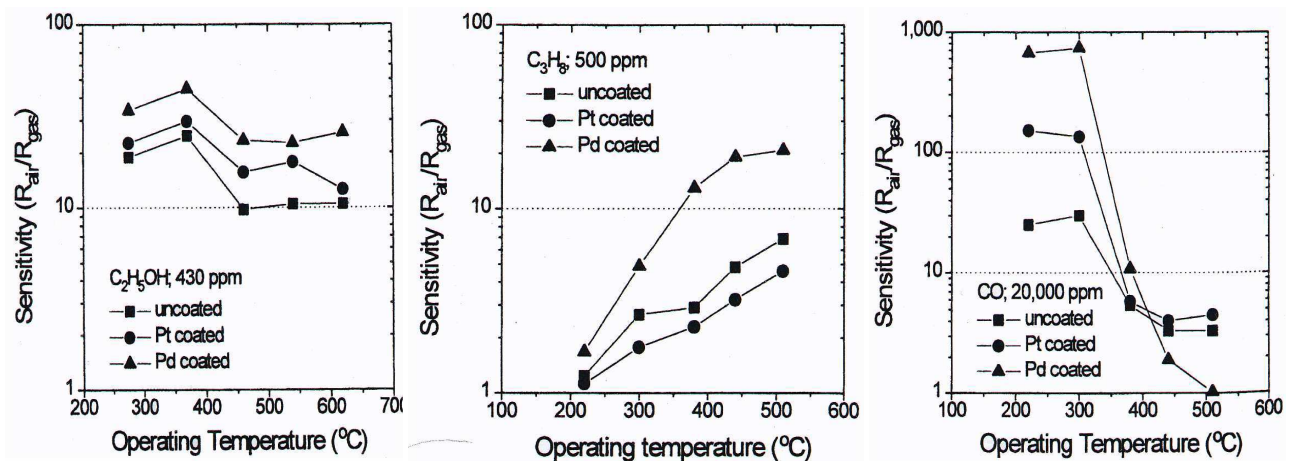


Figure 23 : Effets comparés du Pt et du Pd pour le dispositif proposé par Kwon [49].

Peu de travaux concernant de tels dispositifs ont été réalisés en couches minces. Seul C Papadopoulos [45] propose une membrane à base de palladium dispersé sur un support alumine de 40 nm obtenue par évaporation. L'apport du filtre catalytique vis à vis de la sélectivité n'est pas net et on note plutôt une amélioration globale de la sensibilité du SnO_2 .

La diversité des résultats obtenus peut s'expliquer par des différences entre les activités catalytiques des membranes testées. En effet, même si le système à base de platine utilisé par Kwon [49] semble le même que H. Débéda [48], la texture du support ainsi que la dispersion du catalyseur sont certainement différents. Ceci se traduit par une activité catalytique globale du dispositif filtrant très différente.

➤ Membrane à base d'oxyde catalytique

Un nouveau type d'étude consiste à déposer un oxyde métallique en surface de l'élément filtrant.

Le capteur proposé par M. Fleischer [50] est constitué d'une couche sensible de Ga_2O_3 très dense de 2 μm élaborée par évaporation. L'originalité de cette structure consiste à utiliser comme couche filtrante le même oxyde élaboré par sérigraphie dont la caractéristique est d'avoir une très forte porosité. La couche déposée est de quelques dizaines de μm . Cette couche poreuse active du point de vue catalytique vis-à-vis des réactions d'oxydation présente une résistivité électrique beaucoup plus importante que celle de la couche dense.

Dans ces conditions, les variations électriques de la couche poreuse en contact avec l'atmosphère gazeuse n'auront aucune répercussion sur les variations électriques de la couche dense. On notera que ce modèle de type résistif ne permet toutefois pas d'interpréter le fait que le dispositif complet soit moins conducteur que la couche dense comme le montrent les tests électriques présentés en figure 24.

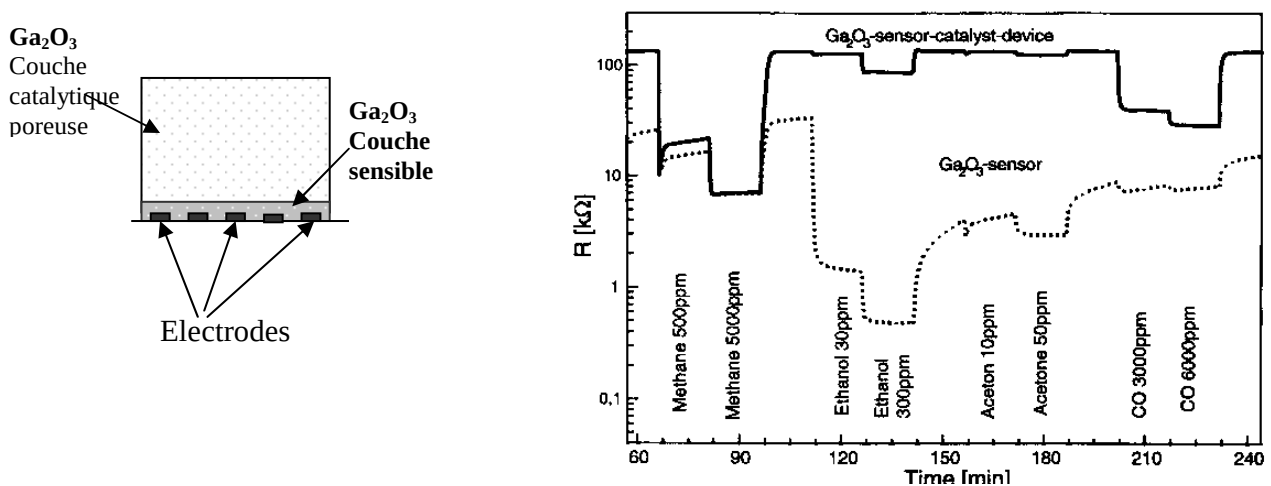


Figure 24 : Système de filtration à base d'oxyde de Gallium et caractérisations électriques sous gaz proposés par M. Fleisher [50].

L'action du filtre permet toutefois d'obtenir un matériau plus sélectif au CH₄ et au CO en présence d'éthanol. La membrane réalise donc une élimination par conversion catalytique de l'alcool, on peut alors s'interroger vis-à-vis de la réponse importante du dispositif au CO supposé lui aussi très facilement oxydable.

Seul M. Frietsch [51] propose un dispositif réalisé en couche mince. Une couche mince de 30 nm de CuO déposée par pulvérisation sur une couche mince de SnO₂ permet de favoriser la détection de CO vis-à-vis de l'alcool.

b) Films métalliques

L'ensemble des structures se présente sous forme d'une géométrie planaire semblable à celle proposée par M. Sauvan [52] en figure 25.

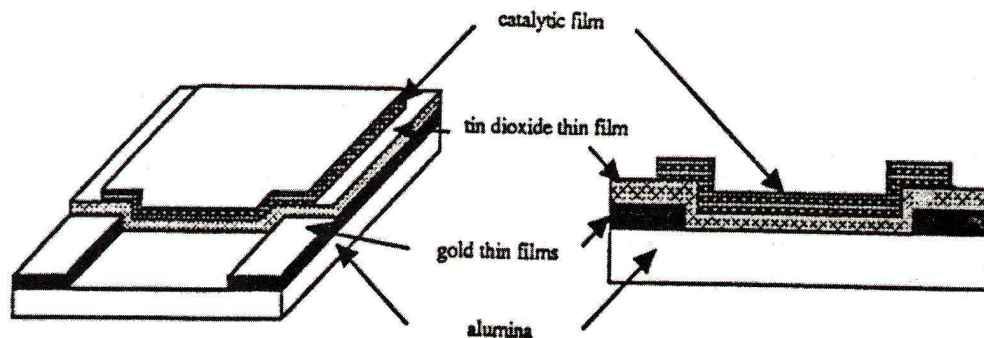


Figure 25 : Dispositif matériau sensible associé à un film métallique proposé en couches minces selon M. Sauvan [52].

A 500°C, M. Sauvan [50] montre que le dépôt de platine ou de palladium sur des couches minces de dioxyde d'étain permet d'améliorer la détection sélective du CO ou de CH₄ en présence de C₂H₅OH.

G. Sberveglieri [53] dépose par évaporation un film mince de palladium de 5 à 15 nm sur une couche mince de dioxyde d'étain. Les résultats électriques de la structure sont présentés en figure 26. Bien que l'auteur ne mentionne pas les caractéristiques du dioxyde d'étain seul, il indique qu'il est possible de favoriser la détection de H₂ ou de l'éthanol en présence de CO et CH₄ grâce au film de palladium.

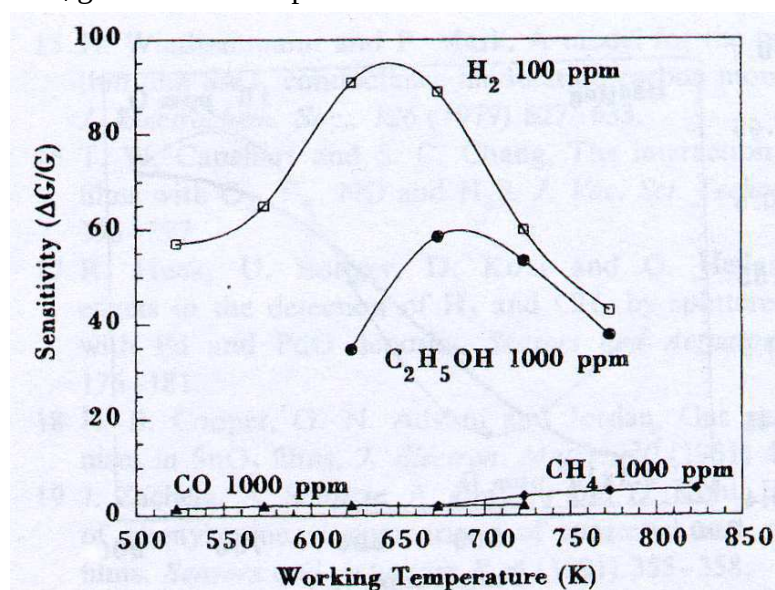


Figure 26 : Caractéristiques électriques sous gaz réducteur du dispositif SnO₂ associé au Pd proposé par G. Sbeverglieri [53].

Selon l'auteur, le métal permet d'augmenter la sensibilité à H_2 et à C_2H_5OH par une sensibilisation de type effet électronique. Par contre, les raisons pour lesquelles le CO et CH_4 sont faiblement détectés ne sont pas évoquées. Par ailleurs, G. Sberveglieri estime que le catalyseur favorise la dissociation de l'oxygène ce qui provoque une chute de conductivité en présence de métal. Il fait référence à un effet spill-over de l'oxygène par le métal, ce qui conduirait à une plus forte concentration en oxygène de surface.

Un dernier type d'étude est consacré à la dualité entre les gaz réducteurs et les gaz oxydants.

Les résultats de J. Wöllenstein [54] présentés en figure 27 montrent que le dépôt d'un film de platine évaporé de 5 nm sur une couche mince de SnO_2 rend le matériau insensible à l'action du NO_2 et de l'ozone alors que le CO est toujours détecté. La faible réponse électrique au NO_2 est attribuée à une « désintégration » en NO et O^- à la surface du platine [52].

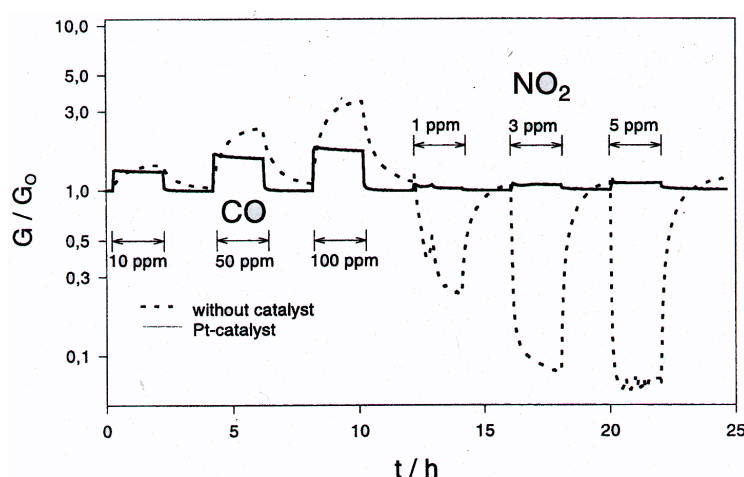


Figure 27 : Caractéristiques électriques sous CO et NO_2 du dispositif SnO_2 associé au Pt proposé par J. Wöllenstein [54].

Toutefois, l'auteur souligne que les mécanismes sont encore méconnus. En effet, même si l'on considère que NO est très peu actif au niveau électrique, nous sommes sceptiques quant à l'effet électrique de l'espèce O^- produite par la réduction de NO_2 au contact du platine. L'amélioration de l'effet électrique du CO est attribuée à une sensibilisation électronique du platine. Tout comme G. Sberveglieri, J. Wöllenstein observe une chute de conductivité en présence de métal. Mais ce dernier auteur attribue cet effet à l'apparition d'une zone de charge d'espace en présence d'un métal (effet électronique).

Des études menées au sein de notre laboratoire dans le cadre de la thèse de M. Sauvan [55] ont également montré que le dépôt d'un film de rhodium de 1,5 nm sur une couche mince de dioxyde d'étain permet d'atténuer de façon très significative la réponse au NO_2 alors que la réponse au CO est peu affectée (voir figure 28).

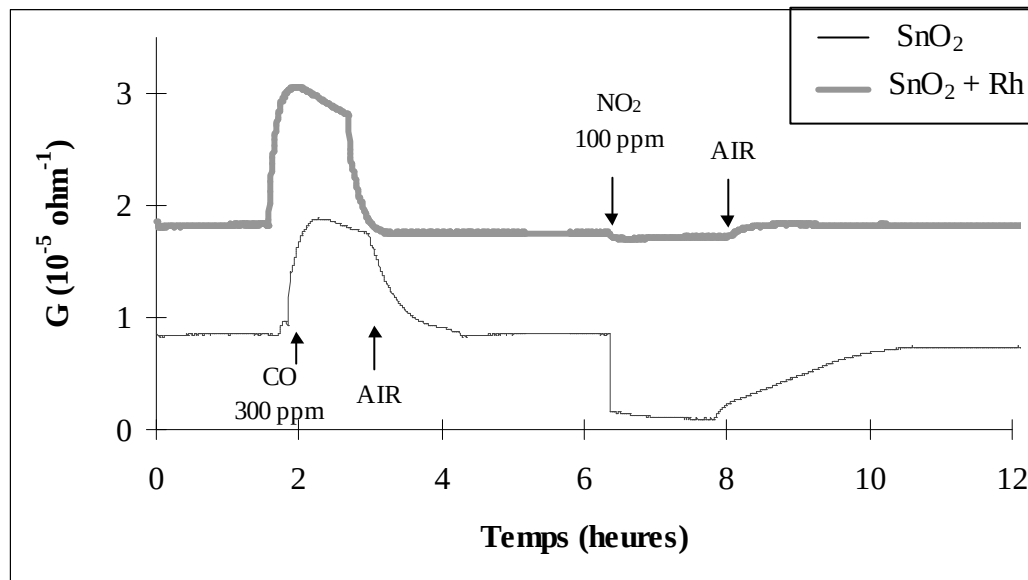


Figure 28 : Influence d'un film de rhodium sur les propriétés de détection d'une couche mince de dioxyde d'étain selon C. Pijolat [56]

V – Conclusion

Dans ce premier chapitre nous avons rappelé les propriétés générales du composé SnO_2 et plus particulièrement celles qui nous permettront d'interpréter nos résultats électriques.

La caractéristique essentielle de ce matériau est son aptitude à générer des zones de charge d'espace en présence ou non de métal. La géométrie de ces zones est fonction de l'atmosphère gazeuse environnante. Les principaux modèles de conduction développés dans la littérature prennent en compte cette zone de déplétion et séparent les contributions de la surface, des grains et des métaux, qu'il soient présents sous forme d'électrode ou sous forme d'ajout.

Deux types de mécanisme sont couramment admis en présence de métal : l'effet spill-over et l'effet électronique. De tels mécanismes n'expliquent pas de façon exhaustive les comportements sous air et sous gaz réducteur des structures métal associé à l'oxyde.

Par ailleurs, il est possible d'améliorer les caractéristiques de détection du SnO_2 et plus particulièrement la sélectivité en déposant une membrane filtrante en surface de l'élément sensible. Le dépôt d'une membrane chimique apparaît comme la technique la plus simple puisque le dépôt d'un simple film métallique permet d'améliorer les propriétés de détection du semi-conducteur.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] C. Kittel, « Physique de l'état solide », 7^{ème} édition, Dunod 1998
- [2] A. Vapaille, R. Castagné, « Dispositifs et circuits intégrés semi-conducteurs », Dunod 1987
- [3] D. Kohl, « Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices », Sensors and Actuators 18, 71-112, 1989
- [4] G. Heiland,, « Homogeneous semiconducting gas sensors », Sensors and Actuators Vol 2 N° 4, 1982, p 343-361
- [5] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, « Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂ », Surface Science 86 (1979), 335-344
- [6] S. C . Chang, « Oxygen chemisorption on tin oxide : Correlation between conductivity and EPR measurements », J. Vac. Sci. Technol. 17(1), 1980
- [7] R. Sharma, P. Chan, Z. Tang, G. Yan, I. Ming, J. K.Sin, « Sensitive, selective and stable tin dioxide thin-film for carbon monoxide and hydrogen sensing in integrated gas sensor array applications », Sensors and Actuators B 72 (2001), 160-166
- [8] A. Bielansky, J. Haber, « Oxygen in Catalysis on transition metal oxides »,Catal. Rev. Sci. Eng. 19(1), 1 (1979)
- [9] T.S Rantala, V. Lantto, T.T. Rantala, « Rate equation simulation of the height of schottky barriers at the surface of oxidic semiconductors », Sensors and Actuators B 13-14 (1993), 234-237
- [10] G. Sberveglieri, G. Coccoli, P. Benussi, S. Groppelli, P. Nelli, « Electrical studies on oxygen ionosorption at ambient pressure on SnO₂ (In) thin films », Applied Surface Science (1989),169-174
- [11] J. McAlleer, P. Moseley, O.W. Norris, D.E. Williams, « Tin dioxide gas sensors » J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, 1987, 83, 1323-1346
- [12] L.Nanis, G. Advani, « Effect of sorbed oxygen on tin oxide conductance », Int J Electronics, 1982, Vol 52, n°4, 345-349
- [13] S.R. Morrison, « Semiconductor gas sensors », Sensors and Actuators 2 (1982), 329-341
- [14] D.E. Williams, « Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors », Sensors and Actuators B 27 (1999) 1-16

- [15] H. Windishmann, P. Mark, « A model for the operation of a thin film SnOx conductance modulation carbon monoxide sensor », J. Electrochemical society, 126, 4 (1979), 627-633
- [16] N. Barsan, R. Ionescu, « The mechanism of the interaction between CO and SnO₂ surface : the role of water vapor », Sensors and Actuators B 12 (1993) 71-75
- [17] N. Barsan, A. Heilig, J. Kappler, U. Weimar, W. Göpel, « CO- water interaction with Pd-doped SnO₂ Gas sensors : Simultaneous monitoring of resistances and work functions », Proceeding Eurosensors XIII, 12-15 September 1999, The Hague, the Netherlands
- [18] T. Takada, K. Suzuki, M. Nakane, « Highly sensitive ozone sensor », Sensors and Actuators B 1993, 404-407
- [19] C. Pijolat, « Etudes des propriétés physico-chimiques et des propriétés électriques du dioxyde d'étain en fonction de l'atmosphère gazeuse environnante. Application à la détection sélective des gaz », thèse d'état INPG 1986
- [20] N. Taguski, UK Patent specification 809 (1970), 1280
- [21] M. Nitta, S. Kanefusa, M. Haradome, « Propane gas detector using SnO₂ doped with Nb, V, Ti or Mo », J. Electrochemical Society 125, 1978, 1676-1679
- [22] S. Morrison, « Selectivity in semi conductor gas sensors », Sensors and Actuators 12 (1987) 425-440
- [23] K. Grass, H. Lintz, « The kinetics of CO oxidation on SnO₂ supported Pt catalysts », Journal of catalysis 172, 446-452 (1997)
- [24] N. Yamazoe, « New approaches for improving semiconductor gas sensors », Sensors and Actuators B 5 (1991), 7-19
- [25] N. Yamazoe, Y. Kurokawa, T. Seiyama, « Effects of additives on semiconductor gas sensors », Sensors and Actuators 4, 1983, 283-286
- [26] G. Barbotin, « Ideal and actual MOS Structures », Instabilities in Silicon Devices vol 1, p. 227
- [27] S. Matsushima, Y. Teraoka, N. Miura, N. Yamazoe, « Electronic interaction between metal additives and tin dioxide in tin dioxide-based gas sensors », Jpn. J. appl. Phys. 27 (1988) 1798-1802
- [28] M. Gaidi, « Films minces de SnO₂ dopés au platine et au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques », thèse INPG Grenoble 1999

- [29] Y. Shimizu, E. Kanazawa, Y. Takao, M. Egashira , « Modification of H_2 – sensitive breakdown of SnO_2 varistors with noble metals », *Sensors and Actuators B* 52 (1998) 39-44
- [30] M. Kleitz, E. Siebert, « Electrode reactions in potentiometric gas sensors », *Chemical Sensors Technology Vol 2*, Elsevier 1989
- [31] U. Hofer, K. Steiner, E. Wagner, « Contact and sheet resistance of SnO_2 thin films from transmission-line model measurements », *Sensors and Actuators B* 26-27 (1995), 59-63
- [32] G. Reeves, H. Harrison , « Obtaining the specific contact resistance from transmission line model measurements », *IEEE Electron device letter*, 3 (1982) 111-113
- [33] U. Weimar, W. Göpel : « A.C. measurements on tin oxide sensors to improve selectivities and sensitivities », *Sensors and Actuators B* 26-27 (1995) 13-18
- [34] O.K. Varghese, L. Malhotra , « Electrode sample capacitance effect on ethanol sensitivity of nano-grained SnO_2 thin films », *Sensors and Actuators B* 53 (1998) 19-23
- [35] J. Gutierrez, F. Cebollada, C. Elvira, E. Millan , « Mechanism of detection on tin oxide gas sensors », *Materials chemistry and physics*, 18 (1987) 265-275
- [36] Y.S. Choe , « New gas sensing mechanism for SnO_2 thin film gas sensors fabricated by using dual ion beam sputtering », *Sensors and Actuators B* 77 (2001), 200-208
- [37] N. Murukami, K. Tanaka, K. Sasaki, K. Ihokura , « The influence of sintering temperature on the characteristics of SnO_2 combustion monitor sensors », *Analyt. Chem. Symp. Ser. Vol. 17*, 165-170, 1983
- [38] N. Yamazoe, N. Miura, « Some basic aspects of semi conductor gas sensors », *Chemical Sensor Technology Vol 4*, Elsevier 1988
- [39] W. Göpel, K. Schierbaum , « SnO_2 sensors : current status and future prospects », *Sensors and Actuators B* 26-27 (1995) 1-12
- [40] C. Pijolat, R. Lalauze , « Influence of adsorbed hydroxyl species on the electrical conductance of SnO_2 », *Sensors and Actuators B* 14 (1988) 27-33
- [41] P. Breuil, N. Perdreau, C. Pijolat , « Quantitative gas detection with semiconductor micro-sensors and chemometrics », *Analisis*, 2000, 28,
- [42] R. Lalauze, N. Bui, C. Pijolat , « Chemical gaseous treatment of SnO_2 for a selective detection of gas », *Seiyama edition, Chemical sensors (1983), Anal. Chem. Symposia Series, Vol 17*, Elsevier, Amsterdam, 1983, pp 57-61

- [43] A. Maurel , « Techniques séparatives à membranes - Considérations théoriques », Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés, J 2 790
- [44] A. Katsuki, K. Fukui , « H₂ selective gas sensor based on SnO₂ », Sensors and Actuators B 52 (1998) 30-37
- [45] C.A. Papadopoulos, D.S. Vlachos, J.N. Avaritsiotis, « Comparative study of various metal-oxide-based gas – sensor architectures », Sensors and Actuators B 32 (1996) 61-69
- [46] F. Ménil, C. Lucat, H. Débèda, « The thick route to selective gas sensor », Sensors and Actuators B 24-25 (1995) 415-420
- [47] E. Logothetis, M. Hurley, W. Kaiser, « Selective methane sensors », Chemical 2nd International Meeting on Chemical Sensors, Bordeaux, 1986, 175-178
- [48] H. Débèda , « « Dispositifs multi-capteurs sélectifs au méthane, réalisés en technologie microélectronique hybride couches épaisses », Thèse Université de Bordeaux I (1996)
- [49] C. Kwon, D. Yun, H. Hong, S. Kim, K. Lee, H. Lim, K. Yoon , « Multi-layered thick film gas sensor array for selective sensing by catalytic filtering technology », Sensors and Actuators B 65 (2000) 327-330
- [50] M. Fleisher, H. Meixner , « Selectivity in high temperature operated semi-conductor gas sensors », Sensors and Actuators B 52 (1998) 179-487
- [51] M. Frietsch, F. Zudock, J. Goshnick, M. Bruns, « CuO catalytic membrane as selectivity trimmer for metal oxide gas sensors », Sensors and Actuators B 65 (2000) 379-381
- [52] M. Sauvan, C. Pijolat, « Selectivity improvement of SnO₂ films by superficial metallic films », Sensors and Actuators B 58 (1999) 295-301
- [53] G. Sberveglieri, « Classical and novel techniques for the preparation of SnO₂ thin-film gas sensors », Sensors and Actuators B 6 (1992) 239-247
- [54] J. Wöllenstein, H. Böttner, M. Jaegle, W.J. Becker, E. Wagner, « Material properties and the influence of metallic catalyst at the surface of highly dense SnO₂ films », Sensors and Actuators B 70 (2000) 196-202
- [55] M. 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 », Thèse, Saint-Etienne, 1999
- [56] C. Pijolat, C. Pupier, M. Sauvan, G. Tournier, R. Lalauze, « Gas detection for automotive pollution control », Sensors and Actuators B 59 (1999) 195-202

Chapitre II : Préparation des différents matériaux et présentation de la méthode de caractérisation électrique des matériaux

Introduction

Nous avons choisi de présenter dans la première partie de ce chapitre les méthodes de préparation relatives à l'ensemble des matériaux qui vont constituer nos dispositifs sensibles à savoir :

- Les couches minces et épaisses de dioxyde d'étain
- Les couches minces métalliques qu'elles soient utilisées sous forme d'électrode ou de membrane catalytique
- Les couches superficielles d'oxydes composées d'alumine ou de silice.

Par ailleurs et afin de faciliter l'interprétation de nos résultats propres aux aspects catalytique et électrique de nos dispositifs, il est apparu opportun de préciser les principales caractéristiques morphologiques et structurales de ces matériaux après élaboration.

Une seconde partie sera consacrée à la description d'une part des dispositifs « capteurs » et d'autre part des caractérisations électriques couramment utilisées au laboratoire à savoir des mesures de conductances réalisées dans des conditions de température et d'atmosphère données.

I. Préparation des différents matériaux

I.1 Dioxyde d'étain : élaboration par dépôt chimique en phase vapeur

I.1.1 Description de la technique et paramètres de préparation

Le dépôt chimique en phase vapeur, ou CVD pour Chemical Vapor Deposition, consiste à faire réagir un précurseur en phase gazeuse du composé à déposer avec un autre gaz ou avec la surface à recouvrir.

Cette technique qui combine l'élaboration et la mise en forme du dioxyde d'étain permet d'obtenir des couches relativement minces à savoir inférieures à 1 μm .

L'élaboration de couches minces de dioxyde d'étain par ce procédé a été mise en place au laboratoire par L. Bruno [1]. Le dioxyde d'étain est ici obtenu au cours de la réaction en phase vapeur entre le précurseur choisi, ici le dibutyl diacétate d'étain et l'oxygène. L'appareillage présenté en figure 1 se compose notamment d'un dispositif de génération des vapeurs de précurseur et d'un système de régulation de la pression des gaz au niveau du réacteur

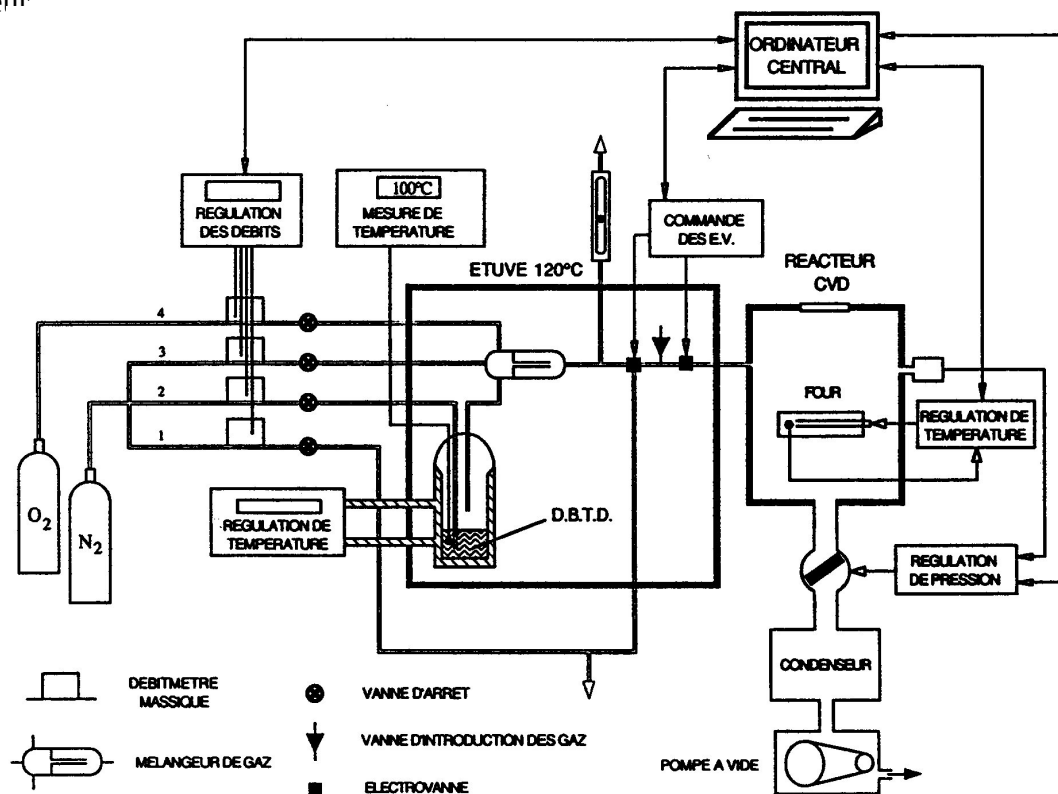


Figure 1 : Appareillage de dépôt chimique en phase vapeur

Au cours du dépôt, le mélange gazeux qui se compose du précurseur, d'oxygène et d'azote est introduit dans le réacteur à la pression désirée. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire pour activer la réaction et l'épaisseur du dépôt est fixée par le temps de réaction. Cette épaisseur peut être évaluée à partir de mesure par réflectométrie de rayons X.

Les couches sont déposées soit sur un substrat dense en alumine alpha pour les caractérisations électriques, soit sur un substrat poreux mixte alumine alpha associé à de l'oxyde de titane pour les tests catalytiques. Nous avons choisi de travailler avec des couches minces de dioxyde d'étain dont l'épaisseur est comprise entre 30 et 140 nm.

Les paramètres d'obtention de telles couches sont :

- pression : 1 mbar
- température : 550°C
- Rapport molaire précurseur / oxygène : 1/5

Dans ces conditions, la vitesse de dépôt est estimée à 5 nm / min [3].

Après dépôt, les couches subissent une cuisson de 15 H à 600°C.

I.1.2 Caractéristiques structurales des couches minces de dioxyde d'étain

Comme l'indique le diffractogramme des rayons X présenté en figure 2, le composé obtenu s'identifie à du dioxyde d'étain cristallisé de type cassitérite

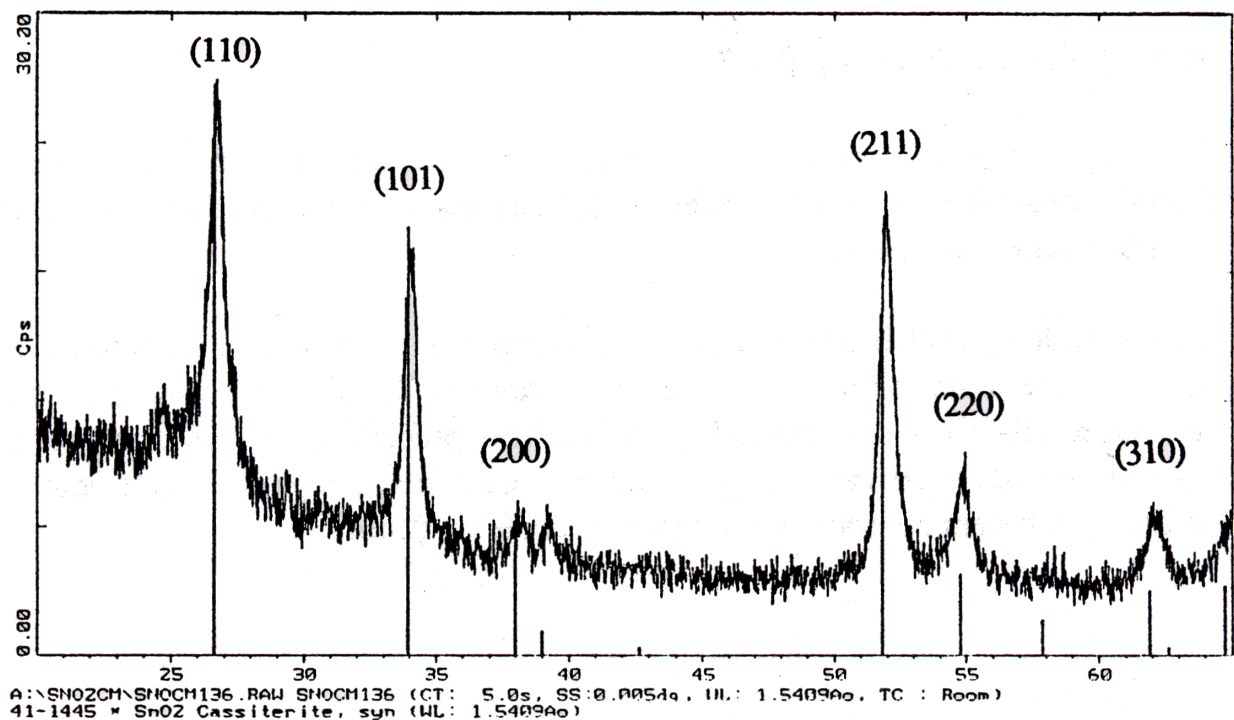


Figure 2 : Diffractogramme de rayons X pour une couche mince de dioxyde d'étain obtenue par CVD (incidence rasante – angle d'incidence = $1,2^\circ$)

Ces couches ont un aspect dense et compact. De telles propriétés ont été confirmées par les observations MEB effectuées par L. Bruno [2]. Par ailleurs, cet auteur a également montré par réflectométrie X que la densité de la couche mince qu'il estime à 8 g/cm^3 est proche de celle du matériau monocristallin (voir p 96 de [1])

I.2 Dioxyde d'étain : élaboration par sérigraphie en couche épaisse

I.2.1 Description de la technique et des paramètres de préparation

Par opposition à la méthode précédente, on distinguera d'une part le procédé de mise en forme et d'autre part le procédé d'élaboration du matériau de base qui se présente sous la forme d'une encre.

Nous allons tout d'abord présenter le procédé. La méthode sérigraphique est schématisée en figure 3. Elle consiste à déposer le matériau sensible sous la forme d'une pâte. La pâte, supportée par un écran à maillage fin est déposée au moyen d'une raclette sur le substrat.

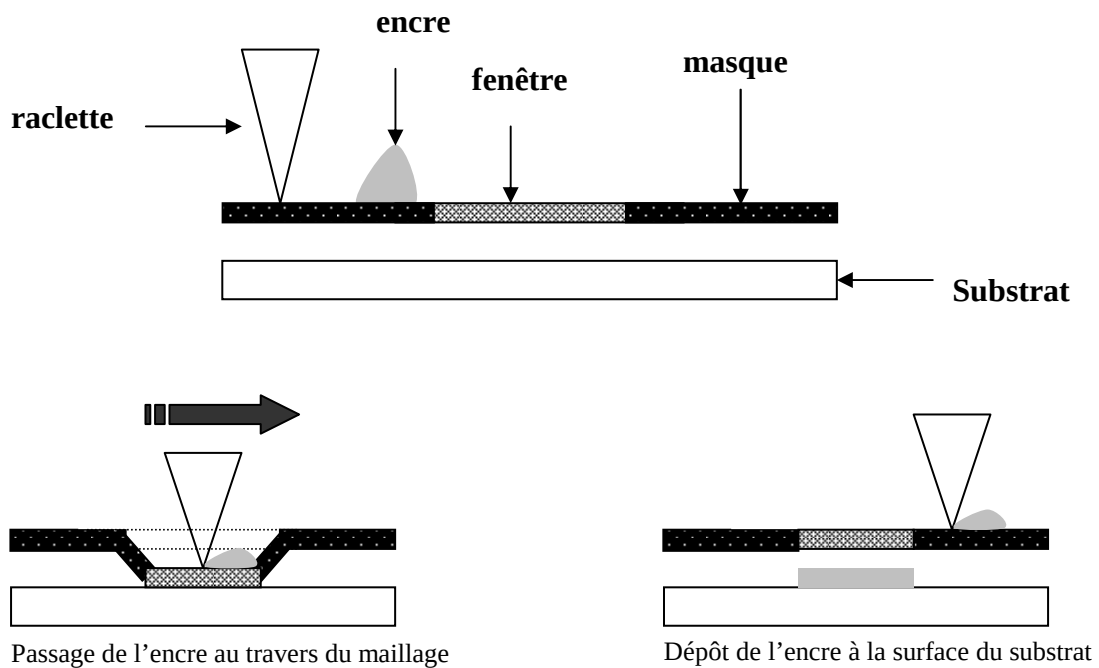


Figure 3 : Principe du dépôt par sérigraphie

La pression exercée par la raclette permet le passage de l'encre au travers du maillage. La forme et l'épaisseur des dépôts sont imposées respectivement par la géométrie de la fenêtre et par l'épaisseur du masque.

En ce qui concerne la pâte, elle doit posséder des caractéristiques rhéologiques propres à la technique de dépôt. Elle doit devenir suffisamment fluide pour traverser le maillage du masque et retrouver rapidement une viscosité importante afin d'adhérer au substrat après passage de la raclette. La préparation de la pâte est assurée en mélangeant la poudre céramique dont on désire obtenir le dépôt, un liant organique, un solvant organique et éventuellement un liant permanent. Le liant organique permet d'ajuster la viscosité de la préparation alors que le solvant permet d'homogénéiser les constituants de l'encre. Après élimination des composés organiques par traitement thermique, le dépôt doit conserver une bonne adhésion sur le substrat. Si cela n'est pas le cas, il convient d'ajouter à la pâte un liant permanent, le plus souvent un verre minéral, qui après fusion, assurera une bonne adhésion entre le dépôt et le substrat.

En ce qui concerne le dioxyde d'étain, à notre connaissance aucune encre commerciale n'est actuellement disponible. Cela a conduit le laboratoire à développer sa propre pâte à base de dioxyde d'étain commercial de granulométrie 0,5 μm . La composition de la pâte mise au point par B. Rivière [4] est présentée dans le tableau 1.

Composant	Quantité
SnO ₂ (Prolabo)	4 g
Liant organique ESL	1,7 g
Solvant organique (ESL)	20 gouttes

Tableau 1 : Composition de l'encre à base de dioxyde d'étain

Contrairement à la plupart des travaux publiés relatifs à l'élaboration en couche épaisse de capteurs de gaz à base d'oxyde semi-conducteur [5,6], nous n'utiliserons aucun liant minéral permanent.

Comme cela a été évoqué dans le paragraphe précédent relatif aux couches minces de dioxyde d'étain, les couches épaisses sont déposées sur deux types de substrat à savoir alumine alpha seule ou alumine alpha associée à de l'oxyde de titane.

Après dépôt, un étuvage de 10 min à 100 °C permet d'évacuer le solvant. Les couches sont ensuite cuites 15 h à 700°C. Un simple dépôt conduit à une épaisseur de 10 μm . Cette épaisseur peut être contrôlée par un profilomètre. Des dépôts multiples plus épais peuvent être réalisés en insérant une étape d'étuvage entre chaque dépôt. Nous travaillerons principalement sur des matériaux dont l'épaisseur est comprise entre 10 et 80 μm .

II.2.2 Caractéristiques structurales des couches épaisses de dioxyde d'étain

La surface spécifique de la poudre commerciale que nous avons mesurée par BET est d'environ 7 m^2/g . Nos couches épaisses présentent une surface spécifique comparable [7].

Les photographies MEB présentées en figure 4 indiquent que sur un substrat d'alumine alpha, les couches épaisses de 20 μm adhèrent parfaitement au substrat et que globalement cette couche ne présente pas de fissure. Le plus fort grossissement met en évidence une porosité ouverte de la couche.

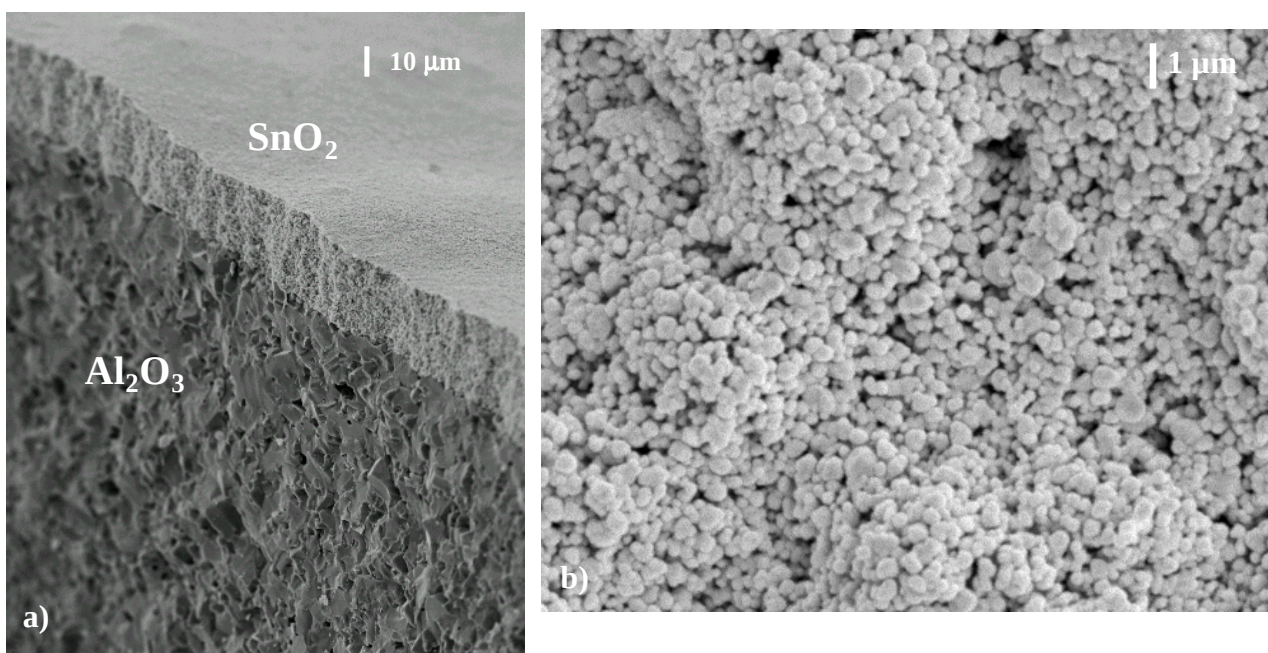


Figure 4 : Photographies MEB d'une couche épaisse de SnO_2 sérigraphiée de 20 μm déposée sur alumine alpha : a) en coupe (X 500), b) en vue de dessus (X 5000)

I.3 Films métalliques

I.3.1 Description de la technique et paramètres de préparation

Les métaux sont utilisés soit sous forme d'électrode en or soit sous forme de membrane en platine. Dans les deux cas, les matériaux sont déposés en couche mince par pulvérisation cathodique sur un pulvérisateur Balzers MED 010.

Le principe de la technique est présenté en figure 5. Sous l'effet d'un bombardement d'ions, le métal est éjecté en direction de la surface à recouvrir.

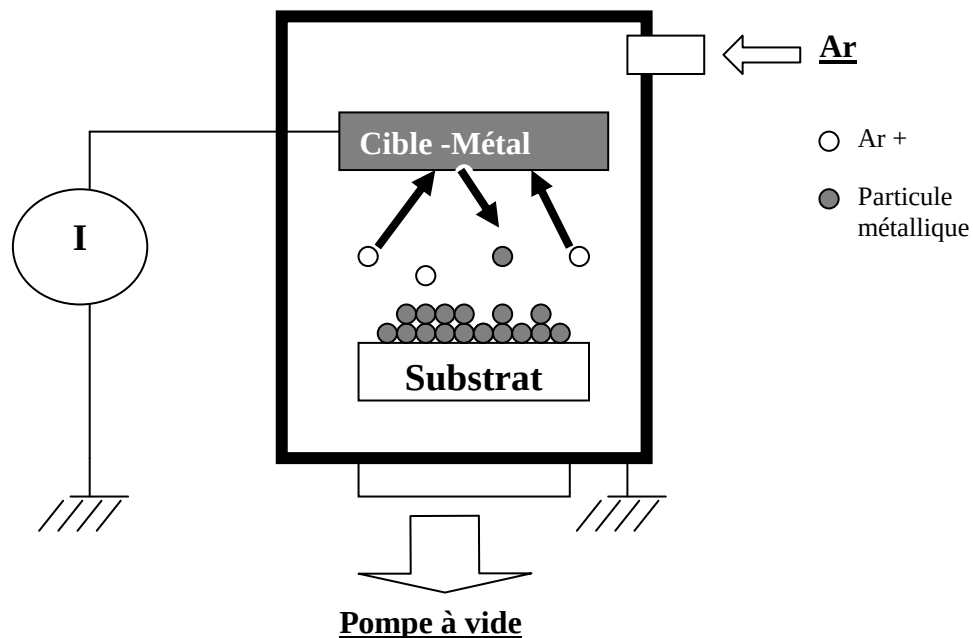


Figure 5 : Principe de la pulvérisation cathodique

La source d'ions est ici un plasma d'argon à 5.10^{-2} mbar et la distance entre le substrat et la source est fixée à 4 cm. Les autres paramètres du dépôt à savoir la valeur de l'intensité et la durée du dépôt contrôlent l'épaisseur de la couche mince. Comme dans le cas des couches minces de dioxyde d'étain, l'épaisseur peut être évaluée à partir de mesure par réflectométrie de rayons X. Les abaques spécifiques à chaque métaux fournis par le fabricant permettent de déterminer les conditions de dépôt adéquates.

En ce qui concerne les couches minces d'or, elles sont recuites 30 min à 600°C. Les épaisseurs sont comprises entre 400 et 1000 nm.

En ce qui concerne le platine, une cuisson de 500°C pendant 1 heure est réalisée après dépôt. Les épaisseurs testées sont comprises entre 1 et 400 nm.

I.3.2 Structure cristalline

Comme l'indique la figure 6, le diffractogramme des rayons X des couches minces d'or et de platine révèle bien la présence des métaux cristallisés. Il ne permet pas de déceler la présence d'oxyde.

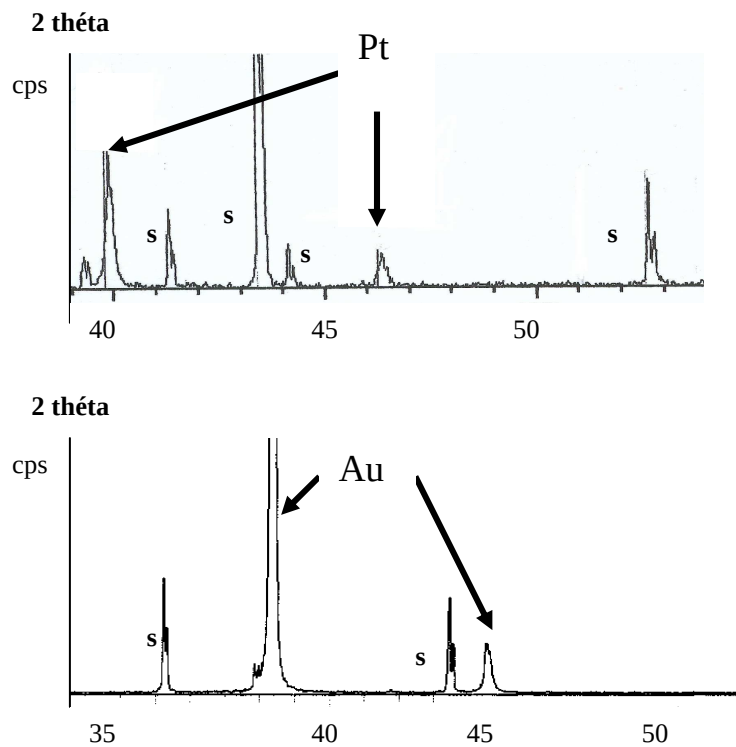


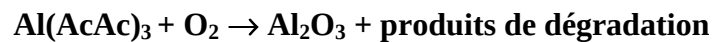
Figure 6 : Diffractogrammes de rayons X pour une couche mince de platine (a) ou d'or (b) déposé sur un substrat d'alumine. Les raies relatives au substrat d'alumine sont repérées par 's'

I.4 Films d'alumine ou de silice

Ces deux matériaux déposés à la surface du dioxyde d'étain sont destinés à réaliser une couche protectrice isolante.

I.4.1 Film mince d'alumine

Un film mince d'alumine déposé par pyrosol a été réalisé en collaboration avec le LMGP de Grenoble [8]. Le pyrosol consiste à faire réagir à pression atmosphérique les constituants d'une phase dispersée appelée aérosol. Le composé solide formé se dépose sur la surface à traiter. La réaction a ici lieu entre un précurseur organométallique, le triacétylacétonate d'aluminium $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ en solution dans le butanol, et l'oxygène selon :



L'appareillage présenté ci-dessous comprend un dispositif de génération de l'aérosol par ultrasons. Le substrat est déposé sur un bain d'étain fondu qui assure une bonne homogénéisation de la température de dépôt.

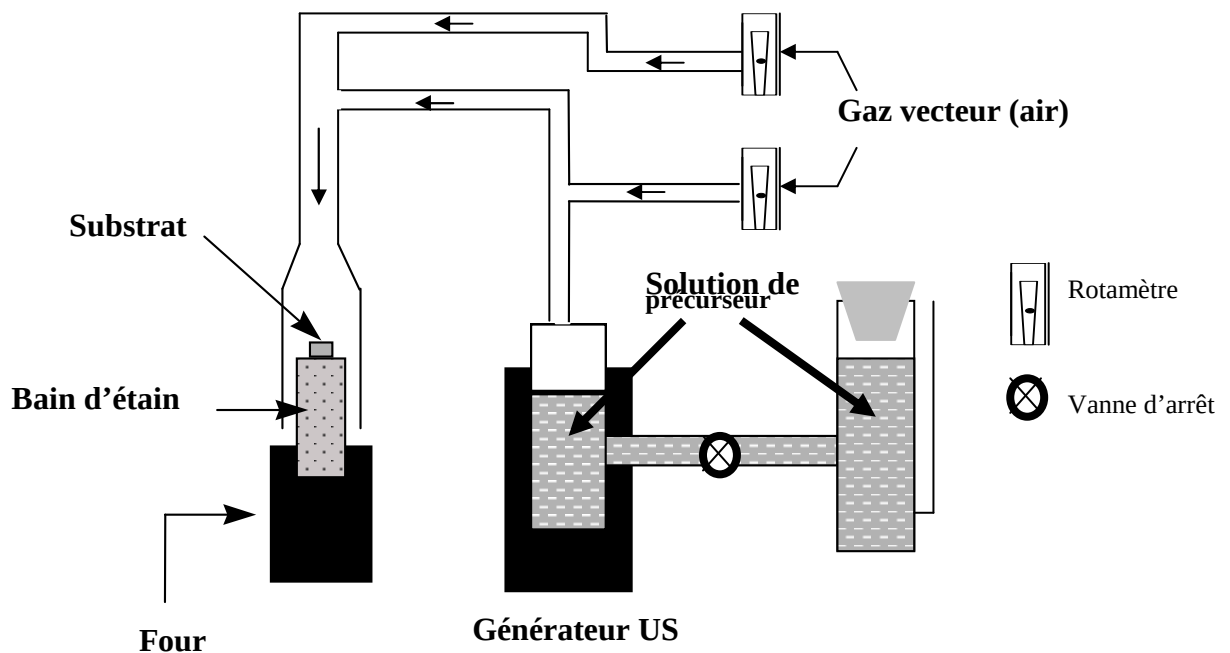


Figure 7 : Appareillage de dépôt par pyrosol (simplifié)

Les conditions de dépôt retenues sont :

- Al (AcAc)₃ dans le butanol-1 0.04 Mol/l
- Température de dépôt : 500°C

La vitesse du dépôt est estimée à 5 nm/min. Nous testerons des couches dont l'épaisseur est comprise entre 30 et 150 nm.

