



**HAL**  
open science

# Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde mixte d'étain et de manganèse en vue de la réalisation de capteurs d'hydrogène

Hicham Gourari

► **To cite this version:**

Hicham Gourari. Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde mixte d'étain et de manganèse en vue de la réalisation de capteurs d'hydrogène. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 1999. Français. NNT : 1999METZ011S . tel-01775795

**HAL Id: tel-01775795**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775795>**

Submitted on 24 Apr 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

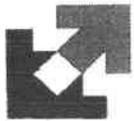
## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITE DE  
METZ

**Laboratoire Interfaces Composants et  
Microélectronique**  
Centre Lorrain d'Optique et d'Electronique des  
Solides



Supélec

## THESE

Présentée à l'Université de Metz pour l'obtention du diplôme de  
DOCTEUR de l'Université de METZ

Spécialité : **Electronique**  
Ecole Doctorale : PROMEMA

---

# ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES D'OXYDE MIXTE D'ETAIN ET DE MANGANESE EN VUE DE LA REALISATION DE CAPTEURS D'HYDROGENE

---

Par

**Hicham GOURARI**

Soutenue le 23 Juin 1999

Après avis de :

Mrs G. NOYEL	Professeur à l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne	Rapporteur
M. NADI	Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy I	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M <sup>me</sup> M. LUMBRERAS	Professeur à l'Université de Metz	Directeur de thèse
M <sup>rs</sup> . P. ALNOT	Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy I	Président
B. LEPLEY	Professeur à l'Université de Metz	Examineur
G. NOYEL	Professeur à l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne	Rapporteur
M. NADI	Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy I	Rapporteur

---

LICM - CLOES - Supélec - 2, rue Edouard Belin - 57070 METZ - FRANCE

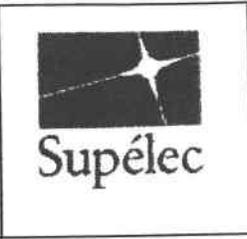
Tel : 03 87 75 96 00

Fax : 03 87 75 96 01

6151099



**Laboratoire Interfaces Composants et  
Microélectronique**  
Centre Lorrain d'Optique et d'Electronique des  
Solides



**THESE**

Présentée à l'Université de Metz pour l'obtention du diplôme de  
DOCTEUR de l'Université de METZ

Spécialité : **Electronique**  
Ecole Doctorale : PROMEMA

**ELABORATION ET CARACTERISATION DE  
COUCHES MINCES D'OXYDE MIXTE D'ETAIN  
ET DE MANGANESE EN VUE DE LA  
REALISATION DE CAPTEURS D'HYDROGENE**

Par  
**Hicham GOURARI**

Soutenu le 23 Juin 1999

Après avis de :

Mrs **G. NOYEL** Professeur à l'Université Jean Monnet de  
Saint-Etienne  
**M. NADI** Professeur à l'Université Henri Poincaré  
de Nancy I

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE SCIENCES ET TECHNIQUES - METZ -	
N° Inv	19990235
Cote	S/MZ 99/11
Rapporteur	Magasin
Rapporteur	OCLC

Devant la commission d'examen formée de :

M <sup>me</sup> <b>M. LUMBRERAS</b>	Professeur à l'Université de Metz	Directeur de thèse
M <sup>rs</sup> <b>P. ALNOT</b>	Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy I	Président
<b>B. LEPLEY</b>	Professeur à l'Université de Metz	Examineur
<b>G. NOYEL</b>	Professeur à l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne	Rapporteur
<b>M. NADI</b>	Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy I	Rapporteur

**LICM - CLOES - Supélec - 2, rue Edouard Belin - 57070 METZ - FRANCE**

Tel : 03 87 75 96 00 - Fax : 03 87 75 96 01

*" Nous plaisons plus souvent dans le commerce de la vie par nos défauts  
que par nos qualités."*

*La Rochefoucauld*

*" Il est encore plus facile de juger de l'esprit d'un homme par ses questions  
que par ses réponses. "*

*G. de Lévis*

*A mon père, ma mère, mes frères et sœurs...*

## Remerciements

Le travail réalisé dans ce mémoire a été réalisé au sein du groupe Capteurs au Laboratoire Interfaces Composants et Microélectronique (L.I.C.M.).

Je tiens à remercier et exprimer ma profonde reconnaissance à Madame le Professeur Martine LUMBRERAS, de l'Université de Metz et Directeur de Thèse, pour m'avoir accueilli dans le Laboratoire L.I.C.M. et de m'avoir donné l'opportunité d'effectuer ce travail tout en m'apportant son aide et ses précieux conseils pour mener à bien cette thèse.