Les caractérisations par rayons X n'ont pas permis de mettre en évidence une phase cristallisée.

I.4.2 Film épais de silice

Une couche épaisse de silice amorphe est déposée par sérigraphie. La composition de l'encre est présentée dans le tableau 2.

Composant	Quantité
SiO ₂ (Heraeus Ox 50)	0,5 g
Liant organique ESL	1,4 g
Solvant organique (ESL)	20 gouttes

Tableau 2 : Composition de l'encre à base de silice

Un étuvage de 20 min à 100 °C est nécessaire entre deux dépôts successifs. Les couches subissent ensuite un traitement thermique de 1 h à 700°C. Un simple dépôt conduit à une épaisseur de 10 µm. On testera des épaisseurs de 20 µm, 40 µm et 80 µm.

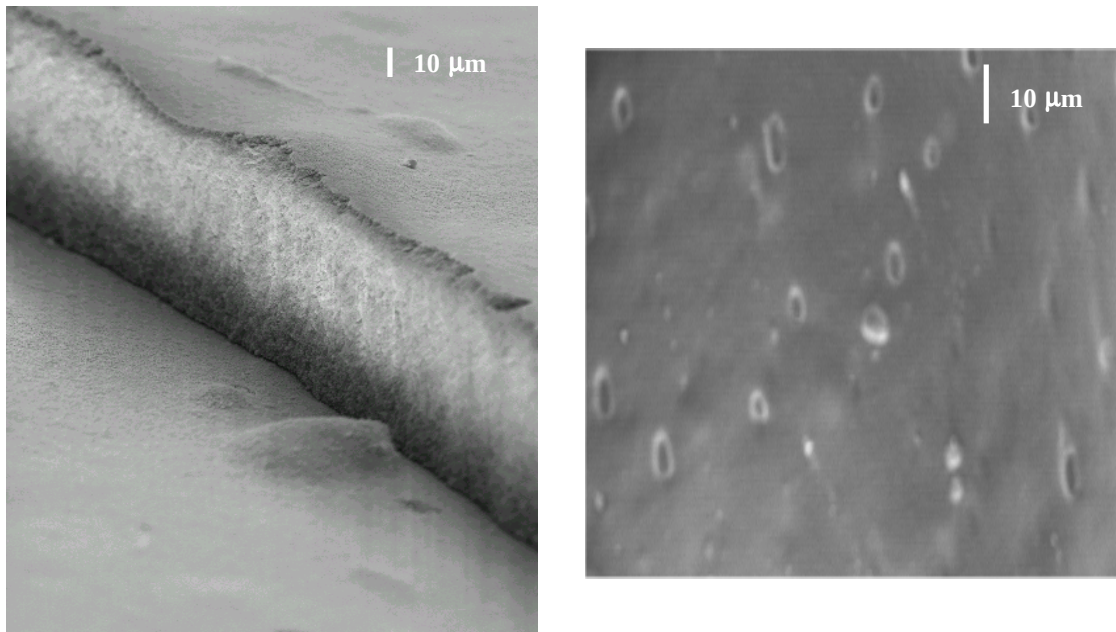


Figure 8 : Photographies MEB d'une couche épaisse de SiO_2 sérigraphié de $40\text{ }\mu\text{m}$: a) en coupe ($\times 500$), b) en vue de dessus ($\times 1000$)

Les photographies MEB présentées en figure 8 indiquent un bon accrochage de la couche de SiO_2 sur le dioxyde d'étain. Par ailleurs, aucune fissure n'apparaît après le traitement thermique.

II. Caractérisation électrique des matériaux sensibles

Comme cela a largement été évoqué dans le premier chapitre le principe de détection des capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain passe par l'exploitation des propriétés électriques du matériau. En pratique, on effectue des mesures de conductance électrique des diverses couches de dioxyde d'étain dans des conditions opératoires de température et d'atmosphère gazeuse définies. Après avoir présenté le banc de caractérisation, nous préciserons la géométrie des différents dispositifs.

II.1 Mesure de la conductance

La technique la plus couramment employée est une mesure par pont diviseur de tension [9,10]. Il s'agit d'une simple mesure en courant continu de la résistance électrique par la méthode deux pointes. On utilise le montage électrique présenté en figure 9.

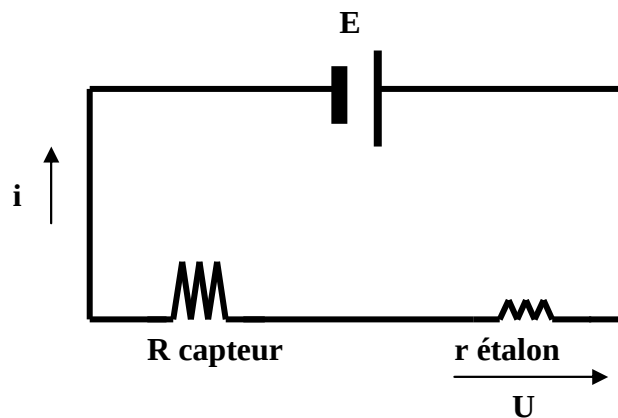


Figure 9 : Principe de la mesure de conductance

La mesure de la tension U aux bornes d'une résistance étalon r connue, permet de déterminer la valeur de la résistance du capteur R .

$$\text{L'intensité } i \text{ s'exprime par } i = \frac{\sum fem}{\sum R} = \frac{E}{R+r} \text{ et } i = \frac{U}{r}$$

$$\text{Soit } \frac{E}{R+r} = \frac{U}{r} \Rightarrow R = \frac{(E-U)}{U} r$$

$$\text{Ou encore } G = \frac{U}{(E-U) \times r}$$

En pratique, la tension appliquée est de 1 Volt, et la valeur de la résistance étalon est ajustée de façon à mesurer des tensions U suffisamment importantes.

II.2 Banc de mesure

Les mesures électriques ont été effectuées sur un banc de mesure de conductivité. Celui-ci présenté en figure 10 est composé d'un circuit de gaz, d'une cellule de mesure et d'un système de programmation et d'acquisition géré par informatique.

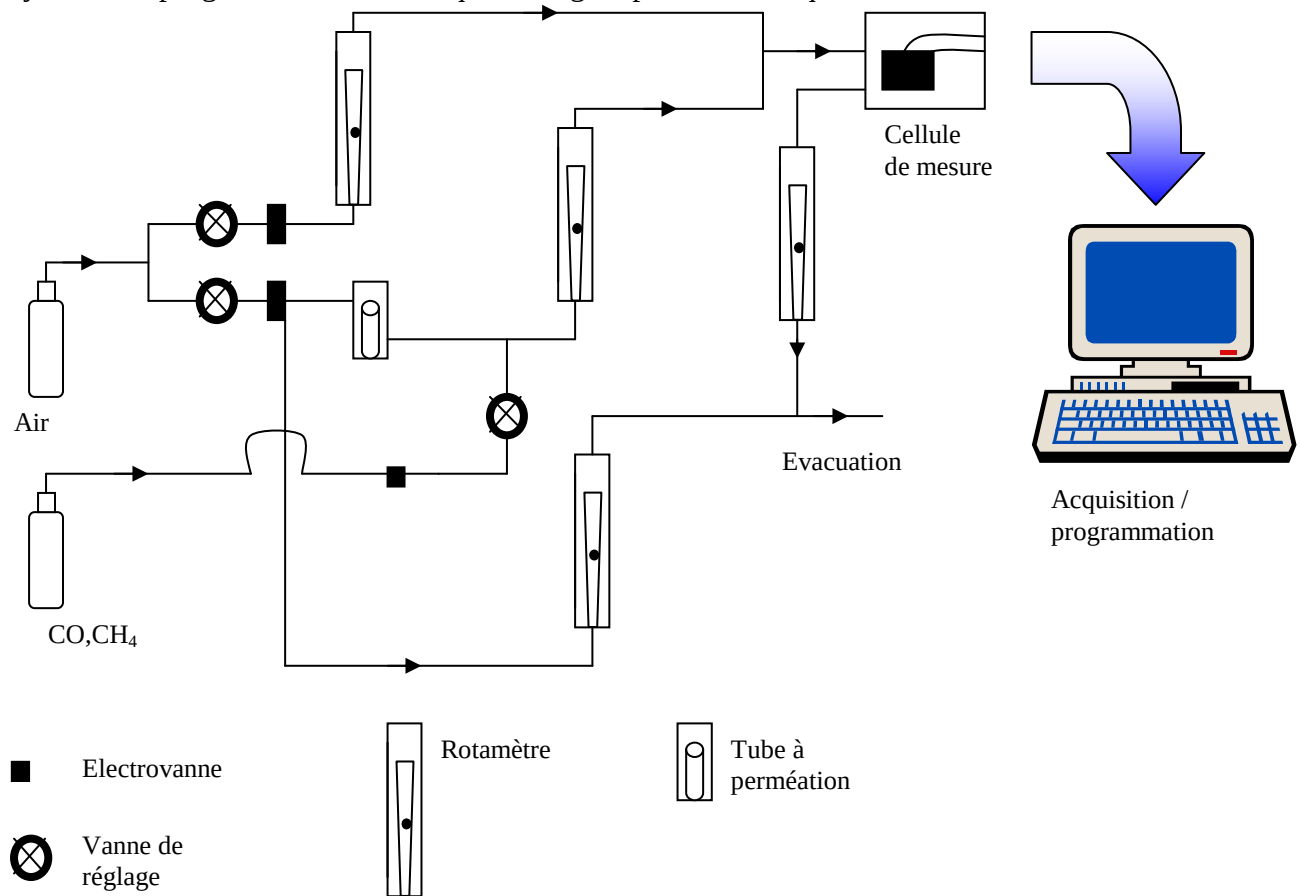


Figure 10 : Banc de test électrique sous gaz

II.2.1 Circuit de gaz

Les tests électriques sont effectués à un débit de 3 l/h sous air synthétique sec et sous gaz réducteur dilué dans l'air synthétique sec.

En ce qui concerne l'air, on utilise de l'air synthétique sec qui provient de bouteilles fournies par Air Liquide. L'humidité résiduelle est inférieure à 3 ppm.

Les différents gaz utilisés dans le cadre de cette étude sont le monoxyde de carbone et le méthane dont le contrôle de concentration est requis pour des raisons de toxicité et d'explosivité lors d'applications telles que l'automobile, le secteur industriel ou domestique. On utilisera aussi une vapeur d'alcool éthylique. Le CO et le CH₄ proviennent de bouteilles étalonnées fournies par Air Liquide. Les concentrations sont fixées à 300 ppm pour le CO et à 1000 ppm pour le CH₄. L'éthanol est généré par un tube à perméation. Dans ce cas, la concentration du gaz est fixée par la tension de vapeur du liquide à la température de travail, la perméabilité de la membrane du tube et par le débit du gaz vecteur ici l'air synthétique sec. Dans nos conditions de test, la concentration de l'alcool est évaluée à 10 % près à 100 ppm.

II.2.2 Cellule de mesure

La fonction de cette enceinte présentée en figure 11 est de permettre une mesure simultanée de quatre échantillons, pour des températures variant de 25 à 500°C et dans une atmosphère gazeuse contrôlée.

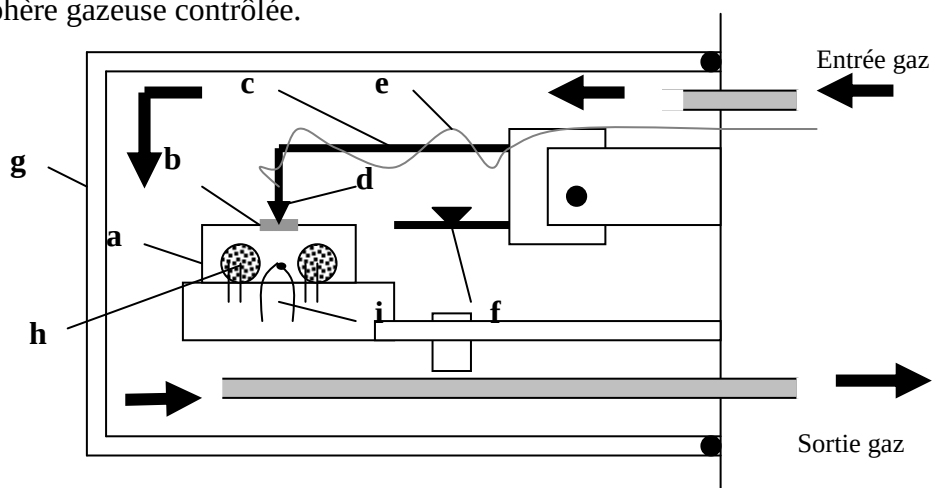


Figure 11 : Cellule de mesure

Le cœur de l'enceinte est un bloc de laiton (a) chauffé par des carottes chauffantes et sur lequel est déposé l'échantillon (b). Le contact sur les électrodes du capteur est assuré par des pointes en inox (c) dont l'extrémité est constituée d'un plot d'or (d). La zone de contact électrique propre à chaque capteur sera précisée dans le paragraphe II.4 relatif aux aspects géométriques. Des fils de platine micro soudés (e) assurent la continuité électrique entre les pointes et la zone de basse température.

Afin que les pressions exercées sur les quatre contacts soient identiques et convenables, on utilise des contre-poids réglables (f) reliés à des tiges en inox élastiques. L'ensemble est placé dans une enceinte démontable en quartz et en inox (g) dont le volume est d'environ 0,8 litre.

Les éléments chauffants (h) et le thermocouple (i) sont reliés à un régulateur de température interfacé au système d'acquisition.

II.2.3 Système d'acquisition des données

Le système est géré par un ordinateur PC qui permet de programmer la température et qui assure la gestion des électrovannes du circuit gazeux. L'acquisition des conductances est également gérée par informatique. Classiquement, on obtient des courbes de conductance en fonction de la température pour une atmosphère donnée : courbes $G=f(T)$.

La limite de détection de la carte d'acquisition est de 10^{-2} V. Une résistance étalon de $10^5 \Omega$ conduit donc à une valeur limite de la conductance mesurée de l'ordre de 10^{-7} ohm^{-1} , ce qui constitue la limite de fiabilité de notre système d'acquisition.

II.3. Exploitation des résultats

Les courbes $G=f(T)$ sont obtenues lors d'une descente de température sous une atmosphère donnée. Compte tenu des contraintes liées à la cinétique de desorption des espèces ainsi qu'à nos paramètres expérimentaux à savoir débit des gaz, inertie du four et volume de la cellule nous avons adopté la procédure suivante :

- Mise en chauffe du capteur 15 H à 500°C sous air,
- Descente en température à 25°C en 4 H sous air et enregistrement de la conductance,
- Passage sous gaz réducteur à 500°C pendant 2 H,
- Descente en température à 25°C en 4 H sous gaz et enregistrement de la conductance,
- Mise en chauffe du capteur 15 H à 500°C sous air.

On réédite le cycle pour un gaz différent. L'ordre des gaz est le suivant : CO, C₂H₅OH puis CH₄.

Les courbes $G=f(T)$ permettent de visualiser la réponse de nos matériaux dans tout le domaine de température.

Par ailleurs, elles donnent accès à différentes caractéristiques électriques du matériau à 500 °C qui constitue la température de travail habituelle d'un capteur de gaz à base de dioxyde d'étain.

La première donnée concerne la valeur G_{air} de la conductance électrique à 500°C sous air. Nous avons pris comme référence la conductance mesurée après 15 H sous air à 500°C.

La seconde information est relative à la sensibilité d'une couche vis-à-vis d'un gaz à une concentration fixée. On désigne par S_{gaz} le rapport $\frac{G_{\text{gaz}}}{G_{\text{air}}}$ où G_{gaz} désigne la conductance sous gaz à 500°C obtenue après 30 min de stabilisation.

Afin de comparer les réponses de nos matériaux à 500°C, nous serons amenés à utiliser les valeurs λ_i vis-à-vis des différents gaz définis par :

$$\text{➤ } \lambda_1(C_2H_5OH / CO) = \frac{G(C_2H_5OH)}{G(CO)}$$

$$\text{➤ } \lambda_2(CH_4 / CO) = \frac{G(CH_4)}{G(CO)}$$

$$\text{➤ } \lambda_3(CH_4 / C_2H_5OH) = \frac{G(CH_4)}{G(C_2H_5OH)}$$

II.4 Aspects géométriques

L'objectif est de préciser la position des électrodes par rapport à la couche sensible c'est-à-dire au-dessus ou au-dessous de l'élément sensible. Puis il convient de préciser la géométrie des dispositifs intégrant une couche membranaire.

II.4.1 Couches minces de dioxyde d'étain

En ce qui concerne les couches minces de dioxyde d'étain le problème de la position des électrodes a largement été étudiée dans le cadre de la thèse de L. Bruno [3]. Cet auteur a montré que lorsque l'électrode en or est située en dessous du dioxyde d'étain, une épaisseur de dioxyde d'étain de 100 nm ne permet pas d'établir une limite franche entre l'électrode d'or et le dioxyde d'étain. De plus, les quatre structures proposées par L. Bruno en figures 12 possèdent des propriétés électriques équivalentes.

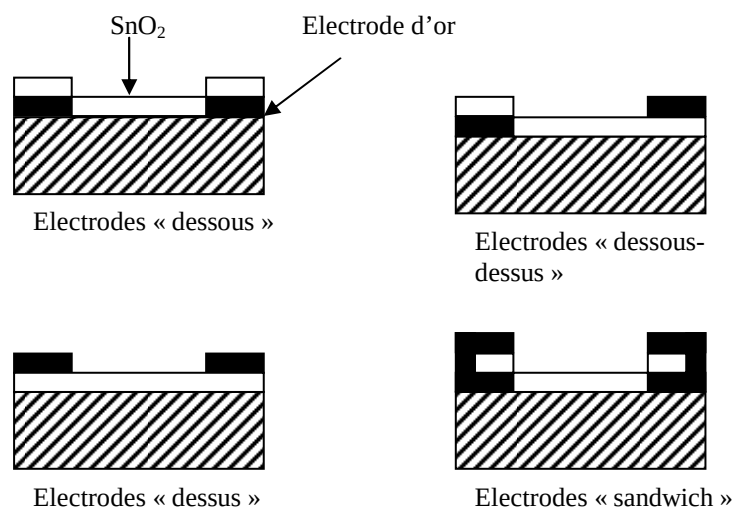


Figure 12 : Différentes géométries d'électrodes proposées par L. Bruno

Puisque aucune différence n'a été mise en évidence selon la position des électrodes en or, nous avons choisi de tester une seule configuration dans laquelle les électrodes sont positionnées au-dessous de la couche sensible de dioxyde d'étain.

Les couches minces de dioxyde d'étain sont déposées sur un substrat carré d'alumine alpha muni de 2 électrodes d'or de 400 nm d'épaisseur. Les géométries des différents dispositifs munis ou non de membrane sont représentées en figure 13. Les membranes se

composent d'un seul film mince de platine ou bien d'un film mince de platine déposé sur une céramique isolante.

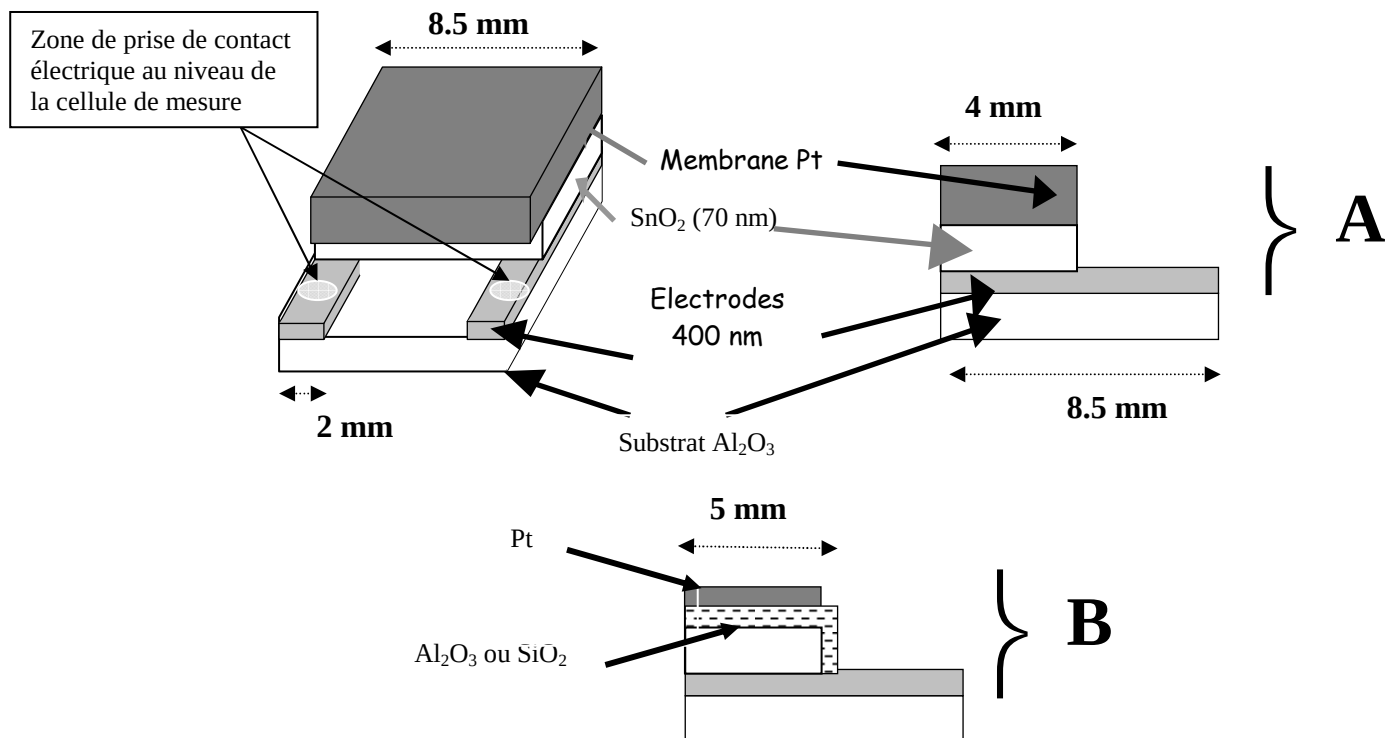


Figure 13 : Schématisation des dispositifs en couche mince de dioxyde d'étain avec membrane de platine seule (A) ou avec membrane de platine associée à une couche céramique isolante(B)

Comme l'indique la figure 10, la prise de contact électrique dans la cellule de mesure est réalisée au niveau du substrat d'alumine alpha sur les couches minces d'or.

II.4.2 Couches épaisses de dioxyde d'étain

En ce qui concerne les couches épaisses de dioxyde d'étain, et comme la technique est récemment implantée au laboratoire, nous avons choisi d'étudier l'influence de la position des électrodes vis-à-vis des propriétés de détection des différents dispositifs sensibles.

Les couches de dioxyde d'étain sont déposées sur un substrat rectangulaire d'alumine alpha. Les électrodes de 1 μm d'épaisseur peuvent être disposées au-dessous de la couche épaisse de dioxyde d'étain ou bien au-dessus de la couche épaisse

Comme le montre la figure 14, si les électrodes sont situées au-dessous de la couche sensible, le contact électrique est réalisé dans le prolongement de l'électrode au niveau du

substrat en alumine. Cette configuration permet de tester des membranes de platine déposées directement en surface de l'oxyde ou déposées sur une couche céramique isolante.

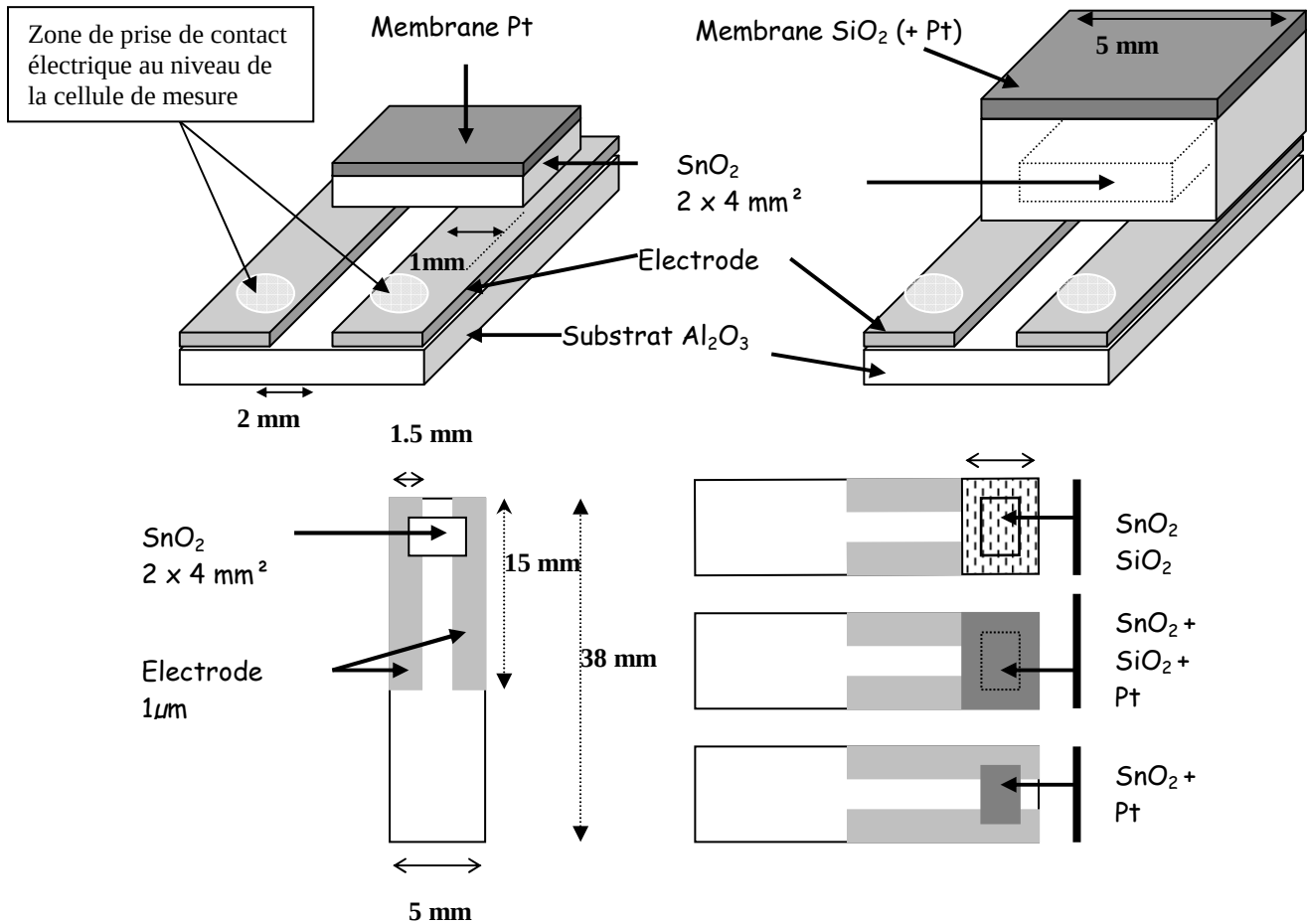


Figure 14 : Schématisation des dispositifs en couche épaisse munis d'électrodes situées en dessous de la couche de dioxyde d'étain et associé ou non à une couche filtrante.

Compte tenu des traitements thermiques effectués sur nos ensembles SnO₂ associé à deux électrodes d'or situées en dessous de la couche sensible, nous avons effectué une analyse élémentaire par sonde d'électrons.

L'analyse de la surface d'une couche épaisse de dioxyde d'étain obtenu à l'aplomb des électrodes est présentée en figure 15. La présence d'or en surface de la couche de dioxyde d'étain indique une diffusion du métal dans la couche sensible à l'aplomb des électrodes.

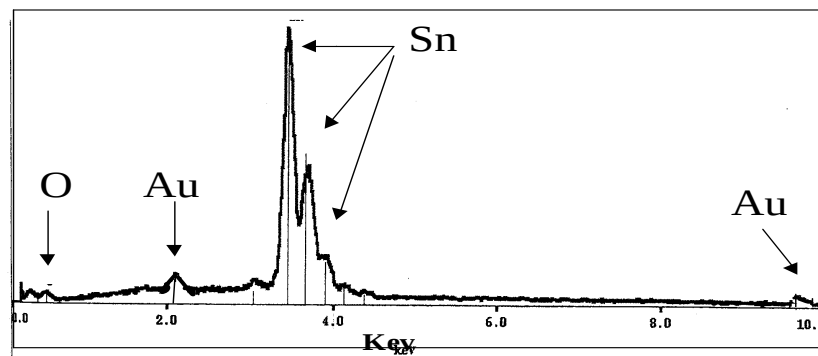


Figure 15 : Analyse par sonde d'électrons d'une couche épaisse de dioxyde d'étain déposée sur une électrode en or après traitement thermique de 15 heures à 700 °C. L'analyse est effectuée à l'aplomb de l'or

En ce qui concerne les électrodes situées au-dessus de la couche sensible, et comme le montre la figure 16, les contacts électriques sont réalisés directement sur les électrodes déposées sur la couche de dioxyde d'étain. Dans une telle configuration, et pour des raisons de prise de contact, aucune couche isolante n'a pu être intégrée au dispositif sensible. La seule configuration testée est relative à une membrane de platine déposée à la surface du dispositif dioxyde d'étain associé aux deux électrodes d'or.

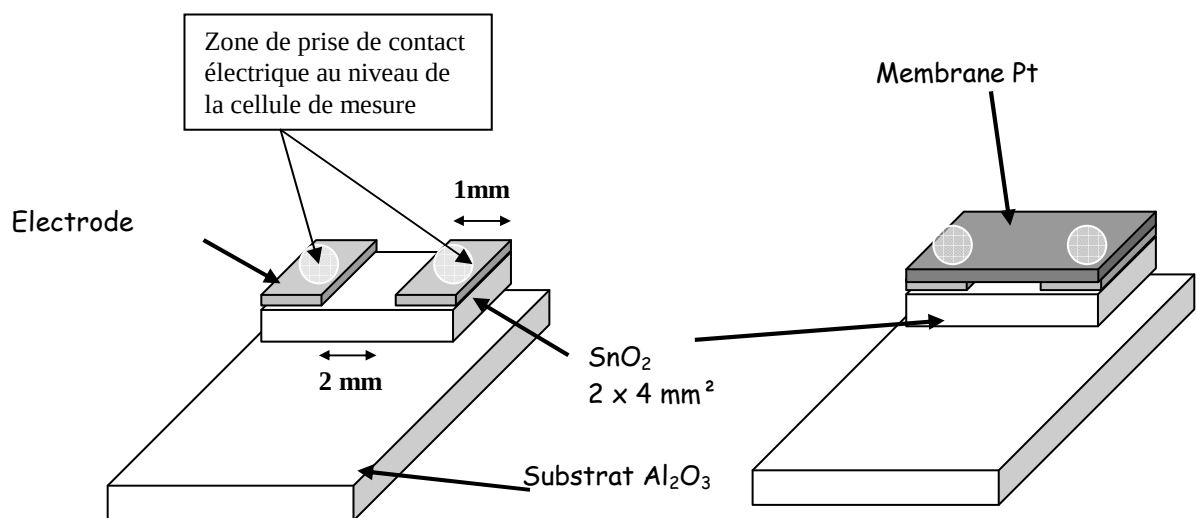


Figure 16 : Schématisation des dispositifs en couche épaisse munis d'électrodes situées au-dessus de la couche de dioxyde d'étain et associés ou non à une couche filtrante.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] L. Bruno, C. Pijolat, R. Lalauze, « Low-pressure chemical vapour deposition of tin oxide thin films from an organometallic compound. Application to gas detection », Journal de Physique IV colloque C2 suppl au journal de Physique II, vol 1, septembre 1991.
- [2] L. Bruno, C. Pijolat, R. Lalauze, « Influence of microstructure on electrical properties of SnO₂ films prepared by CVD », Advances in inorganic films and coating 1995, 497-504
- [3] 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
- [4] B.Rivière, J.P. Viricelle, C. Pijolat, « Development of tin oxide material by screen-printed technology for gas sensor application », Sensors and Actuators B 2002 à paraître
- [5] H. Débéda , « Dispositifs multi-capteurs sélectifs au méthane réalisés en technologie microélectronique hybride couches épaisses », Thèse Université de Bordeaux I (1996)
- [6] M.C Carotta, M. Ferroni, D. Gnani, V. Guidi, M. Merli, G. Martinelli, M.C. Casale, M. Notaro, « Nanostructured pure and no-doped TiO₂ as thick film gas sensors for environmental monitoring », Sensors and Actuators B 58 (1999) 310-317
- [7] B Rivière, « Caractérisation électrique de mélange de poudre (conductrice/isolante). Applications à la réalisation des capteurs de gaz par sérigraphie en 'couche épaisse' », DEA Génie des Procédés, septembre 2000, Saint-Etienne
- [8] M. Labeau, A. M. Gaskov, B Gautheron, J. P. Senateur, « Synthesis of Pd-doped SnO₂ films on silicon and interaction with ethanol and CO », Thin solid film 248 (1994) 6-11
- [9] N. Barsan, R. Ionescu, A. Vancu, « Calibration curve for SnO₂-based gas sensors », Sensors and Actuators B 18-19 (1994) 466-469
- [10] B. Gautheron, « Elaboration de couches minces de dioxyde d'étain pures et dopées (Pd, Ni) par pyrosol d'un aérosol généré par ultrasons ; Caractérisations micro structurale et électrique. Application à la détection des gaz », Thèse Grenoble 1992

Chapitre III : Caractérisation catalytique et calorimétrique des différents matériaux

Introduction

Comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre, une solution simple pour améliorer la sélectivité des capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain consiste à déposer une membrane catalytique sur l'élément sensible SnO_2 . Cette membrane est généralement réalisée à partir d'éléments métalliques déposés sous forme dispersée ou continue. Pour tenter de mieux appréhender les performances de tels dispositifs, il nous est apparu opportun de mieux cerner les caractéristiques physico-chimiques de notre dispositif sous deux aspects :

- le premier est relatif aux propriétés catalytiques des matériaux
- le second concerne des tests calorimétriques destinés à mieux appréhender les interactions entre l'oxygène et nos matériaux et qui sont à l'origine des réactions catalytiques mis en jeu

Pour mener à bien ce travail, nous avons donc choisi d'étudier tout d'abord chaque matériau du dispositif pris séparément à savoir :

- le platine qui composera notre membrane
- l'or qui constituera les électrodes de mesure électrique
- le dioxyde d'étain

Puis différentes associations de matériaux à savoir :

- le platine déposé sur SnO_2
- l'or déposé sur SnO_2

I. Caractérisation des activités catalytiques des matériaux

I.1 Description du dispositif

I.1.1 Description du système support poreux associé à une couche catalytique

La majorité des matériaux que nous allons tester se présente sous forme de couche mince ou de couche épaisse. Comme le souligne J.P. Holgado [1], le test de l'activité catalytique de tels matériaux pose le problème de leur incorporation à un réacteur conventionnel de catalyse où l'on a l'habitude de faire diffuser les gaz dans un milieu catalytique pulvérulent et relativement dense. Pour tenter de se rapprocher d'une telle situation, nous avons choisi d'utiliser la couche catalytique à tester telle une membrane qui contrôle la traversée des gaz. Une telle configuration suppose que la couche catalytique et son support soit suffisamment poreux pour assurer une fonction de transfert. Ce problème ne se pose pas pour les couches sensibles minces ou épaisses qui comme nous l'avons déjà évoqué présentent une porosité. Par contre, en ce qui concerne le support, notre choix s'est porté sur une céramique **alumine-oxyde de titane** fournie par la société CTI et disponible sous forme de plaque rectangulaire de 1,1 mm d'épaisseur. Parmi les principales caractéristiques physico-chimiques du support répertoriées en annexe 1, on retiendra sa capacité à résister à haute température, son bon état de surface, lequel permet de réaliser un dépôt de qualité, et son absence d'activité catalytique par rapport aux réactions concernées.

Notre catalyseur supporté se présente donc sous la forme d'une pastille cylindrique de 16 mm de diamètre découpée à partir d'une plaque, logée dans un tube en quartz de 20 mm de diamètre. La pastille est déposée sur un rebord solidaire du tube et positionnée de façon à offrir la plus grande surface accessible au gaz.

I.1.2 Dispositif expérimental

Le dispositif complet est présenté en figure 1.

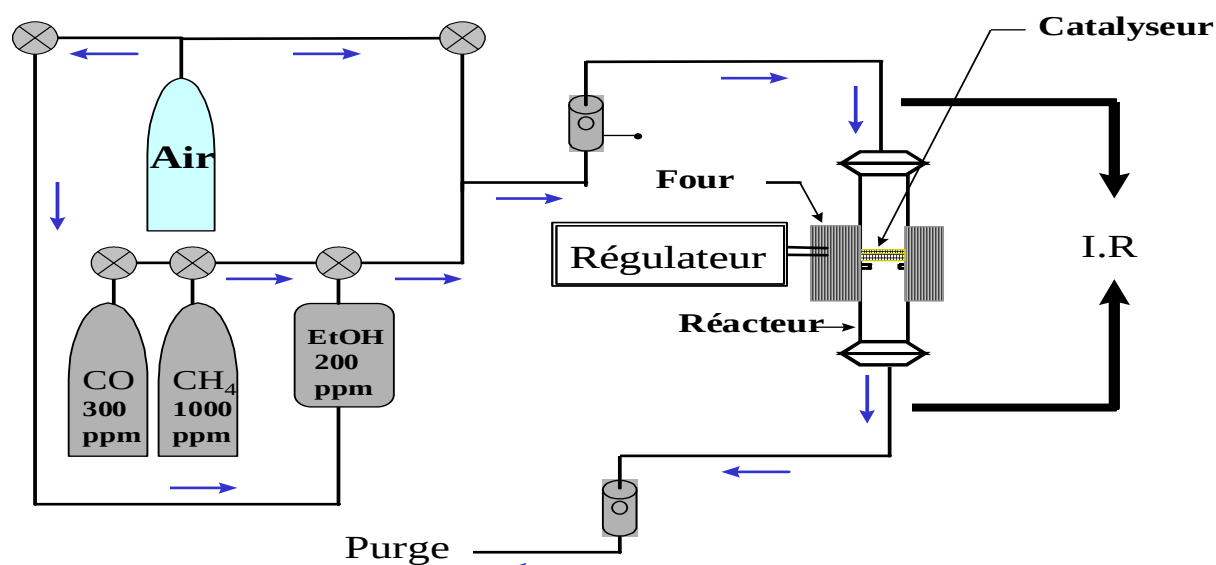


Figure 1 : Dispositif d'étude catalytique

Le chauffage de l'ensemble est assuré par un four de 10 cm de long. Un thermocouple chromel-alumel intégré à ce four sert de mesure à un régulateur de température WEST. La température est ainsi constante au niveau du support avec une précision de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Les concentrations des gaz sont contrôlées en entrée et en sortie de réacteur par un analyseur infra-rouge **URAS 10** qui permet de détecter simultanément le monoxyde de carbone, le méthane et le dioxyde de carbone.

I.1.3 Mode opératoire

Chaque matériau sous forme de couche est déposé sur le support poreux.

En ce qui concerne le dioxyde d'étain, les deux types de couches disponibles au laboratoire vont être testés : une couche mince de 70 nm et une couche épaisse de 20 μm

En ce qui concerne les métaux, les électrodes d'or se composent d'une couche mince de 400 nm alors que la membrane de platine se limite à une épaisseur de 1 nm

Nous avons également étudié l'activité du platine massif, et dans ce cas, on utilise des feuilles de platine d'une épaisseur de 0.25 mm et de 16 mm de diamètre que l'on pose sur le support.

Au cours des tests réalisés dans le réacteur, nous avons toujours travaillé en conditions dynamiques à 3 l/h et à pression atmosphérique.

Les concentrations des gaz choisies sont identiques à celle couramment utilisées au laboratoire pour les caractérisations électriques des matériaux sensibles. La concentration est de 300 ppm pour le CO et de 1000 ppm pour le CH₄. En ce qui concerne l'éthanol, la vapeur est générée par un tube à perméation. Dans ce cas, et dans nos conditions de test, la concentration de l'alcool est évaluée à 100 ppm.

Nous avons choisi de caractériser l'activité catalytique de nos matériaux vis-à-vis de l'oxydation totale du CO en CO₂, de C₂H₅OH et de CH₄ en CO₂ et H₂O :

Les tests catalytiques consisteront à mesurer la concentration en CO₂ en sortie de réacteur dans tout le domaine de température étudiée, c'est-à-dire entre 100 et 500°C. L'analyseur permet par ailleurs de vérifier la concentration des gaz en entrée de réacteur. Le protocole est le suivant :

- Mise en chauffe à la température T_0 désirée du réacteur sous air 3 l/h pendant 20 minutes,
- Injection du gaz réducteur à un débit 3 l/h pendant 10 minutes,
- Mesure de la concentration en CO₂ en sortie de réacteur,
- Injection d'air à un débit de 3 l/h,
- Mise en chauffe du réacteur à une température $T_0 + 100$ °C sous air pendant 20 minutes.

On répète le cycle jusqu'à 500°C.

Le taux de conversion T_c en dioxyde de carbone est défini pour chaque gaz réducteur selon :

$$T_c = 100 \times \left(1 - \left(\frac{[gaz]_{entrée} - k \times [CO_2]_{sortie}}{[gaz]_{entrée}} \right) \right)$$

Avec $[gaz]$ = concentration en gaz en entrée ou sortie du réacteur

$k=1$ pour CO , CH_4 et $k = 0,5$ pour l'éthanol selon la stœchiométrie de l'oxydation.

Les incertitudes de mesures de l'analyseur infra rouge à savoir +/- 10 ppm pour le CO_2 et +/- 5 ppm pour le CO et le CH_4 feront apparaître des barres d'erreur lors de la présentation des résultats.

Si la réaction est contrôlée par un régime chimique du premier ordre et selon J.M. Deschamps [2] on peut écrire :

$[CO_2]_{sortie} = k \, k_{cata} \, m_{cata} \, [gaz]_{entrée}$ où m_{cata} et k_{cata} représentent respectivement la masse de catalyseur et la constante de vitesse

$$\text{soit } [gaz]_{entrée} - [CO_2]_{sortie} = [gaz]_{entrée} (1 - k \, k_{cata} \, m_{cata})$$

$$T_c = 100 \times \left(1 - \left(\frac{[gaz]_{entrée} \times (1 - k \times k_{cata} \times m_{cata})}{[gaz]_{entrée}} \right) \right)$$

$$\Rightarrow T_c = 100 \times (k \times k_{cata} \times m_{cata})$$

Une telle relation impose la proportionnalité entre le taux de conversion et la masse de catalyseur. Pour qu'une telle relation soit vérifiée, il faut naturellement que $m_{cata} < m_{cata}(100)$ où $m_{cata}(100)$ est la masse pour laquelle la conversion est de 100%.

I.2 Résultats expérimentaux

I.2.1 Signal de référence

Afin d'évaluer l'activité catalytique de l'ensemble support associé au tube en quartz, nous avons réalisé les tests de catalyse avec les différents gaz dans tout le domaine de température.

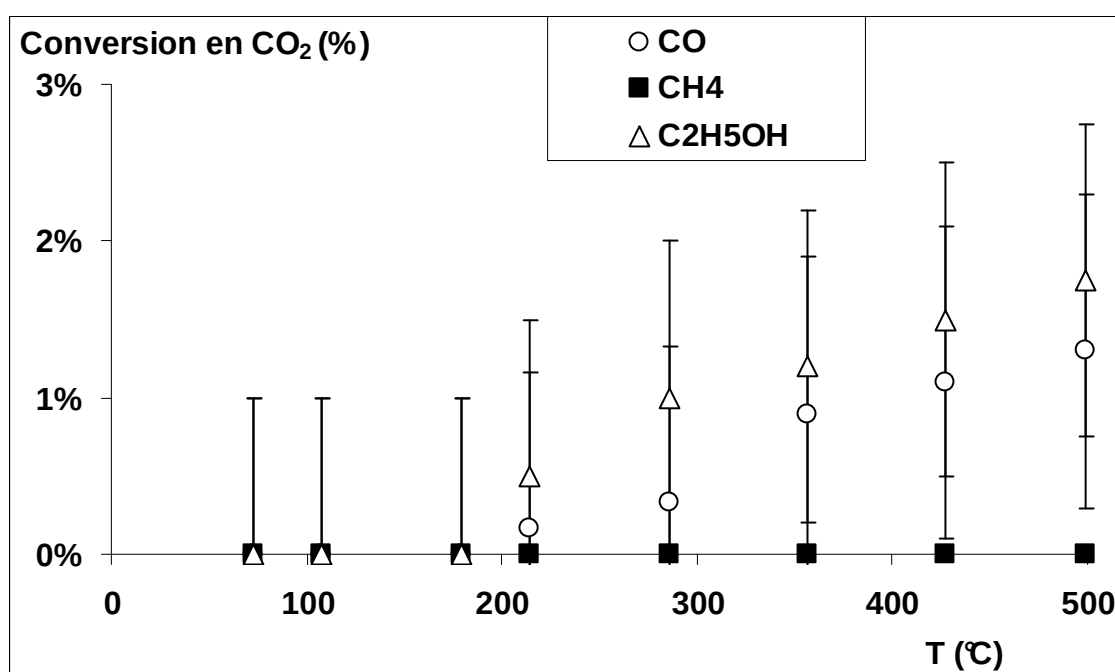


Figure 2 : Conversions en CO_2 obtenues sur l'ensemble tube en quartz + support vierge

Sur la figure 2 nous avons reporté ces différents résultats. On constate que l'ensemble tube associé au support poreux ne présente pas de taux de conversion supérieur à 3 % et cela quelle que soit la température. Comme nous allons le voir, ces taux de conversion pourront être négligés par rapport aux conversions obtenues sur les divers matériaux.

I.2.2 Tests réalisés sur le platine

L'activité catalytique d'une couche mince de 1 nm de platine est présentée en figure 3. Dès 200°C, le métal présente un taux de conversion de 100 % vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone. L'oxydation de l'alcool nécessite des températures plus importantes, une conversion de 100 % est approchée pour une température de l'ordre de 500°C. En ce qui concerne l'oxydation du méthane, aucune activité catalytique n'est mise en évidence.

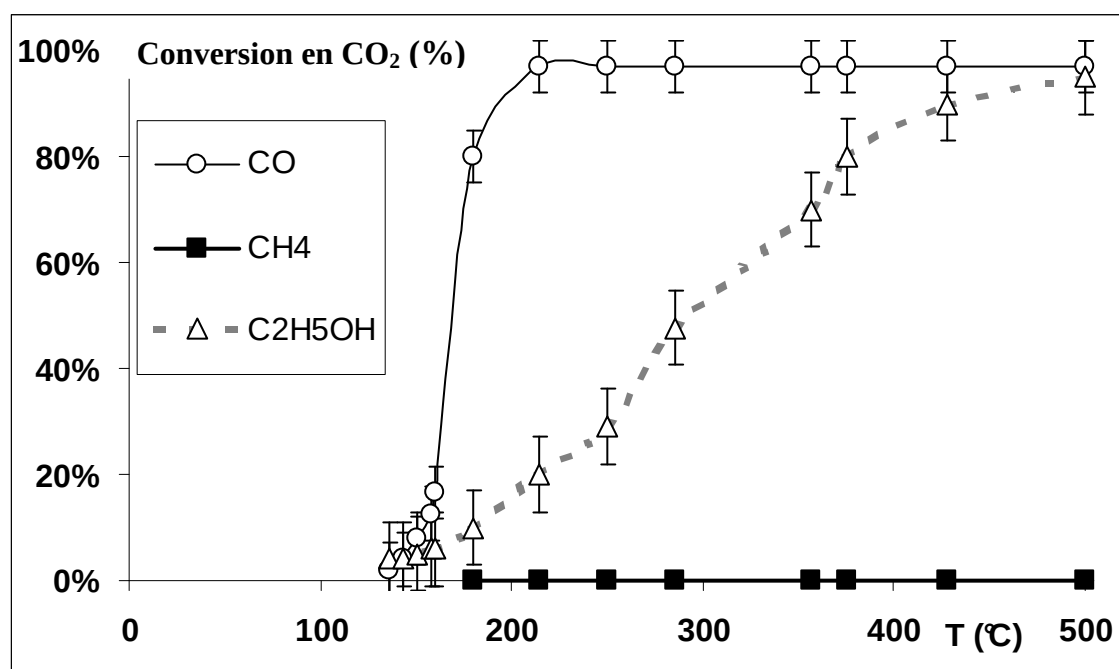
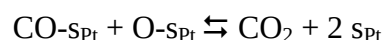
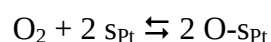
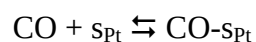


Figure 3 : Conversions en CO₂ obtenues sur une couche mince de 1 nm de platine

Les tests réalisés sur la feuille de platine ont permis d'obtenir des propriétés catalytiques semblables à celles obtenues avec la couche mince.

Ces résultats sont en accord avec les propriétés catalytiques du platine telles qu'elles sont proposées par divers auteurs [3,4 et 5]. Qu'il soit supporté sur un oxyde ou seul, ce métal est réputé très actif pour l'oxydation du CO dès 100°C ; l'oxydation de l'éthanol ne débutant qu'à 200°C [6]. En ce qui concerne le méthane, les auteurs mentionnent qu'aucune oxydation n'est envisageable pour des températures inférieures à 515 °C.

Les mécanismes de réaction couramment admis font tous intervenir des espèces oxygène chimisorbées à la surface du métal. Le mécanisme le plus simple et le plus étudié concerne l'oxydation du CO. A titre d'exemple, on peut mentionner la séquence proposée par Herskowitz [7] dans laquelle le CO et O₂ s'adsorbent sur des sites notés s_{Pt} propres au métal :



A notre connaissance aucune étude complète concernant l'éthanol n'a été publiée. Mais on peut supposer que l'oxydation de l'alcool sur le platine fait intervenir de nombreuses espèces intermédiaires selon la température envisagée.

I.2.3 Tests réalisés sur les couches de dioxyde d'étain

Les résultats relatifs aux couches minces et épaisses de dioxyde d'étain sont présentés en figure 4 a) et 4 b).

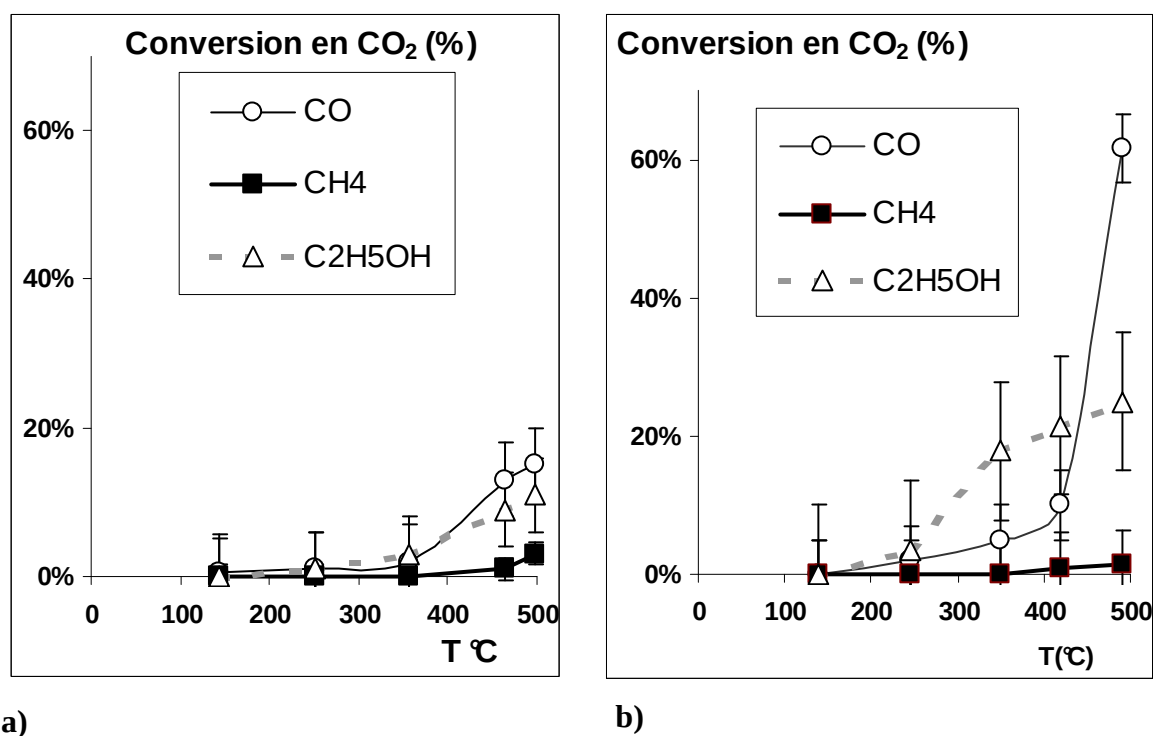


Figure 4 : Conversions en CO₂ obtenues sur a) une couche mince de 70 nm de SnO₂ et b) une couche épaisse de 20 µm de SnO₂

Les deux types de couche de dioxyde d'étain présentent une activité catalytique vis-à-vis des trois gaz CO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et CH_4 . Pour le CO , on observe un début de conversion à environ 300°C pour les couches minces et à environ 250°C dans le cas des couches épaisses. Un taux de conversion de 18 % est obtenu à 500°C pour une couche mince alors qu'il atteint 60 % à la même température pour une couche épaisse. La conversion de l'alcool devient significative vers 250°C pour la couche épaisse et vers 350°C pour la couche mince. L'oxydation du méthane est mise en évidence pour des températures supérieures à 400°C .

Nous ne sommes pas en mesure de comparer les activités spécifiques (activités catalytiques par unité de masse de catalyseur) des deux types de couches de dioxyde d'étain. Des études complémentaires concernant d'une part le type de régime catalytique et d'autre part la morphologie des couches sont nécessaires afin d'évaluer cette activité.

A notre connaissance, la seule étude catalytique de couche supportée de dioxyde d'étain est relative à une couche épaisse de dioxyde d'étain dopée au palladium [8]. Les seules études catalytiques relatives au dioxyde d'étain non dopé concernent des poudres de dioxyde d'étain. A titre de comparaison, on peut se référer aux études de G. Li [9] et A. Cirera [10] qui montrent que SnO_2 pulvérulent est actif par rapport à l'oxydation de CO aux alentours de 250°C . En ce qui concerne le méthane, A. Cabot [11] indique que l'oxydation débute à partir de 250°C et que le taux de conversion reste faible pour de plus hautes températures. Par une étude originale de thermodésorption, P. Breuil [12] met en évidence une activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'alcool dès 200°C . Cet auteur mentionne la formation de nombreuses molécules intermédiaires lors de l'interaction entre $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et SnO_2 à savoir CH_2O , CH_3CHO ou encore CH_2CH_2 .

Nos tests indiquent que globalement, le dioxyde d'étain est moins actif que le platine vis-à-vis de l'oxydation du CO et le l'alcool. Toutefois contrairement au métal, l'oxyde présente une activité catalytique non négligeable vis-à-vis de l'oxydation du méthane

I.2.4 Tests réalisés sur l'or

La figure 5 indique les conversions obtenues pour l'or. Ce métal présente une activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone et de l'éthanol du même ordre de grandeur que celle obtenue pour le dioxyde d'étain en couche mince. Tout comme le platine, il ne présente pas d'activité en ce qui concerne l'oxydation du méthane.

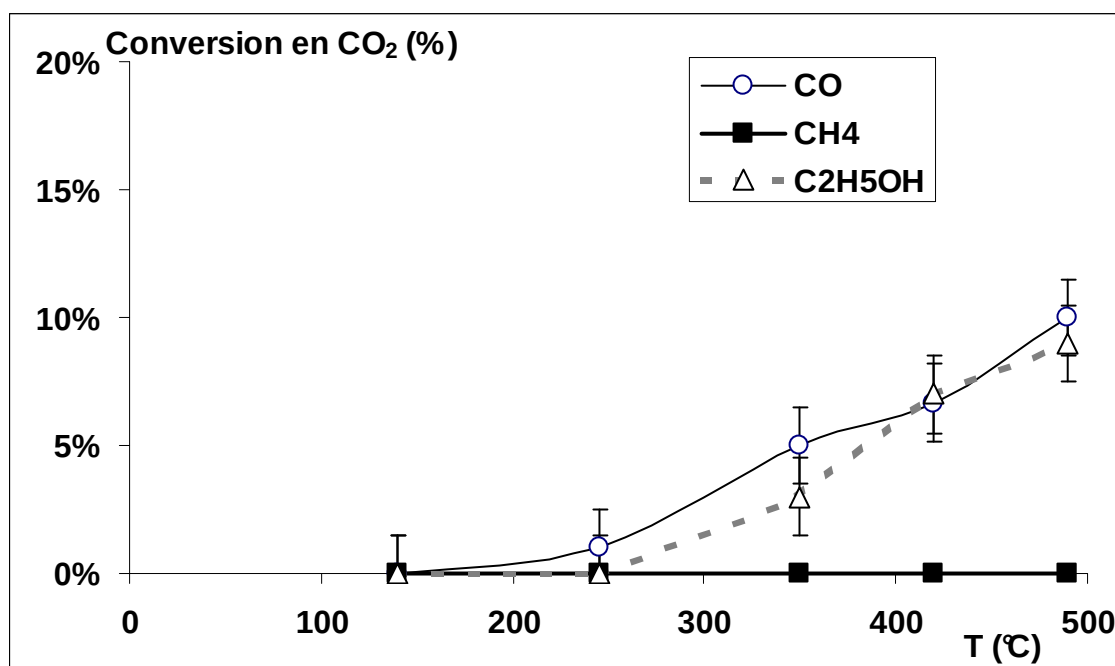
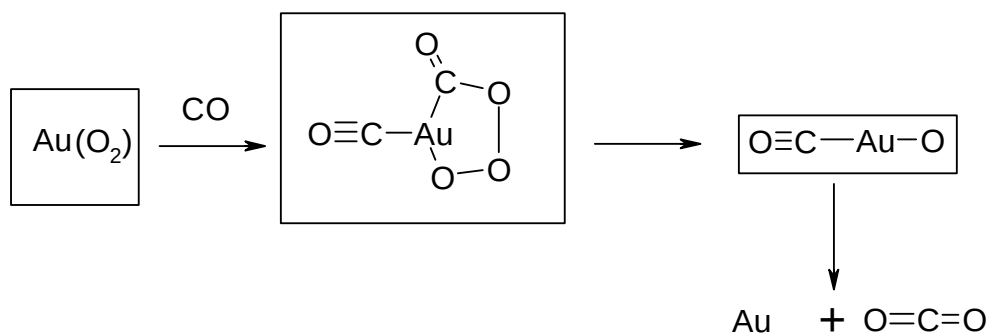


Figure 5 : Conversions en CO₂ obtenues sur une couche mince de 400 nm d'or

Bien que la quantité d'or testée soit supérieure à celle de platine testée dans le paragraphe I.2.2., on observe une activité catalytique plus faible pour l'or. Néanmoins, ce métal doit donc être considéré comme un élément catalytique dans le dispositif dioxyde d'étain associé à des électrodes d'or. L'or fait l'objet de multiples travaux qui concernent l'oxydation du CO sur des petites particules métalliques [13]. Les mécanismes catalytiques évoqués sont à l'origine de nombreuses divergences. A. Bondzie [14] fait intervenir des oxygènes chimisorbés sur le métal selon un mécanisme proche de celui cité dans le cas de platine. D'autres auteurs comme B. Van Hassel [15] ou C. Bond [13] estiment qu'une adsorption de l'oxygène est difficilement envisageable sur l'or.

Des mécanismes différents par complexation sont alors envisagés et l'on peut évoquer le schéma réactionnel proposé par G. Ozin [16] selon la suite de réactions :



I.2.5 Tests réalisés sur les différents composés oxyde associé à un métal

a) Dioxyde d'étain associé au platine

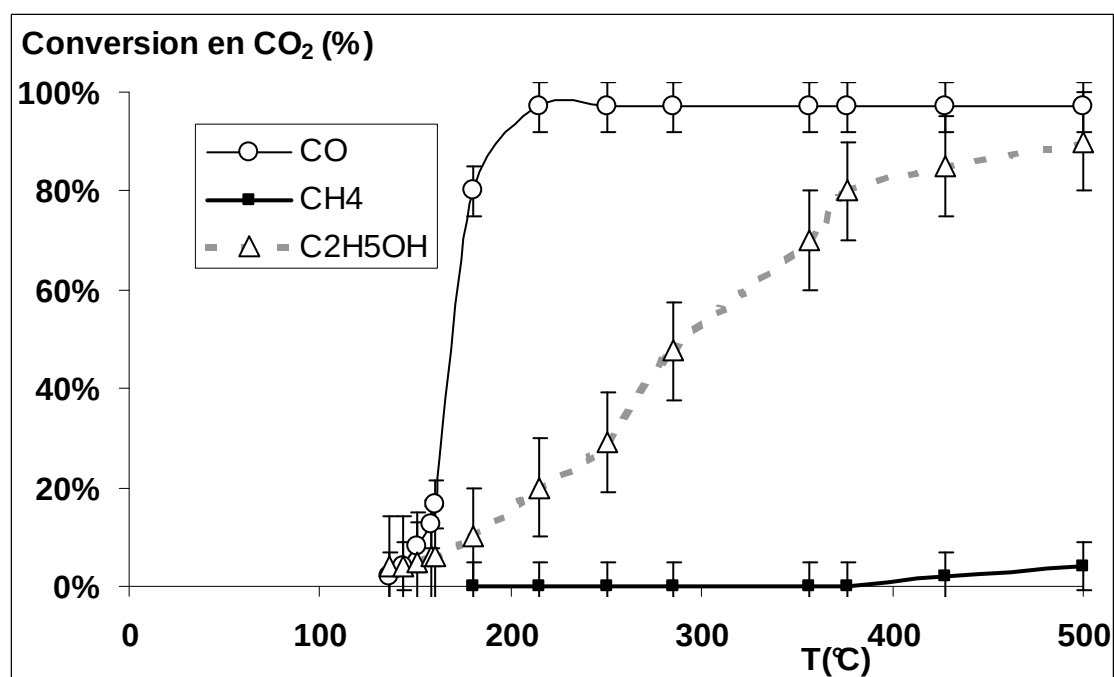


Figure 6 : Conversions en CO₂ obtenues sur une couche épaisse de dioxyde d'étain sur laquelle a été déposé 1 nm de platine.

Que le platine soit déposé sur une couche mince ou sur une couche épaisse de SnO₂, les résultats catalytiques sont identiques. A titre d'exemple l'activité de l'ensemble dioxyde d'étain en couche épaisse associé au platine est présentée en figure 6.

Avec CO et C₂H₅OH, l'activité est semblable à celle du platine seul, les propriétés catalytiques du métal ne sont pas affectées par son dépôt à la surface de dioxyde d'étain. L'activité obtenue avec le méthane est proche de celle de l'oxyde seul.

L'activité catalytique de l'ensemble SnO_2 associé au Pt s'identifie à la plus forte activité catalytique de chaque matériau pris isolément. Aucun effet de synergie entre les deux matériaux n'a pu être mis en évidence.

b) Dioxyde d'étain associé à l'or

Les résultats obtenus sur les couches minces et épaisses de dioxyde d'étain sont présentés en figure 7 a) et 7b). Là encore, l'activité globale de l'ensemble métal associé à l'oxyde peut s'identifier à la plus forte activité des deux matériaux pris isolément à savoir ici les couches de dioxyde d'étain. La précision des mesures ne permet pas de mettre en évidence une éventuelle synergie entre l'oxyde et le métal.

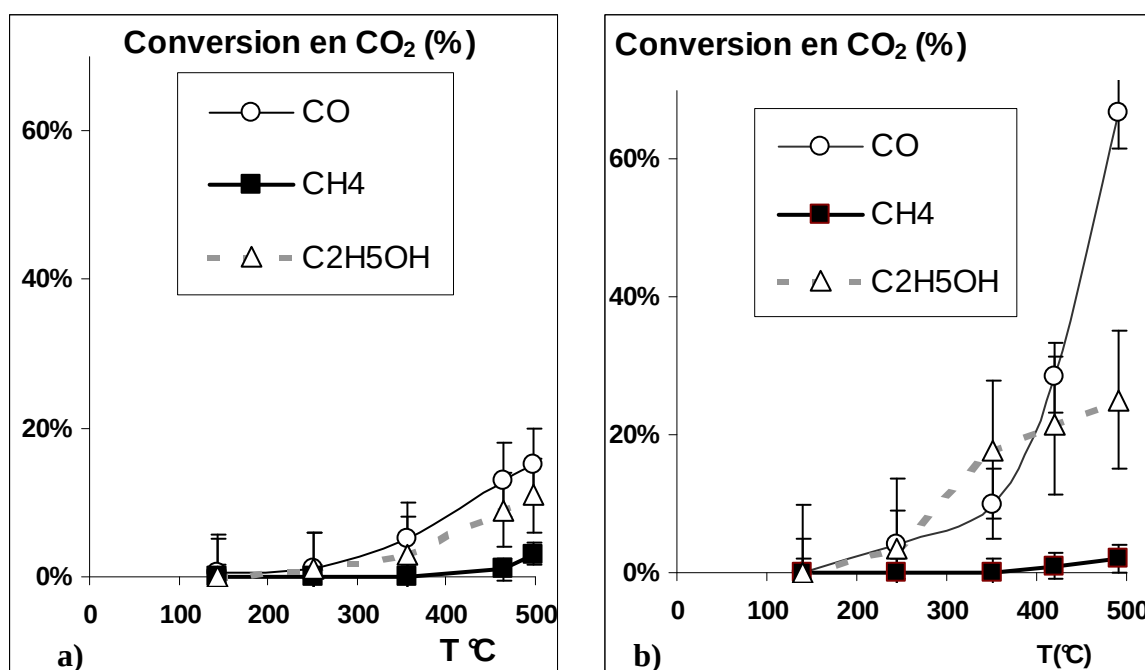


Figure 7 : Conversions en CO_2 obtenues sur a) une couche mince de 70 nm de SnO_2 munie d'électrodes d'or et b) une couche épaisse de 20 μm de SnO_2 munie d'électrodes d'or

Ces deux derniers résultats relatifs à l'association d'un métal et de l'oxyde n'ont pas permis de mettre en évidence une éventuelle synergie entre les deux matériaux. On peut noter que nos tests ne sont pas en accord avec les tests catalytiques de A. Cabot [11] qui indique notamment qu'une synergie est possible entre l'or et le dioxyde d'étain vis-à-vis de l'oxydation du méthane.

I.2.6 Tests des différents dispositifs complets : dioxyde d'étain associé aux électrodes d'or et à une membrane de platine

Les activités catalytiques des deux structures en couche épaisse ou couche mince sont semblables à celle obtenues avec les structures SnO₂ associé au Pt à savoir une activité catalytique semblable à celle du platine pour le monoxyde de carbone et l'éthanol et proche de celle de l'oxyde pour le méthane.

I.3 Conclusion

Le tableau 1 propose un résumé des activités catalytiques des différents matériaux dans le domaine de température de fonctionnement des capteurs (300-500°C).

	CO 300 ppm	CH ₄ 1000 ppm	C ₂ H ₅ OH 100 ppm
Pt 1 nm	★★★★	Ø	★★★
Pt massif	★★★★	Ø	★★★
SnO₂ CE	★★★	★	★★
SnO₂ CM	★	★	★
Au 400 nm	★	Ø	★
SnO₂ CE + Pt	★★★★	★	★★★
SnO₂ CM + Pt	★★★★	★	★★★
SnO₂ CE + Au	★★★	★	★★
SnO₂ CM + Au	★	★	★
SnO₂ CE + Au + Pt	★★★★	★	★★★
SnO₂ CM + Au + Pt	★★★★	★	★★★

Tableau 1 : Comparaison des activités catalytiques des différents composants du capteur vis-à-vis de l'oxydation des gaz réducteurs. CE : Couche Epaisse; CM : Couche Mince. Le nombre de (★) est proportionnel à l'intensité de l'activité, (Ø) indique qu'aucune activité n'a pu être mise en évidence

Ces tests rendent compte de l'activité catalytique des métaux et des couches de dioxyde d'étain tout au moins vis-à-vis de l'oxydation du CO. Nous sommes conscients que ces résultats n'ont pas un caractère absolu car ils dépendent des conditions de test à savoir débit et concentration des gaz utilisés mais aussi du support et de la quantité de catalyseur.

Ces expériences catalytiques ont montré que le platine peut effectivement convenir pour la réalisation d'une membrane chimique qui réalise vers 500°C une barrière au CO et à C₂H₅OH en les convertissant en CO₂. Elle permet par ailleurs le passage de CH₄. Cette capacité de séparation ne semble pas affectée lorsque le platine est déposé sur le dioxyde d'étain qu'il soit préparé sous forme de couche mince ou sous forme de couche épaisse. Le dioxyde d'étain n'étant pas apte à détecter le dioxyde de carbone [17], il est possible d'envisager la réalisation d'un capteur sélectif au CH₄ en présence de CO et de C₂H₅OH.

II. Tests calorimétriques

Comme cela vient d'être évoqué, les espèces oxygènes présentes à la surface de nos matériaux sont à l'origine des phénomènes de catalyse. Nous allons donc tenter ici d'identifier sous un aspect énergétique les différentes espèces présentes à la surface de nos matériaux à savoir : le dioxyde d'étain seul, les métaux et le dioxyde d'étain associé à un métal : l'or ou le platine.

Compte tenu des faibles quantités de chaleur généralement échangées dans ce type d'interaction solide-gaz, un calorimètre à flux a été utilisé

II.1 Description du calorimètre

II.1.1 Principe de fonctionnement

De façon générale, une quantité de chaleur Q échangée dans un réacteur peut se décomposer en deux contributions Q_1 et Q_2 . Q_1 représente la quantité de chaleur qui est responsable de l'élévation de température de l'enceinte dans laquelle s'est produit le phénomène. Q_2 est quant à lui, le terme qui correspond à l'échange de chaleur avec l'extérieur, c'est à dire, aux fuites thermiques.

La quantité totale de chaleur totale échangée est : $Q = Q_1 + Q_2$

Nous allons utiliser un calorimètre Tian et Calvet qui permet simultanément de mesurer l'élévation de la température de l'enceinte interne et de contrôler les fuites thermiques vers le milieu extérieur. Cela est possible grâce à des thermocouples dont une soudure est reliée à l'enceinte interne et l'autre à l'enceinte externe.

L'élévation de température de l'enceinte s'exprime par $Q_1 = \alpha \Delta\theta$

Avec α ($J.K^{-1}$) qui représente la capacité calorifique de l'enceinte interne et $\Delta\theta$ le faible écart de température entre les deux enceintes interne et externe.

Le flux thermique entre les deux enceintes sera proportionnel au gradient de température. Cela implique que : $\frac{dQ_2}{dt} = \beta \Delta\theta$

Ici, β correspond à la conductance thermique des fils de thermocouples ($J.s^{-1}.K^{-1}$).

Si on considère la puissance W dissipée dans l'enceinte interne :

$$W = \frac{dQ}{dt} = \frac{dQ_1}{dt} + \frac{dQ_2}{dt} = \alpha \frac{d\Delta\theta}{dt} + \beta \Delta\theta$$

Cette équation, dite relation de Tian, permet d'obtenir une relation directe entre Q_1 et Q_2 [18,19]

On sait par ailleurs que la force électromotrice ΔE fournie par les thermocouples est proportionnelle à l'écart de température entre les soudures selon : $\Delta E = \gamma \Delta\theta$

Soit $W = \frac{dQ}{dt} = a \frac{d\Delta E}{dt} + b \Delta E$ et d'exprimer ainsi directement la puissance fournie à partir de la mesure de ΔE et de son évolution avec le temps.

A partir de la courbe représentant ΔE en fonction du temps, il est donc possible de remonter à la valeur de W si l'on connaît la valeur des constantes a et b .

L'aspect cinétique ne représente pas l'objet principal de ce travail, c'est pourquoi nous nous contenterons d'évaluer la seule valeur b dans le paragraphe concernant l'étalonnage.

II.1.2 Description du calorimètre Tian et Calvet

Le microcalorimètre utilisé a été fabriqué par la société "SETARAM", c'est un modèle *haute température*, qui permet de travailler de la température ambiante à 800°C. La température de travail est contrôlée grâce à un régulateur de type microcor-4 qui nous permet de la stabiliser avec une précision inférieure à 0,3°C via à une sonde de température en platine (Pt 100) placée au cœur de l'appareil.

Dans ces conditions, la précision maximale est estimée par le constructeur à environ 5 μW [20].

La grande inertie thermique du bloc thermostaté en acier inoxydable est assurée par 240kg de briques réfractaires.

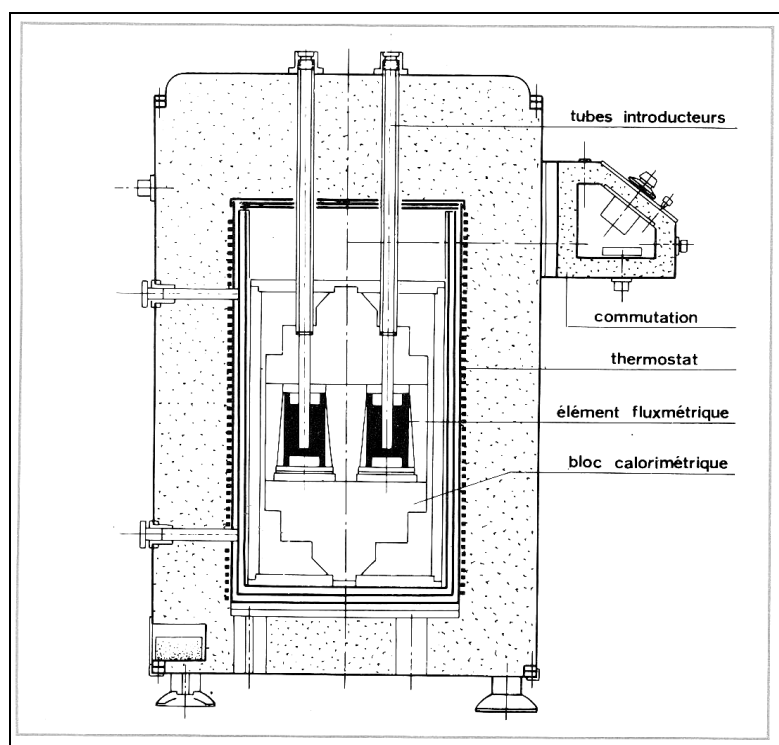


Figure 8 : *vue générale en coupe du calorimètre Tian & Calvet Setaram haute température*

Les éléments sont composés d'une cellule cylindrique dans laquelle se produit le phénomène à étudier et d'une thermopile (voir Figure 9).

L'enceinte interne est quant à elle composée d'une douille d'argent de 17 mm de diamètre et de 80 mm de hauteur qui va recevoir une cellule de quartz contenant les échantillons. La pile thermoélectrique proprement dite relie l'enceinte interne à l'enceinte externe qui est stabilisée à la température de travail.

Enfin, 396 thermocouples en platine/platine rhodié montés en série réalisent des fuites thermiques contrôlables et permettent simultanément de mesurer la différence de température entre l'enceinte interne et l'enceinte externe.

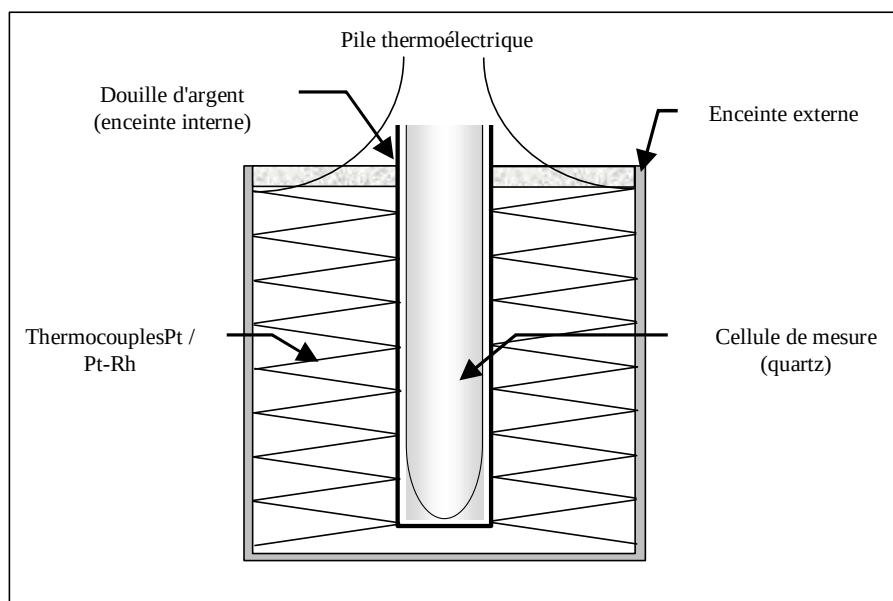


Figure 9 : description de l'élément microcalorimétrique

La présence de deux éléments identiques permet de travailler en différentiel, c'est-à-dire, de conserver en permanence une référence parfaitement stable à opposer à la mesure.

Au cours de notre étude, les échantillons seront toujours placés dans la même cellule, que nous appellerons *cellule de mesure* tandis que l'autre sera maintenue vide et servira de cellule de référence.

En raison du montage différentiel de l'appareil, notre mesure sera toujours une différence de quantité de chaleur échangée par rapport au système de référence qui est la cellule vide.

II.1.3 Etalonnage de l'appareillage

Si une puissance constante $W=A$ dans l'enceinte de mesure, après un certain temps, on peut considérer que le système se mettra forcément en régime stationnaire.

Ceci se traduira par $\frac{d\Delta\theta}{dt} = 0$ et par suite, par : $\frac{d\Delta E}{dt} = 0$

L'équation de Tian devient alors : $W = A = b \Delta E$

Le signal produit par le calorimètre aura donc une amplitude constante proportionnelle à la puissance fournie.

Pour estimer le coefficient « b » de proportionnalité entre la quantité de chaleur produite et le signal de sortie du calorimètre, on produit donc différents effets Joule parfaitement quantifiables et constants dans l'enceinte interne puis, on les compare avec les valeurs du signal de sortie de l'appareil.

Le principe consiste à dissiper une quantité de chaleur connue dans l'enceinte interne du microcalorimètre. Pour cela nous utilisons une résistance de 500 Ω placée au bout d'une tige en alumine.

La tension U créée aux bornes du circuit électrique est connue très précisément grâce à l'utilisation d'un générateur de tension. Cet appareil, de très grande précision est un calibre de type PRACTI-CAL fabriqué par la société RS et précis à 0,05% près. La mesure de l'intensité I qui traverse le circuit est obtenue par un multimètre de haute précision Keithley 2000 avec une résolution de 10nA. La puissance dissipée dans l'enceinte est donnée par le produit de la valeur de la tension générée avec celle de l'intensité mesurée : $W = UI$.

Les premiers essais ont montré que la sortie du signal est comprise entre 2 et 3 μV par mW mesuré. Il est donc nécessaire d'amplifier fortement ce signal. Cette amplification est obtenue par l'utilisation d'un amplificateur de type "amplispot" fourni par la société "SEFRAM".

Nous avons produit des effets joules croissants pour balayer tout le domaine des valeurs de puissance attendues expérimentalement. Les résultats obtenus à 400°C sont reportés dans le tableau 2.

U (mV)	I (mA)	W (μW)	Signal calo.(mV)	Coeff. b ($\mu W/mV$)
250	0.4820	120.5	1.31	91.5
500	0.9210	460.5	5.10	90.2
750	1.385	1038.75	11.50	90.3
			Moyenne	90.66

Tableau 2 : correspondance entre la puissance dissipée et le signal de sortie du calorimètre

La valeur de 90 $\mu W/mV$ constituera une bonne approximation en ce qui concerne la valeur du coefficient « b » pour les tests calorimétriques réalisés à 300°C et 400°C.

II.2 Description du dispositif

II.2.1 Montage expérimental

Les cellules de mesure sont formées de deux tubes en quartz identiques afin de conserver la symétrie du montage différentiel. Leur diamètre extérieur est de 17 mm et leur longueur de 80 cm est suffisante pour placer les échantillons dans l'enceinte interne.

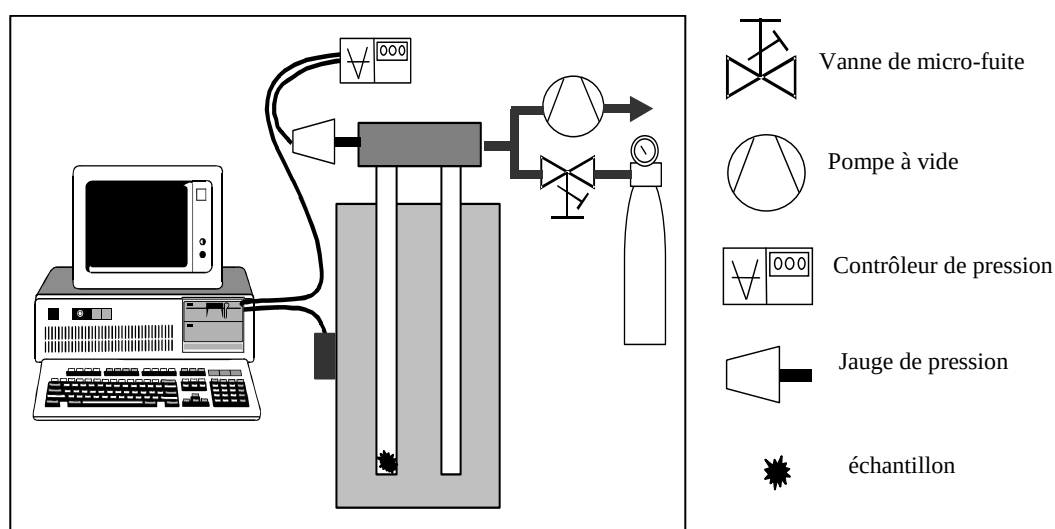


Figure 10 : dispositif expérimental

A la sortie du calorimètre, les deux tubes sont reliés à un même circuit gazeux qui comporte une pompe primaire, des jauges de pression et des vannes d'introduction pour les gaz.

Les échantillons seront placés dans la cellule de mesure tandis que la cellule de référence sera maintenue vide.

Après amplification, l'acquisition du signal est alors effectuée par un système informatique.

Les expériences réalisées en conditions statiques consisteront à enregistrer les flux de chaleur produits au cours des interactions entre l'oxygène et les matériaux. La pression d'oxygène sera comprise entre 0,1 et 50 mbar.

II.2.2 Mode opératoire

Compte tenu des températures de fonctionnement des capteurs, nous avons choisi de réaliser nos tests de calorimétrie à 300°C et 400°C.

Le mode opératoire est le suivant :

- Stabilisation du calorimètre à la température de travail pendant 6 heures,
- Introduction des échantillons dans la cellule de mesure et stabilisation pendant 15 heures sous une pression résiduelle de 0,1 mbar d'oxygène,
- Injection de l'oxygène à la pression désirée (2,20 ou 50 mbar) et enregistrement simultané de la quantité de chaleur échangée par les réactions gaz-solide,
- Passage à une pression résiduelle de 0,1 mbar d'oxygène et enregistrement simultané de la quantité de chaleur échangée par les réactions gaz-solide.

En ce qui concerne les échantillons étudiés, il n'était pas possible de travailler avec des couches minces ou épaisses de dioxyde d'étain, notre choix s'est donc porté sur un matériau massif.

Les échantillons de dioxyde d'étain se présentent sous la forme de plaquettes de 150 mg prélevées dans un bloc de dioxyde d'étain lui-même obtenu par pressage à 4000 bars puis frittage à 800°C. La poudre utilisée est une poudre commercialisée par Prolabo, les plaquettes présentent une surface spécifique évaluée par BET d'environ 5 g/m² [21].

En ce qui concerne le dioxyde d'étain associé à l'or ou au platine, nous avons utilisé les mêmes plaquettes de 150 mg recouvertes d'une couche mince de 450 nm de métal élaborée par pulvérisation cathodique.

L'or ou le platine sont utilisés sous forme de feuilles métalliques d'une surface de 2.10⁻² m² et de 0.1 mm d'épaisseur.

II.3 Résultats expérimentaux

II.3.1 Signal de référence

Afin de mettre en évidence une éventuelle dissymétrie du dispositif expérimental, nous avons réalisé différentes introductions d'oxygène en l'absence de tout échantillon. Et cela pour tout le domaine de pression et de température étudié, c'est-à-dire, entre 300 et 400°C.

Sur la figure 11 nous avons reporté ces différents résultats obtenus à 300°C. On constate que l'introduction d'oxygène se traduit par un effet légèrement exothermique dans la cellule de mesure, c'est-à-dire celle dans laquelle nous avons réalisé les étalonnages par effet joule.

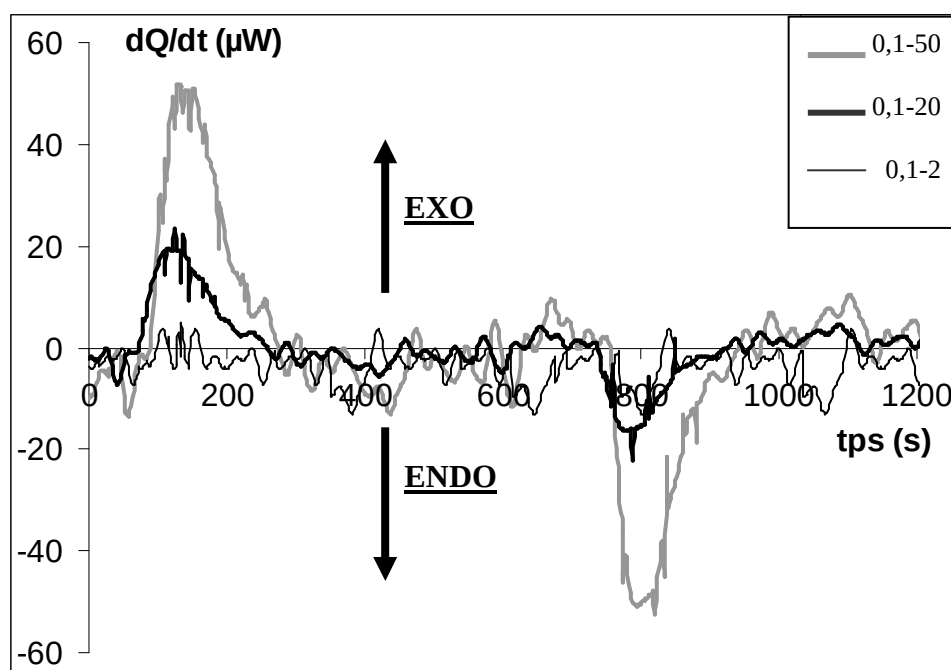


Figure 11 : Signal de référence à 300 °C (cellule de mesure vide) mesuré suite à diverses variations de pression d'oxygène.

Ce signal, parfaitement réversible, est peu important pour les faibles variations de la pression d'oxygène, c'est à dire entre 0,1 et 2 mbar. Pour les variations plus importantes entre 0,1 et 50 mbar, on note une augmentation qui atteint des flux de chaleur maximums de l'ordre de 50 μW .

Dans tous les cas, ces thermogrammes seront exploités comme référence, notamment pour le calcul des chaleurs de réaction.

II.3.2 Résultats obtenus avec les différents échantillons

a) Dioxyde d'étain seul

Les interactions entre le dioxyde d'étain et l'oxygène ont été étudiées pour trois variations différentes de la pression d'oxygène, c'est-à-dire entre 0,1 mbar et 2, 20 et 50 mbar. Ces expériences ont été réalisées dans des conditions isothermes à 300 et 400 °C.

Sur la figure 12, nous avons reporté les thermogrammes obtenus lors de variations de 0,1 à 50 mbar d'oxygène pour des températures de 300 et 400°C.

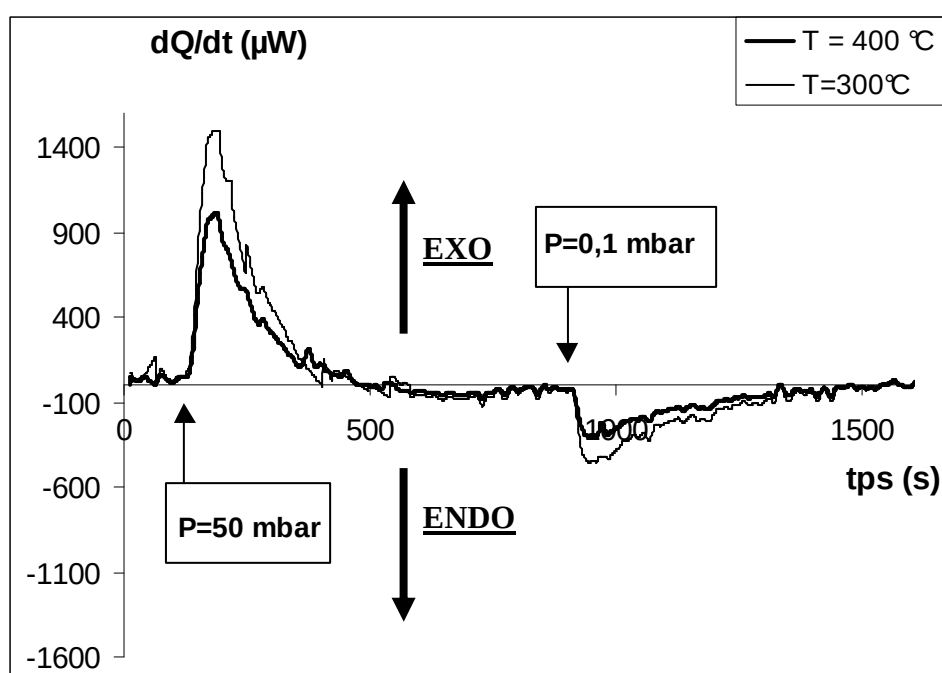


Figure 12 : thermogrammes obtenus avec un échantillon de dioxyde d'étain pour une variation de pression d'oxygène entre 0,1 et 50 mbar à 300 et 400°C.

Nous pouvons constater que l'introduction d'oxygène provoque un effet exothermique. Cet effet n'est pas parfaitement réversible lors du pompage à 0,1 mbar. Lors de ce passage à 0,1 mbar, il est possible que l'on soit confronté à un phénomène cinétique très lent et que le

signal soit confondu avec le bruit de fond. Nous avons en effet vérifié qu'une période de 30 minutes est nécessaire pour retrouver un signal analogue à celui de la première injection.

L'amplitude du signal exothermique diminue avec la température et augmente avec la pression d'oxygène comme le montre la figure 13.

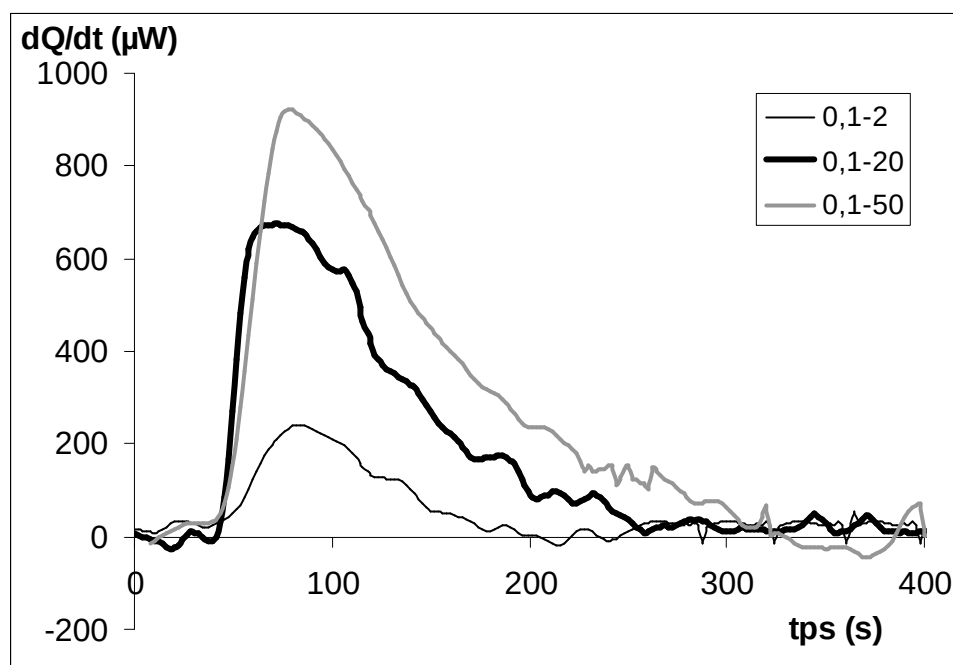


Figure 13 : Thermogrammes obtenus avec un échantillon de dioxyde d'étain pour une température de 400°C et pour différentes variations de pression d'oxygène.

A 400°C, le maximum du signal évolue entre 200 μW pour une variation de pression de 2 mbar jusqu'à 500 μW pour des variations supérieures de 50 mbar.

Nous pouvons aussi remarquer que le phénomène est relativement rapide et sa durée, de l'ordre de 300 secondes, semble peu affectée par la quantité d'oxygène injectée.

Compte tenu des études évoquées dans le premier chapitre qui font état de diverses espèces oxygénées chimisorbées présentes à la surface du semi-conducteur [22,23,24,25 et 26], on peut naturellement assimiler ce phénomène exothermique à une chimisorption de l'oxygène à la surface du dioxyde d'étain.

b) Métaux

Contrairement aux résultats précédents, les expériences réalisées sur l'or seul ou le platine seul (feuilles métalliques) ne nous ont pas permis d'observer le moindre échange de chaleur au cours des diverses injections de gaz, tout au moins dans les conditions expérimentales et les gammes de sensibilité identiques à celles exploitées pour nos échantillons de dioxyde d'étain.

c) Dioxyde d'étain recouvert d'or ou de platine

Globalement et pour les mêmes conditions expérimentales, si les thermogrammes obtenus en présence de métal présentent des allures identiques à ceux obtenus pour le dioxyde d'étain seul l'amplitude du signal calorimétrique apparaît sensiblement supérieure (voir figure 14).

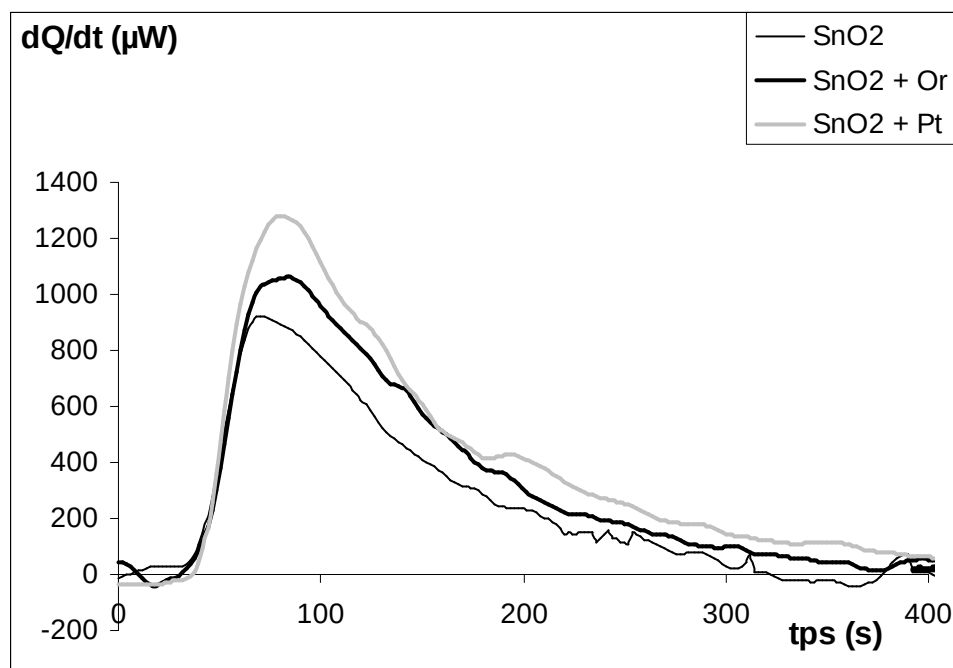


Figure 14 : Thermogrammes obtenus avec les différents types d'échantillon pour une température de 400°C et pour variations de pression d'oxygène de 50 mbar.

Pour traduire une telle évolution en fonction de la pression d'oxygène, nous avons reporté sur la figure 15 la quantité Q de chaleur échangée en fonction de la pression d'oxygène.

On constate que la présence du métal engendre une augmentation sensible de la quantité de chaleur échangée. Le phénomène est plus important pour le platine que pour l'or.

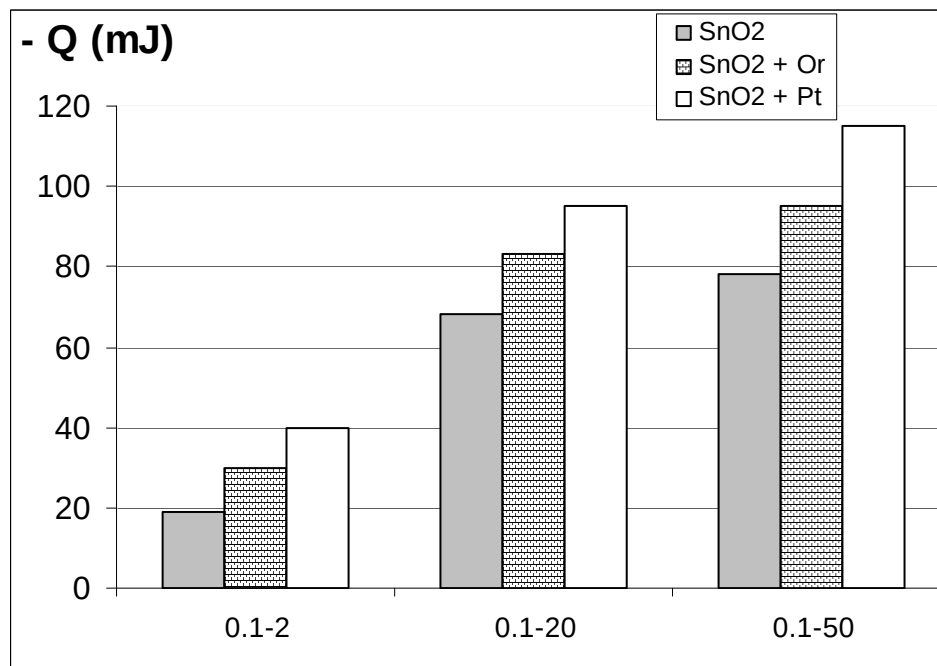


Figure 15 : Quantité de chaleur échangée (-Q en mJ) avec les différents types d'échantillons lors de variations de pression d'oxygène entre 0,1 et 50 mbar pour 400°C

Cette augmentation est liée soit à la présence du métal, soit à une synergie entre le métal et le semi-conducteur, soit aux deux phénomènes. Il s'agit donc de comparer à surface de métal sensiblement égale, les signaux calorimétriques issus du métal seul et du dioxyde d'étain recouvert de métal. A cet effet, nous avons réalisé un échantillon dans lequel la surface développée par le platine se rapproche de la surface de la feuille de platine précédemment testée. La géométrie de l'échantillon est présentée en figure 16

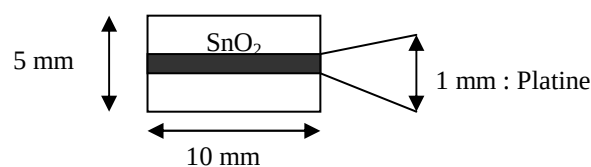


Figure 16 : Géométrie des échantillons présentant une simple bande de platine

Dans l'hypothèse où la surface recouverte par le platine peut être assimilée à la surface BET du dioxyde d'étain, la surface de la bande de platine se calcule selon :

$$S_{\text{totale}} = \text{Masse}(\text{SnO}_2) \times S_{\text{spécifique}} \times \frac{1}{2 \times 5} = 0,15 \times 5 \times \frac{1}{2 \times 5} = 0,07 \cdot \text{m}^2$$

La surface de la feuille de platine est de 0.02 m^2 .

La surface développée par la bande de platine est bien du même ordre de grandeur que la surface de la feuille de platine.

Comme l'indique la figure 17, la présence de la bande de platine en surface du dioxyde d'étain induit un signal calorimétrique non négligeable.

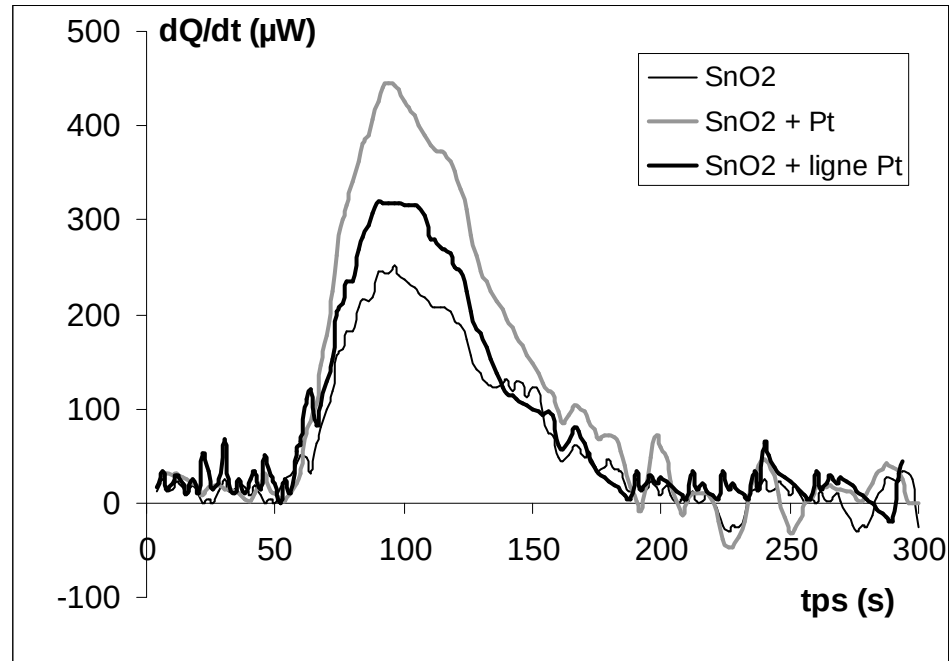


Figure 17 : Thermogrammes obtenus avec les différents types d'échantillons pour une température de 400°C et pour variations de pression d'oxygène de 2 mbar.

Nous avons vu que le signal calorimétrique obtenu pour les feuilles de platine est négligeable. L'amplification du signal observé sur l'échantillon dioxyde d'étain associé au métal n'est pas simplement due à la présence du métal. Et cette amplification semble donc relative à une synergie entre le semi-conducteur et le métal.

II.4 Conclusion

Comme l'on pouvait s'y attendre, l'interaction entre l'oxygène et le dioxyde d'étain aboutit via un processus exothermique à la formation d'oxygène chimisorbé à la surface de l'oxyde.

La différence de quantité de chaleur échangée observée entre le dioxyde d'étain seul et le dioxyde d'étain recouvert de métal semble être due à des effets de synergie entre le semi-conducteur et le métal. Cet effet est d'autant plus important que l'activité catalytique du métal est importante.

On peut imaginer qu'une telle synergie est liée à la création d'une nouvelle espèce oxygénée chimisorbée dont l'enthalpie de formation est négative. Si on appelle n_1 la quantité d'espèces oxygénées chimisorbées et résultants de l'interaction entre le dioxyde d'étain et l'oxygène, et si n_2 représente la quantité de nouvelles espèces formées en présence de métal, on aura :

$$Q = n_1 \Delta H_1^0 + n_2 \Delta H_2^0$$

avec $\Delta H_1^0 < 0$ et $\Delta H_2^0 < 0$ qui sont les enthalpies de réaction de la première et de la seconde espèce.

Nous aurons l'occasion de confirmer cette hypothèse dans le chapitre consacré à la proposition d'un modèle physico-chimique de nos dispositifs.