Je suis sincèrement reconnaissant à Monsieur Bernard LEPLEY, Professeur à l'Université de Metz et Directeur du Laboratoire Interfaces Composants et Microélectronique (L.I.C.M.) de l'Institut C.L.O.E.S., pour m'avoir accueilli au sein de son Laboratoire, et d'avoir accepté de participer à ce jury malgré son emploi du temps chargé.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur G. NOYEL, Professeur à l'Université Jean-Monnet de Saint Etienne et à Monsieur M. NADI, Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur P. ALNOT, Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy pour l'honneur qu'il m'a fait en participant à ce jury.

Je remercie aussi Monsieur Jean-Claude PETIT, Technicien du Laboratoire L.I.C.M. d'avoir été là à chaque fois que j'avais besoin de son aide concernant l'appareillage utilisé dans la partie expérimentale de mon travail.

Enfin, toutes mes amitiés et reconnaissances à toute l'équipe Capteurs, Maryam SIADAT, Claude DELPHA, Frédéric SARRY, Algaphe DIAGNE, mais aussi à Abdelaziz AHAITOUF, Ahmed HADDI, Hazri BAKHTIAR, Ali SOLTANI, Chafic SALAME et Nader AKIL, pour la bonne ambiance qui a régné au Laboratoire, ainsi que tous les autres membres du Laboratoire L.I.C.M., mais aussi Karima CHAH, Khalid MOUAINÉ et les autres membres de l'Institut C.L.O.E.S.

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I</b>	
<b>I.1. Introduction</b> .....	<b>3</b>
<b>I.2. Les différents types de capteurs de gaz à base d'oxyde d'étain</b> .....	<b>3</b>
I.2.1. Les capteurs à couches épaisses .....	4
I.2.2. Les capteurs de gaz à couches minces.....	6
<b>I.3. Performances des capteurs de gaz à base d'oxyde d'étain</b> .....	<b>7</b>
I.3.1. Activités de recherche sur les capteurs de gaz à base d'oxyde d'étain.....	7
I.3.2. Les mécanismes de conduction électrique du capteur de gaz à base d'oxyde d'étain .....	8
I.3.2.1. Conduction due aux lacunes et aux ions adsorbés.....	8
I.3.2.2. Processus de conduction.....	10
I.3.2.3.a. Conduction due aux joints de grains .....	13
I.3.2.3.b. Conduction due aux barrières de Schottky métal / semi-conducteur .....	15
<b>I.4. Méthodes de caractérisation structurale</b> .....	<b>17</b>
I.4.1. Principe de la diffraction des rayons X.....	17
I.4.2. Microanalyse par spectrométrie des rayons X.....	19
I.4.2.1. Détecteurs .....	10
I.4.2.2. Analyse qualitative et quantitative .....	20
I.4.3. ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) .....	21
<b>I.5. Méthodes de caractérisation électriques</b> .....	<b>23</b>
I.5.1. La spectroscopie d'impédance .....	23
I.5.2. Caractérisation électrique en courant continu .....	27
<b>I.6. Conclusion</b> .....	<b>29</b>
<b>Chapitre II</b>	
<b>II.1. Introduction</b> .....	<b>30</b>
<b>II.2. Elaboration des couches minces d'oxydes métalliques</b> .....	<b>30</b>
II.2.1. Description du Spray Electrostatique assisté par pyrolyse (ESD) .....	30
II.2.2. Etude des paramètres influençant le processus de dépôt.....	33
II.2.3. Conditions expérimentales.....	36

<b>II.3. Analyses structurales</b> .....	<b>37</b>
II.3.1. Conditions expérimentales.....	38
II.3.2. Analyse structurale par rayons X.....	38
II.3.2.1. Etude des échantillons d'oxyde d'étain.....	38
II.3.2.2. Etude des échantillons d'oxyde de manganèse et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse.....	41
II.3.2.3. Conclusion .....	43
II.3.3. Analyse structurale par ESCA.....	43
II.3.3.1. Etude d'une couche d'oxyde d'étain pur .....	44
II.3.3.2. Etude d'une couche d'oxyde mixte d'étain et de manganèse.....	44
<b>II.4. Etude morphologique des couches minces d'oxyde d'étain et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse</b> .....	<b>46</b>
II.4.1. Conditions expérimentales.....	46
II.4.2: Résultats expérimentaux.....	46
II.4.2.1. Etude des couches d'oxyde d'étain pur .....	46
II.4.2.2. Etude des couches d'oxyde d'étain et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse fabriqués d'après les paramètres sélectionnés.....	52
<b>II.5. Mesure de l'épaisseur des couches en fonction du temps de déposition</b> .....	<b>58</b>
<b>II.6 Conclusion</b> .....	<b>59</b>
<b>Chapitre III</b>	
<b>III.1. Introduction</b> .....	<b>61</b>
<b>III.2. Aspects expérimentaux</b> .....	<b>61</b>
<b>III.3 Résultats expérimentaux</b> .....	<b>62</b>
III.3.1. Réponse du capteur en courant alternatif - Diagrammes d'impédance.....	62
III.3.2. Réponse du capteur en courant continu.....	69
III.3.2.1. Réponse du capteur en fonction du temps à des échelons successifs de concentration d'hydrogène.....	69
III.3.2.2. Réponse courant – tension.....	71
<b>III.4. Interprétation: étude de la sensibilité des couches d'oxyde à l'hydrogène</b> .....	<b>74</b>
III.4.1. Comportement de la résistance en fonction de la température et de la concentration de gaz.....	74
III.4.2. Sensibilité en fonction de la température et de la concentration de gaz .....	77