III. Conclusion générale

En ce qui concerne les tests catalytiques, ils ont permis dans un premier temps de montrer qu'une membrane de platine permet de séparer le monoxyde de carbone et l'éthanol du méthane. De façon plus générale, ils ont aussi montré que l'ensemble de nos matériaux à savoir oxyde ou métal ou l'association des deux présentait des propriétés de catalyse tout au moins vis-à-vis de l'oxydation du CO.

En ce qui concerne les tests calorimétriques, nous avons pu mettre en évidence l'existence d'une ou plusieurs espèces oxygénées chimisorbées à la surface du dioxyde d'étain qu'il soit ou non associé à un élément métallique.

On pourra se référer au tableau 3 qui propose une évaluation des différentes propriétés de catalyse et d'adsorption des différents composants du capteur.

	Métal	Oxyde	<u>Métal+Oxyde</u>
Catalyse	★★★ : Pt ★ : Or	★★	★★★ : Pt ★★ : Or
Adsorption oxygène	Non mesurable	Oui	Oui

Tableau 3 : Evaluation des propriétés catalytique et d'adsorption des différents composants du capteur. Le nombre de (★) est proportionnel à l'intensité de l'activité.

Nous allons à présent évaluer les propriétés électriques de matériaux et de voir notamment dans quelles mesures les effets catalytiques du platine sont capables de modifier les réponses électriques des différentes couches sensibles.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] J.P. Holgado, J. Morales, A. Caballero, A.R. Gonzalez-Elipé, « Plate reactor for testing catalysts in the form of thin films », *Applied catalysis B : Environmental* 31 (2001) L5-L10
- [2] J.M Deschamps, « *Precis de génie chimique* », Gicper, Paris 1960, Tome 2, p 732
- [3] E. Logothetis, M. Hurley, W. Kaiser, « Selective methane sensors », *Chemical 2nd International Meeting on Chemical Sensors*, Bordeaux, 1986, 175-178
- [4] J.M. Bart, A. pentenero, M. Prigent, dans « *Catalytic control of air pollution, mobile and stationary Sources* »
- [5] S. Fuchs, T. Hahn, H.G. Lintz « The oxidation of carbon monoxide by oxygen over platinum, palladium and rhodium catalysts from 10^{-10} to 1 bar », *Chemical engineering and processing* 33 (1994) 363-369
- [6] D. Duprez, « Catalyse polyfonctionnelle pour le traitement des effluents automobiles », *Journal de chimie – physique* (1995) 92, 1952-1983
- [7] M. Herskowitz, C. Kenney, « CO oxidation on Pt supported catalysts, kinetics and multiple steady states », *Canadian journal of chemical engineering* 61 (1983)
- [8] J. Kappler, A. Tomescu, N. Barsan, U. Weimar, « CO consumption of Pd doped SnO₂ based sensors », *Thin solid films* 391 (2001) 186-191
- [9] G. Li, X. Zhang, S. Kawi, « Relationships between sensitivity, catalytic activity and surface area of SnO₂ gas sensors », *Sensors and Actuators B* 60 (1999) 64-70
- [10] A. Cirera, A. Cabot, A. Cornet, J.R.Morante, « CO-CH₄ selectivity enhancement by in-situ Pd-catalyzed microwave SnO₂ nanoparticles for gas detectors using active filter », *Sensors and Actuators B* 78 (2001) 151-160
- [11] A. Cabot, A. Vila, J.R. Morante, « Analysis of the catalytic activity and electrical characteristics of different modified SnO₂ layers for gas sensors », *Sensors and Actuators B* 84 (2002) 12-20
- [12] P. Breuil, « *Elaboration et caractérisation de couches minces de dioxyde d'étain sensibles à l'action des gaz* », Thèse Saint-Etienne, 1989
- [13] G. Bond, « Gold : a relatively new catalyst », *Catalysis today* 72 (2002) 5-9
- [14] V. Bondize, S. Parker, C. Campbell, « The kinetics of CO oxydation by adsorbed oxygen on well defined gold particles on TiO₂ », *Catalysis letters* 63 (1999) 143-151

- [15] B. Van Hassel, B. Boukamp, A. Burggraaf, « Electrode polarization at the Au, O₂ (g) yttria stabilized zirconia interface. Part II : electrochemical measurements and analysis », Solid state Ionics 48 (1991) 155-171
- [16] G. Ozin, Acc ; Chem. Res 21 (1977) 10
- [17] G. Sulz, G. Kûhner, H. Reiter, G. Uptmoor, W. Schweizer, H. Lôw, M. Lacher, K. Steiner, « Ni, In and Sb implanted Pt and V catalyzed thin-film SnO₂ gas sensors », Sensors and Actuators B 15-16 (1993) 390-395
- [18] A. Souchon, « Utilisation de la microcalorimétrie pour l'étude des réactions hétérogènes – Application à l'oxydation du niobium par les gaz », thèse Université Scientifique et Médicale de Grenoble– Institut National Polytechnique de Grenoble (1977)
- [19] J. Meunier, « Mécanisme de l'interaction oxygène-oxyde de Nickel – Etude de la conduction électrique et des effets thermiques », thèse Université Scientifique et Médicale de Grenoble – Institut National Polytechnique de Grenoble 1979
- [20] Microcalorimètre "Calvet", modèle Haute – Température, notice d'emploi SETARAM
- [21] M.S Dutraive, « Etudes des propriétés électriques du dioxyde d'étain . Nature des défauts et influence du mode d'élaboration », Thèse, Saint Etienne 1996
- [22] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, « Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂ », Surface Science 86 (1979), 335-344
- [23] S. C. Chang , « Oxygen chemisorption on tin oxide : Correlation between conductivity and EPR measurements », J. Vac. Sci. Technol. 17(1), 1980
- [24] R. Sharma, P. Chan, Z. Tang, G. Yan, I. Ming, J. K.Sin , « Sensitive, selective and stable tin dioxide thin-film for carbon monoxide and hydrogen sensing in integrated gas sensor array applications », Sensors and Actuators B 72 (2001), 160-166
- [25] S. Novel, C. Pijolat, R. Lalauze, M. Loesch, L. Combes, « Influence of grain size and working temperature on the performance of a sensor produced from polycrystalline tin dioxide », Ceramics Today, 1991, 2476-24735
- [26] R. Lalauze, J.P. Couput, C. Pijolat, « Propriétés électroniques de la surface de SnO₂ cinétique de fixation de l'oxygène », Journal de chimie physique, 1982, 79, n°9

Chapitre IV : Comportements électriques des différents matériaux

Introduction

Ce chapitre consacré aux résultats électriques comporte trois parties.

La première nous permettra d'évaluer les propriétés électriques de nos matériaux sensibles à savoir dioxyde d'étain en couche mince ou en couche épaisse. Ainsi, nous verrons selon quels critères il est possible de sélectionner des couches destinées à tester l'efficacité d'une membrane constituée d'un film mince de platine.

Les résultats relatifs aux performances électriques de cette membrane associée ou non à une céramique isolante feront l'objet d'une seconde partie.

Enfin, la complexité des résultats obtenus nous conduira à développer une série d'expérimentations destinées à mieux appréhender le rôle des métaux dans les phénomènes de conduction électrique et par suite dans les phénomènes de détection en présence de gaz.

I. Evaluation des propriétés électriques des matériaux : critère de sélection

I.1 Couches minces de dioxyde d'étain

Les travaux de L.Bruno ont montré qu'au-delà d'une épaisseur de 200 nm, les couches minces de dioxyde d'étain présentent une très faible réponse à l'action des gaz à 500°C (voir p 125 de [1]). La présente étude se limitera donc à des épaisseurs qui ne dépasseront pas 140 nm.

Nous avons testé trois épaisseurs différentes à savoir : 30, 70 et 140 nm. Les conductances sous air et les sensibilités sous gaz à 500°C sont présentées respectivement dans les figures 1 et 2.

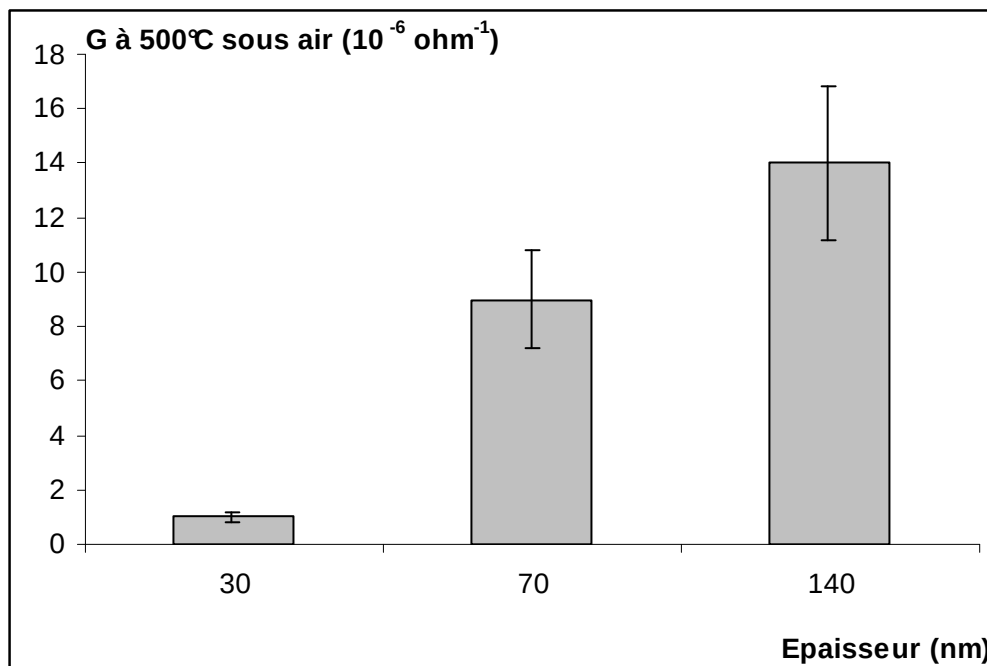


Figure 1 : Influence de l'épaisseur des couches minces de dioxyde d'étain sur les conductances sous air à 500°C

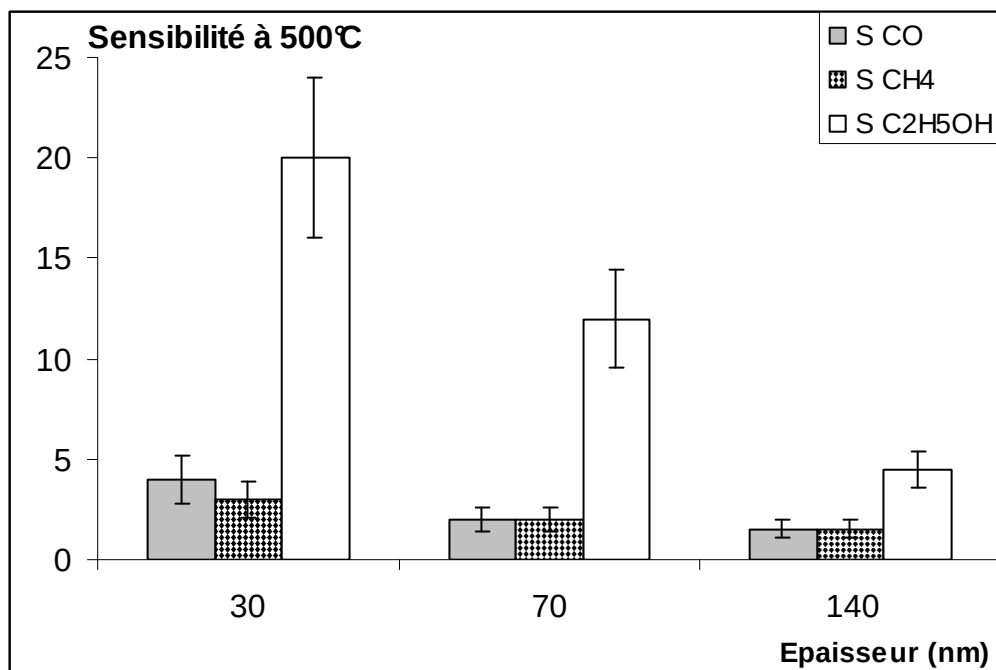


Figure 2: Influence de l'épaisseur des couches minces de dioxyde d'étain sur les sensibilités du matériau à 500°C sous CO 300 ppm, CH₄ 1000 ppm et C₂H₅OH 100 ppm dans l'air

Toutes les couches testées se révèlent plus ou moins sensibles à l'action de tous les gaz. Une augmentation de l'épaisseur provoque d'une part une augmentation de la conductance sous air et d'autre part une diminution de toutes les sensibilités aux gaz. Si l'on exclut l'aspect sélectif, toutes ces structures sont de bons candidats potentiels pour la détection de gaz.

La couche de 140 nm présente les plus fortes valeurs de conductance, mais les plus faibles sensibilités. En ce qui concerne la couche mince de 30 nm, elle présente quant à elle une faible conductance sous air de l'ordre 10^{-7} ohm^{-1} , et cette valeur est peu compatible avec les dispositifs d'acquisition.

Compte tenu de ces remarques, notre choix s'est porté sur une couche mince de 70 nm.

Les courbes caractéristiques représentant la conductance en fonction de la température $G = f(T)$ d'un tel matériau sont reportées en figure 3. On notera que pour les concentrations en gaz testées, le matériau donne une réponse non négligeable à l'action des trois gaz dans tout le domaine de température.

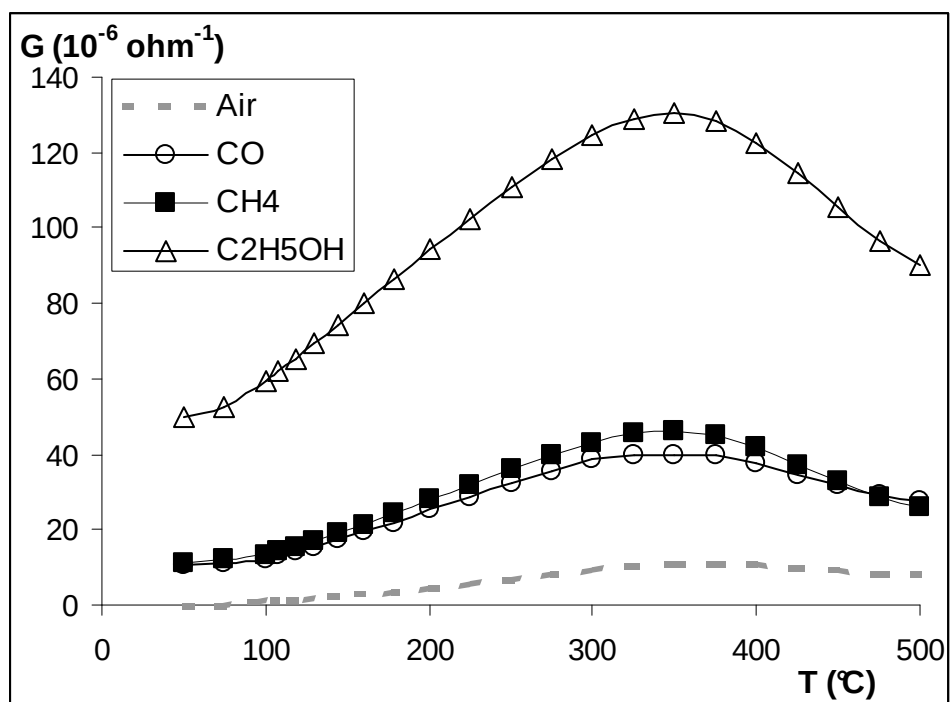


Figure 3 : Courbes $G=f(T)$ obtenues pour une couche mince de dioxyde d'étain de 70 nm sous air, CO 300 ppm, CH₄ 1000 ppm et C₂H₅OH 100 ppm

I.2 Couches épaisses de dioxyde d'étain

Contrairement, à la technique du dépôt chimique en phase vapeur, la sérigraphie en couche épaisse constitue une technologie récemment implantée au laboratoire et par conséquent beaucoup moins étudiée. Il convient donc de préciser de façon systématique l'influence de l'épaisseur de la couche sensible sur les propriétés électriques du matériau. A cet effet, trois séries de 8 capteurs qui disposent d'électrode disposée soit au-dessus soit au-dessous de la couche de semi-conducteur dont l'épaisseur est comprise entre 10 et 80 μm ont été testées. Cette gamme d'épaisseur est représentative d'un large domaine dans l'élaboration des couches épaisses.

I.2.1 Présentation et commentaire des résultats

L'évolution des conductances sous air, CO, CH₄ et C₂H₅OH est présentée en figure 4 et 5. Les résultats obtenus sont indépendants de la position des électrodes.

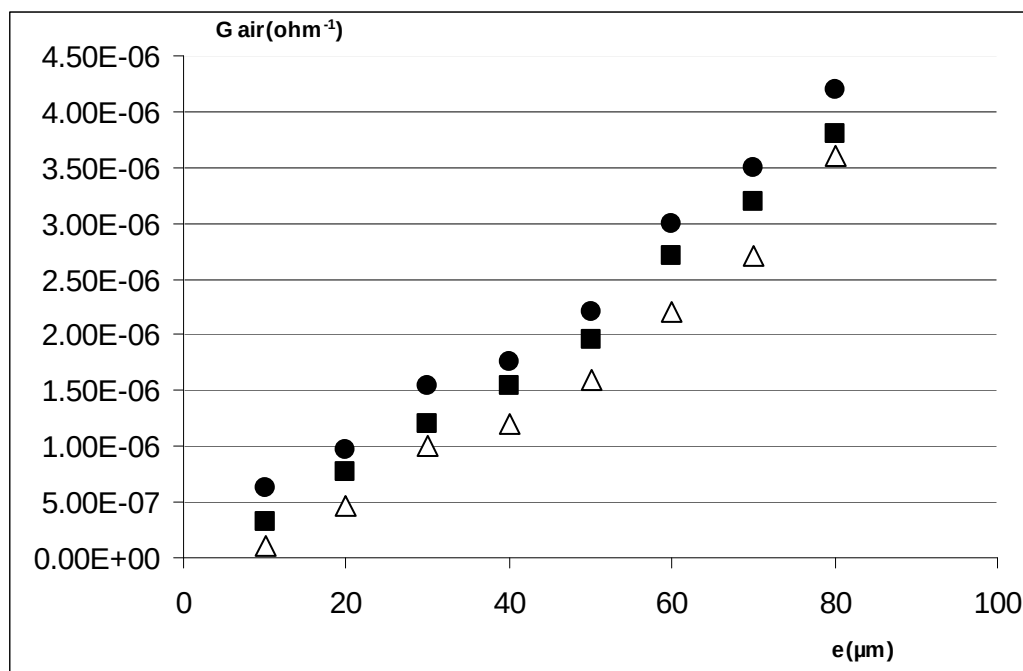


Figure 4: Influence de l'épaisseur des couches épaisses sur la conductance à 500°C sous air pour 3 séries de 8 capteurs

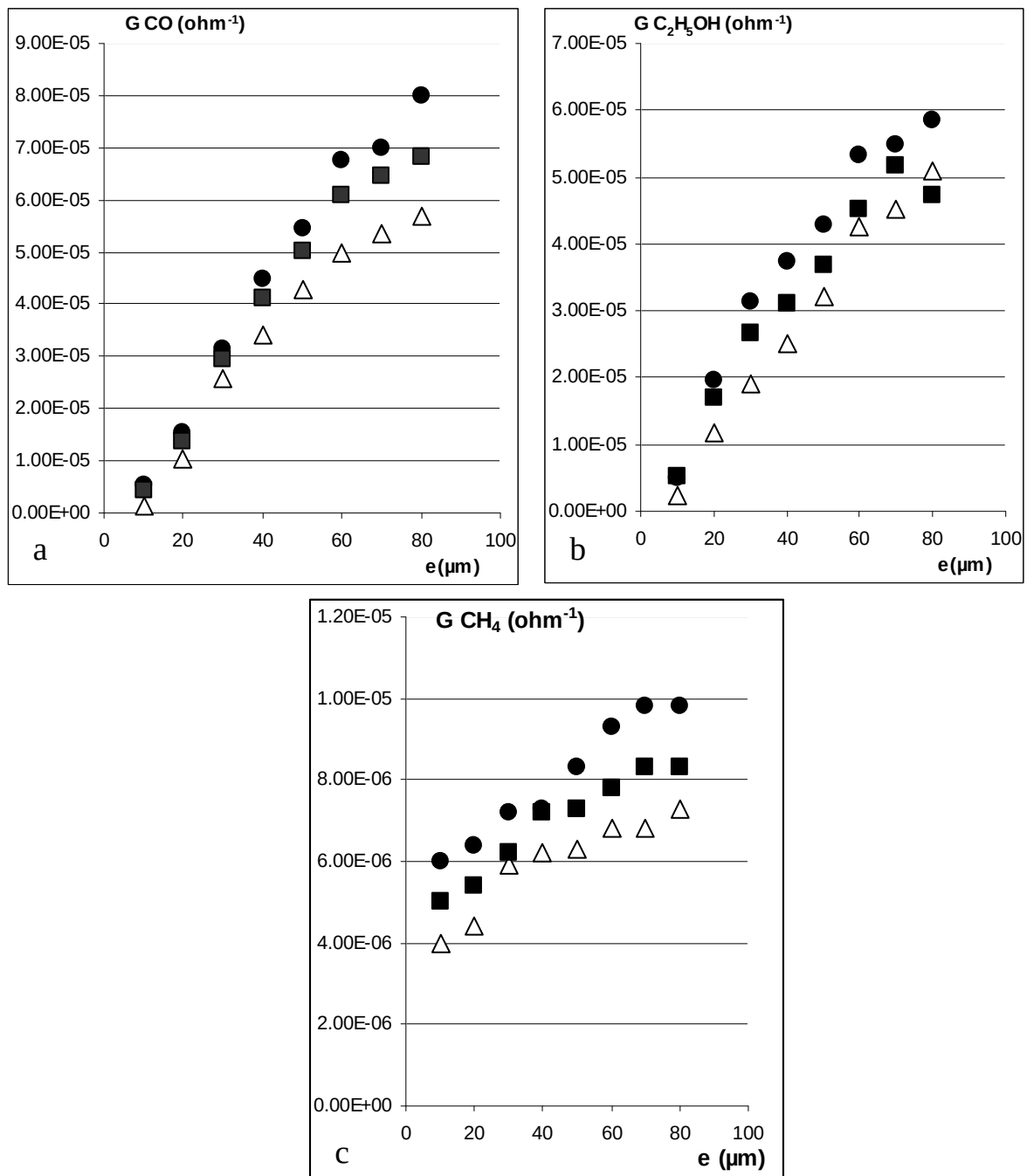


Figure 5: Influence de l'épaisseur des couches épaisses sur la conductance à 500°C sous a : CO 300 ppm, b : C₂H₅OH 100 ppm et c : CH₄ 1000 ppm pour 3 séries de 8 capteurs

On constate que pour tous les gaz et toutes les épaisseurs, la conductance sous gaz est supérieure à la conductance sous air. Tous les échantillons testés en couche épaisse s'avèrent par conséquent sensibles aux différents gaz. Encore une fois si l'on exclut le critère de

sélectivité, ces différentes structures peuvent constituer les éléments de base de bons capteurs de gaz.

Les conductances sous air et sous gaz sont des fonctions croissantes de l'épaisseur. En ce qui concerne l'évolution de la conductance sous gaz en fonction de l'épaisseur, on note un effet d'atténuation aux fortes épaisseurs.

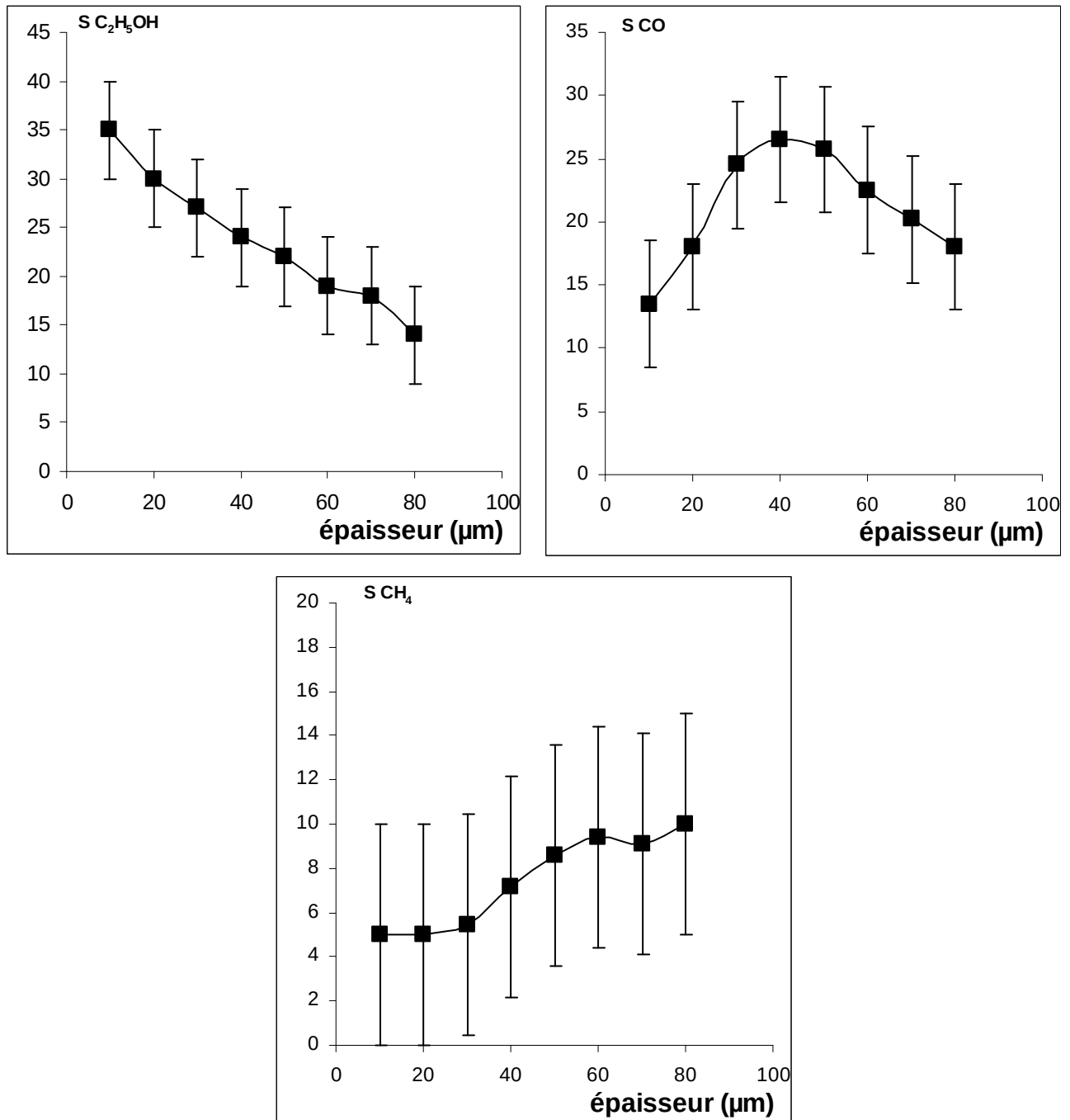


Figure 6: Influence de l'épaisseur des couches épaisses sur la sensibilité à 500°C au CO 300 à C₂H₅OH 100 ppm et à CH₄ 1000 ppm

Cet effet est particulièrement bien mis en évidence par l'évolution des différentes sensibilités en fonction de l'épaisseur présentée en figure 6. On retiendra en particulier une courbe à maximum pour le CO alors que la sensibilité à l'alcool est une fonction strictement décroissante, cela traduit bien une différence de comportement entre les évolutions sous air et sous gaz en fonction de l'épaisseur de dioxyde d'étain.

A partir de ces résultats, on pourrait imaginer favoriser la détection du CO en choisissant des couches épaisses de $40\text{ }\mu\text{m}$ alors qu'une couche de faible épaisseur favoriserait la détection de l'alcool. L'épaisseur des couches sensible de dioxyde d'étain pourrait alors constituer un critère de sélectivité.

Ces résultats ne viennent que confirmer ceux déjà publiés par T.Suzuki [2], G. Sakai [3], D. Yoo [4], G. Williams [5] et Y. Choe [6]. Par contre et à notre connaissance aucune publication ne propose une interprétation relative à l'évolution de ces courbes de sensibilité.

Une telle évolution de sensibilité en fonction de l'épaisseur ne peut pas s'interpréter par un simple modèle de conduction dans une couche de longueur L , de largeur h et d'épaisseur e homogène en conductivité. Une telle structure est présentée en figure 7.

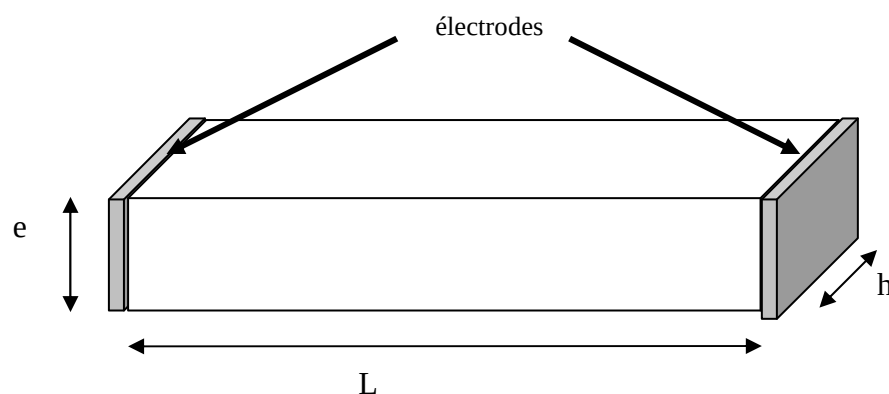


Figure 7: Modèle de conduction dans une couche homogène disposant d'électrodes disposées aux extrémités

De façon générale et si les électrodes sont disposées aux extrémités d'un tel échantillon les conductances sous air et sous gaz s'exprimeront respectivement par

$G_{air} = \sigma_{air} \times \frac{h \times e}{L}$ et $G_{gaz} = \sigma_{gaz} \times \frac{h \times e}{L}$ où σ qui représente la conductivité du matériau prend une valeur σ_{air} sous air et σ_{gaz} sous gaz avec $\sigma_{air} < \sigma_{gaz}$. La sensibilité qui s'établit selon $S = \frac{G_{gaz}}{G_{air}} = \frac{\sigma_{gaz}}{\sigma_{air}}$ est indépendante de l'épaisseur.

Dans notre cas et bien que les électrodes ne soient pas forcément localisées aux extrémités de l'échantillon, le calcul reporté en annexe 2 indique que l'élément résistif qui limite le passage du courant dans cette structure peut là encore s'identifier à la résistance R_2 telle qu'elle est représentée sur la figure 8.

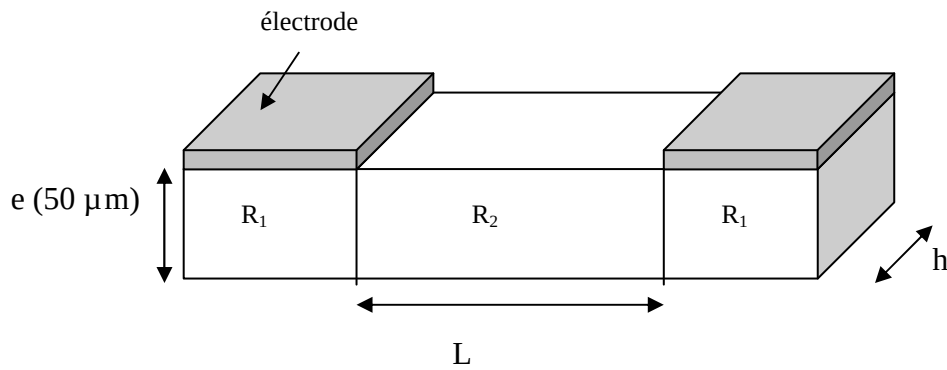


Figure 8: Modèle de conduction dans le dioxyde d'étain en couche épaisse

Et dans ce cas, la sensibilité s'exprime aussi selon :

$$S = \frac{G_{gaz}}{G_{air}} = \frac{\sigma_{gaz}}{\sigma_{air}}$$

Il s'ensuit qu'un simple phénomène de conduction dans un matériau homogène n'est pas compatible avec nos résultats expérimentaux. Ce point sera repris dans le chapitre V et un modèle basé sur la présence d'une zone de charge d'espace localisée au voisinage des électrodes permettra d'interpréter les évolutions des sensibilités en fonction de l'épaisseur de la couche sensible.

I.2.2 Choix de l'épaisseur de la couche

Alors que le problème de tenue mécanique ne se posait pas en couche mince, nous avons remarqué que pour des couches épaisses d'une épaisseur supérieure à 40 μm , les dépôts présentaient une faible adhérence sur le support. Notre choix s'est donc porté sur une couche épaisse de 20 μm parfaitement adhérente au substrat. En ce qui concerne les propriétés électriques d'une telle structure, nous avons vu qu'elle présente une bonne réponse à l'action des gaz à 500 °C. De plus sa conductance sous air à cette même température est de l'ordre de 10^{-6} ohm^{-1} . Cette valeur est compatible avec notre dispositif d'acquisition.

Les courbes caractéristiques $G = f(T)$ de la couche épaisse sélectionnée sont reportées en figure 9. On notera que dans tout le domaine de température étudié, notre matériau se révèle très sensible à l'action des trois gaz et notamment à celle de l'alcool, tout au moins à partir de 100°C.

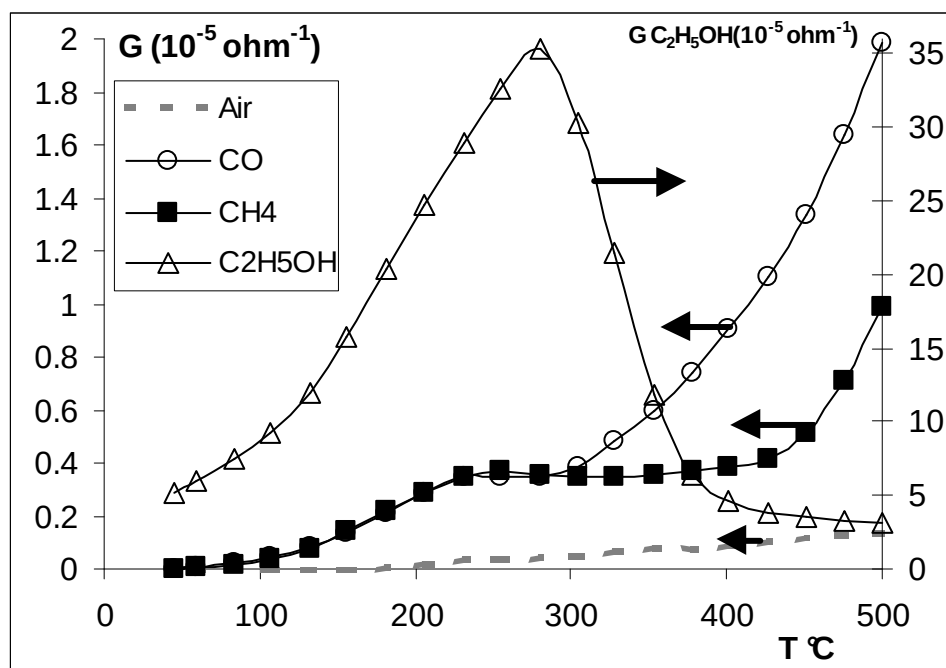


Figure 9: Courbes $G=f(T)$ obtenues pour une couche épaisse de dioxyde d'étain de 20 μm sous air, CO 300 ppm, CH₄ 1000 ppm et C₂H₅OH 100 ppm

En conclusion de cette étude, on retiendra que pour les couches minces le meilleur compromis entre la valeur de conductance et les valeurs de sensibilité est obtenu pour une épaisseur de 70 nm. Pour les couches épaisses, l'épaisseur retenue est de 20 μm pour le compromis entre la tenue mécanique et les performances électriques.

II. Etude et Rôle d'une membrane de platine déposée en surface du dioxyde d'étain

Cette étude est relative aux couches sensibles sélectionnées.

La membrane que nous avons sélectionnée se compose d'un film mince de platine réputé excellent catalyseur d'oxydation. Le chapitre consacré aux propriétés catalytiques a en effet permis de tester l'activité de ce métal vis-à-vis de l'oxydation du CO, du CH₄ et de C₂H₅OH. Ce métal permet d'obtenir une membrane chimique qui réalise vers 500°C une barrière à CO et à C₂H₅OH en les convertissant en CO₂. Elle permet par ailleurs le passage de CH₄.

Il s'agit de voir ici dans quelles mesures ces effets catalytiques sont capables de modifier la réponse électrique des différentes couches de dioxyde d'étain à l'action des gaz. Si l'on s'en tient aux tests catalytiques, on est en droit de s'attendre à une diminution de la réponse électrique à CO et C₂H₅OH, ce qui permettrait d'améliorer l'aspect sélectif du CH₄ par rapport aux autres gaz, tout au moins à 500°C. Une augmentation de $\lambda_1 = G(\text{CH}_4)/G(\text{CO})$ et $\lambda_2 = G(\text{CH}_4)/G(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ est donc prévisible. Par ailleurs, le fait que le platine soit beaucoup plus actif vis-à-vis du CO que de C₂H₅OH permet d'envisager une augmentation de $\lambda_3 = G(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})/G(\text{CO})$.

3 types de structures ont été testés à savoir:

- Une couche mince de dioxyde d'étain associée à une membrane de platine ;
- Une couche épaisse de dioxyde d'étain associée à une membrane de platine, les électrodes étant déposées au-dessous de la couche sensible ;
- Une couche épaisse de dioxyde d'étain associée à une membrane de platine, les électrodes étant déposées entre la couche sensible et le platine.

II.1 Cas des couches minces de dioxyde d'étain associées à une membrane de platine

II.1.1 Réponse électrique sous air

a) Description des résultats

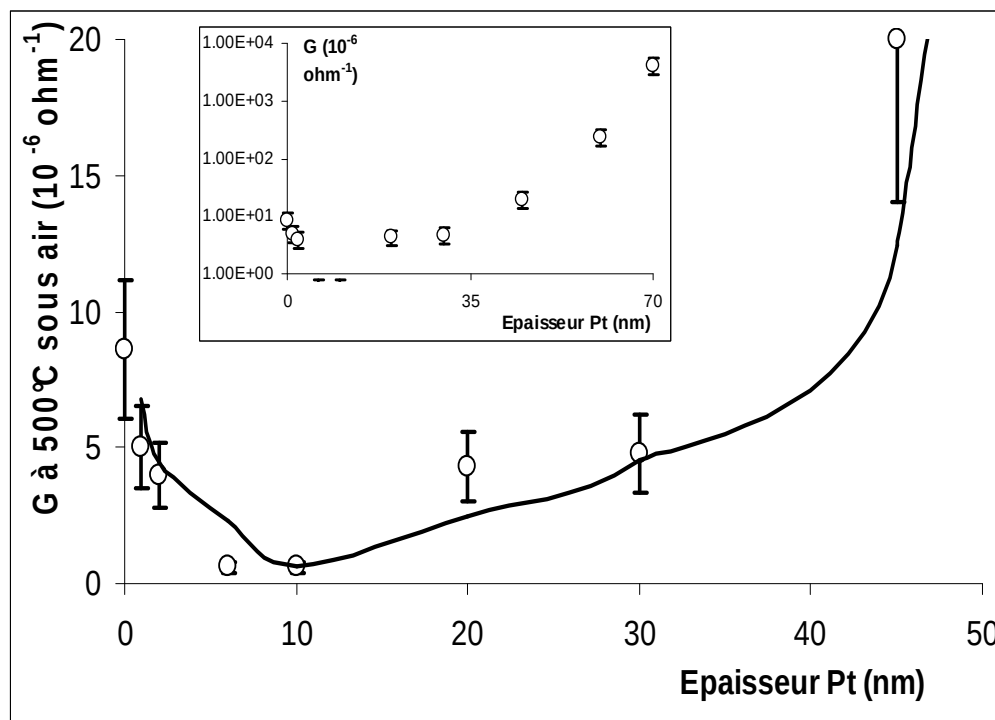


Figure 10 : Influence de l'épaisseur de platine sur la conductance à 500°C sous air d'une couche mince de dioxyde d'étain. L'encart présente la même évolution en échelle logarithmique

Sous air, à 500°C, l'influence de l'épaisseur de la membrane de platine sur la conductance d'une couche mince de dioxyde d'étain de 70 nm est reportée en figure 10. On constate que la conductance sous air diminue pour une épaisseur croissante jusqu'à 10 nm et qu'elle augmente très nettement au-dessus de 30 nm puisque l'on passe d'une conductance de $5 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1}$ pour une membrane de platine de 2 nm à une conductance de $2 \cdot 10^{-3} \text{ ohm}^{-1}$ pour une membrane de 60 nm.

L'effet de la température sur différents types de structure est reporté en figure 11. Pour une membrane de platine de 2 nm, la conductance est une fonction croissante de la température. L'évolution obtenue pour une membrane de platine de 60 nm est légèrement

décroissante et elle est très proche de celle obtenue pour une couche mince de 60 nm de platine déposée sur un substrat d'alumine muni de deux électrodes d'or en couche mince de 400 nm. Un tel comportement apparaît dès que l'épaisseur de la membrane atteint 40 nm.

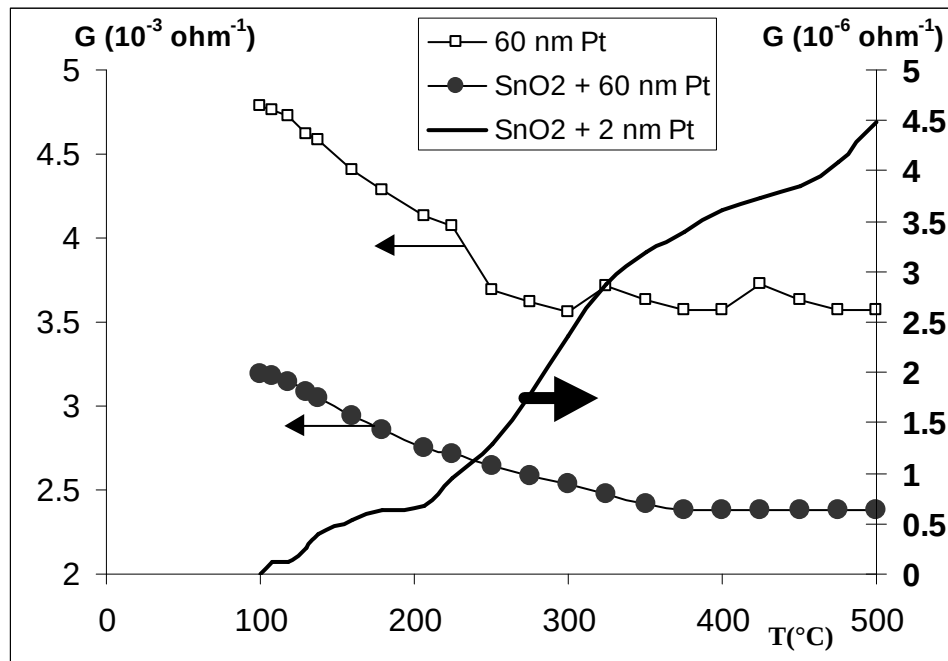


Figure 11 : Courbes $G=f(T)$ sous air obtenues pour différentes structures.

b) Discussion

Tant que l'épaisseur de platine est inférieure à 30 nm, on conserve un comportement de type semi-conducteur à savoir une augmentation de la conductance en fonction de la température. Pour des épaisseurs de platine supérieures à 40 nm, le comportement de notre matériau se rapproche de celui d'une couche mince de métal. On assiste par conséquent à un effet de court-circuit électrique du dioxyde d'étain par le platine pour de fortes épaisseurs de métal. Cet effet de court-circuit est certainement dû au fait que la forte épaisseur de métal contribue à atteindre l'électrode de mesure soit par une diffusion à travers la couche sensible soit par des phénomènes de surface. Cela rejoint les observations de nombreux auteurs qui ont mis en évidence un tel phénomène [7,8 et 9] et qui s'accordent à dire que pour des épaisseurs de platine inférieures à 10 nm, le film métallique est formé d'agrégats discontinus et pour des épaisseurs supérieures, un film continu se forme.

En conclusion, nous dirons que tant que l'épaisseur de platine est limitée à 30 nm on conserve un comportement de type semi-conducteur et que si l'épaisseur est supérieure à 40 nm, un comportement métallique est observé.

II.1.2 Réponses électriques sous gaz

Les premiers essais réalisés en présence de CO, CH₄ et C₂H₅OH montrent que seules les couches qui présentent un comportement de type semi-conducteur donnent une réponse électrique. Cette remarque nous a conduit à limiter nos expériences à des couches inférieures à 30 nm.

a) Description des résultats

Comme le montre la figure 12, l'ajout de platine provoque une chute des sensibilités à 500°C. plus ou moins significative suivant le gaz. Pour mieux traduire cette évolution, nous avons reporté en figure 13 les valeurs des rapports λ . Excepté la légère diminution de $\lambda_1(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{CO})$, on constate que globalement aucun effet significatif n'est mis en évidence.

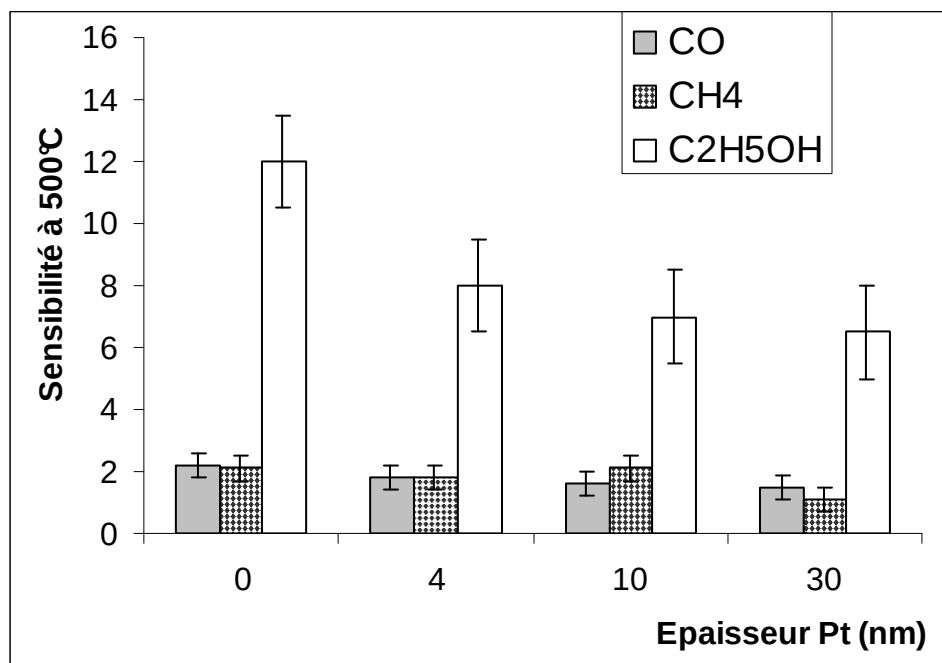


Figure 12: Influence de l'épaisseur de platine sur les sensibilités à CO 300 ppm, CH₄ 1000 ppm et C₂H₅OH 100 ppm à 500°C d'une couche mince de dioxyde d'étain

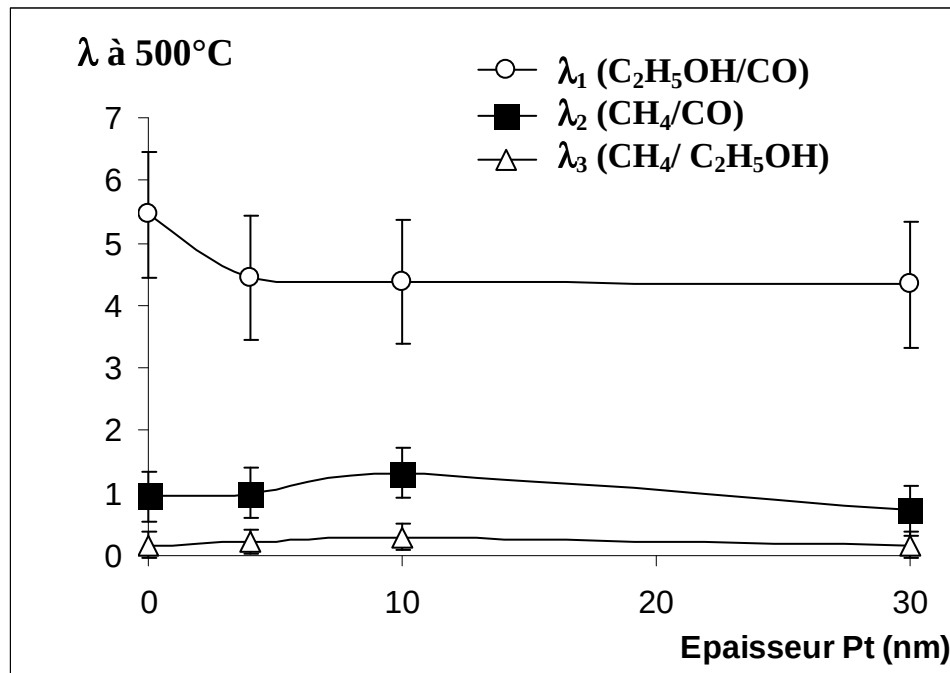


Figure 13 : Influence de l'épaisseur de platine sur les valeurs de λ à 500°C pour une couche mince de dioxyde d'étain.

En ce qui concerne les courbes $G = f(T)$, si l'allure des courbes est semblable sous méthane et sous alcool, un phénomène complexe est mis en évidence sous CO. Comme l'indique la figure 14, un pic de détection à 150°C apparaît sous monoxyde de carbone

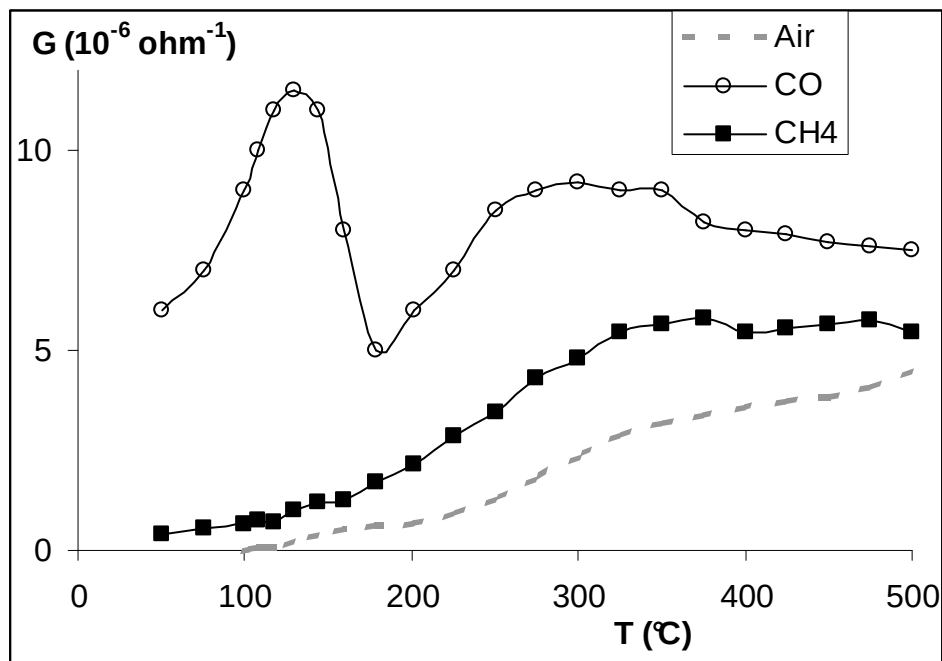


Figure 14: Courbes $G=f(T)$ obtenues pour une couche mince de dioxyde d'étain disposant d'une membrane de platine de 10 nm sous air, CO 300 ppm et CH₄ 1000 ppm

b) Discussion

Globalement, on ne retrouve pas l'augmentation des coefficients λ telle qu'elle a été envisagée à l'issue des tests de catalyse : l'effet de la membrane de platine sur les propriétés de détection du dioxyde d'étain en couche mince n'est pas en accord avec les propriétés catalytiques du platine.

De très nombreuses études concernant le dioxyde d'étain auquel on a ajouté du platine ou du palladium font état du décrochement observé à basse température sous CO [10, 11, 12 et 13]. Notre objectif est de tester l'efficacité des membranes aux alentours de 500°C, nous n'allons donc pas focaliser notre étude sur ce phénomène qui apparaît aux plus basses températures.

On peut toutefois souligner que des tests relatifs aux effets des différents gaz et de la température sur le comportement électrique d'une couche mince de platine de 27 nm ont été réalisés. La couche mince métallique est déposée à la surface d'un substrat d'alumine muni de deux électrodes d'or de 400 nm d'épaisseur.

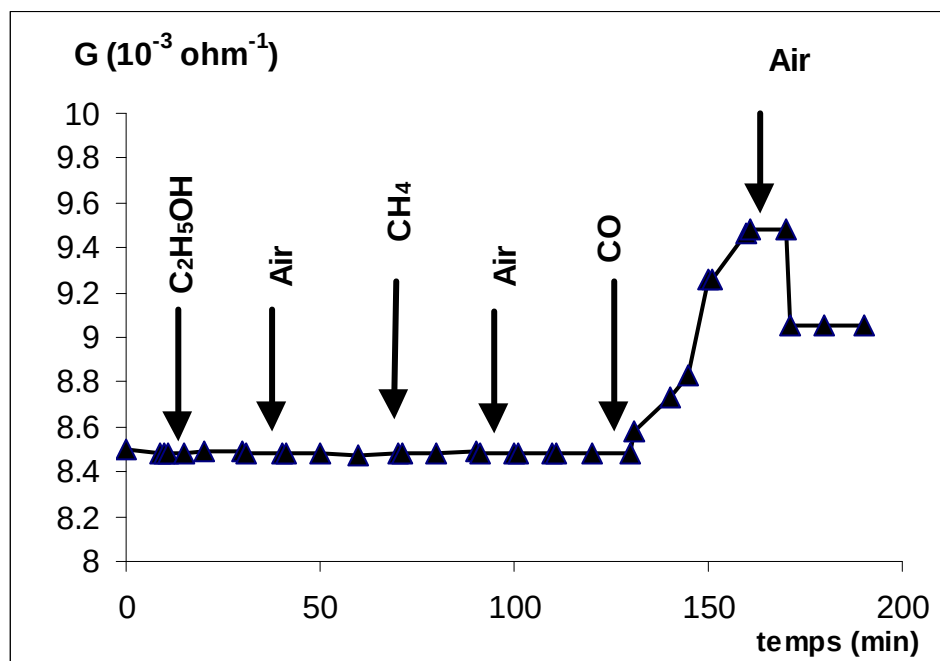
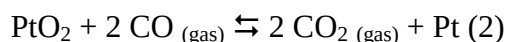
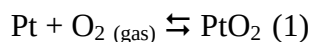


Figure 15: Conductance d'une couche mince de platine de 27 nm à 100 °C sous air, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 100 ppm, CH_4 1000 ppm, et CO 300 ppm

Comme le montre la figure 15, il est possible de mettre en évidence un effet électrique, à savoir une augmentation de conductivité uniquement sous CO. Cet effet observé pour des

températures inférieures à 250°C n'est pas parfaitement réversible dans nos conditions de test. Par analogie au modèle développé par M. Gaidi [13], et sachant que le platine est actif vis-à-vis de l'oxydation du CO dès 150°C, on peut proposer une interprétation basée sur une série de réactions d'oxydo-réduction qui mettent en jeu le métal :



PtO₂ représente un film d'oxyde superficiel. Notre caractérisation par rayons X du film de platine n'a pas permis de mettre en évidence la présence d'une telle phase mais d'autres études publiées et réalisées par EXAFS font état d'une telle structure [13].

A faible température, dans notre cas $T < 250^\circ\text{C}$, la vitesse de la réaction (1) est négligeable par rapport à celle de la réaction (2). On assiste donc à une réduction du film superficiel d'oxyde de platine qui conduit à une augmentation de conductance [14]. A plus haute température, la vitesse de la réaction (1) est proche de celle de la réaction d'oxydation du CO, la consommation de PtO₂ n'est plus significative et aucun effet électrique n'est perceptible.

Dans le cadre du système dioxyde d'étain associé au platine, le décrochement observé sous CO à basse température peut par conséquent être attribué aux réactions chimiques propres aux particules de platine.

Compte tenu des résultats exposés, on peut conclure que le dépôt d'une membrane de platine à la surface du dioxyde d'étain en couche mince ne permet pas d'améliorer la détection sélective du CH₄ par rapport à CO et C₂H₅OH à 500°C.

II.2 Cas des couches épaisses de dioxyde d'étain associées à une membrane de platine

Les effets du platine seront testés sur deux types de configurations à savoir :

- Electrodes d'or positionnées au-dessus de la couche sensible
- Electrodes d'or positionnées au-dessous de la couche sensible.

II.2.1 Réponse électrique sous air

Les résultats présentés dans ce paragraphe sont indépendants de la position des électrodes.

Comme l'indique la figure 16, aux faibles épaisseurs le platine provoque une diminution de la conductance sous air à 500°C. Une brusque augmentation est observée pour des épaisseurs supérieures à 30 nm puisque l'on passe d'une conductance de $3 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1}$ pour une membrane de 10 nm à une conductance de 10^{-3} ohm^{-1} pour une membrane de 50 nm.

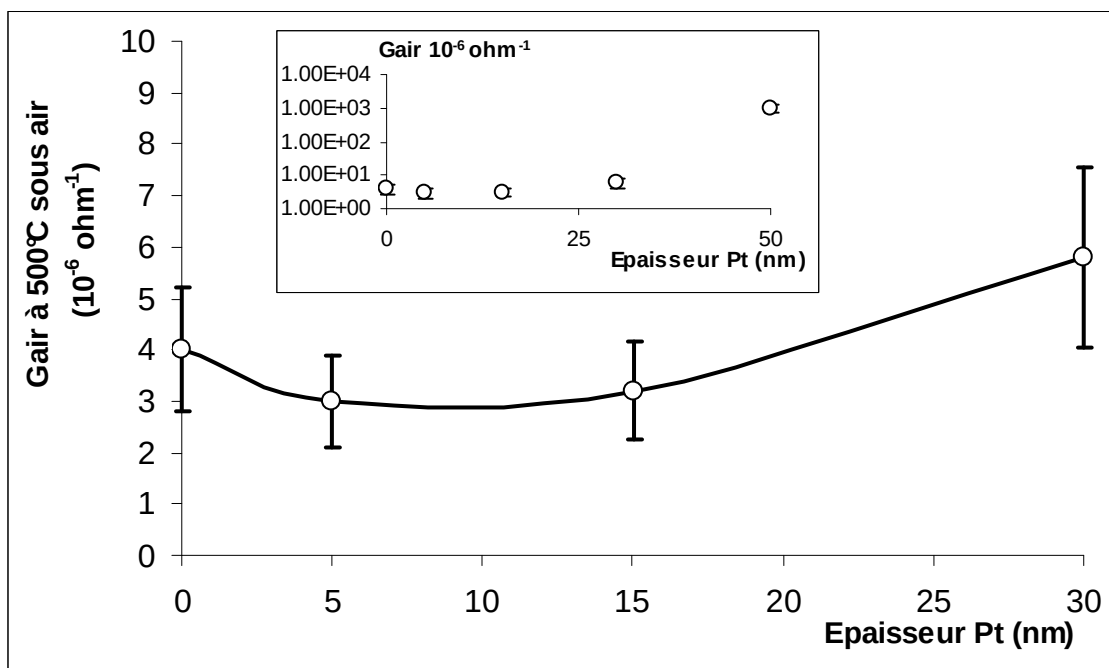


Figure 16 : Influence de l'épaisseur de platine sur la conductance à 500°C sous air d'une couche épaisse de dioxyde d'étain. L'encart présente la même évolution en échelle logarithmique

Par ailleurs, et comme pour les couches minces de dioxyde d'étain, nous avons vérifié qu'un comportement de type semi-conducteur est observé pour toute épaisseur inférieure à 30 nm. A partir de 40 nm, on observe un comportement de type métallique.

II.2.1 Réponse électrique sous gaz

Comme cela a été évoqué dans le cadre des couches minces de dioxyde d'étain, aucune détection de gaz n'est possible pour une épaisseur de platine supérieure à 40 nm. Les épaisseurs de platine seront également limitées à 30 nm.

a) Electrodes positionnées au-dessous de la couche sensible

α) Présentation des résultats

L'évolution des sensibilités et des rapports de sensibilité est présentée en figure 17 et 18.

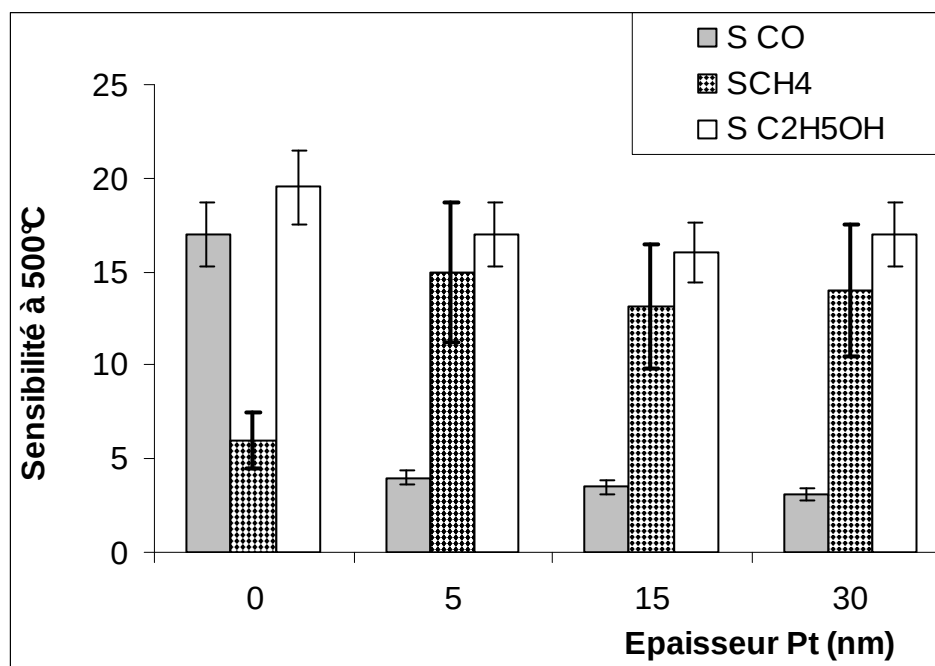


Figure 17 : Influence de l'épaisseur de platine sur les sensibilités à CO 300 ppm, CH₄ 1000 ppm et C₂H₅OH 100 ppm à 500°C d'une couche épaisse de dioxyde d'étain muni d'électrodes situées au-dessous de la couche sensible

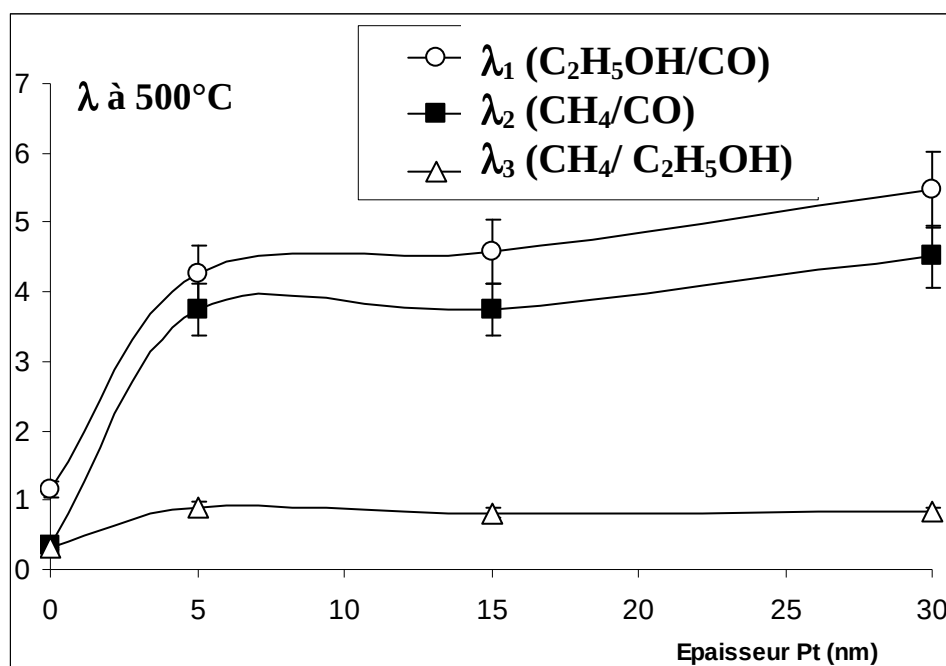


Figure 18 : Influence de l'épaisseur de platine sur les rapports de sensibilité à 500°C d'une couche épaisse de dioxyde d'étain munie d'électrodes situées au-dessous de la couche sensible

On note une très nette diminution de la sensibilité au CO alors que la réponse à l'alcool est légèrement atténuée. La sensibilité au CH₄ subit quant à elle une légère augmentation. En ce qui concerne les évolutions des valeurs de λ , une importante augmentation de λ_1 (C₂H₅OH/CO) et λ_2 (CH₄/CO) est observée alors que λ_3 (CH₄/C₂H₅OH) subit une légère augmentation.

L'augmentation de l'épaisseur de platine ne permet pas de modifier les résultats obtenus pour une épaisseur de platine de 5 nm.

Comme l'indique la figure 19, la structure dioxyde d'étain en couche épaisse associée au Pt présente elle aussi un pic de détection sous CO à basse température, ce pic étant moins net que pour une couche mince de dioxyde d'étain associée à une membrane de platine. Par ailleurs, on remarquera qu'à des températures inférieures à 400°C, le matériau reste très sensible à l'action de l'alcool.

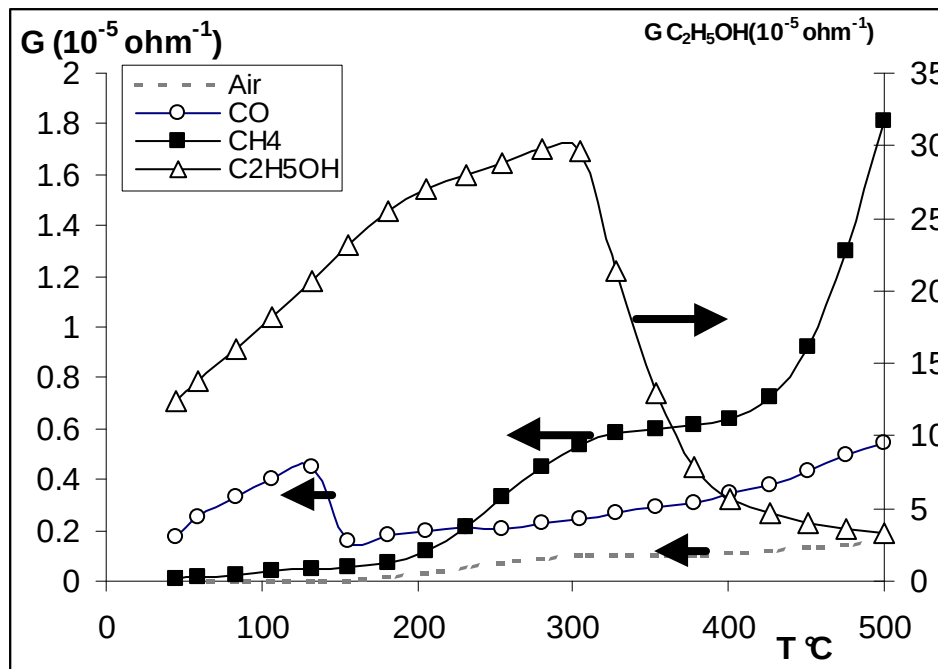


Figure 19: Courbes $G=f(T)$ obtenues pour une couche épaisse de dioxyde d'étain avec une membrane de platine de 5 nm de platine sous air, CO 300 ppm, CH₄ 1000 ppm et C₂H₅OH 100 ppm avec des électrodes situées au-dessous de la couche sensible.

β) Discussion

Contrairement aux résultats observés en couches minces, l'ajout de platine induit pour les couches épaisses une augmentation des valeurs de λ telle qu'elle a été envisagée à l'issue des tests de catalyse. On peut vérifier que les effets obtenus pour une épaisseur de 5 nm de platine ne sont pas modifiés pour des épaisseurs supérieures.

Afin d'expliquer la moins bonne efficacité du platine vis-à-vis de la diminution du signal relatif à l'alcool, et par comparaison avec les tests catalytiques on peut évoquer d'une part la formation de vapeur d'eau au cours de l'oxydation de C₂H₅OH qui va provoquer une augmentation de conductance [15]. D'autre part, il est possible que la conversion de l'alcool soit légèrement inférieure à 100%, les sous-produits non oxydés sont susceptibles d'induire un effet électrique non négligeable sur le matériau sensible.

En conclusion, une membrane de platine associée à une couche épaisse de dioxyde d'étain muni d'électrodes positionnées en dessous de la couche sensible permet d'améliorer sensiblement le caractère sélectif vis-à-vis du CH₄ par rapport à CO et C₂H₅OH.

b) Electrodes positionnées au-dessus de la couche sensible

Les résultats obtenus sous gaz sont reportés en figure 20 et 21.

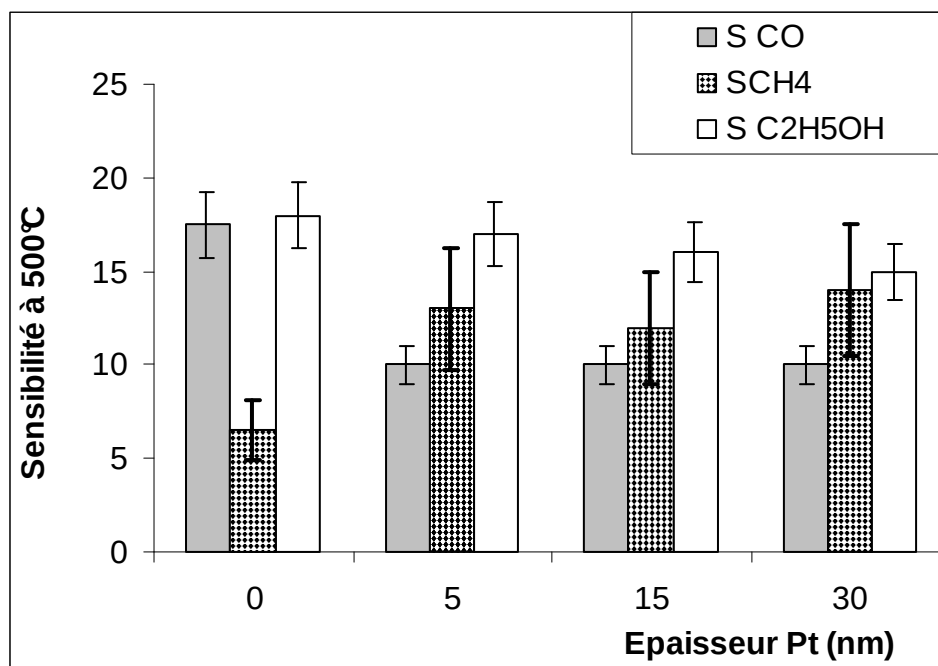


Figure 20 : Influence de l'épaisseur de platine sur les sensibilités à CO 300 ppm, CH₄ 1000 ppm et C₂H₅OH 100 ppm à 500°C d'une couche épaisse de dioxyde d'étain muni d'électrodes situées au-dessus de la couche sensible

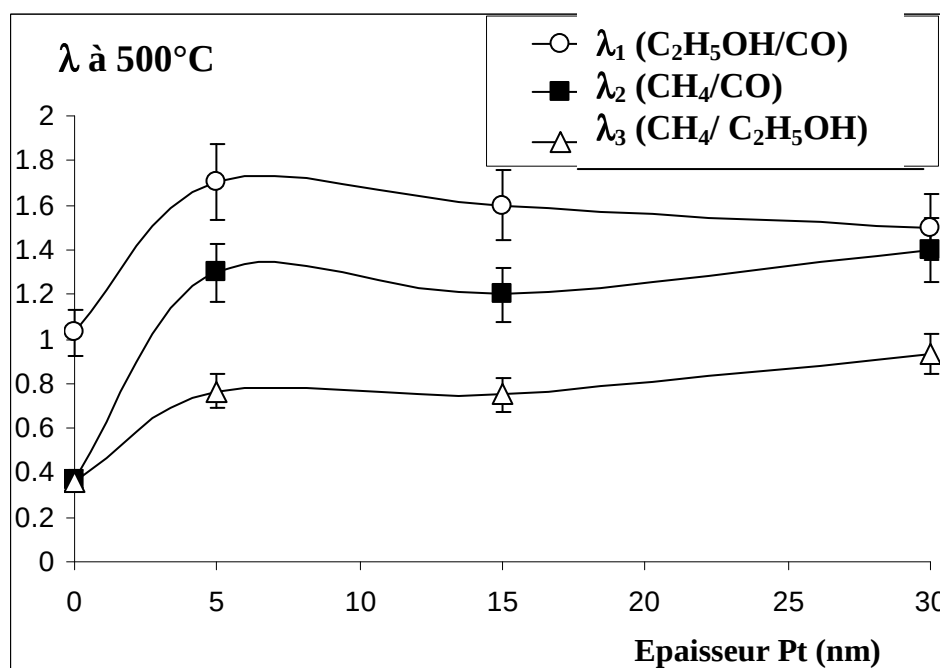


Figure 21 : Influence de l'épaisseur de platine sur les valeurs de λ à 500°C d'une couche épaisse de dioxyde d'étain munie d'électrodes situées au-dessus de la couche sensible.

On assiste à une augmentation des valeurs de λ mais l'effet de la membrane de platine est moins net que dans le cas d'électrodes déposées au-dessous de la couche sensible tout au moins en ce qui concerne les rapports $\lambda_1(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{CO})$ et $\lambda_2(\text{CH}_4/\text{CO})$. Pour une épaisseur de platine de 15 nm, $\lambda_2(\text{CH}_4/\text{CO})$ est proche de 1,2 pour des électrodes positionnées en dessus de la couche sensible alors qu'il atteint 4 pour des électrodes positionnées en dessous de la couche sensible.

Par ailleurs, nous avons vérifié la présence du pic sous CO à basse température.

II.3 Bilan

Les effets de la membrane de platine sous air sont semblables pour les couches minces et les couches épaisses de dioxyde d'étain : les faibles épaisseurs de platine induisent une chute de la conductance sous air alors que des épaisseurs supérieures à 40 nm conduisent à un effet de court-circuit. Nous reviendrons sur la diminution de conductance dans le chapitre consacré à la proposition d'un modèle physico-chimique.

Les résultats obtenus sous gaz peuvent être résumés dans le tableau 1 :

Epaisseur Pt (nm) :	0  40	40 
SnO₂ en couche mince	Désaccord avec les tests catalytiques du Pt Pas d'amélioration de la sélectivité	Comportement métallique Aucune détection de gaz possible
SnO₂ en couche épaisse Electrodes dessous	Bon accord avec les tests catalytiques du Pt Amélioration de la sélectivité par rapport à CH ₄	Comportement métallique Aucune détection de gaz possible
SnO₂ en couche épaisse Electrodes dessus	Accord avec les tests catalytiques du Pt Amélioration de la sélectivité par rapport à CH ₄ de façon moins nette qu'avec des électrodes situées au-dessous du SnO ₂	Comportement métallique Aucune détection de gaz possible

Tableau 1 : Effets d'une membrane de platine sur les propriétés de détection de différentes structures à base de dioxyde d'étain

Globalement, lorsqu'elle est déposée à la surface d'une couche épaisse de dioxyde d'étain la membrane de platine permet d'obtenir un matériau qui présente une meilleure

sensibilité au CH_4 en présence de CO et de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et cela dans les conditions de concentration choisies.

L'effet bénéfique pour la sélectivité diminue lorsque les électrodes sont situées au-dessus de la couche sensible et donc en contact avec la membrane de platine.

Pour les couches minces de dioxyde d'étain, l'effet attendu du platine n'est pas observé. La différence de comportement en regard de l'amélioration de la sélectivité grâce aux propriétés catalytiques du platine pourrait être expliquée par des effets électriques liés à la membrane métallique.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons imaginé introduire une couche isolante entre la couche mince de dioxyde d'étain et la membrane métallique. Cette procédure a été étendue aux couches épaisses de dioxyde d'étain disposant d'électrodes situées au-dessous de l'élément sensible afin de s'affranchir de l'effet de court-circuit qui apparaît pour de fortes épaisseurs de platine.

III. Etude et rôle d'une membrane de platine déposée en surface d'une structure SnO_2 associée à une céramique isolante

Le choix de la céramique isolante a été partiellement déterminé par la nature des couches sensibles.

En ce qui concerne les couches minces de dioxyde d'étain, il a été possible de déposer soit des couches minces d'alumine, soit des couches épaisses de silice.

En ce qui concerne les couches épaisses de dioxyde d'étain, seule la technique de sérigraphie en couche épaisse a pu être développée à partir de la silice.

L'alumine et la silice ont la réputation d'être bon isolants. Comme cela a été évoqué dans le chapitre II, leur utilisation sous forme de couches minces ou épaisses exige des appareillages ou des encres adaptées. Les couches d'alumine ont pu être déposées sous forme de couches minces grâce à une collaboration avec le Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de Grenoble dirigé par le professeur Labeau qui dispose d'une méthode de dépôt par pyrosol [16].

En ce qui concerne la silice, nous avons bénéficié des recherches menées par B. Rivière au sein du laboratoire [17] qui a mis au point une encre à base de silice.

III.1 Cas des couches minces de dioxyde d'étain

III.1.1 Etude du comportement électrique du dioxyde d'étain en couche mince associé à une céramique isolante

Cette étude a pour objectif de déterminer la seule influence de la céramique isolante sur les performances de la couche mince de dioxyde d'étain. L'épaisseur des couches minces d'alumine testée est comprise entre 35 et 150 nm alors que la couche épaisse de silice présente une épaisseur de 20 μm .

a) Cas de l'alumine

Nous avons vérifié que les variations de conductances sous air du dioxyde d'étain dues à la présence de l'alumine étaient négligeables quelle que soit l'épaisseur de la couche isolante. Par ailleurs, et comme le montre la figure 22, l'alumine ne provoque pas de modification significative des sensibilités aux différents gaz.

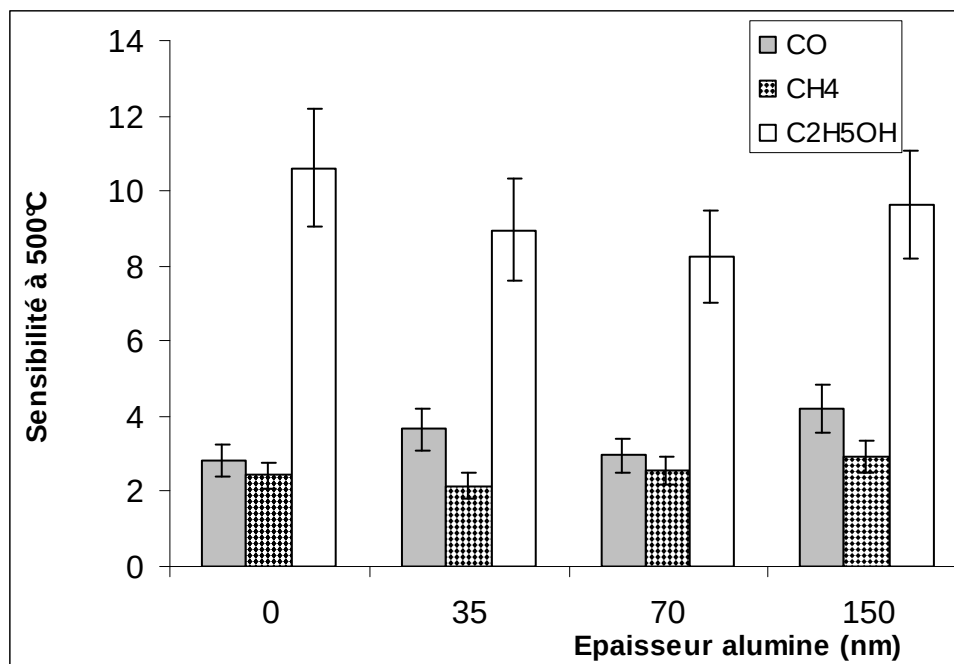


Figure 22 : Influence de l'épaisseur d'alumine sur les sensibilités à CO 300 ppm, CH₄ 1000 ppm et C₂H₅OH 100 ppm à 500°C d'une couche mince de dioxyde d'étain muni

Ce résultat implique que cette couche n'intervient pas de façon physique ou chimique vis-à-vis des gaz testés.

b) Cas de la silice

L'effet de la couche de silice sur les propriétés électriques du dioxyde d'étain est présenté en figure 23. Si une légère augmentation de la conductance à 500°C est observée, aucun effet significatif n'est mis en évidence en ce qui concerne les sensibilités aux gaz.

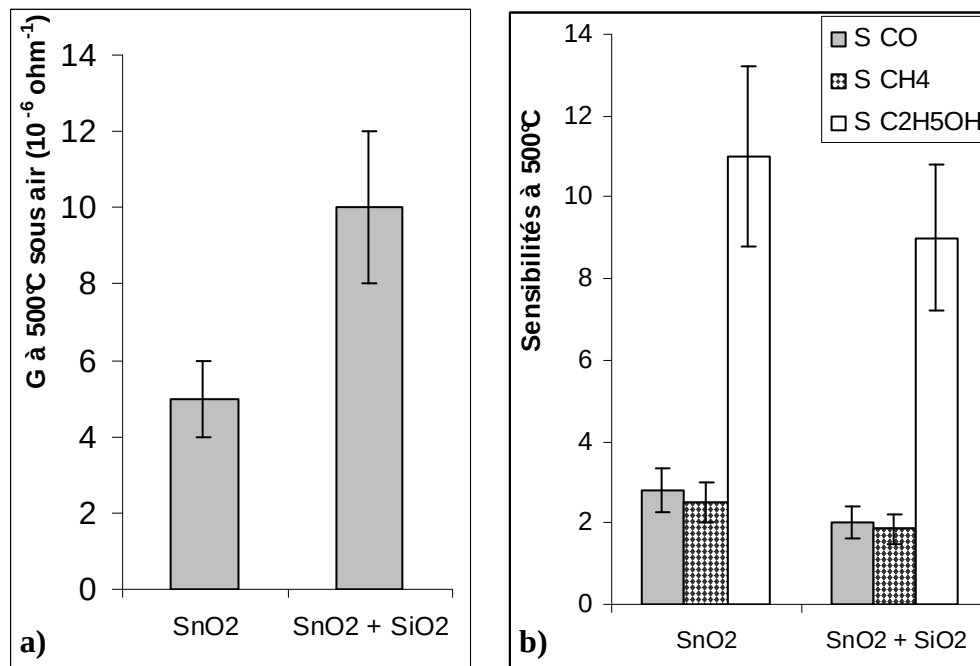


Figure 23 : Influence d'une couche épaisse de silice de 20 μm sur les propriétés électriques d'une couche mince de dioxyde d'étain à 500°C - a : conductance sous air et b : sensibilités aux gaz

En ce qui concerne la valeur de conductance à 500°C, la légère augmentation observée semble conforme aux résultats évoqués dans le chapitre I qui tendent à montrer qu'une couche céramique en silice ou en alumine est susceptible de gêner l'adsorption de l'oxygène à la surface du dioxyde d'étain et ainsi conduire à une augmentation de conductance [18].

En résumé, on retiendra que ces deux couches isolantes préservent les propriétés de détection du dioxyde d'étain.

III.1.2 Etude et rôle d'une membrane de platine déposée sur une structure dioxyde d'étain en couche mince associée à une céramique isolante

Différents types d'échantillons ont été testés.

Les premiers concernent une couche mince de dioxyde d'étain de 70 nm associée à une couche mince d'alumine dont l'épaisseur peut varier de 35 à 150 nm et à une membrane de platine dont l'épaisseur peut varier de 2 à 50 nm.

Les seconds concernent une couche mince de dioxyde d'étain de 70 nm disposant d'électrodes situées en dessous de l'élément sensible associée à une couche épaisse de silice de 20 μm et à une membrane de platine dont l'épaisseur peut varier de 2 à 50 nm.

a) Effets du platine déposé sur une couche mince d'alumine

L'influence de l'épaisseur de platine sur la conductance d'une couche mince de dioxyde d'étain associée à une couche mince d'alumine de 70 nm est présentée en figure 25. L'évolution est semblable à celle obtenue en l'absence de couche d'alumine.

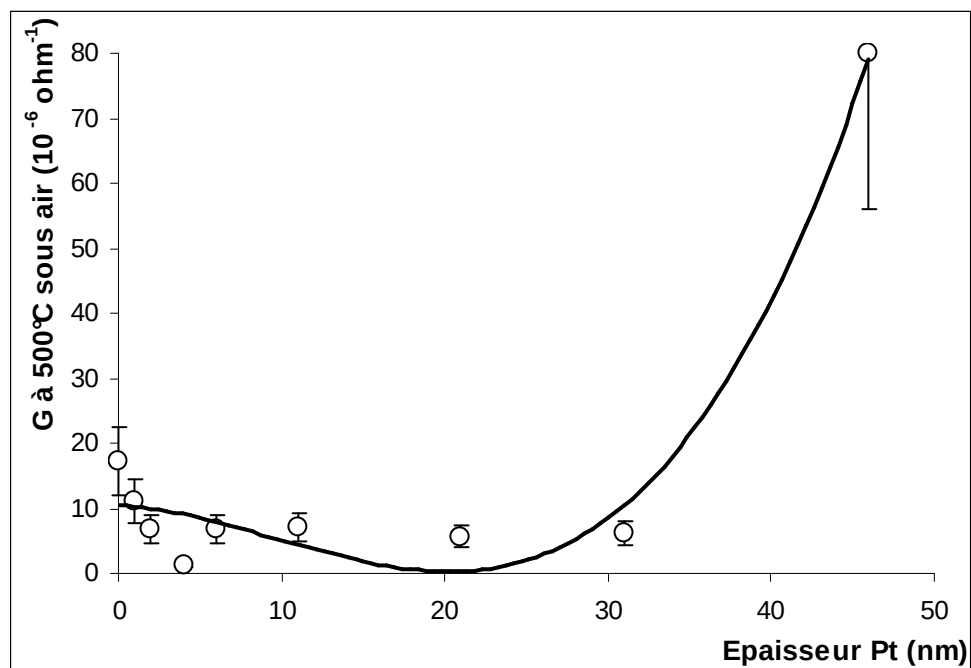


Figure 25: Influence de l'épaisseur de platine sur la conductance sous air à 500°C d'une couche mince de dioxyde d'étain sur laquelle a été déposé 70 nm d'alumine

Un comportement de type métallique est observé pour une membrane de platine de l'ordre de 40 nm. Le même type de comportement est observé pour toutes les épaisseurs d'alumine testées.

En ce qui concerne les performances relatives aux différents gaz, la figure 25 nous indique que l'ajout de platine ne modifie pas les sensibilités aux gaz à 500°C. Nous avons également vérifié la présence du pic CO à basse température.

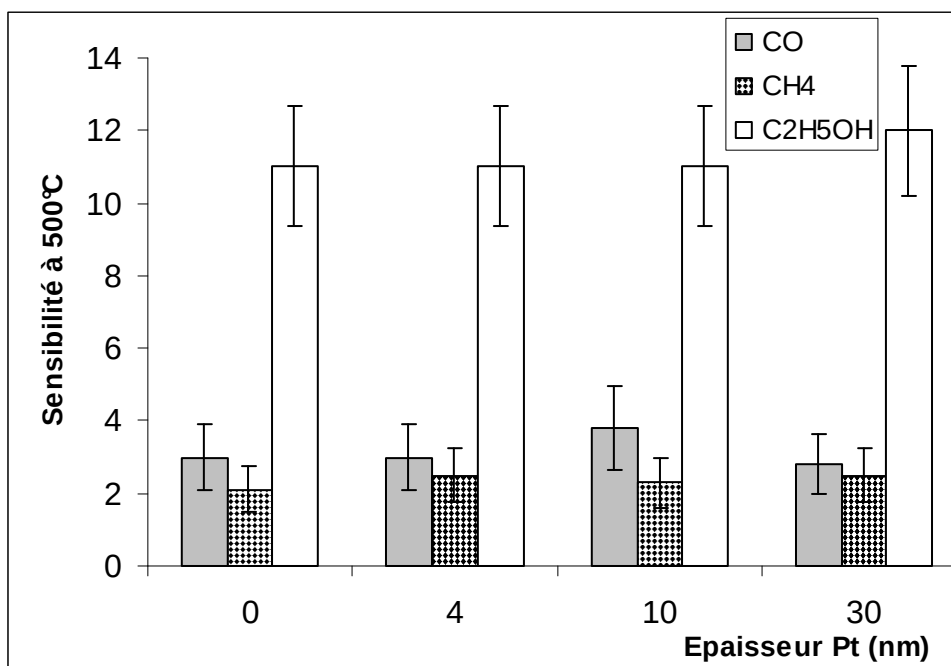


Figure 25 : Influence de l'épaisseur de platine sur les sensibilités à CO 300 ppm, CH₄ 1000 ppm et C₂H₅OH 100 ppm à 500°C d'une couche mince de dioxyde d'étain sur laquelle a été déposé 70 nm d'alumine

La persistance de l'apparition du comportement métallique semble indiquer que les couches d'alumine testées sont trop fines pour éviter une diffusion du platine et donc isoler la membrane métallique de la couche sensible.

Cette configuration apparaît moins performante que celle où le platine était directement déposé sur le dioxyde d'étain en couche mince (voir le paragraphe II.1.2) puisque dans ce cas on observe aucune modification des sensibilités vis-à-vis de l'ensemble des gaz.

b) Effets du platine déposé sur une couche épaisse de silice

Le dépôt d'une membrane de platine de 10 nm à la surface de la structure mixte couche mince de dioxyde d'étain associée à une couche épaisse de silice provoque une chute importante de la conductance sous air à 500°C puisque l'on passe d'une conductance de l'ordre de 10^{-5} ohm^{-1} à 10^{-7} ohm^{-1} en présence de platine. Nous avons vérifié qu'aucun comportement de type métallique n'apparaît pour des membranes de platine de 50 nm.

On montre par ailleurs en figure 26 que les valeurs des rapports λ augmentent avec l'ajout de platine, ce qui est conforme à nos prévisions. En fait, la faible valeur de conductance sous air à 500°C ne permet pas d'accéder avec précision aux valeurs de sensibilités qui s'expriment selon $S = G_{\text{gaz}}/G_{\text{air}}$.

Sur le plan purement physico-chimique, cette solution apparaît donc comme une solution satisfaisante et beaucoup plus performante que celle observée avec le même dispositif obtenu sans couche isolante.

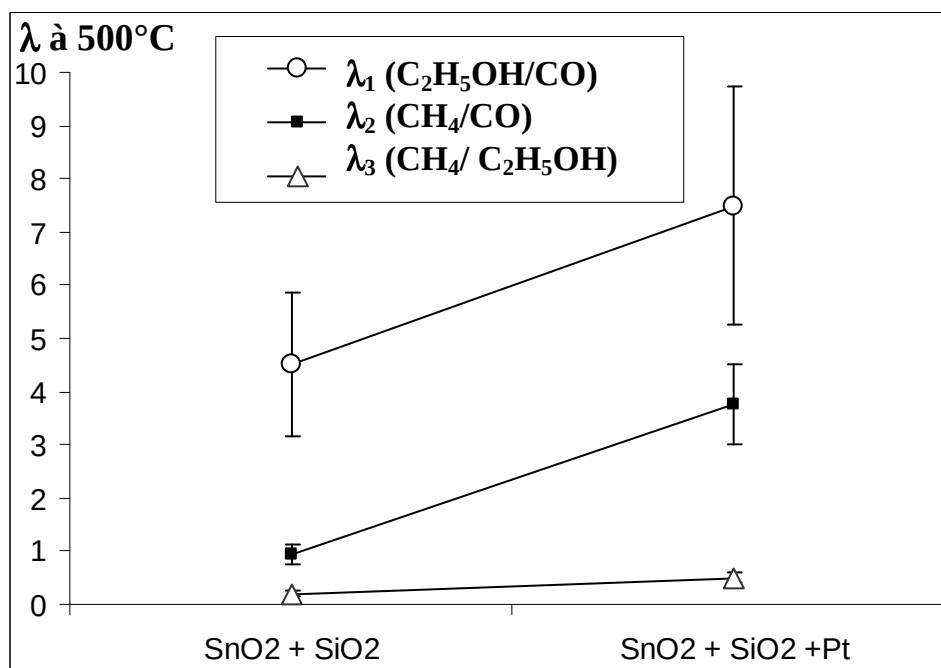


Figure 26 : Influence d'un dépôt de 10 nm de platine sur les sensibilités à CO 300 ppm, CH₄ 1000 ppm et C₂H₅OH 100 ppm à 500°C d'une couche mince de dioxyde d'étain associée à une couche épaisse de silice.

L'absence de court-circuit laisse supposer ici que la couche épaisse de silice est suffisamment épaisse pour jouer pleinement son rôle d'isolant, contrairement à la couche mince d'alumine précédemment testée.

III.2 Cas des couches épaisses de dioxyde d'étain

Comme cela a été précisé dans le chapitre relatif à la description des échantillons, seules les couches sensibles qui présentent des électrodes situées au-dessous de l'élément sensible vont être associées à une couche épaisse de silice.

III.2.1 Etude du comportement électrique du dioxyde d'étain en couche épaisse associé à une céramique isolante

Cette étude a pour objectif de déterminer la seule influence de la céramique isolante sur les performances de la couche épaisse de dioxyde d'étain. L'épaisseur des couches épaisses de silice testée est comprise entre 20 et 80 μm alors que la couche épaisse de dioxyde d'étain présente une épaisseur de 20 μm .

Les influences de l'épaisseur de silice sur les conductances sous air et les sensibilités à 500 °C sont présentées respectivement en figures 27 et 28.

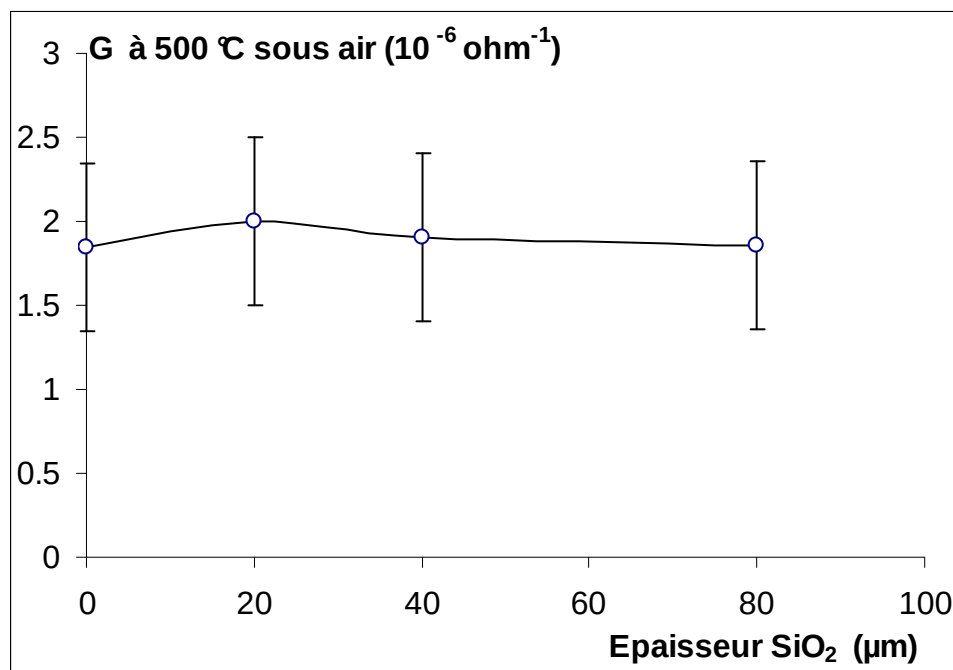


Figure 27: Influence de l'épaisseur de silice sur la conductance à 500°C d'une couche épaisse de dioxyde d'étain

Globalement, et pour toutes les épaisseurs de silice testées, aucun effet significatif sous air et sous gaz n'est mis en évidence. Nous avons par ailleurs vérifié que les courbes relatives à l'évolution de la conductance en fonction de la température obtenues pour les composés SnO₂ associé à une couche épaisse de SiO₂ sont semblables.

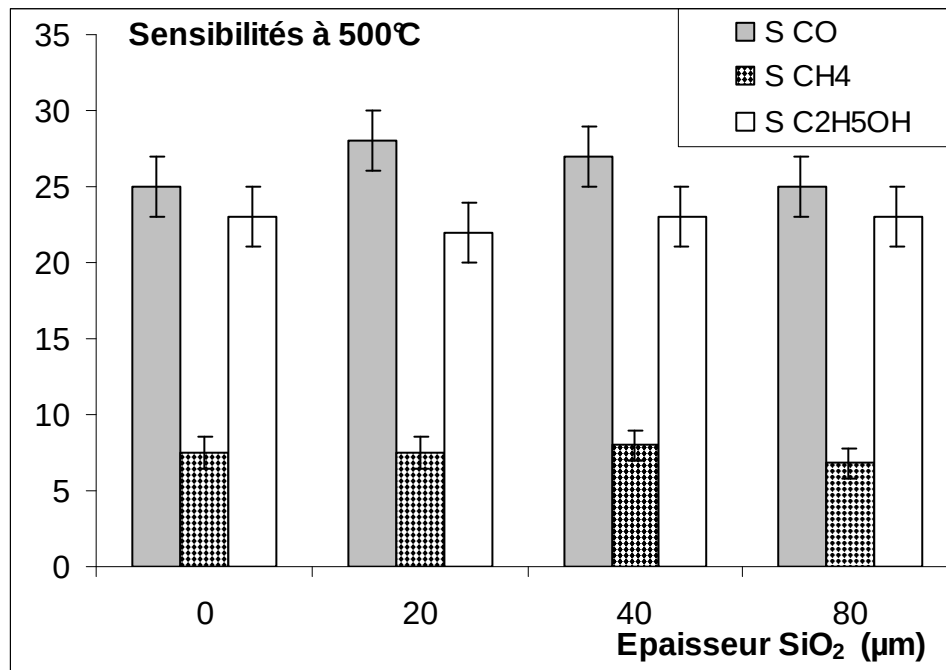


Figure 28 : Influence de l'épaisseur de silice sur les sensibilités à CO 300 ppm, CH₄ 1000 ppm et C₂H₅OH 100 ppm à 500°C d'une couche épaisse de dioxyde d'étain

De tels résultats laissent supposer que la silice présente une porosité suffisante pour ne pas gêner la diffusion des gaz testés.

En résumé, on peut dire que quelle que soit l'épaisseur de la couche de silice, les propriétés électriques du dioxyde d'étain en couche épaisse sont préservées.

III.2.2 Etude et rôle d'une membrane de platine déposée sur une structure dioxyde d'étain en couche épaisse associée à une céramique isolante

Les tests concernent une couche épaisse de dioxyde d'étain de 20 μm associée à une couche épaisse de silice dont l'épaisseur peut varier entre 20 et 80 μm et à une membrane de platine dont l'épaisseur peut varier entre 2 et 50 nm.

L'influence de l'épaisseur de platine sur les conductances à 500 °C des structures SnO_2 associées à 40 μm de SiO_2 est présentée en figure 29. On observe une légère chute de la conductance en présence de platine. Cette conductance se stabilise pour les plus fortes épaisseurs de platine. Dans ce cas, aucun effet de court-circuit n'apparaît. Les évolutions sont semblables pour toutes les épaisseurs de silice testées.

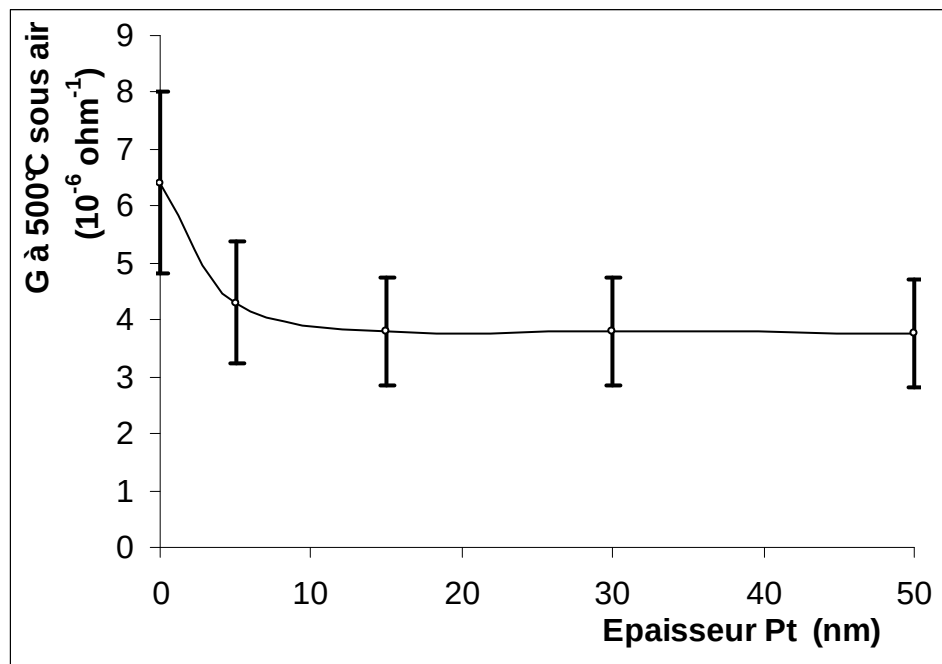


Figure 29 : Influence de l'épaisseur de platine sur la conductance à 500 °C d'une couche épaisse de dioxyde d'étain associée à une couche de 40 μm de silice

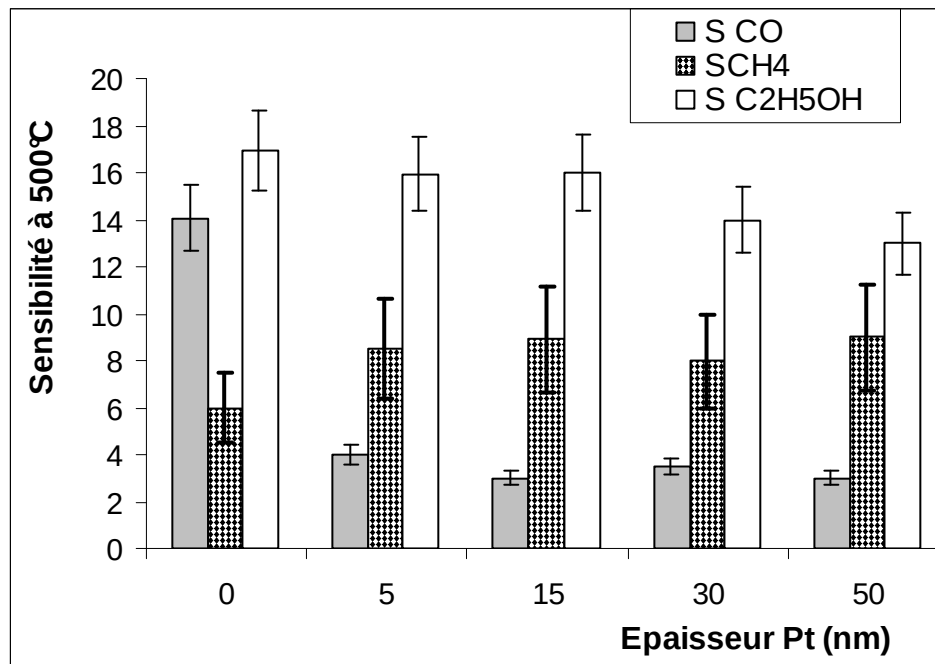


Figure 30 : Influence de l'épaisseur de platine sur les sensibilités à CO 300 ppm, CH₄ 1000 ppm et C₂H₅OH 100 ppm à 500°C d'une couche épaisse de dioxyde d'étain associée à une couche de 40 μ m de silice

Ces résultats permettent donc de ne pas limiter notre étude à des membranes de platine de faibles épaisseurs.

Les effets de la membrane de platine sous gaz sont présentés en figure 30 et 31.