<b>III.5. Energie d'activation</b> .....	81
<b>III.6. Conclusion</b> .....	85
<b>Chapitre IV</b>	
<b>IV.1. Introduction</b> .....	87
<b>IV.2. Réponse du capteur en courant alternatif</b> .....	88
IV.2.1. Diagrammes d'impédance .....	88
IV.2.2. Comportement de la résistance en fonction de la température et de la concentration de gaz.....	93
IV.2.3. Sensibilité en fonction de la température et de la concentration en hydrogène.....	96
IV.2.4. Comportement de la résistance en fonction de la température .....	99
<b>IV.3. Réponse du capteur en courant continu</b> .....	102
<b>IV.4. Conclusion</b> .....	107
<b>Chapitre V</b>	
<b>V.1. Introduction</b> .....	109
<b>V.2. Aspects expérimentaux</b> .....	109
<b>V.3. Paramètres de simulation des circuits équivalents d'une couche d'oxyde mixte d'étain et de manganèse en utilisant des électrodes de Pt</b> .....	110
V.3.1. Paramètres de simulation pour une couche mixte d'oxyde d'étain et de manganèse 10/1.....	111
V.3.2. Paramètres de simulation des circuits équivalents d'une couche d'oxyde d'étain mélangée dans la proportion molaire 1/1 pour deux concentrations de gaz: 600 et 1500 ppm d'H <sub>2</sub> dans N <sub>2</sub> .....	117
V.3.3. Paramètres de simulation pour une couche mixte d'oxyde d'étain et de manganèse 1/10.....	120
<b>V.4. Paramètres de simulation des circuits équivalents d'une couche d'oxyde d'étain pur et d'une couche d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 en utilisant des électrodes de Palladium et d'or</b> .....	121
V.4.1. Oxyde d'étain pur à électrodes de palladium.....	122
V.4.2. Oxyde mixte d'étain et de manganèse à électrodes de palladium.....	124
V.4.3. Oxyde d'étain pur à électrodes d'or.....	126
V.4.4. Oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 à électrodes d'or.....	128
V.4.5. Comparaison des résultats de simulation obtenus avec les trois sortes d'électrodes .....	129

<b><i>V.5. Conclusion</i></b> .....	<b>131</b>
<b><i>Conclusion générale</i></b> .....	<b>132</b>
<b><i>Références</i></b> .....	<b>134</b>
<b><i>Annexes 1</i></b> .....	<b>140</b>
<b><i>Annexes 2</i></b> .....	<b>152</b>

## Introduction générale

La prise en compte de la protection de l'environnement et la nécessité des économies d'énergie ont provoqué un essor considérable des travaux de recherche et de développement sur les capteurs de gaz. Ceux-ci doivent permettre une analyse qualitative et quantitative des gaz composant une atmosphère, dans des domaines très divers, comme, par exemple, le contrôle de la qualité des aliments, l'évaluation de la qualité de l'air domestique.

Depuis la découverte faite par Brattain, Bardeen (1953) et par Heiland (1954) selon laquelle l'adsorption d'un gaz sur la surface d'un matériau semi-conducteur provoquait une variation significative de la résistance de celui-ci, de nombreux efforts ont été faits afin d'utiliser ce phénomène pour la détection des gaz.

Durant les années 60, les travaux de Seiyama et collaborateurs [50] apportent les premiers résultats sur les capteurs à oxyde de zinc. Ensuite, en octobre 1962, Taguchi dépose un brevet concernant un capteur à base de dioxyde d'étain, entraînant la production commerciale de masse d'un tel capteur.

Malheureusement, ces capteurs réagissent non seulement à leur gaz cible, mais aussi à un grand nombre d'autres gaz, d'où un manque crucial de sélectivité. C'est pourquoi on introduit dans la composition de la couche mince d'autres oxydes ( $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,...) qui améliorent la sélectivité à un seul gaz, et des catalyseurs (Pt, Pd) qui permettent l'augmentation de la sensibilité.

D'après les travaux de Nomura et collaborateurs [51], l'ajout de manganèse augmente la sélectivité de ce type de capteur à l'hydrogène. Notre but étant de trouver une couche sélective à l'hydrogène, nous avons donc fabriqué et étudié des couches d'oxyde mixte d'étain et de manganèse afin de vérifier si ce type de composé était bien sélectif à l'hydrogène, et quelle composition offrait la meilleure sensibilité .

Le chapitre I présente le principe des capteurs de gaz à base d'oxyde d'étain, ainsi que les méthodes de caractérisation structurales et électriques nécessaires à l'étude de leur comportement, et à l'approche des processus physiques qui entrent en jeu.

Dans le chapitre II, nous présentons la méthode de fabrication des couches d'oxydes métalliques, le spray électrostatique assisté par pyrolyse (ESD), ainsi que les paramètres de fabrication influant sur la structure de la couche. Nous exposons ensuite l'étude structurale, morphologique et quantitative des couches fabriquées, afin de définir les paramètres de fabrication adéquats.

Le chapitre III est consacré à la caractérisation électrique des couches d'oxyde d'étain et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse en fonction de la température et de la concentration en hydrogène présente dans la cellule de mesure. Cette caractérisation, aussi bien en courant alternatif que continu, est présentée en fonction de la composition des couches étudiées. Tous les échantillons de cette étude comportaient des électrodes de platine, les plus couramment utilisés dans ce type de capteurs.

Afin de vérifier l'influence de la nature de l'électrode dans la réponse du capteur, nous présentons dans le chapitre IV la caractérisation des couches d'oxyde d'étain et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse dans la proportion molaire 10/1, composition qui s'est révélée la plus sensible à l'hydrogène lors de l'étude précédente, en utilisant des échantillons avec des électrodes d'or et de palladium.

Enfin, dans le chapitre V, nous exploitons les spectres d'impédance obtenus lors de la caractérisation électrique sous gaz, pour les trois natures d'électrodes. La recherche systématique des schémas équivalents permettra d'approcher la réponse de ces capteurs et de comprendre les processus fondamentaux en jeu.

# CHAPITRE I: Généralités sur les capteurs de gaz à base d'oxyde d'étain

## 1.1. Introduction:

La nature de l'interaction, chimique ou électronique, entre les molécules du gaz et la surface du matériau sensible influence largement la capacité d'un capteur de gaz à sentir la présence d'un gaz particulier ou d'une combinaison de gaz. La réactivité d'une surface dépend fortement de la morphologie de la surface, et de sa composition élémentaire, incluant les produits d'alliages, de dopage et d'impuretés, ainsi que de sa structure électronique et des défauts de sa structure. Bien que les mécanismes par lesquels les méthodes de dopage changent les structures électroniques et géométriques en surface, aux contacts et aux intergrains ne soient pas encore compris en détail, on peut mettre en évidence des relations entre le dopage et la réponse aux gaz. C'est pourquoi nous avons consacré ce chapitre à la présentation des méthodes de caractérisation structurales et électriques nécessaires à l'étude du comportement du capteur de gaz à base d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  [1-21], et à l'approche des processus physiques qui entrent en jeu.

## 1.2. Les différents types de capteurs de gaz à base d'oxyde d'étain:

Le cristal oxyde d'étain a une structure rutile qui appartient au système tétragonal dont les constantes de réseau sont  $a = 4.72 \text{ \AA}$  et  $c = 3.16 \text{ \AA}$ . Son point de fusion supérieur est de  $2250^\circ\text{C}$  et le cristal n'a pas de phase de transition en-dessous de ce point de fusion. L'oxyde d'étain cristallin possède les caractéristiques d'un semi-conducteur de type n, et son niveau donneur est formé par des défauts d'oxygène dans le réseau.