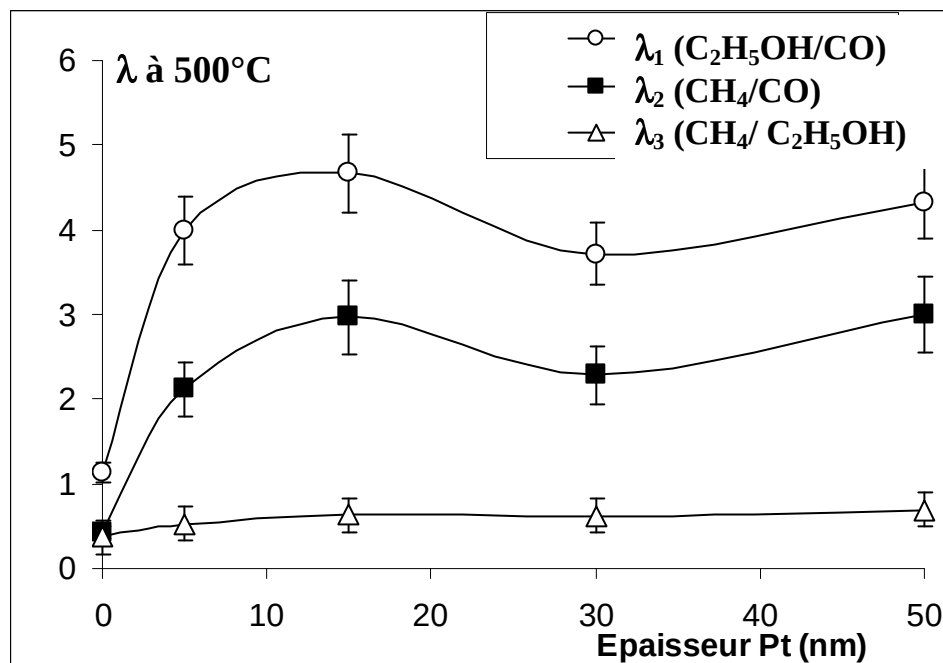


Figure 31: Influence de l'épaisseur de platine sur les sensibilités à CO 300 ppm, CH₄ 1000 ppm et C₂H₅OH 100 ppm à 500°C d'une couche épaisse de dioxyde d'étain associée à une couche de silice de 40 μ m

Le platine provoque une nette diminution de la réponse au CO et une plus légère diminution de la réponse à l'alcool. Les valeurs de λ augmentent toutes en présence de platine mais l'augmentation de l'épaisseur de métal n'induit pas d'effet significatif.

Par ailleurs, et comme l'indique la figure 32, on observe une très nette diminution du pic CO à basse température en présence de la couche de silice, ce qui confirme son rôle isolant puisque ce phénomène est attribué à un effet électrique propre au platine (voir paragraphe II.1.2 figure 15).

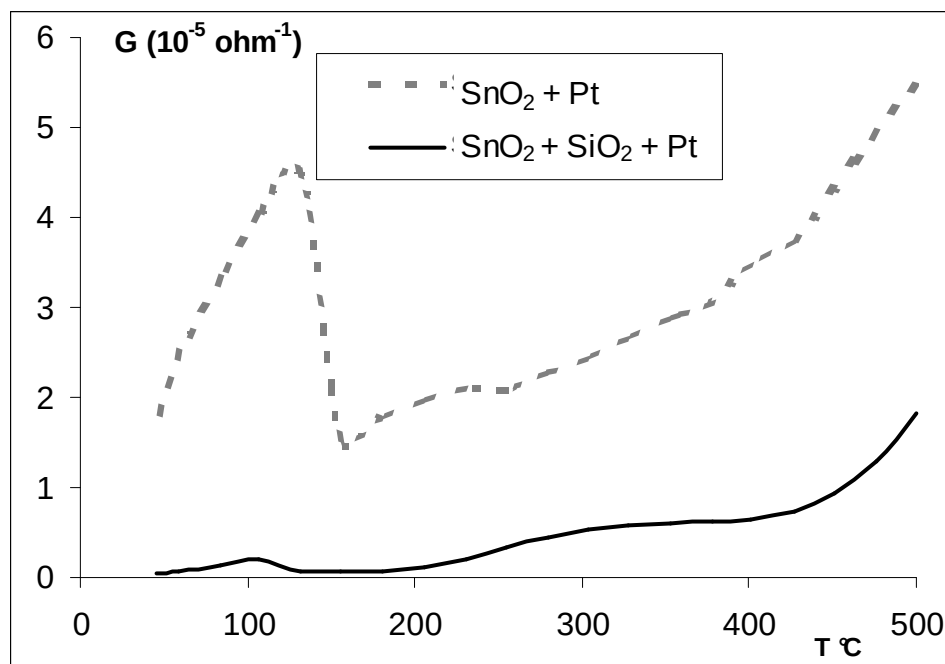


Figure 32 : Courbes $G=f(T)$ obtenues sous CO 300 ppm pour différentes structures : SnO₂ en couche épaisse associé à 5 nm de Pt ou SnO₂ en couche épaisse associé à 40 μ m de SiO₂ et associés à 5 nm de Pt

On retiendra qu'il est possible de s'affranchir de l'effet de court-circuit en introduisant une couche épaisse de silice entre le dioxyde d'étain et la membrane de platine. Les résultats sous gaz sont globalement en accord avec les propriétés catalytiques du platine. Les performances filtrantes de l'ensemble SiO₂ associé au Pt sont proches de celle obtenues avec le platine seul. Par ailleurs, les performances obtenues pour une membrane de platine de 5 nm ne sont pas améliorées pour des épaisseurs supérieures.

IV. Bilan général sur les tests avec une membrane de platine

L'ensemble des résultats relatifs à l'effet du platine sur les différentes structures étudiées est résumé dans le tableau 2.

ÉpaisseurPt(nm) :		0 → 40	40 →
Couche mince de SnO ₂	Sans couche isolante	Désaccord avec les tests catalytiques du Pt Pas d'amélioration de la sélectivité	Comportement métallique Aucune détection de gaz possible
	Avec une couche mince de Al ₂ O ₃	Désaccord avec les tests catalytiques du Pt Pas d'amélioration de la sélectivité	Comportement métallique Aucune détection de gaz possible
	Avec une couche épaisse de SiO ₂	Accord avec les tests catalytiques du Pt Amélioration de la sélectivité au CH ₄	
Couche épaisse de SnO ₂	Electrodes dessous sans couche isolante	Bon accord avec les tests catalytiques du Pt Amélioration de la sélectivité au CH ₄	Comportement métallique Aucune détection de gaz possible
	Electrodes dessus sans couche isolante	Accord avec les tests catalytiques du Pt Amélioration de la sélectivité au CH ₄	Comportement métallique Aucune détection de gaz possible
	Electrodes dessous avec une couche épaisse de SiO ₂	Bon accord avec les tests catalytiques du Pt Amélioration de la sélectivité au CH ₄	

Tableau 2 : Effets d'une membrane de platine sur les propriétés de détection de différentes structures à base de dioxyde d'étain associées ou non à une couche céramique

Pour tous les systèmes qui ne comportent pas de couche isolante :

➤ On observe un court-circuit pour les fortes épaisseurs de platine. L'effet électrique du platine est également mis en évidence par un pic de conductance à 150°C sous CO, mais ce phénomène est moins intense pour les couches épaisses de dioxyde d'étain.

➤ L'effet catalytique attendu du platine pour améliorer la sélectivité vis-à-vis du méthane est obtenu de façon nette pour la structure dioxyde d'étain en couche épaisse munie d'électrodes positionnées au-dessous de la couche sensible.

Pour les structures munies d'une couche isolante constituée d'une couche épaisse de silice :

➤ L'effet de court-circuit n'est plus observé et l'effet sous CO à faible température est nettement atténué.

➤ La sélectivité pour la détection de CH₄ vis-à-vis de CO et C₂H₅OH est améliorée de façon concordante avec les propriétés catalytiques du Pt

La couche mince d'alumine n'a pas permis de réaliser une isolation sur le dioxyde d'étain en couche mince.

Ces résultats confirment l'hypothèse émise en conclusion du paragraphe II.3 relative à un effet électrique lié à l'interaction SnO₂/Pt peut être pris en compte par la mesure de conductance dans le cadre d'une couche mince de dioxyde d'étain. Ainsi, même si les gaz CO et C₂H₅OH sont convertis par le platine, un effet électrique induit un signal. L'introduction d'une couche isolante supprime cet effet.

C'est ce genre de remarque qui nous a conduit à développer la série d'expériences concernant le rôle exact d'un métal dans les phénomènes électriques propres au dioxyde d'étain.

V. Mise en évidence expérimentale de l'effet des métaux sur les propriétés électriques du dioxyde d'étain

Au-delà de la réalisation de membranes métalliques filtrantes, les résultats précédents ont montré la nécessité de mieux cerner le rôle du métal vis-à-vis des propriétés électriques du dioxyde d'étain. Le phénomène de synergie entre un métal et le dioxyde d'étain a déjà été évoqué dans le chapitre relatif à la bibliographie.

Pour aborder cette étude et pour s'affranchir des phénomènes directement liés aux électrodes, nous avons conçu un réacteur capable d'isoler du point de vue gazeux différentes parties de notre échantillon. Le but étant de pouvoir injecter différents gaz sur les sections choisies. Une telle expérimentation nécessite par ailleurs l'élaboration d'échantillons spécifiques.

V.1 Choix des échantillons

Les deux types d'échantillons que nous allons tester sont présentés en figure 33. Ils se composent d'un barreau de dioxyde d'étain de 10 mm de longueur, 4 mm de largeur et 1 mm d'épaisseur. Les barreaux sont prélevés dans un bloc de dioxyde d'étain lui-même obtenu par pressage à 4000 bars puis frittage à 800°C d'une poudre commerciale de dioxyde d'étain (Prolabo). Les couches métalliques en or associées à ces échantillons sont réalisées par pulvérisation cathodique et présentent une épaisseur de 450 nm.

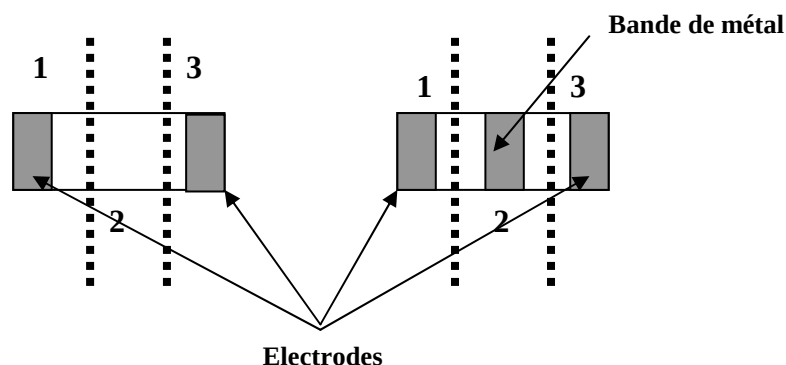


Figure 33 : Configuration des échantillons destinés aux tests de l'influence d'une zone métallique

Sur chaque échantillon, nous aurons à considérer trois sections différentes. Pour le premier type d'échantillon, les dépôts métalliques réalisés aux deux extrémités constitueront la première et la troisième section. La seconde section sera constituée uniquement de dioxyde d'étain.

Pour le second type d'échantillon on associera à cette deuxième section une couche métallique.

Dans les deux cas, les dépôts métalliques localisés en section 1 et 3 constitueront les électrodes de mesure.

V.2 Description du réacteur

Il s'agit de concevoir un réacteur qui permette d'une part de mesurer la conductance électrique des dispositifs étudiés et qui, d'autre part, permette de faire varier de façon indépendante les atmosphères gazeuses sur les différentes sections. En fait, de par la symétrie de notre dispositif deux zones seront à considérer à savoir une zone externe qui correspond aux sections 1 et 3 et une zone interne qui correspond à la section 2.

Un tel dispositif réalisé par J.C. Marchand est présenté en figure 34 [19]. Il se compose d'une double enveloppe qui permet d'imposer des conditions d'atmosphère gazeuse différentes dans les deux compartiments interne et externe. Le tube interne d'un diamètre de 10 mm comporte deux fenêtres rectangulaires diamétralement opposées qui permettent de glisser notre échantillon à travers ce même tube interne. La dimension des fenêtres est de 2 mm de largeur et de 5 mm de longueur c'est-à-dire très proche de celle du barreau. Au niveau de l'élément sensible, l'étanchéité est assurée par de la laine de quartz qui est insérée entre le barreau et le tube au niveau des deux fenêtres.

Le tube externe présente un diamètre de 25 mm. L'ensemble est placé dans un four vertical muni d'un système de régulation.

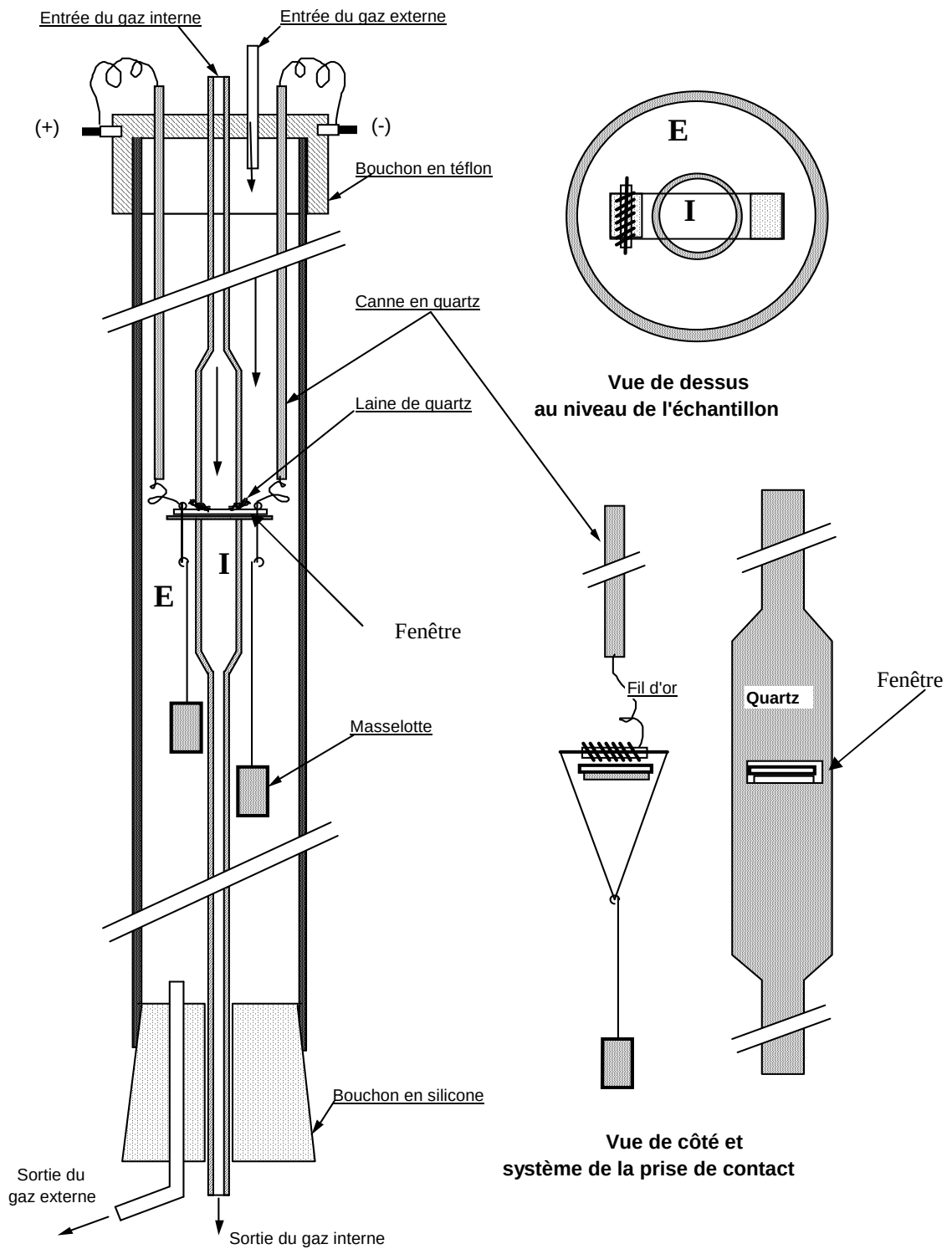


Figure 34 : Description du dispositif à double compartiments *Interne* et *Externe*

Afin de minimiser les fuites possibles, une même vitesse linéaire des gaz est appliquée dans les deux compartiments externe et interne, ce qui impose une relation entre les débits D de gaz et les diamètres d des deux tubes :

$$D_E \cdot d_E^2 = D_I \cdot d_I^2 \text{ soit } D_E = 6,25 D_I$$

Le débit interne est ajusté à 2 l/h et débit externe à 12,5 l/h.

L'étanchéité est contrôlée par un analyseur infrarouge.

Les expériences vont consister à placer alternativement un compartiment ou l'autre sous diverses atmosphères en conservant les valeurs de débit dans chaque compartiment telles qu'elles ont été définies.

Comme dans le cas des tests électriques des capteurs de gaz, l'acquisition électrique est assurée par un système par pont diviseur de tension. Toutefois, le contact électrique n'est plus assuré par un système de tige en inox mais par un système de masselottes.

Les expérimentations sont réalisées à 450 °C.

V.3 Résultats expérimentaux

V.3.1 Influence de la pression d'oxygène sur la conduction électrique

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à évaluer les effets d'une variation de la pression d'oxygène sur les deux zones du capteur à savoir les zones interne et externe. En fait et de façon pratique, nous avons choisi d'utiliser deux pressions d'oxygène 1 et 20 % d'oxygène dilué dans l'azote à partir de bouteilles.

a)Echantillons disposant de deux zones métalliques

Les résultats relatifs à une variation de pression d'oxygène obtenus sur l'échantillon qui présente deux électrodes d'or est présenté en figure 35. Comme on pouvait s'y attendre, une diminution de la pression d'oxygène lorsque l'on passe de 20 % en oxygène à 1 % en oxygène dans les deux compartiments induit une augmentation de la conductance (voir figure 34 intervalle B). Ces effets sont parfaitement réversibles comme l'indique l'intervalle C.

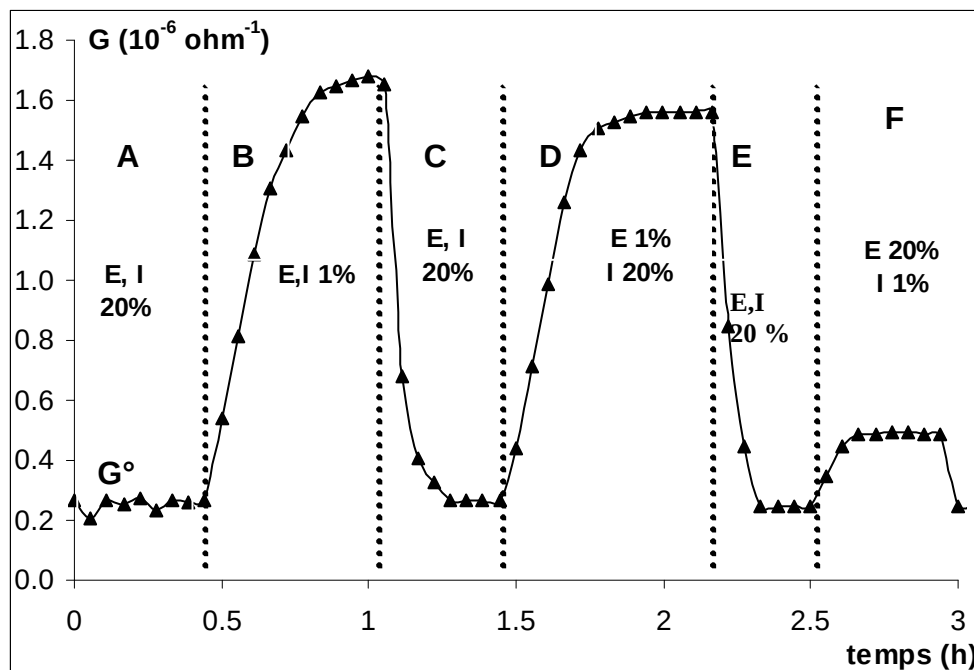


Figure 35 : Evolution de la conductance d'un capteur disposant de deux zones métalliques soumises à différentes atmosphères à 450 °C

Nous dirons que l'oxygène a une action de blocage sur la conduction électrique du dispositif. Notre problématique est de savoir si cet effet de blocage est relatif aux électrodes en or, au dioxyde d'étain ou à l'association des deux.

Pour répondre à ce genre de question, nous avons réalisé un cycle d'expériences. Dans une première étape, nous avons « débloqué » les zones externes en leur imposant une faible pression d'oxygène et nous avons tenté de bloquer la zone interne en lui imposant une forte pression d'oxygène. Les résultats tels qu'ils sont présentés sur l'intervalle D conduisent à penser que sur le dioxyde d'étain seul, l'oxygène n'induit que peu d'effet de blocage électrique. Cet effet se limite en effet à la différence de signal entre l'intervalle B et l'intervalle D. Si l'oxygène avait été très actif sur le dioxyde d'étain seul, on aurait dû avoir une conductance proche de G° qui représente la valeur initiale de conductance obtenue dans l'intervalle A.

Si l'on « bloque » uniquement la zone externe en lui imposant une forte pression d'oxygène alors que la zone interne reste sous une faible pression d'oxygène, les résultats présentés sur l'intervalle F confirment que l'effet perturbateur de l'oxygène est plus important

lorsque le dioxyde d'étain est associé à l'électrode métallique. Le léger effet observé en zone F est proche en intensité de la différence observée entre les intervalles B et D et il est donc relatif à l'effet de l'oxygène sur le dioxyde d'étain seul.

Si l'on néglige la contribution de l'oxyde seul (zone 2), on se trouve en présence d'un système à deux interrupteurs en série (zone 1 et 3) qui sont ouverts sous faible pression d'oxygène et qui sont fermés sous une plus forte pression d'oxygène.

L'importante action de blocage électrique de l'oxygène est relative à la présence d'électrodes métalliques disposées de part et d'autre du semi-conducteur. Or dans une telle configuration, les courants électriques sont canalisés à travers la surface des électrodes et l'effet de blocage pourrait être attribué à une barrière de type Schottky modulée par la présence d'oxygène. Afin de confirmer ou d'infirmer une telle hypothèse, nous avons donc réalisé un deuxième type d'échantillon qui présente une bande de métal dispersé à la surface de la zone interne non assimilable à une électrode. Par ailleurs, et afin de mettre en évidence un éventuel rôle de « blocage » de cette troisième zone métallique, il convient de s'assurer que les deux électrodes métalliques externes soient sous faible pression d'oxygène c'est à dire que les deux interrupteurs soient en position ouverte.

On notera par ailleurs que des tests semblables effectués avec des électrodes de platine ont conduit au même type de résultat.

b) Echantillons disposant de trois zones métalliques

Nous avons comparé les propriétés électriques des échantillons à deux et trois zones métalliques en or. Les résultats sont reportés en figure 36.

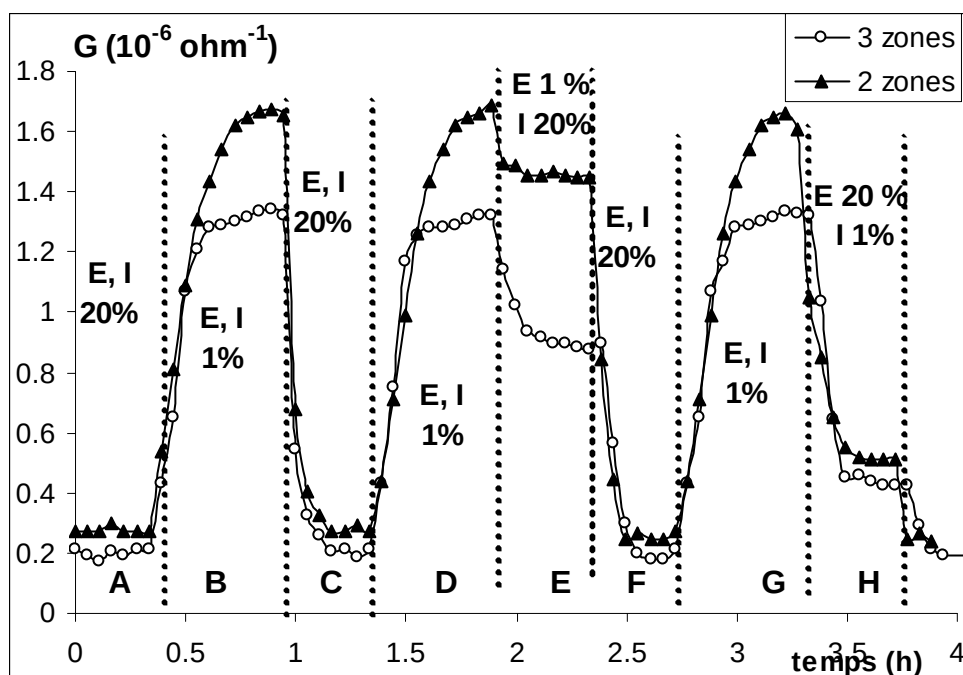


Figure 36 : Evolution de la conductance de capteurs disposant de deux ou trois zones métalliques soumises à différentes atmosphères à 450 °C

Tout d'abord, et comme l'indique les intervalles A et B de la figure 35, on constate que pour les mêmes conditions de pression en oxygène à savoir 20 % ou 1 %, la conductance de l'échantillon muni de trois zones métalliques est légèrement inférieure à celle de l'échantillon muni de deux zones métalliques. Ceci tendrait à démontrer que l'ajout de métal dans la zone interne induit un effet de blocage électrique supplémentaire. Dans tous les cas, les effets sont parfaitement réversibles comme le montre l'introduction de 20 % d'oxygène sur l'intervalle C.

Comme l'indique l'intervalle E, si l'on place les deux électrodes sous une faible pression d'oxygène, l'augmentation de la pression dans la zone interne provoque un effet de blocage électrique beaucoup plus important pour l'échantillon à trois zones métalliques que pour l'échantillon à deux zones métalliques.

Bien que nettement différente de la réponse obtenue en l'absence de métal dans la zone interne, le signal obtenu relatif à l'intervalle E en présence de métal est rapide et stable au bout de quelques minutes.

Cette dernière expérience montre que l'action de blocage de l'oxygène sur le dioxyde d'étain est amplifiée dans le cas de la présence simultanée de dioxyde d'étain et de métal.

Enfin si l'on place le compartiment externe sous une forte pression d'oxygène et si le compartiment interne est placé sous une faible pression d'oxygène (intervalle H), l'échantillon muni de trois zones métalliques présente un blocage électrique légèrement supérieur à celui observé dans le cas du dispositif à deux zones métalliques.

Dans tous les cas, la présence d'une troisième zone métallique amplifie l'action de blocage électrique de l'oxygène sur le dioxyde d'étain.

Le dispositif muni de trois zones métalliques est assimilable à un système disposant de trois interrupteurs en série. Les mêmes résultats ont pu être obtenus avec trois zones métalliques en platine.

Cette dernière expérience nous permet de montrer que l'importante action de blocage électrique de l'oxygène sur le dioxyde d'étain mise en évidence en présence d'électrodes métalliques est en fait due à la présence simultanée du dioxyde d'étain et d'un métal dispersé à sa surface qu'il soit utilisé ou non comme électrode.

Sans préjuger du modèle physico-chimique qui sera présenté dans le prochain chapitre, on peut dire que le métal est à l'origine d'une zone de charge d'espace qui se développe dans le volume du dioxyde d'étain.

V.3.2 Influence des gaz réducteurs sur la conduction électrique

Dans une seconde série d'expériences, nous nous sommes attachés à évaluer les effets d'une variation de la pression d'un gaz réducteur sur les deux zones du capteur à savoir les zones interne et externe. En fait et de façon pratique, les tests vont être réalisés à partir de bouteilles de différents gaz : CO 500 ppm, CH₄ 1000 ppm et C₂H₅OH 200 ppm dilués dans l'air.

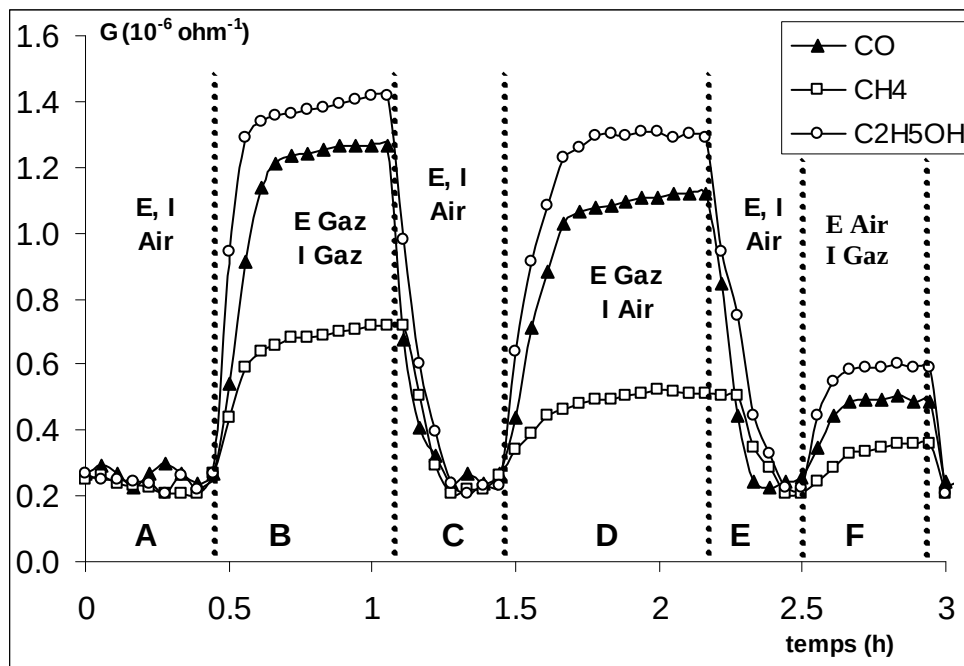


Figure 37 : Evolution de la conductance d'un capteur disposant de deux zones métalliques soumises à différentes atmosphères à 450 °C

Les résultats obtenus avec un dispositif à 2 électrodes d'or sont présentés en figure 37.

Comme l'on pouvait s'y attendre et comme l'indique les intervalles B et C, tous les gaz réducteurs provoquent une augmentation réversible de la conductance dans les deux compartiments. Par opposition à l'oxygène, les gaz réducteurs possèdent une action de déblocage électrique. Comme cela a été largement évoqué dans le chapitre III consacré à la catalyse, on peut penser que les gaz réagissent via l'oxygène présent à la surface de l'oxyde. Selon la nature du gaz et sa concentration, l'effet est plus ou moins important.

Comme dans le cas de l'oxygène, notre problématique est de savoir si cet effet de « déblocage » est relatif aux électrodes, au dioxyde d'étain ou à l'association des deux.

Nous avons « débloqué » les zones externes en leur imposant une pression de gaz réducteur tout en maintenant la zone interne « bloquée » par l'air. Les résultats tels qu'ils sont présentés en intervalle D conduisent à penser que sur le dioxyde d'étain seul, le gaz n'induit que peu d'effet électrique. Cet effet se limite en effet à la différence de signal entre l'intervalle B et l'intervalle D.

A l'opposé, si l'on « bloque » uniquement la zone externe en lui imposant une forte pression d'oxygène alors que la zone interne reste sous gaz réducteur, le léger effet observé dans l'intervalle F est proche en intensité de la différence observée entre les intervalles B et D et il est donc relatif à l'effet du gaz réducteur sur le dioxyde d'étain seul. Ces résultats confirment que l'effet électrique du gaz est plus important lorsque le dioxyde d'étain est associé au métal.

L'effet électrique d'un gaz réducteur est amplifié en présence de métal et son introduction revient à faire diminuer la pression d'oxygène. Ce dernier résultat ne vient que confirmer ceux déjà publiés par Y. Shimizu [20, 21] et A. Cabot [22] relatives à l'introduction de particules d'or dans le dioxyde d'étain.

IV.4 Conclusion

Les expériences présentées ici semblent particulièrement intéressantes. Elles ont permis de mettre en évidence le rôle d'un métal en s'affranchissant des phénomènes propres aux électrodes.

Nous avons ainsi pu montrer que la présence simultanée d'un métal et du dioxyde d'étain permet d'amplifier l'action de blocage électrique de l'oxygène sur le dioxyde d'étain. L'action des gaz réducteurs s'explique alors simplement par leur interaction avec l'oxygène.

V. Conclusion générale

Ce chapitre nous a permis de mettre en évidence un comportement original des propriétés électriques des couches épaisses de dioxyde d'étain : les sensibilités sont dépendantes de l'épaisseur de la couche de dioxyde d'étain. Cette évolution est différente selon la nature du gaz. On peut en effet obtenir des sensibilités décroissantes en fonction de l'épaisseur de dioxyde d'étain dans le cas de C_2H_5OH ou bien présentant un maximum dans le cas du CO . Ce comportement est obtenu avec des électrodes positionnées au-dessus ou au-dessous de la couche sensible.

De plus, on retiendra de ce chapitre que le dépôt d'une membrane de platine à la surface d'une couche épaisse de dioxyde d'étain permet d'obtenir un capteur plus sélectif au CH_4 en présence de CO et de C_2H_5OH . Un tel effet peut être observé sur une couche mince de dioxyde d'étain à condition d'isoler le dioxyde d'étain du platine.

Enfin, une série d'expériences destinée à évaluer le rôle du métal dans les phénomènes de conduction électrique, et par suite de détection dans le dioxyde d'étain a permis de montrer que la présence de métal contribue à amplifier l'action de blocage électrique de l'oxygène sur le semi-conducteur.

Cet effet de synergie électrique a déjà été évoqué dans le chapitre bibliographique et nous allons voir dans quelle mesure il est possible de rapprocher ce phénomène de l'ensemble de nos résultats obtenus lors des tests électriques précédemment évoqués d'une part, et lors des tests catalytique et calorimétrique d'autre part.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] 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
- [2] T. Suzuki, T. Yamazaki, H. Yoshioka, K. Hikichi, « Thickness dependence of H₂ gas sensor in amorphous SnO_x films prepared by ion-beam sputtering », Journal of material science 23 (1998) 145-
- [3] G. Sakai, N. Seok Bik, N. Miura, N. Yamazoe, « Gas sensing properties of tin oxide thin films fabricated from hydrothermal treated nanoparticles », Sensors and Actuators B 77 (2001) 116-121
- [4] D. Yoo, J. Tamaki, S. Park, N. Miur, N. Yamazoe, « Effect of thickness and calcination temperature on tin dioxide sol-derived thin film sensor », J. Electrochemical Soc ; Vol 142, N 7, July 1995
- [5] G. Williams, G. Coles, « The influence of deposition parameters on the performance of tin dioxide NO₂ sensors prepared by radio-frequency magnetron sputtering », Sensors and Actuators B 24-25 (1995) 469-473
- [6] Y.S. Choe : « New gas sensing mechanism for SnO₂ thin film gas sensors fabricated by using dual ion beam sputtering », Sensors and Actuators B 77 (2001), 200-208
- [7] G. Sberveglieri : « Classical and novel techniques for the preparation of SnO₂ thin-film gas sensors », Sensors and Actuators B 6 (1992) 239-247
- [8] J. Wöllenstein, H. Böttner, M. Jaegle, W.J. Becker, E. Wagner, « Material properties and the influence of metallic catalyst at the surface of highly dense SnO₂ films », Sensors and Actuators B 70 (2000) 196-202
- [9] M. 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 », Thèse, Saint-Etienne, 1999
- [10] D. Briand, M. Labeau, J.F Currie, G. Delabouglise, « Pd-doped SnO₂ thin film deposited by assisted ultrasonic spraying CVD for gas sensing selectivity and effect of annealing », Sensors and Actuators B 48 (1998) 395-402

- [11] M.Schweizer-Berberich, JG Zheng, U. Weimar, W. Gopel, N. Barsan, 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 B* 31 (1996) 71-75
- [12] G. Tournier, C. Pijolat, R. Lalauze, B. Patissier, « Selective detection of CO and CH₄ with gas sensors using SnO₂ doped with palladium », *Sensors and Actuators B* 26-27 (1995) 24-28
- [13] M. Gaidi, M. Labeau, B. Chenevier, J.L. Hazemann, « In-situ EXAFS analysis of the local environment of Pt particles incorporated in thin films of Sn semi-conductor oxide used as gas-sensors », *Sensors and Actuators B* 48 (1998) 277-284
- [14] S. V. Patel, J. L. Gland, J. W. Schwank, « Film structure and conductometric hydrogen-gas-sensing characteristics of ultra thin platinum film », *Langmuir* 1999, 15, 3307-3311
- [15] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, "Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂ ", *Surface Science* 86 (1979), 335-344
- [16] M. Labeau, A M Gaskov, B Gautheron, J P Senateur, « Synthesis of Pd-doped SnO₂ films on silicon and interaction with ethanol and CO », *Thin solid film* 248 (1994) 6-11
- [17] B.Rivière, J.P Viricelle, C. Pijolat, « Development of tin oxide material by screen-printed technology for gas sensor application », *Sensors and Actuators B* 2002 à paraître
- [18] C.A. Papadopoulos, D.S. Vlachos, J.N. Avaritsiotis, « Comparative study of various metal-oxide-based gas – sensor architectures », *Sensors and Actuators B* 32 (1996) 61-69
- [19] J.C. Marchand, « Etude du comportement électrique d'un capteur à gaz de type SnO₂ », *Rapport interne Centre SPIN, ENSMSE*, mars - avril 1999
- [20] Y.Shimizu, E. Kanazawa, Y. Takao, M. Egashira, « Modification of H₂ – sensitive breakdown of SnO₂ varistors with noble metals », *Sensors and Actuators B* 52 (1998) 39-44
- [21] Y.Shimizu, T. Maekawa, Y. Nakamura, M. Egashira, « Effect of gas diffusivity and reactivity on sensing properties of thick film SnO₂ based sensors », *Sensors and Actuators B* 46 (1998) 163-168
- [22] A. Cabot, A. Vila, J.R. Morante, « Analysis of the catalytic activity and electrical characteristics of different modified SnO₂ layers for gas sensors », *Sensors and Actuators B* 84 (2002) 12-20

Chapitre V : Proposition d'un modèle physico-chimique

Introduction

Comme nous avons déjà eu l'occasion d'en discuter dans les chapitres précédents, se pose le problème de l'interprétation de certains résultats électriques observés. A cet effet, nous rappellerons trois résultats importants. Le premier est relatif aux expériences décrites dans le chapitre IV qui concernent la modification des effets électriques observés lorsqu'un métal est déposé à la surface du matériau sensible. Le second est relatif à la sensibilité des couches épaisses de SnO_2 en fonction de l'épaisseur avec la présence d'un maximum dont la position dépend de la nature du gaz considéré. Enfin, le troisième est lié au filtre métallique dont les performances dépendent de la nature des couches sensibles.

Pour tenter de modéliser de tels comportements, nous allons, dans une première partie, exploiter les informations que nous avons pu obtenir à partir de tests calorimétriques, catalytiques ou électriques. Comme nous allons le voir, cette démarche va nous permettre de proposer un modèle physico-chimique relatif à l'adsorption de l'oxygène avec les conséquences que cela implique sur les zones de déplétion concernées par ce phénomène. Cela nous permettra d'expliquer et d'interpréter les effets de synergie entre le métal et l'oxyde.

Dans une deuxième partie, ce modèle physico-chimique associé à un modèle physique de conduction électrique nous permettra d'interpréter les autres phénomènes observés sur nos dispositifs.

I Présentation du modèle physico-chimique

I.1. Synthèse des résultats obtenus par différents tests

Il s'agit ici de comparer les tests de type calorimétrique, catalytique et électrique obtenus sur les trois différents matériaux à savoir l'oxyde, le métal et l'oxyde associé au métal. Ces résultats sont résumés dans le tableau 1.

	Métal	Oxyde	<u>Métal+Oxyde</u>
Catalyse	+++ : Pt + : Or	++	+++ : Pt ++ : Or
Adsorption oxygène	Non mesurable	Oui	Oui
Réponse électrique à l'oxygène	Non mesurable	+	+++

***Tableau 1:** Evaluation des propriétés catalytique, d'adsorption et électrique des différents composants du capteur*

En ce qui concerne la calorimétrie, elle nous a permis de confirmer la présence d'espèces chimisorbées sur l'oxyde et sur l'oxyde associé au métal. Sachant que les trois matériaux concernés présentent des propriétés catalytiques sensiblement comparables tout au moins vis-à-vis du CO, on peut dans un premier temps proposer un schéma réactionnel comme illustré sur la figure 1.

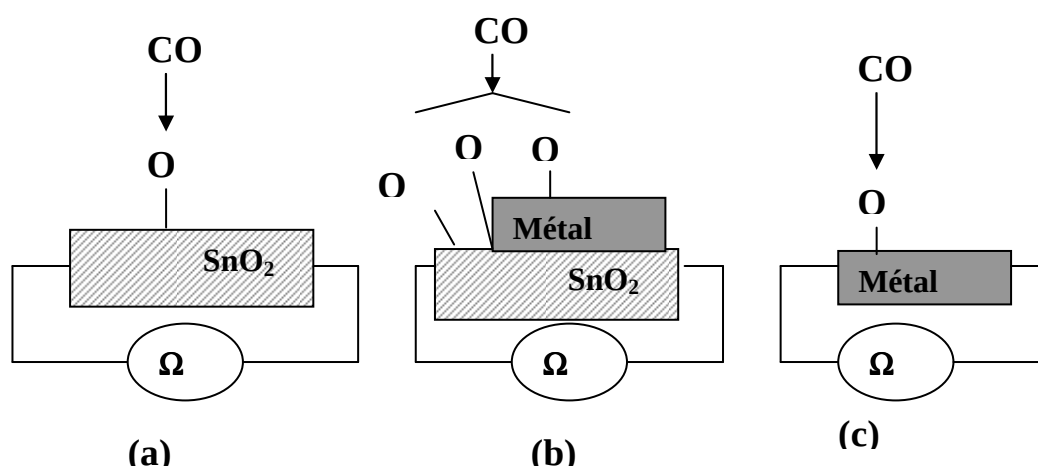


Figure 1 : Schémas réactionnels concernant la transformation du CO en CO_2 en surface de
 (a) : le dioxyde d'étain, (b) : le dioxyde d'étain sur lequel il a été déposé une couche
 métallique, (c) : le métal

En ce qui concerne le métal, les espèces oxygènes n'ont pas pu être explicitement mises en évidence. Toutefois, divers travaux qui font appel à la thermodésorption [1] ou à la titration coulométrique [2] confirment la présence d'espèces oxygénées chimisorbées à la surface de l'or [1,3] ou du platine [2]. Les effets catalytiques qui font intervenir les espèces oxygènes adsorbées présentés en figure 1c semblent donc réalistes.

En ce qui concerne la structure qui regroupe le métal et l'oxyde présentée en figure 1b, on peut se poser la question de savoir si les trois espèces adsorbées sont identiques et quels seront leurs effets respectifs.

Pour répondre à ces questions, il importe d'une part d'évoquer la synergie mise en évidence au cours de tests de calorimétrie. D'autre part, il s'agit de reprendre certaines conclusions évoquées à propos des expériences où nous avons pu nous affranchir des effets électriques d'électrodes. Ces expériences nous ont en effet permis de montrer qu'une variation de pression d'oxygène induisait une plus grande variation de la résistance électrique sur la structure oxyde associé au métal que sur la structure oxyde seul.

Nous avons vu que ces effets de synergie avaient déjà été abordés dans la littérature à partir de deux mécanismes à savoir l'effet électronique et l'effet spill-over (voir chapitre I paragraphe II.3).

En ce qui concerne l'effet électronique, nous avons déjà évoqué le manque de précision relatif au positionnement de la zone de charge d'espace induite par les échanges électroniques entre le semi-conducteur et le métal.

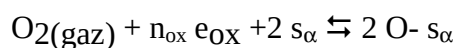
En ce qui concerne l'effet spill-over, il est plus souvent exploité et validé pour des systèmes cinétiques faisant intervenir la réaction de l'oxygène avec un gaz réducteur. Dans notre cas, seul l'oxygène est concerné. Cela signifie que notre système avec ou sans métal doit tendre vers le même état d'équilibre c'est-à-dire vers la même quantité d'oxygènes adsorbés et par suite vers la même valeur de conductance. Or les résultats électriques précédemment évoqués montrent que sur ces deux types de structure les réponses électriques bien que différentes en intensité sont rapides et qu'une valeur sensiblement stable est obtenue au bout de quelques minutes. Cela signifie que deux états d'équilibre différents doivent être envisagés, ce qui nous a conduit à imaginer au moins deux espèces oxygénées différentes.

A partir de cette constatation, et pour tenter de concilier l'ensemble de nos résultats expérimentaux résumés dans le tableau 1, nous allons proposer un modèle physico-chimique qui prendra en compte plusieurs espèces oxygène adsorbées dont l'une d'entre elle sera spécifique de la présence simultanée du métal et de l'oxyde. Pour élaborer un tel modèle nous allons tout d'abord expliciter l'action de l'oxygène sur chaque matériau.

I.2 Interactions entre l'oxygène et les matériaux présents dans le système

I.2.1 Cas de l'oxyde seul

Nous savons qu'il existe une réaction entre l'oxygène et le semi-conducteur laquelle aboutit via un processus exothermique à la formation d'une espèce chimisorbée notée $O-s_\alpha$ active d'un point de vue catalytique et qui fera nécessairement intervenir n_{ox} électrons de l'oxyde selon :

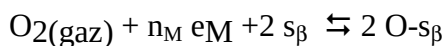


' s_α ' représente un site du dioxyde d'étain et la valeur de n_{ox} dépend du degré d'ionisation de l'oxygène. Pour simplifier les écritures, dans un premier temps, nous ne spécifierons pas la charge des espèces chimisorbées de type « O-s ».

Le taux de recouvrement et la constante thermodynamique associés à cet équilibre seront notés respectivement θ_α et K_α .

I.2.2 Cas du métal seul

L'activité catalytique plus ou moins forte du métal seul laisse supposer que ce matériau est lui aussi le siège d'espèces oxygénées chimisorbées à sa surface soit $O-s_\beta$ une telle espèce que l'on peut représenter selon



n_M représente le nombre d'électron du métal mis en jeu dans cette chimisorption dont la valeur dépend du degré d'ionisation de l'oxygène.

Le taux de recouvrement et la constante thermodynamique associés à cet équilibre seront notés respectivement θ_β et K_β .

Dans le cas de l'or qui présente une activité catalytique très inférieure au platine, on peut supposer que le degré de recouvrement en espèces chimisorbées θ_β sera inférieur à celui du platine.

I.2.3 Cas de l'oxyde sur lequel on a déposé une couche métallique

Si une telle structure ne présente pas de particularité au niveau de son activité catalytique par comparaison à celle observée sur l'oxyde ou sur le métal qui constituent un tel système, elle se caractérise par un comportement électrique différent à savoir une plus grande variation de la résistance en fonction de la pression d'oxygène. De plus, les tests calorimétriques ont mis en évidence un phénomène de synergie entre les deux composants du système lors d'une adsorption d'oxygène.

Pour traduire de tels phénomènes, on peut imaginer la création d'une nouvelle espèce oxygénée localisée à l'interface métal-oxyde sur des sites particuliers notés s_γ . Ce modèle est proche de celui déjà évoqué dans le chapitre I et permet d'interpréter certains phénomènes aux électrodes [4,5]. On parle alors de **point triple** qui correspond à l'interphase **gaz-métal-oxyde**.

Compte tenu de ce qui a été dit sur le métal ou sur l'oxyde, cette nouvelle espèce notée $O-s_\gamma$ associée au taux de recouvrement θ_γ pourrait être formée selon deux chemins réactionnels (A) et (B) présentés en figure 2.

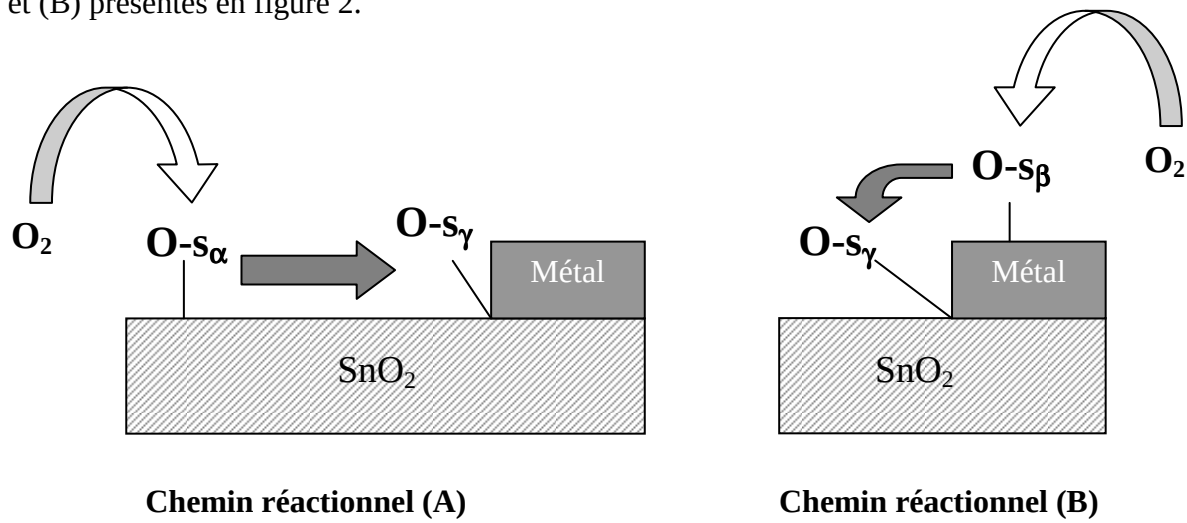
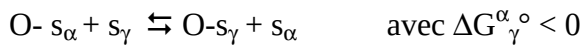
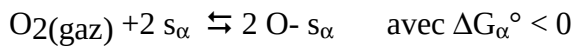


Figure 2 : Chemins réactionnels possibles conduisant à la formation de l'espèce $O.s_\gamma$

➤ **Chemin réactionnel (A)**



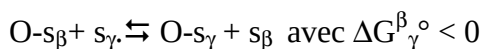
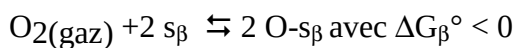
La constante de l'équilibre entre $O-s_\gamma$ et $O-s_\alpha$ sera notée K_γ^α .

$$\text{Il vient } K_\alpha = \frac{\theta_\alpha^2}{(1-\theta_\alpha)^2 PO_2}$$

$$\text{Et de même } K_\gamma^\alpha = \frac{\theta_\gamma}{(1-\theta_\gamma)} \times \frac{(1-\theta_\alpha)}{\theta_\alpha}$$

$$\text{Selon ce chemin réactionnel } \frac{\theta_\gamma}{1-\theta_\gamma} = K_\gamma^\alpha \sqrt{K_\alpha PO_2}$$

➤ **Chemin réactionnel (B)**



La constante de l'équilibre entre $O-s_\gamma$ et $O-s_\beta$ sera notée K_γ^β .

Il vient $K_\beta = \frac{\theta_\beta^2}{(1-\theta_\beta)^2 PO_2}$

Et de même $K_\gamma^\beta = \frac{\theta_\gamma}{(1-\theta_\gamma)} \times \frac{(1-\theta_\beta)}{\theta_\beta}$

Selon ce second chemin réactionnel $\frac{\theta_\gamma}{1-\theta_\gamma} = K_\gamma^\beta \sqrt{K_\beta PO_2}$

A l'équilibre, $K_\gamma^\alpha \sqrt{K_\alpha PO_2} = K_\gamma^\beta \sqrt{K_\beta PO_2} \Rightarrow K_\gamma^\alpha \sqrt{K_\alpha} = K_\gamma^\beta \sqrt{K_\beta}$

Par ailleurs, la constante thermodynamique de chaque équilibre dépend de la température et de ΔG° selon :

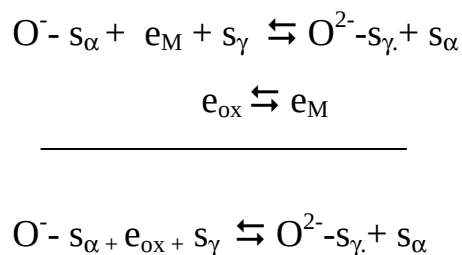
$$K(T) = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$$

Et la condition d'équilibre peut alors se traduire par :

$$\frac{1}{2} \Delta G_{\alpha}^{\circ} + \Delta G_{\gamma}^{\alpha \circ} = \frac{1}{2} \Delta G_{\beta}^{\circ} + \Delta G_{\gamma}^{\beta \circ}$$

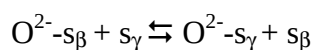
Pour traduire le fait que cette nouvelle espèce soit responsable d'un effet électrique important sur la conductivité de SnO_2 , il faut imaginer qu'elle est capable d'induire une forte zone de déplétion dans le semi-conducteur. Cela peut être rendu possible si O-s_γ présente un fort taux de recouvrement θ_γ et/ou un plus grand degré d'ionisation que celui des espèces fixées sur l'oxyde.