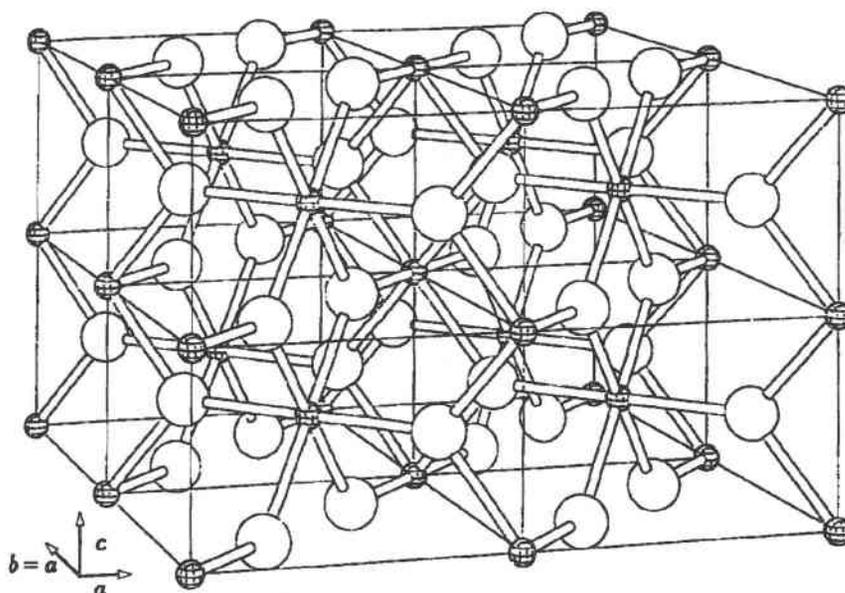


Figure I.1: Structure rutile de l'oxyde d'étain ( $a = 4.72 \text{ \AA}$  et  $c = 3.16 \text{ \AA}$ ).

Les méthodes de préparation et de fabrication des capteurs de gaz à base d'oxyde d'étain affectent considérablement le degré de cristallinité, la dimension des cristaux, la densité des défauts dans le réseau et la structure de la surface, et influent sur la réponse du capteur.

### 1.2.1. Les capteurs à couches épaisses:

La plupart des capteurs commerciaux sont produits par un processus de fabrication typique des céramiques. L'une des méthodes de fabrication de l'oxyde d'étain céramique établie par Figaro Engineering Inc. consiste à dissoudre l'étain de haute pureté dans l'acide, puis on additionne une solution alcaline pour précipiter l'hydroxyde d'étain, qui sera finalement recuit pour obtenir l'oxyde d'étain en poudre.

Le substrat de ces types de capteurs est un tube en alumine sur lequel deux électrodes en or sont collées à l'aide d'une pâte. Dans le but de prévenir l'apparition des fissures durant le recuit (dus à la différence de la réponse thermique entre l'oxyde d'étain et le substrat

d'alumine), l'oxyde d'étain et l'alumine (d'une dimension de grain moyenne de 10  $\mu\text{m}$  et de 99.9% de pureté) sont mélangés dans un rapport massique de 1:1, et 20 mg de ce mélange sont ajoutés à 20 mg d'eau: la pâte qui en résulte est mise au-dessus des deux électrodes sur le substrat pour obtenir une épaisseur d'environ 0.2 mm. Après avoir séché sous air ce dépôt non recuit pendant 12 heures, on lui ajoute un composé de type silicate d'éthyle afin d'éviter les effets de tension lors du recuit de la couche à l'état de céramique. Cette couche est séchée encore une fois sous air pendant 6 heures et finalement recuite à 725°C pendant 15 minutes sous air en utilisant un four électrique [22]. Un métal noble jouant le rôle de catalyseur peut être additionné dans la pâte d'oxyde d'étain et d'alumine sous forme de solution aqueuse, afin d'augmenter la sensibilité de la couche aux différents gaz auxquels elle est exposée.

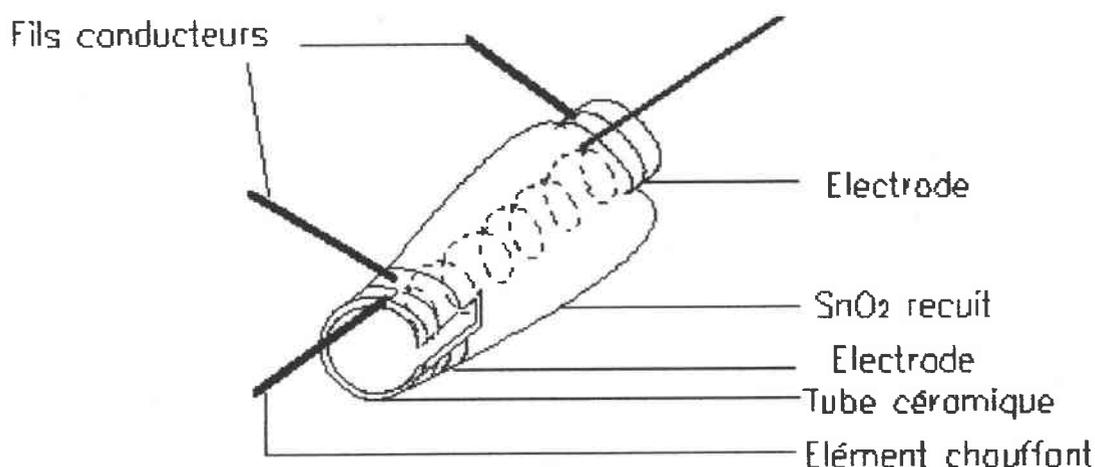


Figure I.2. Schéma d'un capteur de gaz céramique à base d'oxyde d'étain du commerce.

Malgré leurs structures chimiques et géométriques compliquées, ces capteurs céramiques ont de bonnes sensibilités et sont stables à long terme. Ils font l'objet d'une commercialisation fiable.

Une autre méthode consiste à faire un dépôt sur une plaquette d'alumine possédant sur une autre face un élément chauffant constitué de fils de platine. Les pâtes obtenues sont déposées sur des électrodes [23].

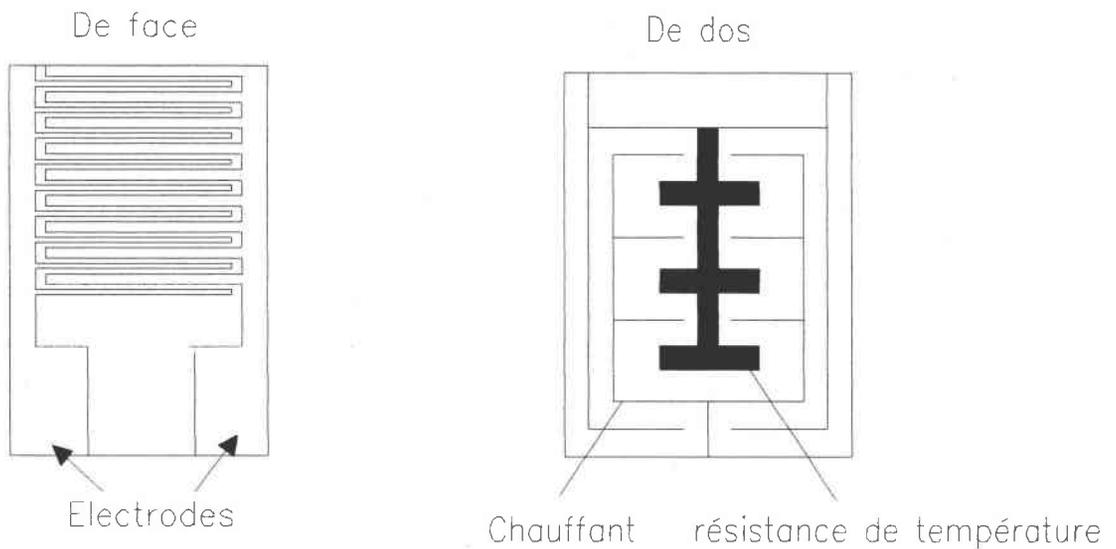


Figure 1.3. Autre type de capteur de gaz à couche épaisse (vue de face et de dos).

### 1.2.2. Les capteurs de gaz à couches minces:

Les capteurs de gaz en céramique ou à couches épaisses présentent certains inconvénients tels que: une mauvaise sélectivité, une dépendance des températures ambiantes et des humidités relatives, un long temps de stabilisation et consomment beaucoup de puissance. Ces inconvénients peuvent être améliorés en utilisant les technologies modernes des couches minces[24,25].

Des films d'oxyde d'étain pur polycristallin de différentes épaisseurs sont évaporés par des procédés thermiques, ou grâce à un canon à électrons, ou sont projetés de façon réactive en utilisant des pastilles d'étain et d'oxygène.

Les films minces fabriqués subissent un recuit à haute température et sous gaz contrôlé. Les capteurs à couches minces sont préférés parce qu'ils ont un large rapport surface-sur-volume et de meilleures possibilités d'avoir des processus adsorption-désorption qui soient rapides. De plus ils ont l'avantage de réduire certains effets dus au volume, et notamment les propriétés hétérogènes des dimensions de grains.

Cependant des films trop minces ne voient pas leur sensibilité augmenter [26]. Quand le film commence à croître sur le substrat amorphe, il est difficile d'obtenir pour les premières couches atomiques un bon état cristallin parce que les réseaux du substrat amorphe dominent par rapport à ceux de l'oxyde; un film très mince peut perdre la propriété de conductivité de type n qui joue un rôle important dans les capteurs de gaz à oxyde d'étain.

Le dopage de la surface est possible par évaporation de métaux. Ces métaux peuvent être sélectionnés de façon intentionnelle comme dopants actifs électriques pour ajuster les conductivités de surface ou de volume, ou comme matériaux de contacts électriques.

### **I.3. Performances des capteurs de gaz à base d'oxyde d'étain:**

#### **I.3.1. Activités de recherche sur les capteurs de gaz à base d'oxyde d'étain:**

Ces activités peuvent être caractérisées brièvement par deux approches [23]

- la première approche concerne les sciences de base (étude élémentaire des étapes de reconnaissance chimique)
- la deuxième est une approche empirique (stabilité à long terme, sensibilité et sélectivité).