Pour expliciter un plus grand degré d'ionisation, on peut imaginer que O-s_α fixée sur l'oxyde s'identifie à $\text{O}^- \text{-s}_\alpha$ et que l'espèce O-s_γ s'identifie quant à elle à $\text{O}^{2-} \text{-s}_\gamma$. La conversion entre ces deux espèces serait favorisée par la présence de métal. Pour traduire le rôle catalytique du métal on écrira :



Cette réaction est proche de celle évoquée par S. Morrison [6], toutefois, nous la localisons au point triple comme cela est souvent évoqué par les électrochimistes pour les applications concernant des capteurs potentiométriques [7].

Le rôle donneur du métal incite à penser que l'espèce $O-s_\beta$ formée à sa surface sera elle même de type $O^{2-}-s_\beta$ et l'équilibre entre les espèces $O-s_\beta$ et $O^{2-}-s_\gamma$ va se traduire par la réaction :



Pour expliciter un fort recouvrement θ_γ il suffit d'imposer une forte valeur pour K_γ^β et de K_γ^α , ce qui implique par ailleurs que $O-s_\gamma$ soit plus stable que $O-s_\alpha$ et $O-s_\beta$

Sur le plan énergétique, on peut alors proposer un diagramme tel que celui présenté en figure 3.

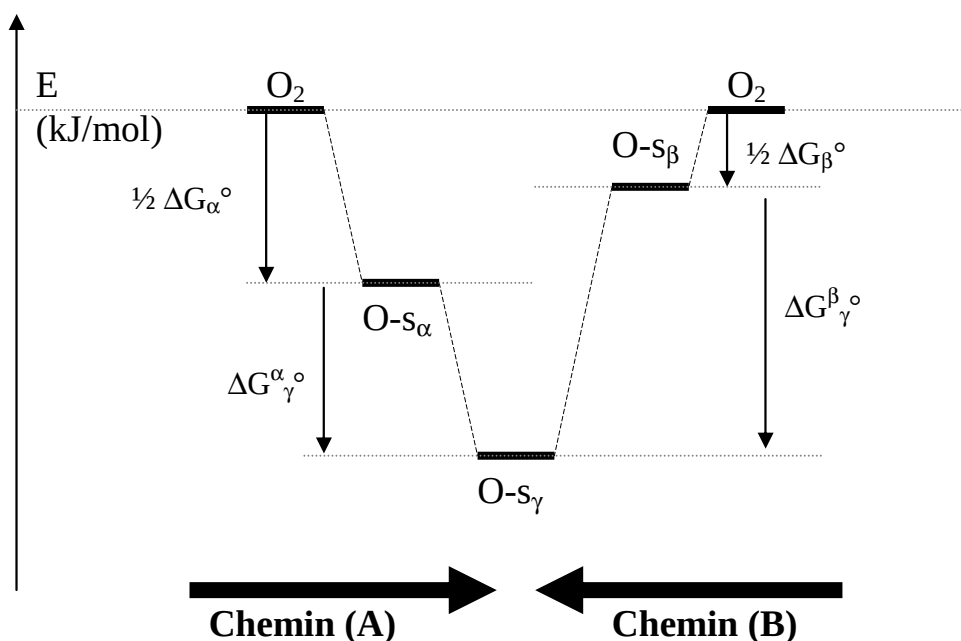


Figure 3 : Diagramme énergétique des différentes espèces oxygénées prises en considération

A propos du modèle que nous venons de proposer et selon le schéma réactionnel envisagé pour la formation de l'espèce $O_{-s\gamma}$, on peut évoquer à la fois les mécanismes de reverse spill-over et de spill-over évoqués dans le chapitre I. En effet, le mécanisme (A) est une approche de type reverse spill-over [8] dans la mesure où certaines espèces oxygènes s'adsorbent initialement sur l'oxyde alors que le mécanisme de type (B) s'apparente à un type spill-over [6] si l'on considère que d'autres oxygènes s'adsorbent initialement sur le métal.

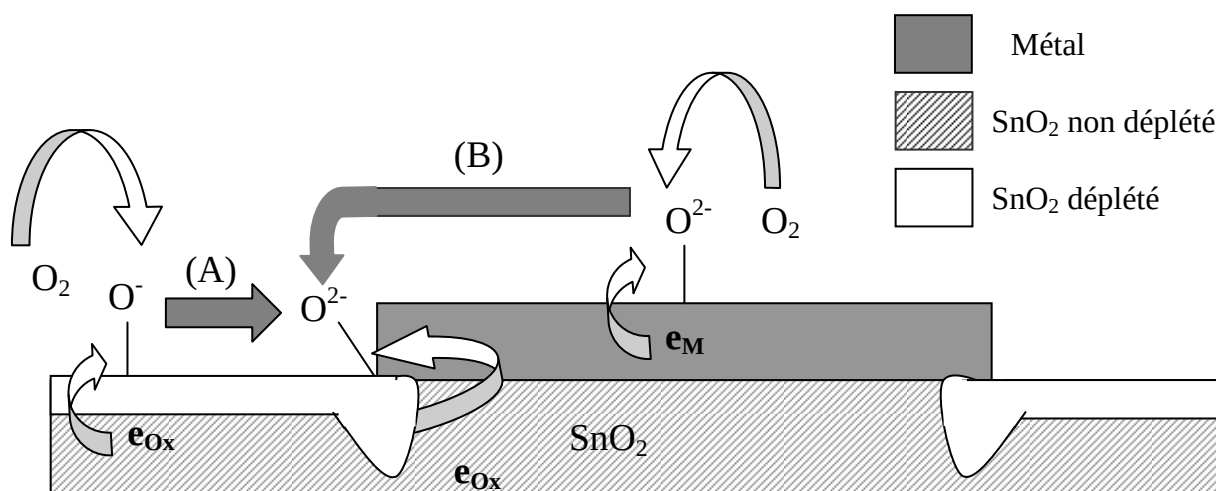


Figure 4 : Mécanisme proposé concernant l'action de l'oxygène

Par ailleurs, notre modélisation fait apparaître une zone de déplétion liée à un transfert d'électrons qui contrairement au mécanisme de type électronique tel qu'il est décrit par N. Yamazoe [9] n'est pas situé à l'aplomb du métal mais localisé au niveau du point triple. Comme présenté en figure 4, l'intensité de la déplétion induite au point triple est supérieure à celle provoquée par l'adsorption de l'oxygène sur l'oxyde seul.

Une telle modélisation est en parfait accord avec celle de U. Weimar d'une part [4] lequel indique la présence d'une forte zone de déplétion au point triple et celle K. Varghese [10] d'autre part lequel fait état d'une importante zone de déplétion au prolongement d'une électrode métallique. Ces modèles ont été largement commentés dans le chapitre I.

I.2.4 Conclusion

On retiendra donc de ce modèle physico-chimique que les effets de synergie entre le métal et l'oxyde sont fortement localisés à l'interphase métal / oxyde / gaz appelé point triple et que ces effets se traduisent par une importante zone de charge d'espace elle-même fortement localisée dans l'oxyde au niveau de cette même interphase. Cette configuration est compatible avec la notion de point triple qui tout d'abord met en jeu un transfert d'électron depuis le métal vers le gaz puis de l'oxyde vers le métal. Toutefois, dans un cas réel la couche sensible élaborée à partir d'oxyde pulvérulent peut présenter une porosité non négligeable apte à laisser diffuser des éléments métalliques. Dans ces conditions, l'interphase métal / oxyde / gaz et par suite la zone de charge d'espace se trouve distribuée dans toute la zone de l'oxyde contaminée par le métal. On peut ainsi imaginer que dans une structure réelle, il existe une zone de charge d'espace située à l'aplomb de toute la surface du film métallique. Une telle configuration nous rapproche de celle proposée par K. Vargehse [10].

Par ailleurs, l'intensité du blocage électrique dépendra de la nature du métal, du degré d'ionisation des espèces ou bien encore de l'épaisseur de l'oxyde. Reste à savoir si une telle zone d'épaisseur limitée est susceptible par sa valeur de résistance de contrôler la conductance de l'ensemble du dispositif. A cet effet, on peut penser que l'épaisseur du matériau sensible aura un rôle déterminant à jouer. C'est sur la base des résultats électriques obtenus sur l'oxyde seul en fonction de l'épaisseur des couches épaisses étudiées que nous allons tenter de bâtir un modèle physique de conduction apte à justifier le rôle de la zone de charge d'espace générée par la présence des électrodes.

II. Phénomène aux électrodes et rôle de l'épaisseur de la couche sensible

Les effets de déplétion au point triple liés à la présence d'un métal peuvent être directement appliqués aux électrodes sur une structure qui ne possède pas forcément de dépôt métallique à sa surface.

Nous allons voir comment un tel modèle permet d'interpréter les courbes de sensibilité $S=G(\text{gaz})/G(\text{air})$ en fonction de l'épaisseur de la couche dans le cas d'un matériau sensible déposé en couche épaisse.

Si l'on se place dans l'hypothèse où les deux électrodes sont déposées à la surface de la couche sensible, on se retrouve dans une configuration idéale pour laquelle le point triple est parfaitement localisé et proche de celle décrite en figure 4 et telle que nous l'avons représentée sur la figure 5.

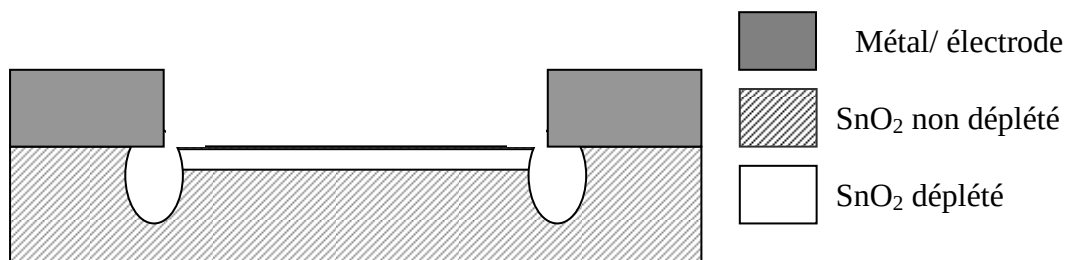


Figure 5 : Zones de charges d'espaces présentes au niveau des électrodes pour un dispositif en couche épaisse.

Le modèle physique que nous allons présenter a pour but de montrer comment une zone de déplétion localisée au point triple de l'électrode peut moduler et contrôler la conductivité électrique dans le matériau.

II.1 Calcul de la conductance G en fonction de l'épaisseur de la couche

II.1.1 Aspects géométriques

Comme le souligne F. Ménil [12] et dans le cas où les deux électrodes seraient positionnées sur la même face du matériau, l'évaluation de la résistance globale n'est pas simple et elle nécessite l'intégration de l'ensemble des lignes de courant entre les deux électrodes.

Par soucis de simplification, notre échantillon sera donc assimilé à une couche sensible de forme parallélépipédique rectangle de longueur D (4mm), de largeur L (2mm) et d'épaisseur e . Les électrodes déposées à la surface de l'échantillon sont elles-mêmes de forme rectangulaire de largeur d (1 mm) et de longueur L .

En ce qui concerne la zone de charge d'espace, comme l'indique la figure 6, elle peut se décomposer en deux domaines :

- Celui noté D_1 qui correspond à l'action de l'oxygène sur le dioxyde d'étain seul telle qu'elle a été présentée dans le chapitre bibliographique. Cette couche de déplétion peut alors être assimilée à un parallélépipède rectangle de longueur $D-2d+h$, de hauteur y et de largeur L
- Celui noté D_2 relatif à l'action de l'oxygène au point triple. Cette zone de déplétion peut être représentée par un parallélépipède rectangle de largeur h , de hauteur x et de longueur L avec $x \gg y$.

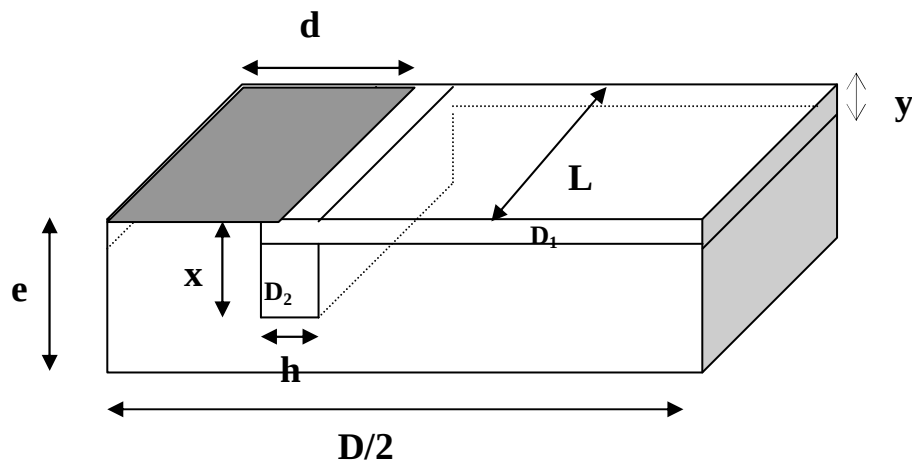


Figure 6 : Zones de charge d'espace présentes au niveau des électrodes pour un dispositif en couche épaisse.

Encore un fois, par soucis de simplification des calculs et compte tenu de la faible épaisseur supposée pour y , on considèrera que le domaine D_1 est homogène du point de vue électrique et que sa résistivité ρ_s aura une valeur constante dans toute son épaisseur.

En ce qui concerne D_2 , et compte tenu de la plus grande valeur supposée pour x , on considèrera une zone de déplétion non homogène du point de vue électrique et qui sera le siège d'un gradient linéaire de résistivité.

Avec $\rho(x) = \rho_s - ax$.

« a » qui désigne la pente sera naturellement fonction de l'amplitude de la perturbation physico-chimique c'est à dire du degré de recouvrement en oxygène au point triple, et donc de la nature du gaz réducteur réagissant avec l'oxygène. La figure 7 donne une représentation possible d'un tel gradient ; ρ_M représente la résistivité de la zone non déplétée. A noter que pour la valeur de $x = \beta$ on aura $\rho(x) = \rho_M$. Ce qui implique que β évoluera avec la valeur de a.

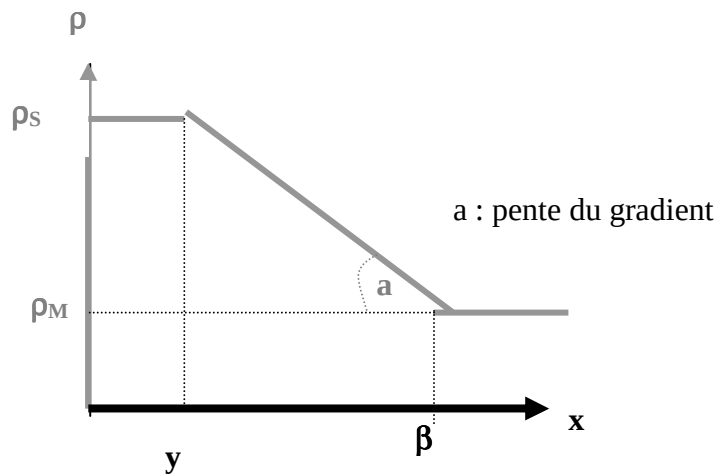


Figure 7 : Distribution de la résistivité dans la zone de déplétion liée au point triple.

On notera que $\beta - y = \frac{\rho_s - \rho_M}{a} \Rightarrow \beta = \frac{\rho_s - \rho_M}{a}$ puisque $y < \beta$.

Si l'on souhaite que cette zone D_2 assure un rôle modulateur, il est nécessaire que certaines lignes de courant puissent se propager entre les deux électrodes sans être perturbées par ce domaine D_2 . Cela implique que la largeur de la déplétion h devra être très inférieure à la largeur de l'électrode d . On supposera par ailleurs que les éventuelles perturbations électriques dans l'oxyde et pour la partie située sous les électrodes sont indépendantes des phénomènes physico-chimiques de surface liés à l'adsorption de l'oxygène en particulier.

Dans ces conditions, le schéma électrique d'une telle structure est celui qui est présenté en figure 8. R_S et R_M représentent respectivement les résistances relatives aux différentes zones déplétées et non déplétées de la couche sensible.

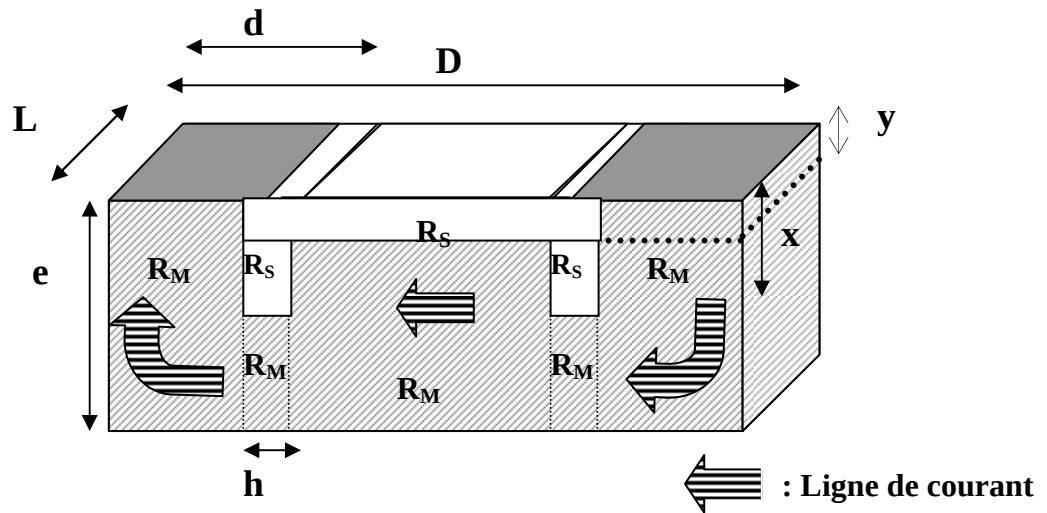


Figure 8 : Schéma électrique de la structure.

Nous allons à présent voir dans quelles mesures il est possible d'effectuer le calcul de la résistance équivalente à une telle disposition compte tenu de la distribution de la résistivité dans toute la couche sensible.

II.1.2 Calcul de la conductance G

a) Calcul de G sous air

Si l'on travaille sous air, il existe un fort recouvrement en oxygène et par suite une zone de déplétion importante. Le calcul complet de la conductance G_{air} va se faire par la sommation d'un élément dG d'épaisseur dx et cela sur toute l'épaisseur de la couche sensible. Cet élément sera caractérisé par différentes zones qui se caractérisent par des valeurs différentes de $\rho(x)$ à savoir :

- $\rho(x) = \rho_s$ si $x \leq y$
- $\rho(x) = \rho_s - ax$ si $y < x \leq \beta$
- $\rho(x) = \rho_M$ si $x > \beta$

Pour la zone dans laquelle $y < x < \beta$, un élément $dG(x)$ est présenté en figure 9. Cet élément est relatif à l'association en série de deux éléments $dG_s(x)$ et $dG_M(x)$ avec :

$$dG_s(x) = \frac{L}{2h\rho(x)} dx \text{ et } dG_M(x) = \frac{L}{(D-2h)\rho_M(x)} dx \approx \frac{L}{D\rho_M(x)} dx$$

$$\text{on aura } dG(x) = \frac{dG_s(x) \times dG_M(x)}{dG_s(x) + dG_M(x)}$$

$$\text{soit } dG(x) = \frac{L}{2h\rho(x) + D\rho_M} dx$$

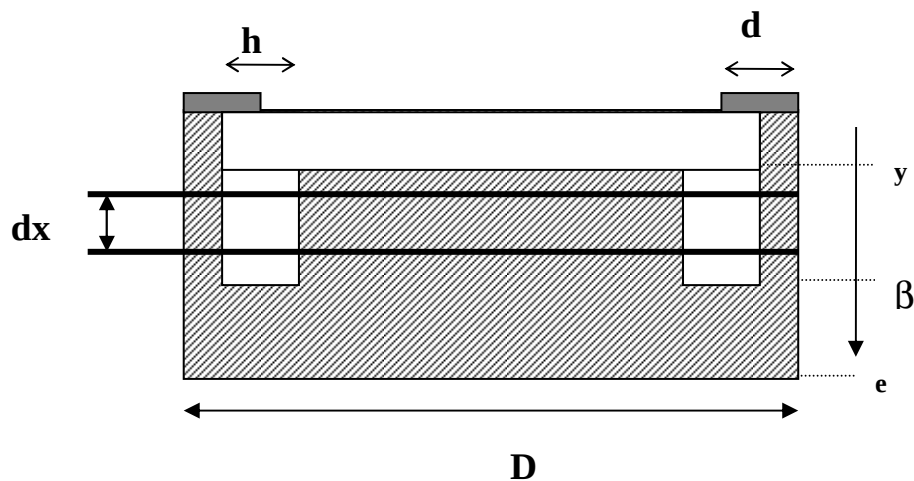


Figure 9 : Eléments de conductance $dG(x)$ avec $y < x < \beta$

Pour chaque zone considérée, on peut refaire le calcul de l'expression de $dG(x)$ en fonction de la géométrie du système à l'épaisseur x donnée et on intègre par suite sur toute l'épaisseur pour obtenir la conductance totale:

$$G(e) = \int_{x=0}^{x=e} dG(x)$$

On se trouve donc confronté à 3 domaines d'épaisseur à savoir :

● Domaine a : si $e \leq y$:

$$\Rightarrow G_{air}^a(e) = \frac{eL}{(D-2d+h)\rho_s + (2d-h)\rho_M} \approx \frac{eL}{(D-2d)\rho_s + 2d\rho_M}$$

La conductance est de la forme $\Rightarrow G_{air}^a(e) = Ae$

● Domaine b : si $y < e \leq \beta$:

$$G_{air}^b(e) = \int_{x=0}^{x=e} dG(x) = \int_{x=0}^{x=y} dG(x) + L \int_{x=y}^{x=e} \frac{1}{2h(\rho_s - ax) + D\rho_M} dx$$

$$\Rightarrow G_{air}^b(e) = \frac{yL}{(D-2d)\rho_s + 2d\rho_M} + L \left[-\frac{1}{2ah} \ln(2h(\rho_s - ax) + D\rho_M) \right]_{x=y}^{x=e}$$

$$\Rightarrow G_{air}^b(e) = \frac{yL}{(D-2d)\rho_s + 2d\rho_M} + \left[\frac{L}{2ah} \ln \frac{2h(\rho_s - ay) + D\rho_M}{2h(\rho_s - ae) + D\rho_M} \right]$$

La conductance est de la forme $\Rightarrow G_{air}^b(e) = A + B \ln \frac{C}{D - Ee}$

● Domaine c : si $\beta < e$:

$$\Rightarrow G_{air}^c(e) = \frac{yL}{(D-2d)\rho_s + 2d\rho_M} + \left[\frac{L}{2ah} \ln \frac{2h(\rho_s - ay) + D\rho_M}{2h\rho_M + D\rho_M} \right] + \frac{L}{D\rho_M} \times \left(e - \frac{\rho_s - \rho_M}{a} \right)$$

La conductance est de la forme $\Rightarrow G_{air}^c(e) = A + Be$

b) Calcul de G sous gaz réducteur

Comme nous l'avons vu, l'action d'un gaz réducteur sur le matériau sensible revient à modifier le taux de recouvrement en oxygène et par suite diminuer la contribution de la zone de déplétion. On peut alors imaginer qu'un tel processus se traduit par une modification de la résistivité du domaine D_1 qui passe de ρ_s à ρ_M et que l'on assiste à une modification de la pente du gradient tout en conservant une valeur de résistivité $\rho(x) = \rho_s$ pour $x=0$. La pente prend alors la valeur γa avec $\gamma > 1$ comme il est présenté en figure 10. Sous gaz, la hauteur de la zone de déplétion devient : $\beta(\gamma) = \frac{\rho_s - \rho_M}{\gamma a} < \beta$. La distribution de la résistivité de la zone D_2 est présentée en figure 10

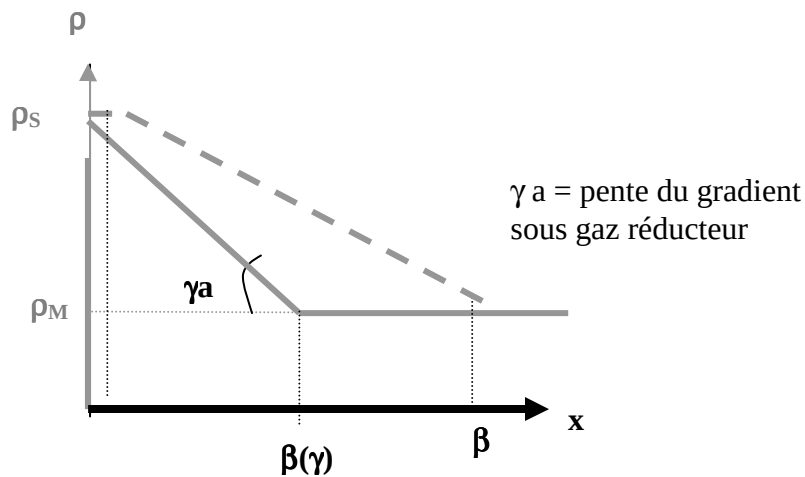


Figure 10 : Distribution de la résistivité dans la zone de déplétion liée au point triple en présence d'un gaz réducteur (trait plein) ou en présence d'air (pointsillés).

Pour exprimer la conductance, on se trouve confronté à 2 domaines d'épaisseur à savoir :

● Domaine a : si $0 < e \leq \beta(\gamma)$:

$$G_{gaz}^b(e) = \int_{x=0}^{x=e} dG(x) = L \int_{x=0}^{x=e} \frac{1}{2h(\rho_s - a\gamma x) + D\rho_M} dx$$

$$\Rightarrow G_{gaz}^b(e) = L \left[-\frac{1}{2a\gamma h} \ln(2h(\rho_s - \gamma a x) + D\rho_M) \right]_{x=0}^{x=e}$$

$$\Rightarrow G_{gaz}^b(e) = \left[\frac{L}{2\gamma a h} \ln \frac{2h(\rho_s) + D\rho_M}{2h(\rho_s - \gamma a e) + D\rho_M} \right]$$

La conductance est de la forme $\Rightarrow G_{gaz}^b(e) = A' \ln \frac{B'}{C' - D'e}$

● Domaine b si $\beta(\gamma) < e$:

$$\Rightarrow G_{air}^c(e) = \left[\frac{L}{2\gamma a h} \ln \frac{2h(\rho_s) + D\rho_M}{2h\rho_M + D\rho_M} \right] + \frac{L}{D\rho_M} \times \left(e - \frac{\rho_s - \rho_M}{\gamma a} \right)$$

La conductance est de la forme $\Rightarrow G_{gaz}^b(e) = A' + B'e$

c) Expression de la sensibilité

Pour exprimer la sensibilité, on se trouve confronté à 4 domaines d'épaisseur à savoir :

- si $e \leq y$
- si $y < e \leq \beta(\gamma)$
- si $\beta(\gamma) < e \leq \beta$:
- si $\beta < e$:

Pour chaque domaine, la sensibilité s'exprime selon $S_{gaz} = \frac{G_{gaz}}{G_{air}}$

L'étude analytique des évolutions de S en fonction de e pour les quatre domaines d'épaisseur n'est pas simple. Ces fonctions ont été étudiées par simulation numérique.

Le tableau 1 résume les évolutions des conductances sous air et sous gaz ainsi que les sensibilités selon les domaines d'épaisseur considérés.

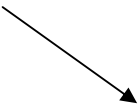
épaisseur : 0	y	$\beta(\gamma)$	β
Gair	Ae	$A+B \ln(C/(D-Ee))$	$A+ B e$
Ggaz	$A' \ln(B'/(C'-D'e))$		$A'+ B'e$
Evolution de $S = G_{air}/G_{gaz}$			

Tableau 1 : Evolution des conductances et de la sensibilité en fonction du domaine d'épaisseur considéré.

Il est intéressant de remarquer que les lois de variations de G sous air et de G sous gaz en fonction de l'épaisseur sont différentes et que cette différence permet d'obtenir des courbes de sensibilité à maximum. Cette différence est liée au changement de valeur de β et aux domaines d'intégration concernés.

Selon la valeur de y , on conçoit que pour des couches très minces, nous nous situerons dans le premier domaine pour lequel on doit obtenir des sensibilités décroissantes. Pour les couches épaisses, ce domaine n'apparaîtra pas si y est suffisamment faible devant l'épaisseur.

II.1.3 Simulations mathématiques

a) Evaluation des paramètres du modèle

Pour réaliser la simulation de telles fonctions, il était donc nécessaire de donner des valeurs numériques à 6 variables à savoir ρ_s , ρ_M , β , h , y et γ pour simuler les évolutions de G_{gaz} .

En ce qui concerne ρ_M qui traduit le comportement du matériau exempt d'effet de surface, on s'est rapproché des valeurs trouvées dans la littérature à 500°C et qui concernent la résistivité électrique du dioxyde d'étain sous vide. La valeur proposée est de 1 $\Omega.m$ pour une pression d'oxygène de 1 mbar (voir p 96 de [11]).

En ce qui concerne ρ_s , il doit être suffisamment différent de ρ_M pour que la zone de charge d'espace au point triple puisse assurer un effet limitant du point de vue résistif. Nous avons choisi ρ_s / ρ_M de l'ordre de 10^3 .

En ce qui concerne β , nous avons choisi des grandeurs de l'ordre de celle de l'épaisseur de la couche, c'est-à-dire entre 10 et 80 μm .

Comme nous l'avons déjà évoqué dans le paragraphe II.1.1, h doit être inférieur à $d = 10^{-3} m$

On notera enfin que y doit être négligeable devant β .

b) Simulations des évolutions des sensibilités en fonction de l'épaisseur

A partir de telles considérations, nous avons simulé les courbes G sous air et les courbes G sous gaz et par suite $S = G_{\text{gaz}}/G_{\text{air}}$ en fonction de l'épaisseur. Le premier exemple concerne l'action du CO. La confrontation entre la simulation et les points expérimentaux est présentée en figure 11. Nous rappelons ici que les trois séries de points présentées sont relatives à 3 séries de capteurs.

Un accord satisfaisant est obtenu pour les valeurs : $\rho_S = 9,3 \cdot 10^4 \Omega.m$, $\rho_M = 5,7 \cdot 10^{-1} \Omega.m$, $\beta = 80 \cdot 10^{-6} m$, $h = 0,5 \cdot 10^{-6} m$, $y = 1 \cdot 10^{-6} m$ et $\gamma = 9$.

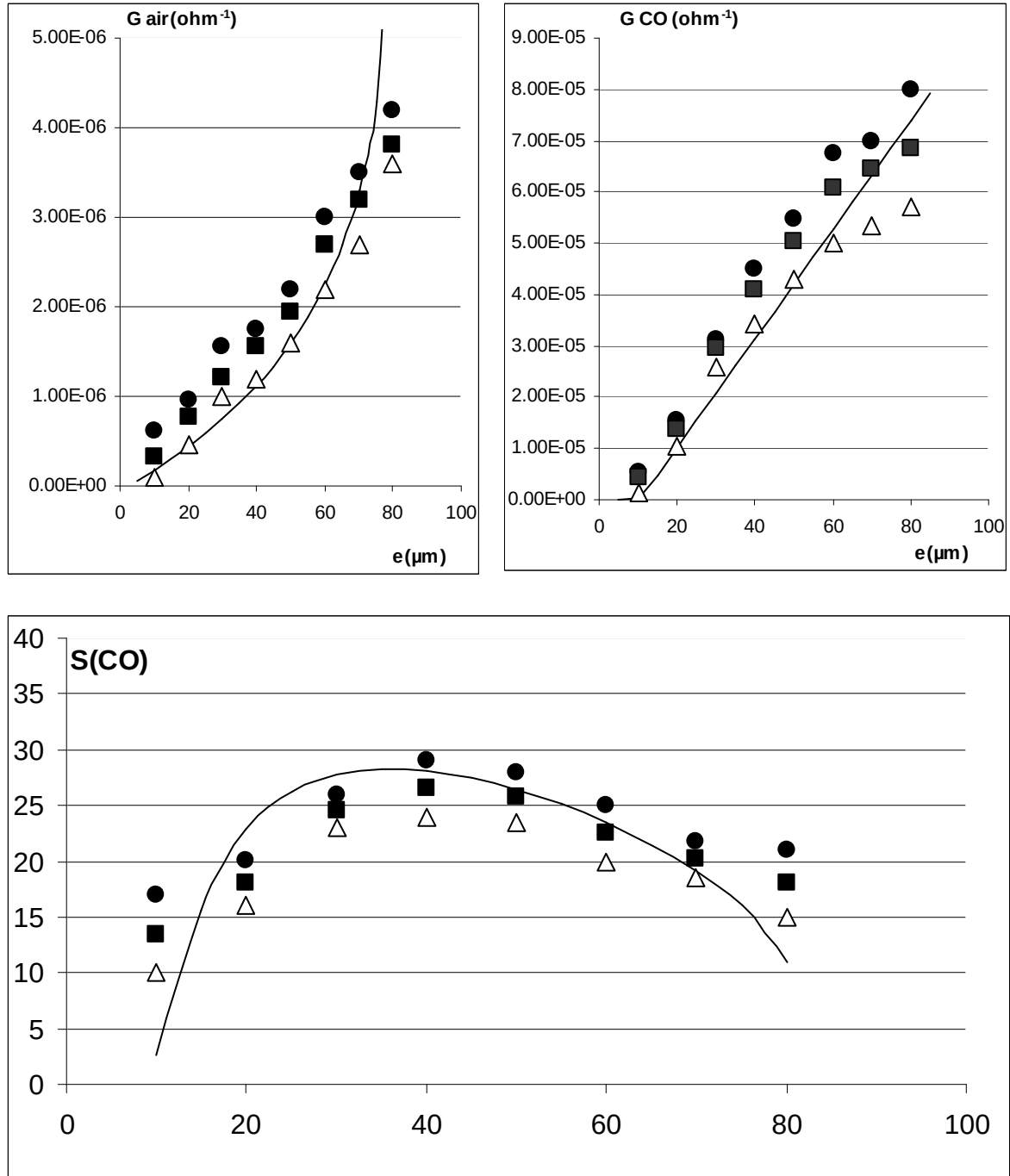


Figure 11 : Confrontation entre points expérimentaux et courbes simulées pour la conductance sous air, sous CO et la sensibilité au CO. Les paramètres de calcul sont $\rho_S = 9,3 \cdot 10^4 \Omega.m$, $\rho_M = 4,7 \cdot 10^{-1} \Omega.m$, $h = 0,5 \cdot 10^{-6} m$, $\beta = 80 \cdot 10^{-6} m$, $y = 2 \cdot 10^{-6} m$ et $\gamma = 7$

Cet accord n'est pas le meilleur possible, mais les paramètres obtenus pour ρ_s , ρ_M , h , β et y nous permettrons de simuler les résultats obtenus sous alcool et méthane.

Pour étudier l'influence des différents paramètres concernés nous avons tracé des courbes G sous air et G sous gaz en fonction de l'épaisseur en faisant varier un seul de ces paramètres. Ces résultats sont reportés en annexe 3. De façon générale, les valeurs des paramètres sont données avec une barre d'erreur de $\pm 5\%$.

On notera par ailleurs que la position du maximum de sensibilité est fonction de la valeur de γ . Une augmentation de cette valeur provoque le décalage du maximum vers de plus faibles épaisseurs. Il est possible d'obtenir des courbes strictement décroissantes pour la sensibilité comme c'est le cas avec l'alcool. Pour tenter de simuler de telles courbes, nous avons exploité les remarques précédentes en faisant varier γ . Dans ces conditions, et si l'on adopte les mêmes paramètres pour CO et l'alcool, on peut simuler dans de bonnes conditions le comportement sous alcool avec $\gamma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 40$ et celui sous CO avec $\gamma(\text{CO}) = 7$ comme le montre la figure 12.

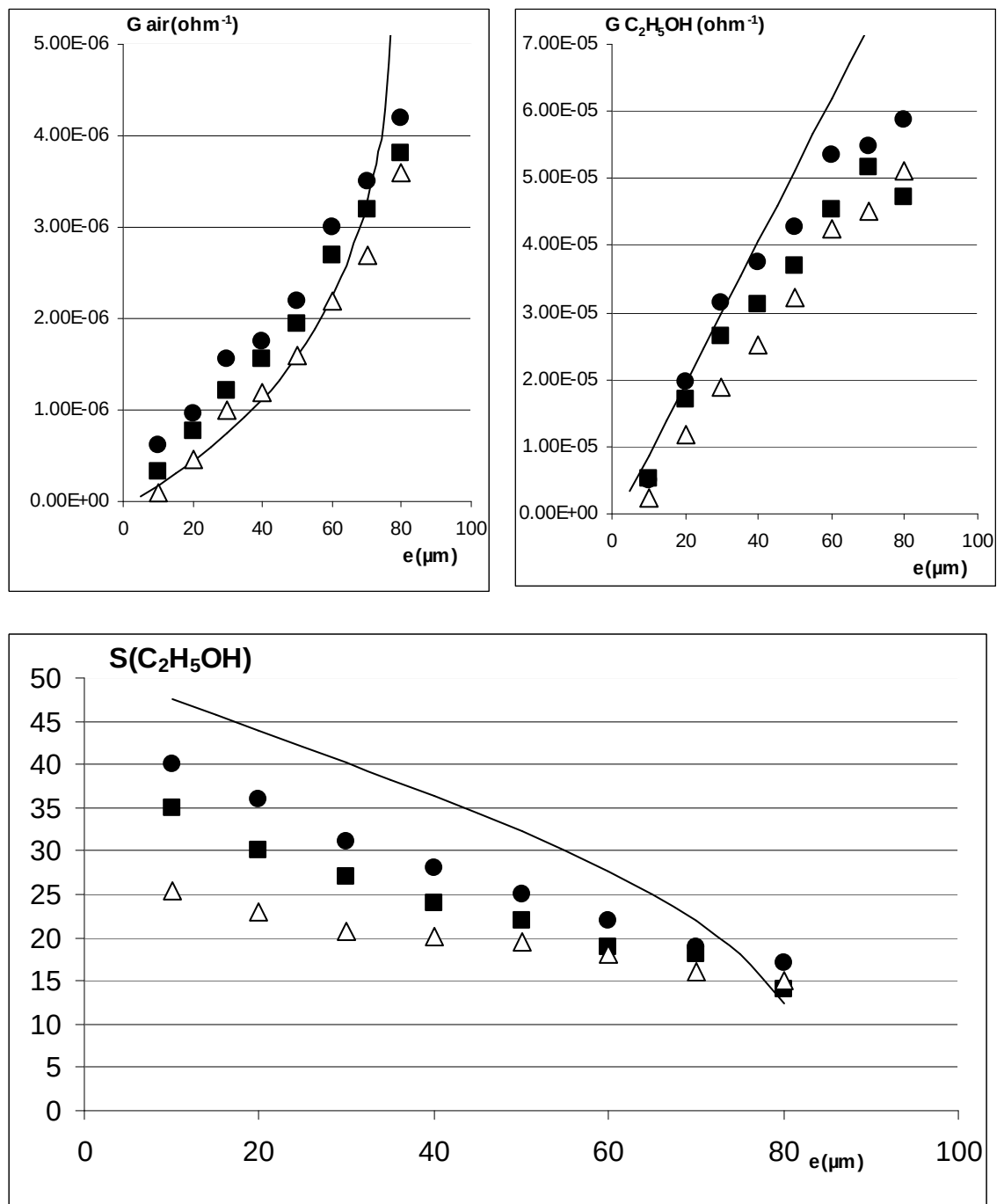


Figure 12 : Confrontation entre points expérimentaux et courbes simulées pour la conductance sous air et sous $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et la sensibilité au $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Les paramètres de calcul sont $\rho_s = 9,3 \cdot 10^4 \Omega.m$, $\rho_M = 4,7 \cdot 10^{-1} \Omega.m$, $h = 0,5 \cdot 10^{-6} m$, $\beta = 80 \cdot 10^{-6} m$, $y = 2 \cdot 10^{-6} m$ et $\gamma = 40$

Le fait que pour l'alcool le maximum de sensibilité se déplace vers les faibles épaisseurs implique comme nous venons de le voir que la pente γ soit plus importante avec

l'alcool qu'avec le CO. Ceci implique que la quantité d'oxygène chimisorbé consommée par l'alcool doit être supérieure à celle consommée par le CO.

La simulation obtenue pour le CH_4 est présentée en figure 13. La valeur de γ donnant le meilleur accord avec les autres paramètres est de 2.

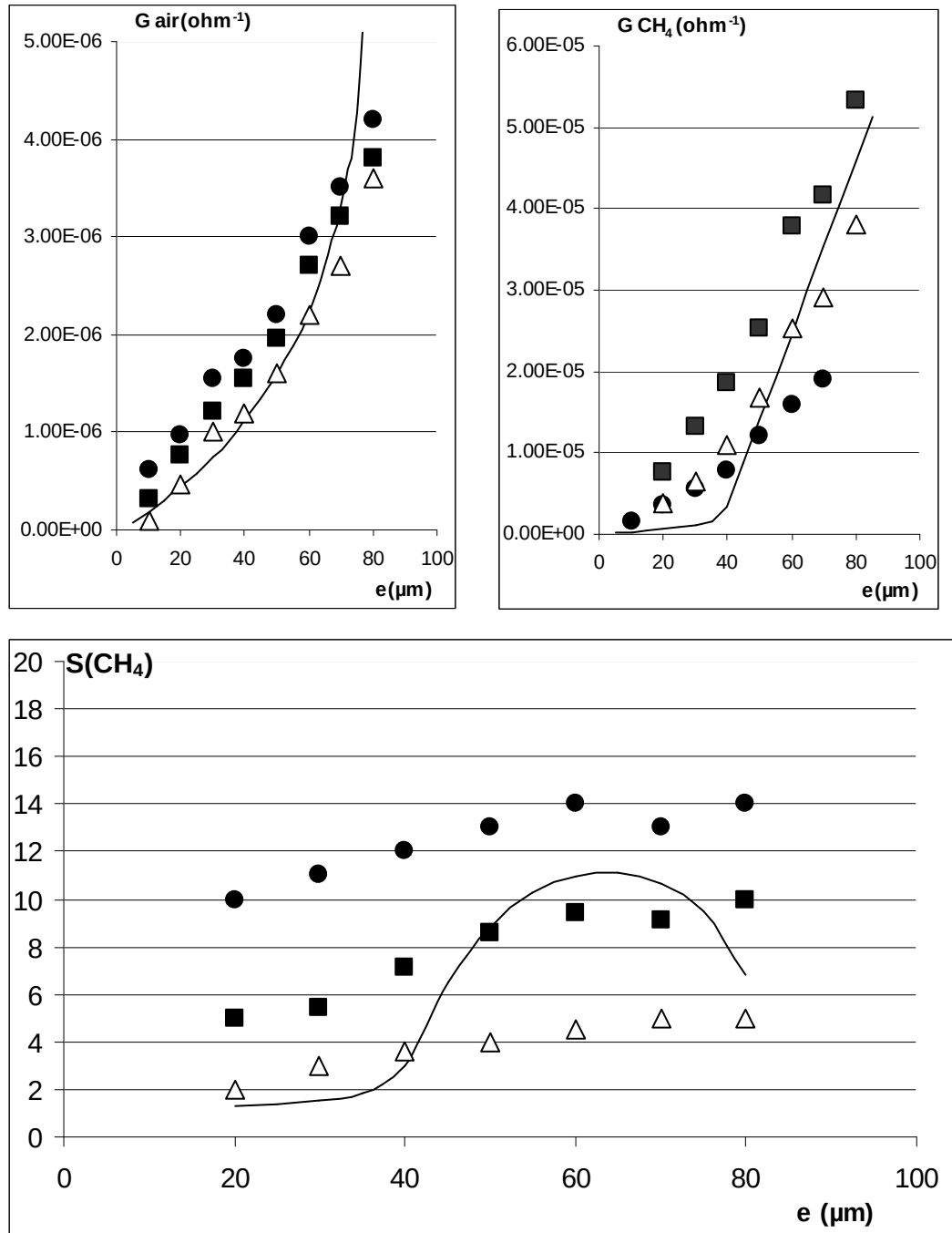


Figure 13 : Confrontation entre points expérimentaux et courbes simulées pour la conductance sous air, sous CH_4 et la sensibilité au CH_4 . Les paramètres de calcul sont $\rho_s = 9,3 \cdot 10^4 \Omega.m$, $\rho_M = 4,7 \cdot 10^{-1} \Omega.m$, $h = 0,5 \cdot 10^{-6} m$, $\beta = 80 \cdot 10^{-6} m$, $y = 2 \cdot 10^{-6} m$ et $\gamma = 2$

Dans ce cas, la faible valeur de γ implique que le maximum de sensibilité se déplace vers les fortes épaisseurs, ce qui indique que la quantité d'oxygènes chimisorbés consommée par le méthane est inférieure à celle consommée par le monoxyde de carbone et l'éthanol.

c) Simulations des évolutions des sensibilités en fonction de la distance inter-électrodes

Nous avons également étudié l'effet de la distance « D » inter-électrodes sur la sensibilité du matériau. A titre d'exemple, nous avons reporté en figure 14 les résultats de la simulation obtenus pour une épaisseur de 30 μm .

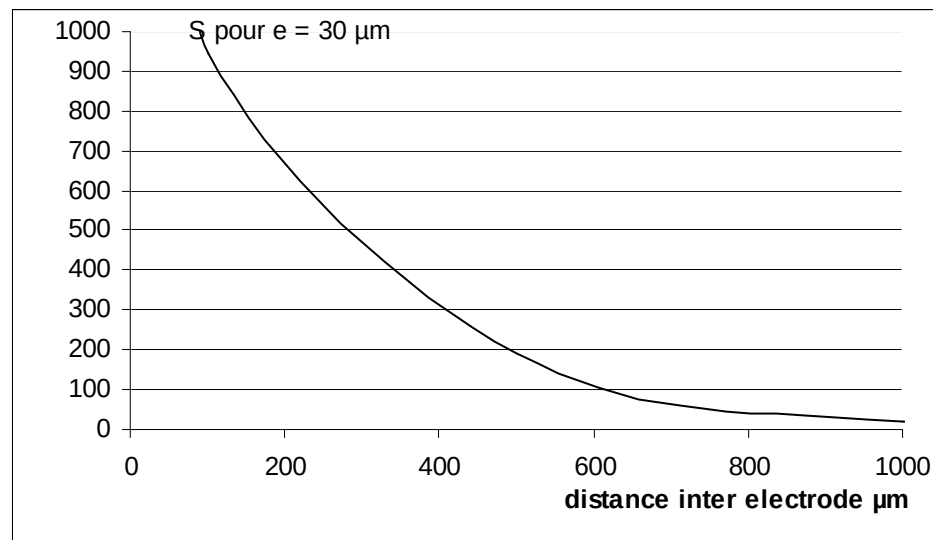


Figure 14 : Courbe simulée pour la sensibilité. Le paramètre variable est la distance inter-électrodes D (en μm). Les autres paramètres sont fixés : $\rho_S = 9,3 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{m}$; $\rho_M = 4,7 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot \text{m}$, $h = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, $\beta = 80 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, $\gamma = 9$ et $y = 2 \cdot 10^{-6} \text{ m}$

On notera que la sensibilité diminue si la distance inter électrode augmente. Ce résultat ne vient que confirmer les observations de U. Hofer [5] qui concernent une diminution de la sensibilité avec une augmentation de distance inter-électrodes « D » et cela pour des distances comprises entre 10 et 500 μm .

d) Limites de la simulation mathématique

Les accords plus ou moins satisfaisants selon la nature du gaz réducteur pour les courbes de sensibilité pourraient être expliqués par une action physico-chimique spécifique à chaque gaz. Notre simulation suppose en effet que le mode d'action est le même pour tous les gaz à savoir une modification de la pente du gradient de résistivité.

De plus, et comme nous le préciserons dans le paragraphe suivant, le modèle est basé sur une représentation simplifiée des zones de charge d'espace, ce qui peut induire des écarts significatifs entre les résultats expérimentaux et l'expérience.

La valeur maximale de la zone déplétée sur l'oxyde seul « y » que l'on peut exploiter pour de telles simulations est de $5 \cdot 10^{-6}$ m pour que « y » reste effectivement négligeable devant β ou $\beta(\gamma)$.

II.2 Position des électrodes

Les calculs que nous venons de développer s'appliquent à un dispositif dont les deux électrodes disposées à la surface de la couche épaisse sensible sont en contact direct avec l'atmosphère gazeuse. Une telle disposition nous permet de rester cohérent avec le concept physique du point triple.

En pratique, la notion de point triple est plus difficile à définir. En particulier, nous avons vu précédemment que des particules métalliques constituant les électrodes en or peuvent diffuser dans la couche épaisse sensible, ce qui va multiplier le nombre de points triples si l'on suppose que la couche soit suffisamment poreuse pour que les gaz soient présents au cœur même du matériau. Dans nos structures, il n'existe donc pas de point triple localisé comme cela est envisagé dans la modélisation. On conçoit dès lors que ce modèle ne soit qu'une approximation très schématique de la réalité.

Comme l'indique la figure 15, on pourra ainsi imaginer une distribution du point triple dans toute la couche sensible à l'aplomb de l'électrode.

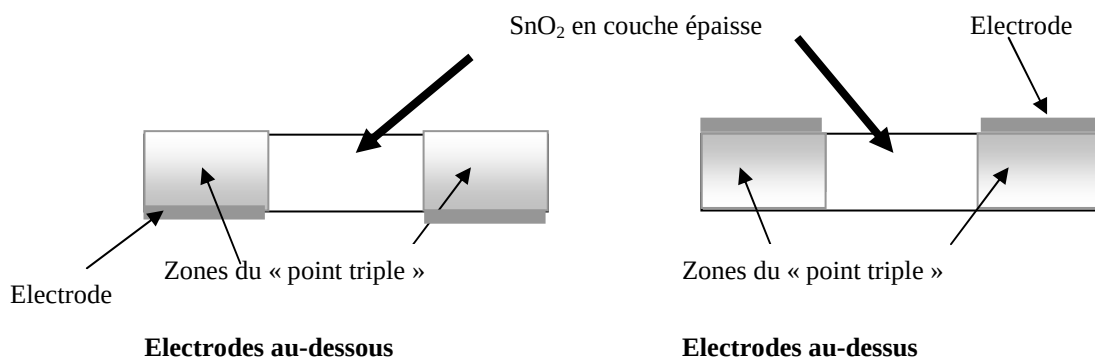


Figure 15 : Distribution du point triple dans des couches épaisses de dioxyde d'étain munies d'électrodes situées au-dessus ou au-dessous de la couche d'oxyde.

Avec une telle distribution, on peut aisément concevoir que les deux structures disposant d'électrodes situées au-dessus ou au-dessous de la couche soient équivalentes tout au moins du point de vue des propriétés électriques. Ceci tend à expliquer les résultats électriques obtenus en couche épaisse (en l'absence de membrane) qui sont indépendants de la position des électrodes.

II.3 Effet d'une membrane de platine

Outre son action catalytique sur la conversion des gaz, la membrane de platine déposée à la surface de l'oxyde semi-conducteur contribue à créer de nouveaux points triples et par suite à amplifier l'action de blocage électrique de l'oxygène. Ce phénomène explique la diminution de conductance sous air obtenue pour des membranes de platine de faibles épaisseurs. La présence de la membrane de platine pourra être schématisée, d'un point de vue électrique, par l'apparition d'une nouvelle zone de charge d'espace.

Les tests électriques sous gaz des structures munies d'une membrane de platine ont mis en évidence des différences de comportement entre les couches minces et les couches épaisses de dioxyde d'étain. On peut ici rappeler que la membrane de platine se révèle plus efficace sur une couche épaisse de dioxyde d'étain : dans une telle configuration, on observe une diminution de la réponse électrique du CO et de C₂H₅OH alors que la réponse au CH₄ est peu affectée par le platine. Par contre, l'action du film de platine est inefficace sur une couche mince de dioxyde d'étain.

Le système complet qui comprend les électrodes, la couche de dioxyde d'étain poreuse et la membrane de platine est fort complexe et si, comme nous venons de le voir, il est difficile de localiser de façon précise la présence des zones de charge d'espace associée aux électrodes, il est également très délicat de positionner les zones de charge d'espace qui se développent au niveau du platine.

On peut toutefois concevoir qu'en couche épaisse, le film de platine permette de stopper un gaz comme le CO ou le C_2H_5OH avant qu'il atteigne la zone du point triple liée aux particules d'or. L'effet électrique d'un tel gaz est alors fortement atténué contrairement à un gaz comme CH_4 qui n'est pas arrêté par le film de platine.