Les approches des sciences de base comprennent:

- des investigations microscopiques et spectroscopiques sur des surfaces monocristallines ou des films épitaxiaux pour déterminer leurs structures cristallines et électroniques ainsi que la formation des défauts en surface
- étude des films minces monocristallins et polycristallins pour déterminer la morphologie des films, la taille des grains, leur structure et leur dépendance en fonction des paramètres de dépôt, des températures et des temps de recuit
- étude des dopants ioniques en surface, aux joints de grains et en volume
- étude des dopants métalliques, leur stabilité sous gaz à différentes températures et leurs interactions chimiques et électroniques avec l'oxyde.

Les approches empiriques comprennent:

- le contrôle des procédures de recuit de l'oxyde, la distribution des additifs et des dopants à hautes températures afin de maîtriser la dimension des grains et leur composition
- l'étude de la géométrie des contacts des films minces pour exclure ou ajouter des contributions spécifiques à la conductance totale
- le choix judicieux des températures d'opération pour une détection spécifique de certains composants
- le travail sous mode alternatif à différentes fréquences afin d'étudier les problèmes de polarisation
- le travail avec des pressions et des températures variables.

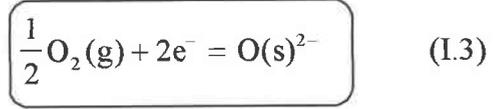
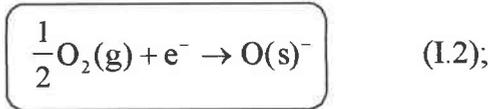
I.3.2. Les mécanismes de conduction électrique du capteur de gaz à base d'oxyde d'étain:

I.3.2.1. Conduction due aux lacunes et aux ions adsorbés:

La résistance électrique (ou conductivité) d'un oxyde semi-conducteur dépend essentiellement de l'existence des lacunes d'oxygène dans son réseau et des gaz adsorbés à la surface de la couche. L'oxygène ne peut être chimisorbé dans des oxydes de type n stoechiométriques et non dopés. Une structure de défauts, qui consiste en des lacunes d'oxygène et des ions oxygène en interstice, agissant comme des espèces « donneurs », est toujours présente à température élevée, avec formation de donneurs additionnels près de la surface. La réaction de la surface d'un oxyde semi-conducteur avec un gaz [27] est accompagnée d'un changement dans la résistance électrique.

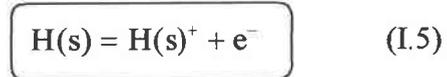
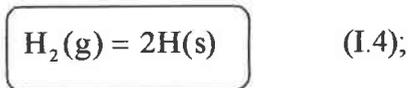


La chimisorption et l'ionosorption d'ions  $O^-$  ou  $O^{2-}$  à la surface d'un semi-conducteur de type n non stoechiométrique crée une couche mince à haute résistance électrique.

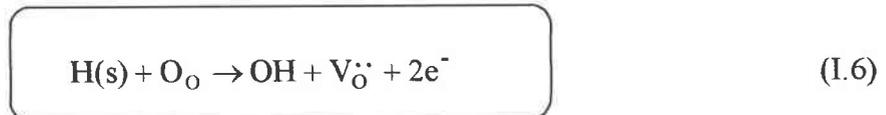


Quand ces oxygènes chimisorbés ou ionosorbés sont consommés par un gaz réducteur, il en résulte une libération d'électrons et une diminution de la résistance électrique.

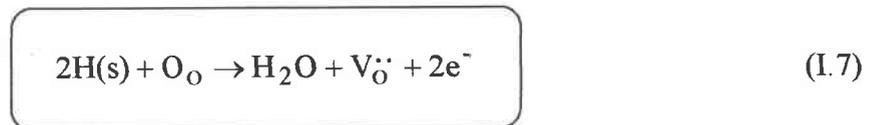
W. Göpel [28] a montré que les espèces d'hydrogène adsorbées agissent comme des donneurs d'électrons sur les surfaces d'oxydes. La réaction de l'hydrogène avec la surface peut donc avoir lieu de la façon suivante:



La réaction de l'hydrogène avec la surface peut donc avoir lieu de la façon suivante:



ou



$O_O$ : atome d'oxygène dans le réseau

$V_O^{\cdot\cdot}$ : lacune d'oxygène avec deux charges positives

Les réactions (I.6, I.7) indiquent que la concentration de lacunes d'oxygène augmente et, d'autre part, la régénération d'électrons libres et leur migration dans la bande de conduction entraîne une diminution de la résistance de l'échantillon.

Il y a deux types de capteurs qui sont opérationnels: les capteurs de type n et les capteurs de type p.