En couche mince, et comme l'indique la figure 16, la distance entre le film de platine et la zone du point triple liée aux électrodes est trop faible pour définir une barrière entre le film de platine et la zone du point triple lié aux électrodes. On peut même penser qu'il n'existe pas de frontière entre le dioxyde d'étain, les électrodes d'or et le platine. La membrane de platine ne peut ainsi stopper le CO ou C_2H_5OH de façon significative avant qu'ils atteignent la zone sensible du capteur. La présence de tels gaz produit un effet électrique important. Il apparaît par conséquent nécessaire d'éloigner le platine de la zone sensible, ce qui a été réalisé en introduisant une couche isolante de silice.

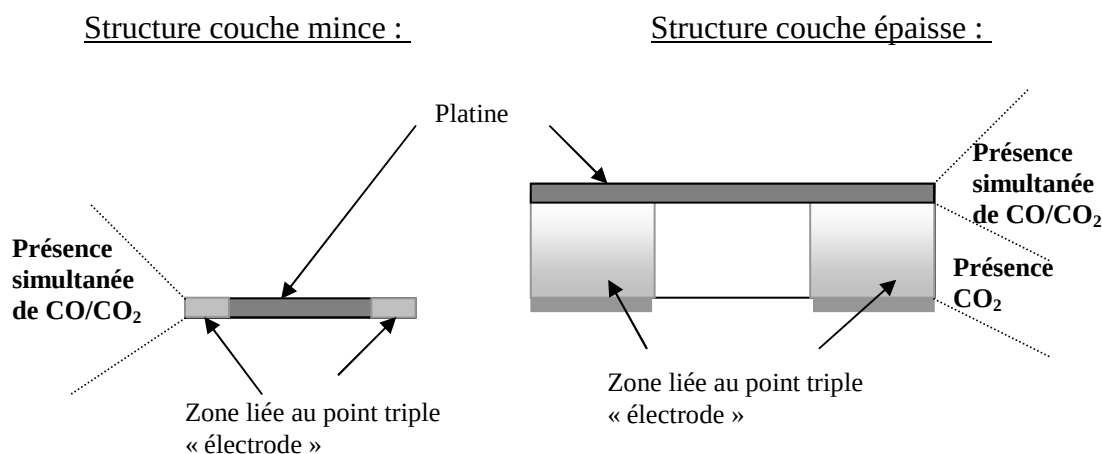


Figure 16 : Schématisation possible de l'effet d'une membrane de platine sur des couches mince ou épaisse de dioxyde d'étain

Enfin, il est difficile d'expliquer les différences observées selon la position des électrodes d'or par rapport à la membrane de platine pour des couches épaisses de dioxyde d'étain. Nous avons vu que l'efficacité du platine est meilleure lorsque les électrodes sont situées au-dessous de la couche sensible.

Une hypothèse qui permettrait d'interpréter ce résultat pourrait être liée à la localisation des zones de point triple : Dans le cas où les électrodes sont situées au-dessus de la couche sensible, donc en contact avec la membrane de platine, les zones de point relatives aux électrodes et au platine se recouvrent. Dans ces conditions, un effet électrique lié à l'oxydation du gaz par le platine sera pris en compte dans la mesure de conductance alors que cet effet sera moins détecté si la zone propre aux électrodes est disjointe de la zone platine.

II.4 Conclusion

Nous avons présenté ici un modèle physique de conduction destiné à simuler le comportement original des propriétés électriques des couches épaisses de dioxyde d'étain : les sensibilités sont dépendantes de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Cette évolution est différente selon la nature du gaz. On peut en effet obtenir des sensibilités décroissantes en fonction de l'épaisseur de dioxyde d'étain dans le cas de C_2H_5OH ou bien présentant un maximum dans le cas du CO .

Le modèle physique développé de conduction montre qu'il est possible d'obtenir un comportement différent sous air et sous gaz réducteur en fonction de l'épaisseur de la couche sensible. Cette différence de comportement est à l'origine de l'évolution complexe de la sensibilité en fonction de l'épaisseur.

Comme nous l'avons déjà évoqué, cette modélisation est proche des modèles proposés par U. Hofer [5] ou O. Varghese [10].

Toutefois, la proposition de O. Varghese fait état d'une importante zone de déplétion qui n'est pas localisée au point triple mais qui couvre la totalité de la surface de l'électrode (voir figure 13 chapitre I). Ce concept est à rapprocher des remarques relatives à la complexité de nos structures liée d'une part à la porosité de la couche d'oxyde et à la migration de particules métalliques d'autre part. Il est alors délicat de localiser un unique point triple et on préférera parler de zone de point triple située au voisinage de l'électrode.

En ce qui concerne les différences de comportements liés à la présence d'une membrane de platine dont les effets filtrants sont sensibles pour une couche épaisse de dioxyde d'étain et inexistantes pour une couche mince de dioxyde d'étain, nous avons vu qu'il est difficile de proposer une explication rigoureuse en raison de la complexité de nos structures pour lesquelles la localisation du point triple n'est pas aisée comme cela a été indiqué précédemment. On peut simplement évoquer le plus grand éloignement du platine de la zone sensible liée aux électrodes d'or pour les couches épaisses alors que pour une couche mince de dioxyde d'étain, il n'existe pas de frontière entre le dioxyde d'étain, les électrodes d'or et le platine.

Afin de compléter la validation de notre simulation, deux types d'expérimentations sont à envisager. La première est relative à l'effet d'une variation de pression partielle du gaz sur les courbes de sensibilité en fonction de l'épaisseur. La seconde est relative à la diminution de la distance inter-électrodes qui, comme cela a été suggéré par la simulation, devrait permettre d'accroître la sensibilité des couches épaisses.

Références bibliographiques du chapitre V

- [1] V. Bondzie, C. Parker, T. Campbell , « The kinetics of CO oxidation by adsorbed oxygen on well defined gold particles on TiO₂ (110) », Catalysis letters 63 (1999) 143-151
- [2] B.L. Kuzin, M.A. Komarov , « Adsorption of O₂ at Pt and kinetics of the oxygen reaction at the porous platinum electrodes », Solid State Ionics 36 (1990), 163-172
- [3] B.A. Van Hassel, B.A. Boukamp, A. J Burggraaf , « Electrode polarization at the Au , O₂ (g) / yttria stabilized zirconia interface. Part II : electrochemical measurements and analysis », Solid State Ionics 48 (1991), 155-171
- [4] U. Weimar, W. Göpel , « A.C. measurements on tin oxide sensors to improve selectivities and sensitivities », Sensors and Actuators B 26-27 (1995) 13-18
- [5] U. Hoefer, K. Steiner, E. Wagner, « Contact and sheet resistance of SnO₂ thin films from transmission-line model measurements », Sensors and Actuators B 26-27 (1995), 59-63
- [6] S. Morrison : « Selectivity in semi conductor gas sensors », Sensors and Actuators 12 (1987) 425-440
- [7] M. Kleitz, E. Siebert, « Electrode reactions in potentiometric gas sensors », Chemical Sensors Technology Vol 2, Elsevier 1989
- [8] K. Grass, H. Lintz , « The kinetics of CO oxidation on SnO₂ supported Pt catalysts », Journal of catalysis 172, 446-452 (1997)
- [9] N. Yamazoe, Y. Kurokawa, T. Seiyama , « Effects of additives on semiconductor gas sensors », Sensors and Actuators 4, 1983, 283-286
- [10] O.K. Varghese, L. Malhotra , « Electrode sample capacitance effect on ethanol sensitivity of nano-grained SnO₂ thin films », Sensors and Actuators B 53 (1998)
- [11] M.S Dutraive , « Etudes des propriétés électriques du dioxyde d'étain . Nature des défauts et influence du mode d'élaboration », Thèse, Saint Etienne 1996
- [12] F. Ménil, V. Coillard, H. Débéda, C. Lucat, « A simplified model for evaluating the electrical resistance of a zirconia substrate with coplanar electrodes », Sensors and Actuators B 77 (2001) 84-89

Conclusion

Ce travail a été consacré à l'étude de différents capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain. Ce type de capteur est généralement constitué d'électrodes métalliques associées à l'oxyde qui peut être sous forme de couche mince, de couche épaisse ou bien encore de matériau massif.

Le premier résultat important est relatif à l'amélioration de la sélectivité de capteurs à base de couches minces ou de couches épaisses de dioxyde d'étain par l'ajout d'une membrane de platine. Les tests catalytiques destinés à évaluer les propriétés de séparation de cette membrane ont montré qu'à 500°C cet élément filtrant agit comme une barrière chimique vis-à-vis du CO et de C₂H₅OH alors qu'il est sans effet vis-à-vis de CH₄. D'après ces propriétés, il devrait donc être théoriquement possible de réaliser un capteur sélectif à CH₄ vis-à-vis de CO et C₂H₅OH.

Le dépôt du film de platine sur une couche de dioxyde d'étain a mis en évidence des différences de comportement électrique entre les couches minces et les couches épaisses de dioxyde d'étain. En effet, du point de vue électrique, la membrane de platine s'est révélée efficace lorsqu'elle est déposée sur une couche épaisse de dioxyde d'étain. Le matériau ainsi composé de dioxyde d'étain en couche épaisse et d'une membrane de platine est plus sélectif au CH₄ en présence de C₂H₅OH et de CO ce qui correspond à l'effet de filtration attendu. En revanche, lorsqu'il est déposé à la surface d'une couche mince de dioxyde d'étain, le film mince de platine n'a pas permis pas d'améliorer la sélectivité du matériau sensible. Il n'était donc pas possible de corréler directement l'activité catalytique du métal constituant la membrane et les réponses électriques des couches minces de dioxyde d'étain.

Ainsi, un second axe de recherche a consisté à mieux appréhender les mécanismes à l'origine du signal électrique observé en présence d'un gaz. L'oxygène étant un élément clef de notre dispositif, nous nous sommes attachés à caractériser les espèces oxygénées présentes à la surface des matériaux qui constituent notre dispositif sensible par l'étude des propriétés catalytiques, calorimétriques et électriques des espèces oxygénées.

Les études catalytiques nous ont permis de montrer le dioxyde d'étain, le métal qui constitue l'électrode ou l'association des deux présentait une activité catalytique tout au moins vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone. Cette activité catalytique est liée à la présence d'oxygène chimisorbé sur nos dispositifs.

Des mesures calorimétriques ont quant à elles permis de déceler la présence de plusieurs espèces oxygénées différentes à la surface des différents matériaux. Ces espèces sont du reste caractérisées par une enthalpie de formation négative. On a également pu mettre en évidence un phénomène de synergie entre le dioxyde d'étain et le métal qui contribue à favoriser l'adsorption d'espèces oxygénées à la surface des matériaux.

Pour mieux comprendre ce phénomène et, en particulier, le rôle du métal, un banc de test original a été mis au point. Ce dispositif nous a permis de séparer les contributions électriques du dioxyde d'étain seul de celle des électrodes métalliques associées à l'oxyde. Il a été possible d'évaluer le rôle du métal indépendamment du rôle des électrodes. Les tests conduits ont montré que l'effet électrique de l'oxygène est amplifié lorsque le dioxyde d'étain est associé à un métal. Du point de vue électrique, il existe donc également une synergie entre le dioxyde d'étain et le métal

Pris séparément, ces informations concernent un point précis qui ne nous apporte qu'un point de vue partiel du mécanisme réel. Toutefois, analysés en globalité, ces résultats ont permis d'échafauder un modèle physico-chimique original qui prend en compte la notion de point triple c'est-à-dire l'interphase métal / oxyde / gaz. Via un transfert d'électrons depuis le métal vers le gaz puis de l'oxyde vers le métal, la chimisorption de l'oxygène au niveau de cette interphase induirait l'apparition d'une zone de charge d'espace qui se développerait dans l'oxyde et qui serait localisée à l'aplomb du point triple. Le modèle proposé est en accord avec des phénomènes décrits dans la littérature tels que le spill-over et l'effet électronique mais il permet d'apporter des compléments quant à la nature et la localisation des espèces mises en jeu dans ces mécanismes.

Ce modèle a par ailleurs permis de développer un second modèle physique de conduction destiné à interpréter les évolutions complexes des sensibilités aux gaz réducteurs de couches épaisses de dioxyde d'étain en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Les

caractérisations électriques ont mis en évidence un comportement original des couches épaisses de dioxyde d'étain : les sensibilités au gaz sont dépendantes de l'épaisseur de la couche sensible. Cette évolution est différente selon la nature des gaz. On peut ainsi obtenir des sensibilités décroissantes en fonction de l'épaisseur de dioxyde d'étain dans le cas de C_2H_5OH ou bien présentant un maximum dans le cas du CO .

Bien que satisfaisante du point de vue mathématique, la modélisation proposée est très schématique puisqu'il est très délicat de localiser le point triple dans une structure non idéale qui présente une porosité.

La validation complète du mécanisme proposé nécessiterait de confirmer certaines hypothèses. Il serait intéressant de reproduire les expériences destinées à séparer les contributions électriques du dioxyde d'étain seul et du dioxyde d'étain associé à un métal sur des structures denses avec des interfaces bien définies afin de faciliter la localisation exacte du point triple.

Il paraît également pertinent de réaliser des analyses de potentiel de surface. Nous pourrions ainsi confirmer la localisation exacte des charges à la surface du dispositif sensible et vérifier si celles qui interviennent majoritairement dans la réponse du capteur sont effectivement situées à l'interface métal/oxyde/gaz.

Enfin, sur le plan des applications, notre modèle physico-chimique a mis en évidence le rôle primordial du métal et par conséquent celui des électrodes métalliques. Il serait judicieux de jouer sur la nature des électrodes afin d'obtenir des capteurs de gaz aux propriétés électriques différentes à base de dioxyde d'étain incorporables dans un dispositif multi-capteurs.

ANNEXES

Annexe 1 : Caractéristiques du support utilisé dans le cadre des tests catalytiques

Le support choisi se présente sous forme de plaques céramiques extrudées obtenues par coulage en bande de 100 cm² sur une épaisseur de 1,1 mm que l'on découpe en disque de rayon 8 mm .

La société CTI qui réalise ces supports fournit les caractéristiques suivantes :

- Composition : Alumine / Titane 25/ 75 ;
- Température de frittage : 1200°C ;
- Résistance aux pH > 13 et pH < 1

L'analyse aux rayons X de l'échantillon présentée en figure 1 indique que l'alumine est sous forme corindon **C** et le titane sous forme rutile **R** :

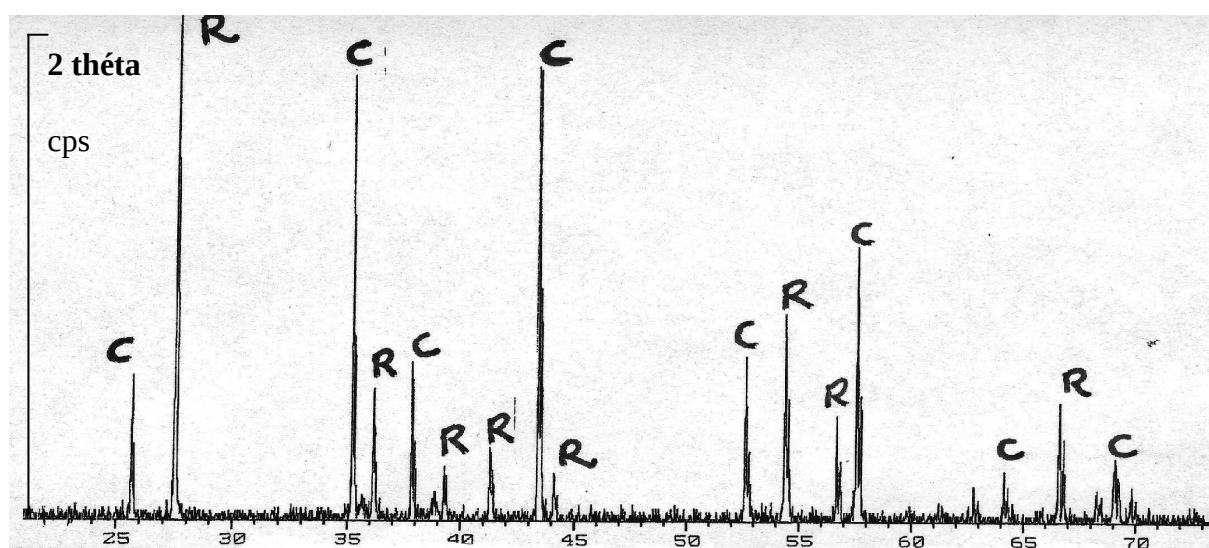


Figure 1 : Diffractogramme rayons X du support céramique

La mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote sur la méthode BET donne les résultats suivants :

Surface spécifique : $0.6370 \pm 0.0284 \text{ m}^2/\text{g}$

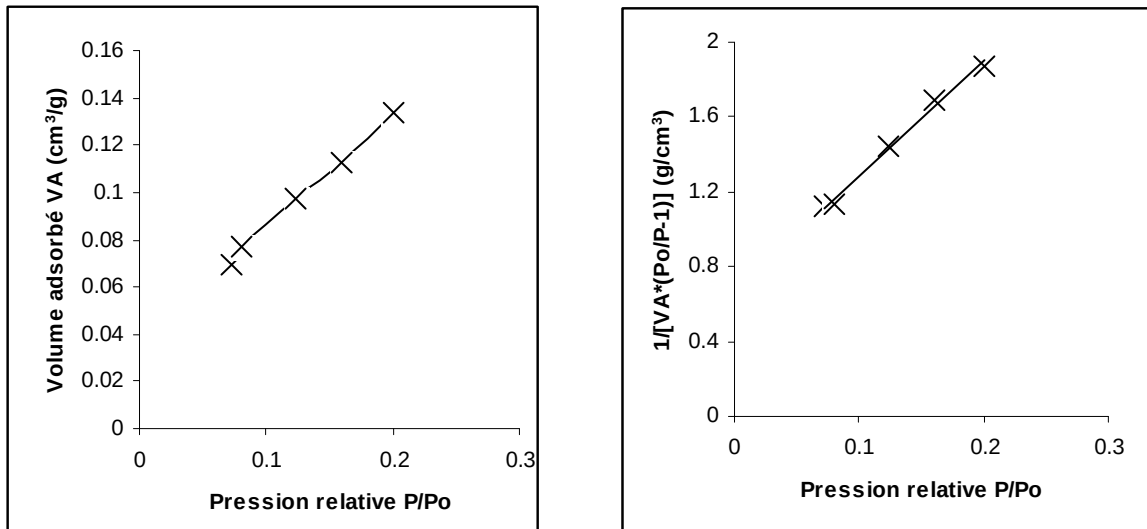


Figure 2 : Isotherme d'adsorption BET et droite BET

Il a été vérifié par rugosimétrie que la hauteur maximale du profil de la céramique est de l'ordre de 20 μm .

Annexe 2 : Calcul de la conductance dans une couche homogène en conductivité disposant d'électrodes placées au-dessus de la couche

Nous allons voir dans quelle mesure il est possible d'exprimer la conductance d'une couche sensible homogène en conductivité disposant de deux électrodes situées au-dessus de l'élément sensible.

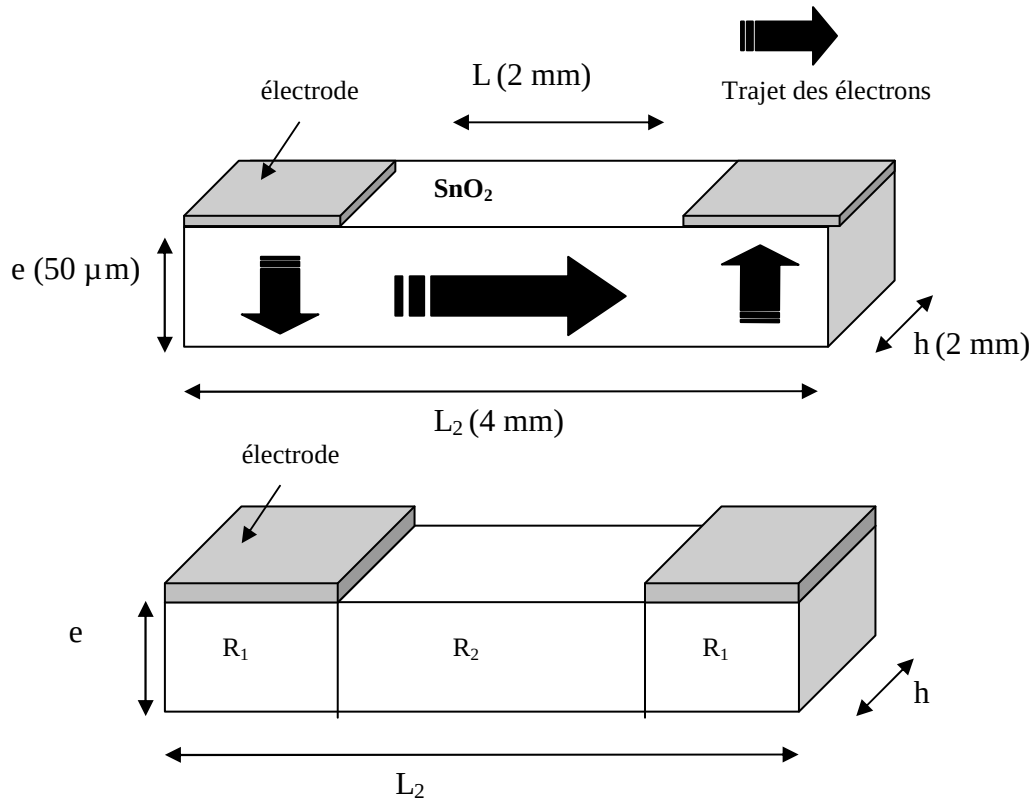


Figure 1 : Géométrie de la couche résistive

Comme l'indique la figure 1, l'élément résistif peut être assimilé à un assemblage de trois résistances R_1 , R_2 puis R_1 en série.

Au sein de la couche, chaque résistance s'exprime selon :

$$R_1 = \frac{e}{\sigma \times h \times \frac{(L_2 - L)}{2}} \text{ et } R_2 = \frac{L}{\sigma \times h \times e} \text{ où } \sigma \text{ s'identifie à la conductivité.}$$

La résistance globale s'identifie à $R = R_2 + 2R_1$

$$\text{Or } \frac{R_2}{2R_1} = \frac{\frac{L}{\sigma \times h \times e}}{\frac{2 \times e}{\sigma \times h \times \frac{(L_2 - L)}{2}}} = \frac{L \times (L_2 - L)}{4 \times e^2}$$

Or $L = 2 \text{ mm}$ et $L_2 - L = 2 \text{ mm}$

Et $e = 50 \text{ }\mu\text{m}$

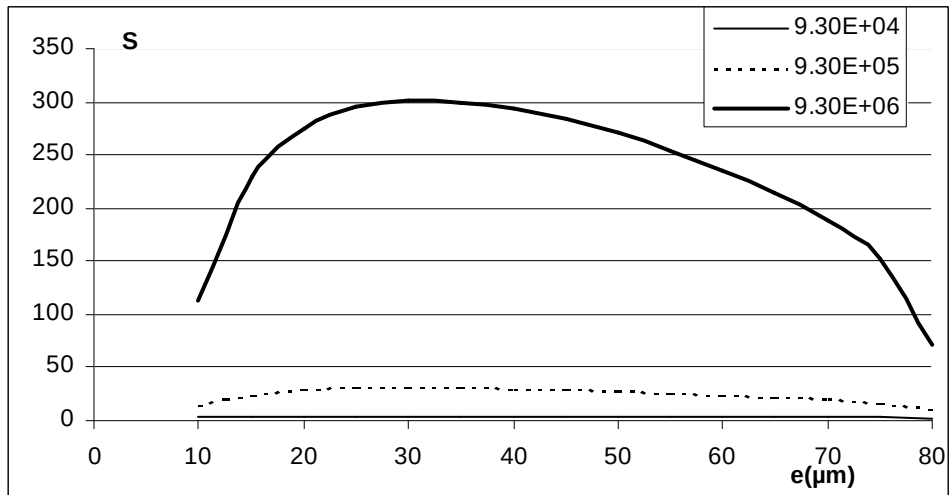
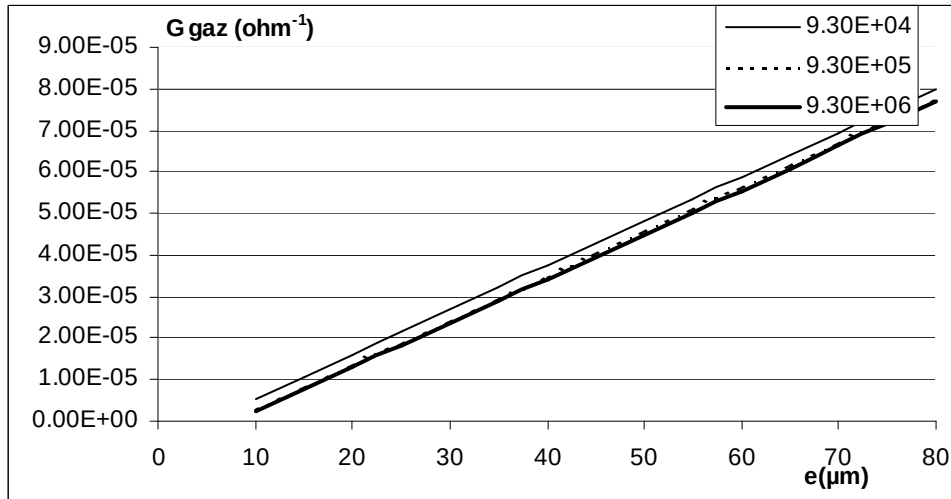
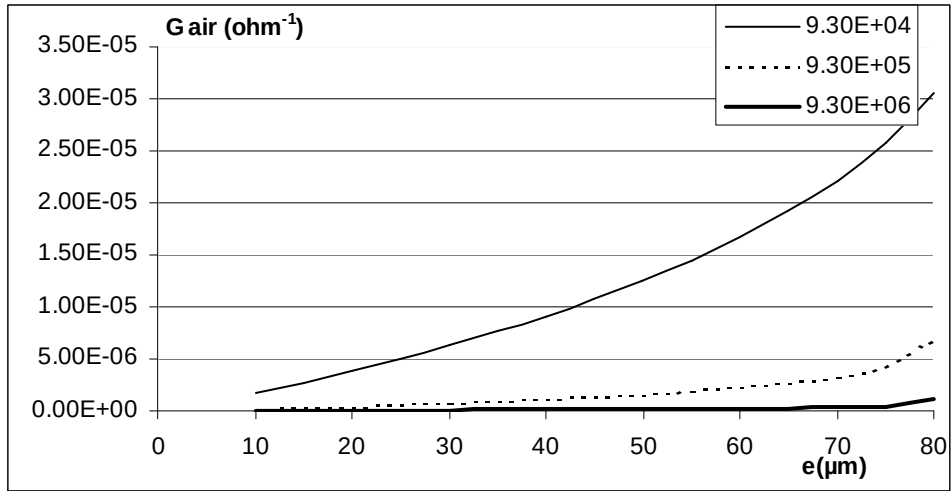
$$\text{Soit } \frac{R_2}{2R_1} = \frac{2.10^{-3} \times 2.10^{-3}}{(50.10^{-6})^2 \times 4} = \frac{10^{-6}}{2,5.10^{-9}} \approx 10^3 \Rightarrow \frac{R_2}{2R_1} \gg 1 \Rightarrow R_2 \gg 2R_1$$

Ainsi on obtient $R \approx R_2$ et donc $G \approx G_2 = \frac{\sigma \times h \times e}{L}$

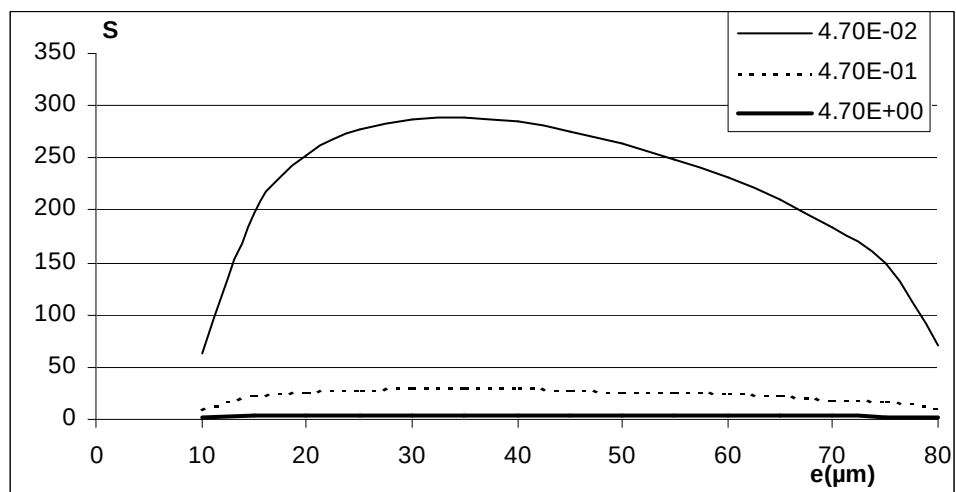
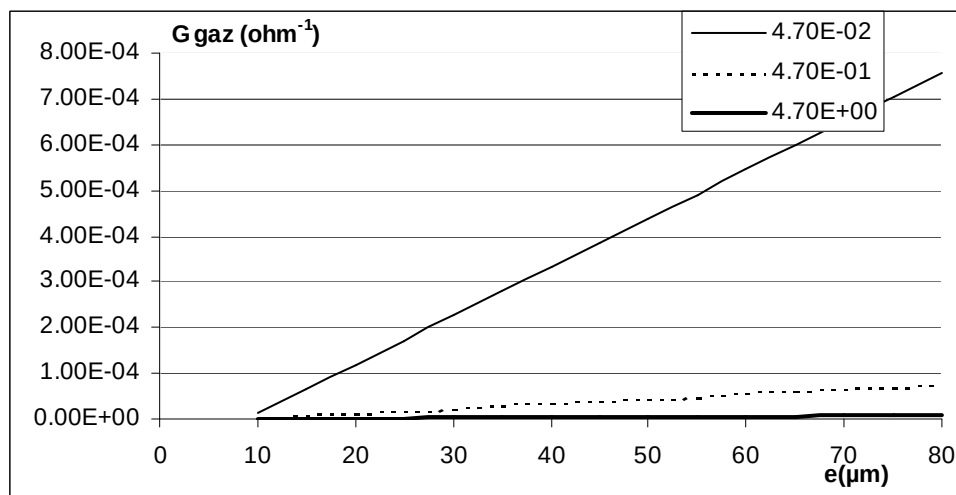
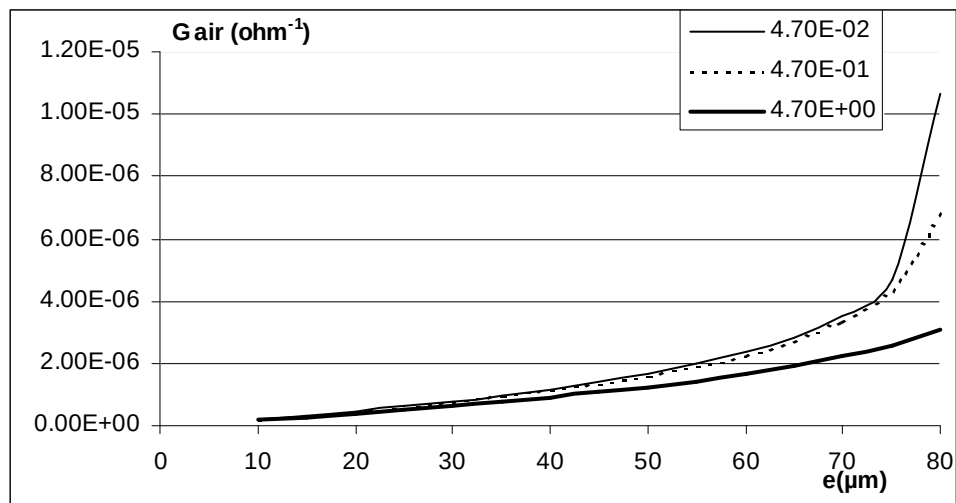
Cette approximation est en parfait accord avec celle proposée par F. Ménil dans le cadre de l'évaluation de la résistance d'un échantillon munie de deux électrodes coplanaires [1].

[1] F. Ménil, V. Coillard, H. Débéda, C. Lucat, « A simplified model for evaluating the electrical resistance of a zirconia substrate with coplanar electrodes », Sensors and Actuators B 77 (2001) 84-89

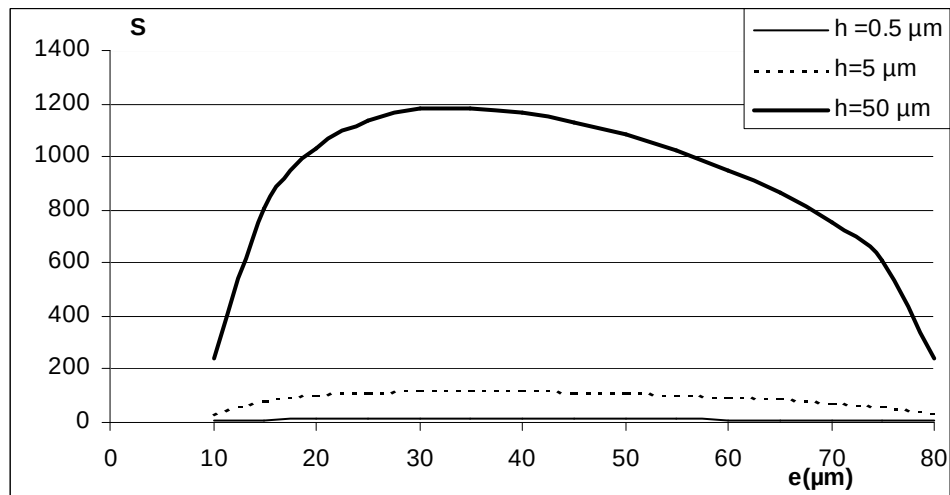
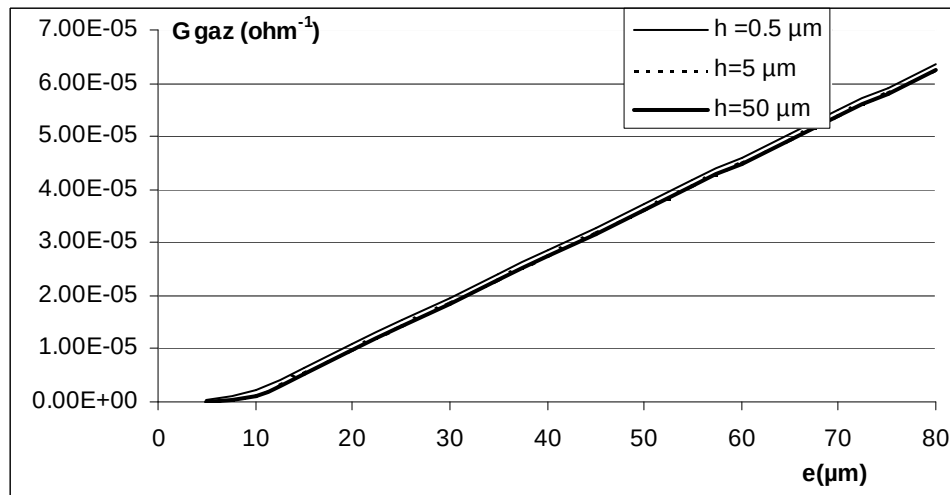
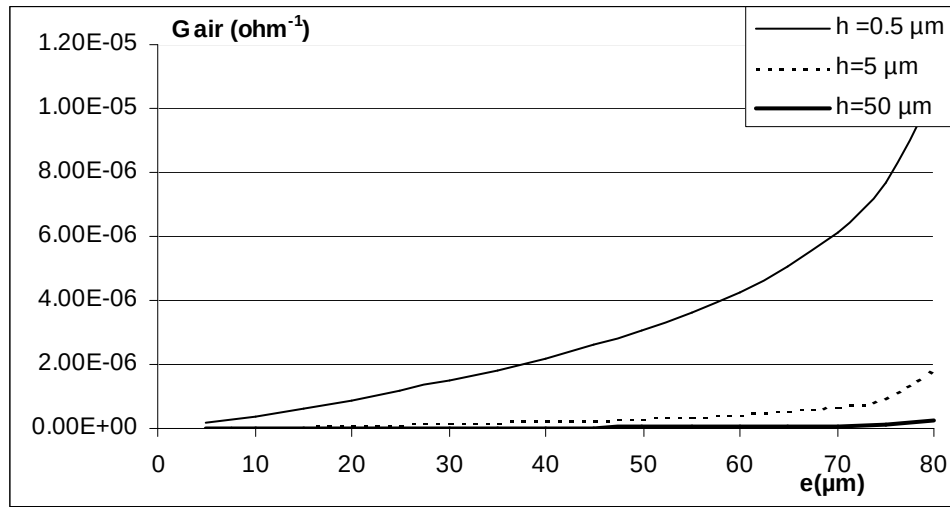
Annexe 3: Influence des différents paramètres du modèle

Annexe 3a : Influence de $\rho_s(\Omega.m)$ 

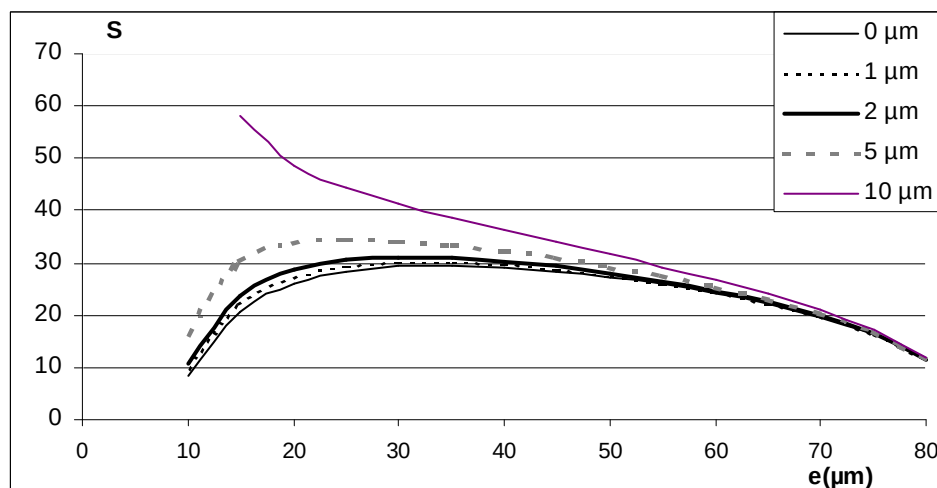
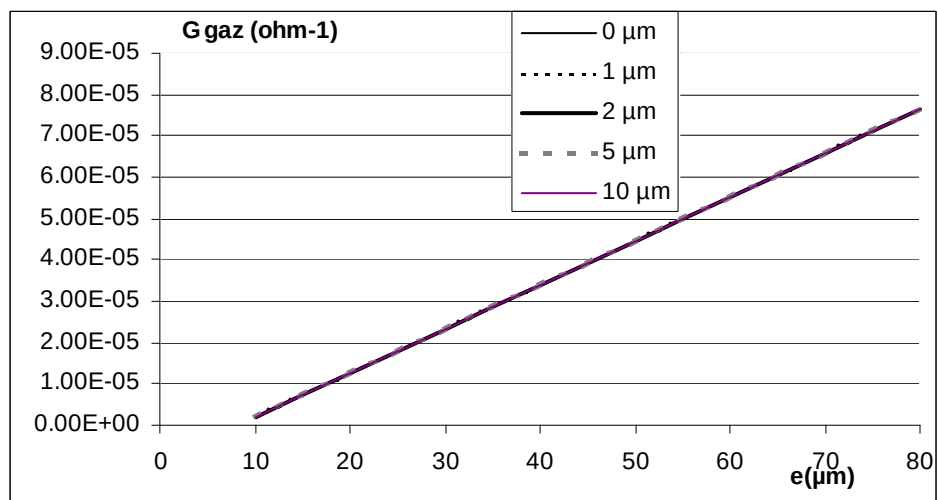
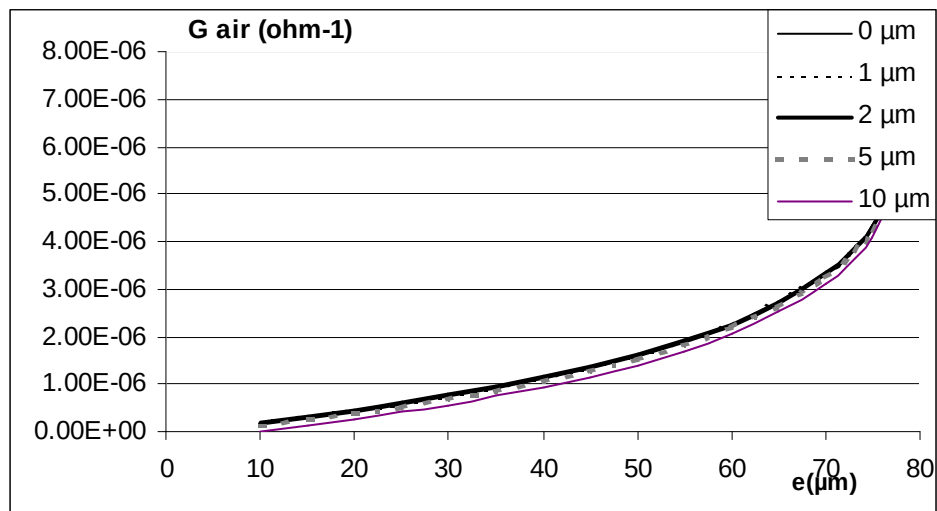
Courbes simulées pour la conductance sous air, sous gaz et la sensibilité. Le paramètre variable est ρ_s . Les autres paramètres sont fixés : $\rho_M = 4,7 \cdot 10^{-1} \Omega.m$, $h = 0,5 \cdot 10^{-6} m$, $\beta = 80 \cdot 10^{-6} m$, $y = 10^{-6} m$ et $\gamma = 9$

Annexe 3b : Influence de $\rho_M(\Omega.m)$ 

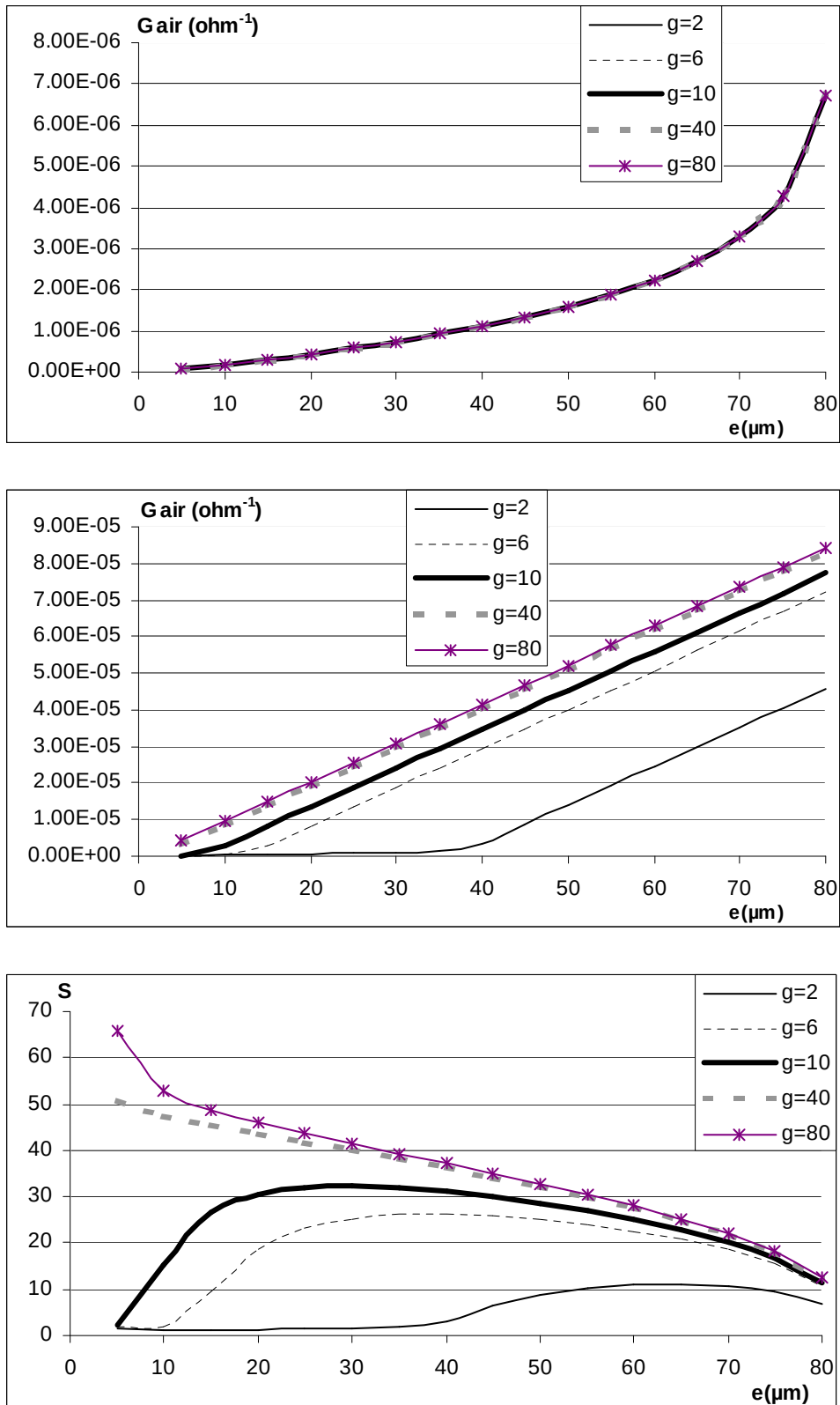
Courbes simulées pour la conductance sous air, sous gaz et la sensibilité. Le paramètre variable est ρ_M . Les autres paramètres sont fixés : $\rho_S = 9,3 \cdot 10^4 \Omega.m$, $h = 0,5 \cdot 10^{-6} m$, $\beta = 80 \cdot 10^{-6} m$, $\gamma = 10^{-6} m$ et $\gamma = 9$

Annexe 3c : Influence de h (μm)

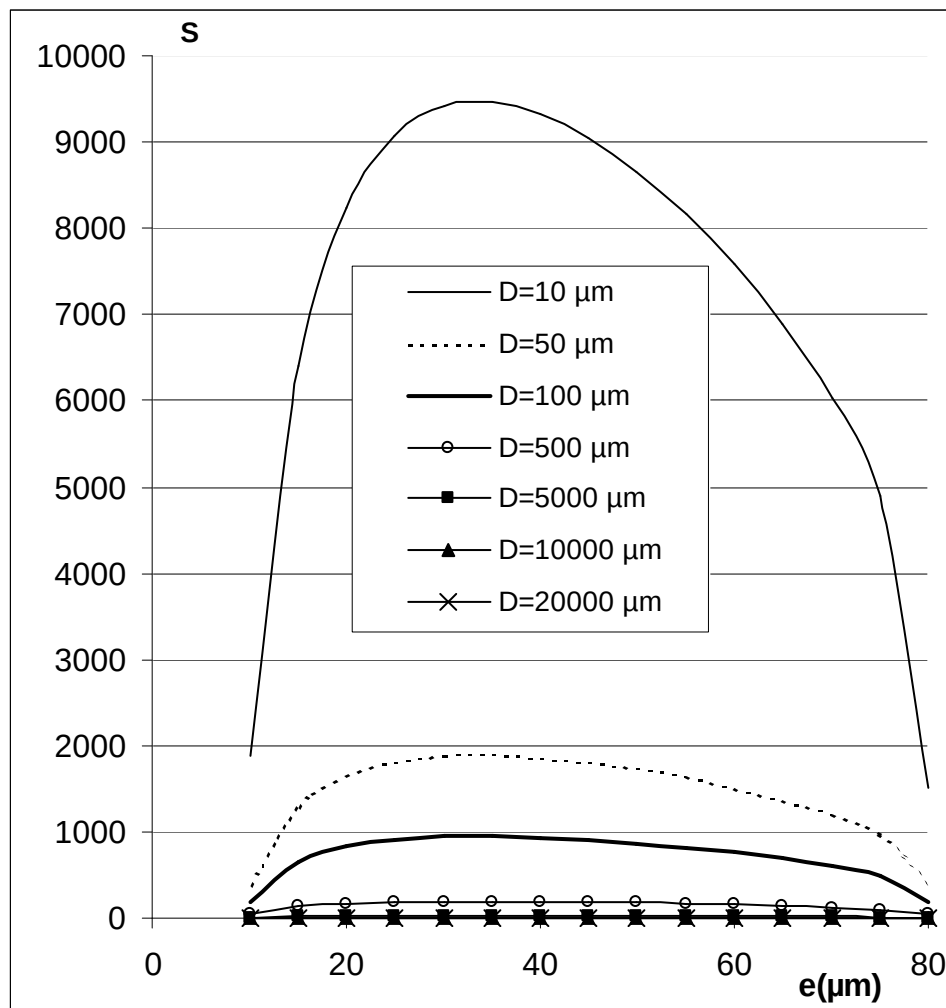
Courbes simulées pour la conductance sous air, sous gaz et la sensibilité. Le paramètre variable est h . Les autres paramètres sont fixés : $\rho_s = 9,3 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{m}$, $\rho_M = 4,7 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot \text{m}$, $\beta = 80 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, $y = 10^{-6} \text{ m}$ et $\gamma = 9$

Annexe 3d : Influence de y (μm)

Courbes simulées pour la conductance sous air, sous gaz et la sensibilité. Le paramètre variable est y . Les autres paramètres sont fixés : $\rho_S = 9,3 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{m}$, $\rho_M = 4,7 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot \text{m}$, $h = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, $\beta = 80 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ et $\gamma = 9$

Annexe 3e : Influence de γ 

Courbes simulées pour la conductance sous air, sous gaz et la sensibilité. Le paramètre variable est γ . Les autres paramètres sont fixés : $\rho_s = 9,3 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{m}$, $\rho_M = 4,7 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot \text{m}$, $h = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, $\beta = 80 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ et $y = 10^{-6} \text{ m}$

Annexe 3f : Influence de D (μm)

Courbes simulées pour la sensibilité. Le paramètre variable est la distance inter-électrodes D (en μm). Les autres paramètres sont fixés : $\rho_S = 9,3 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{m}$, $\rho_M = 4,7 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot \text{m}$, $h = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, $\beta = 80 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, $\gamma = 9$ et $y = 10^{-6} \text{ m}$

Auteur : Pierre MONTMEAT

Titre : Rôle d'éléments métalliques sur les mécanismes de détection d'un capteur de gaz à base de dioxyde d'étain. Application à l'amélioration de la sélectivité à l'aide d'une membrane de platine.

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clefs : Capteur de gaz
Dioxyde d'étain
Métal
Propriétés électriques
Membrane
Sélectivité
Couches épaisses
Couches minces

Résumé :

Ce travail est relatif au développement de microcapteurs de gaz sélectifs. De façon générale, ces dispositifs sont composés d'un oxyde semi-conducteur, le dioxyde d'étain, associé à deux électrodes métalliques. L'objectif de l'étude est double, d'une part, améliorer la sélectivité par dépôt de filtre catalytique métallique, et d'autre part mieux appréhender les interactions entre l'oxygène, les métaux qu'ils soient utilisés sous forme d'électrode ou de membrane et le dioxyde d'étain.

Le dépôt d'un film mince de platine sur une couche épaisse de 20 μm de dioxyde d'étain a permis d'améliorer la sélectivité du dispositif au CH_4 en présence de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et de CO . En revanche, lorsqu'il a été déposé à la surface d'une couche mince de 70 nm de dioxyde d'étain, le film mince de platine n'a pas rendu possible l'amélioration de la sélectivité du matériau sensible.

Par la suite, notre démarche a consisté à évaluer les propriétés physico-chimiques de chaque constituant du dispositif à savoir le dioxyde d'étain, le métal ou l'association des deux. Pour cela, nous avons fait appel à différentes techniques couramment utilisées pour la caractérisation des interactions gaz – solide telles que la catalyse, la calorimétrie ou la mesure électrique. Des effets de synergie entre le métal et l'oxyde vis-à-vis de l'adsorption et des effets électriques de l'oxygène gazeux ont pu être mis en évidence. Ces résultats ont été exploités pour proposer un mécanisme permettant d'explicitier les phénomènes électriques qui interviennent lors de la chimisorption d'oxygène à la surface d'un système regroupant le dioxyde d'étain et un métal. Ce modèle a été confronté aux résultats expérimentaux relatifs à l'influence de l'épaisseur du dioxyde d'étain sur les réponses électriques sous gaz réducteur des capteurs de gaz.