Quand un oxygène est adsorbé à la surface du capteur, il capte des électrons pour former des ions  $O_2^-$ ,  $O^-$  ou  $O^{2-}$ . Si le courant est transporté par des électrons de la bande de conduction (capteur de type n), il y aura donc moins de charges libres et la résistance augmentera. Si le courant est transporté par les trous de la bande de valence (conduction de type p), plus de charges vont être créées par le mouvement des électrons vers les oxygènes adsorbés et la résistance diminuera.

La température est un facteur important dans le fonctionnement des capteurs à oxydes métalliques. En effet, nous avons affaire à des réactions rédox et des adsorptions chimiques qui sont dépendantes de la température. En particulier, le nombre de vacances augmente avec la température jusqu'à une température de seuil, et, d'autre part, ces vacances migrent vers la surface de l'oxyde quand la température augmente [22], favorisant les réactions d'adsorption en surface.

C'est pourquoi il est nécessaire de rechercher systématiquement la température de fonctionnement du capteur correspondant au maximum de sensibilité de celui-ci.

Le tableau I.1 suivant résume les types de capteurs avec leurs classifications opérationnelles sous gaz [29].

	Sous gaz oxydant	Sous gaz réducteur
Type n	la résistance augmente	la résistance diminue
Type p	la résistance diminue	la résistance augmente

### I.3.2.2. Processus de conduction:

L'oxyde d'étain est fondamentalement un semi-conducteur de type n qui contient des défauts d'oxygène qui agissent comme des donneurs d'électrons. Quand les atomes d'oxygène

captent des électrons près de la surface pour être adsorbés comme des ions négatifs, une zone de charge d'espace est formée avec une barrière de potentiel, dont la hauteur varie avec la concentration des oxygènes adsorbés. Le diagramme de bande d'énergie est représenté sur la figure I.4.

L'épaisseur de la zone de charges d'espace est la longueur de Debye, et quand la taille des cristaux est plus grande que le double de celle-ci, la barrière de potentiel aux joints de grains et aux contacts métal | semi-conducteur devient le facteur majeur dans la définition de la résistance du capteur [22].

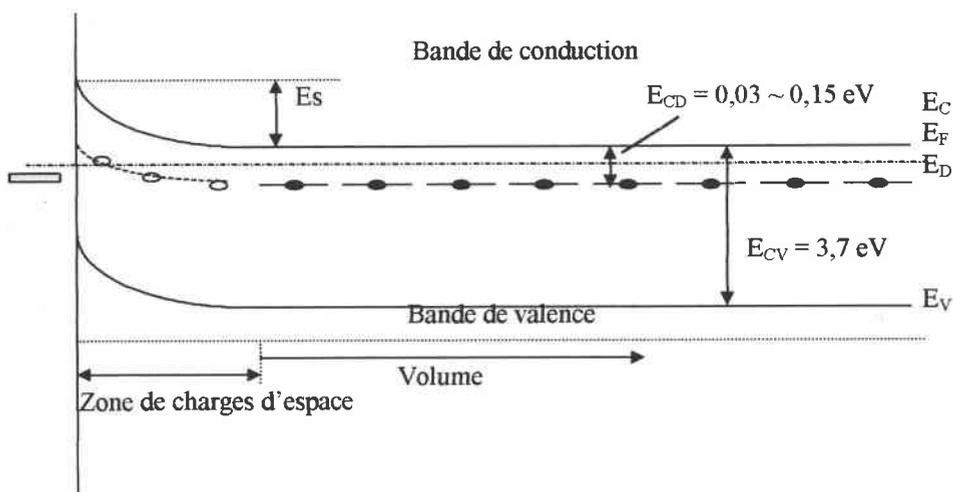


Figure I.4: diagramme de bande d'énergie d'une couche de  $\text{SnO}_2$ .  $E_s$ : barrière de potentiel;  $E_F$ : niveau de Fermi;  $E_D$ : niveau du donneur;  $E_C$ : niveau inférieur de la bande de conduction;  $E_V$ : niveau supérieur de la bande de valence;  $E_{CD}$ : profondeur du niveau du donneur;  $E_{CV}$ : énergie de gap entre  $E_C$  et  $E_D$ .

Cependant la structure de grains entraîne l'existence de différents processus. La figure I.5 représente les étapes élémentaires durant la détection des particules libres en phase gazeuse lors de la conduction électrique des capteurs. Les réactions de surface et de volume sont responsables des changements de la conductance totale que ce soit en courant continu ou alternatif. Cette conductance peut contenir des contributions de surface et de volume (1), de contacts (2) et de joints de grains (3) qui dépendent de la fréquence. Ces différentes contributions sont représentées par des circuits équivalents avec différentes résistances et capacités.

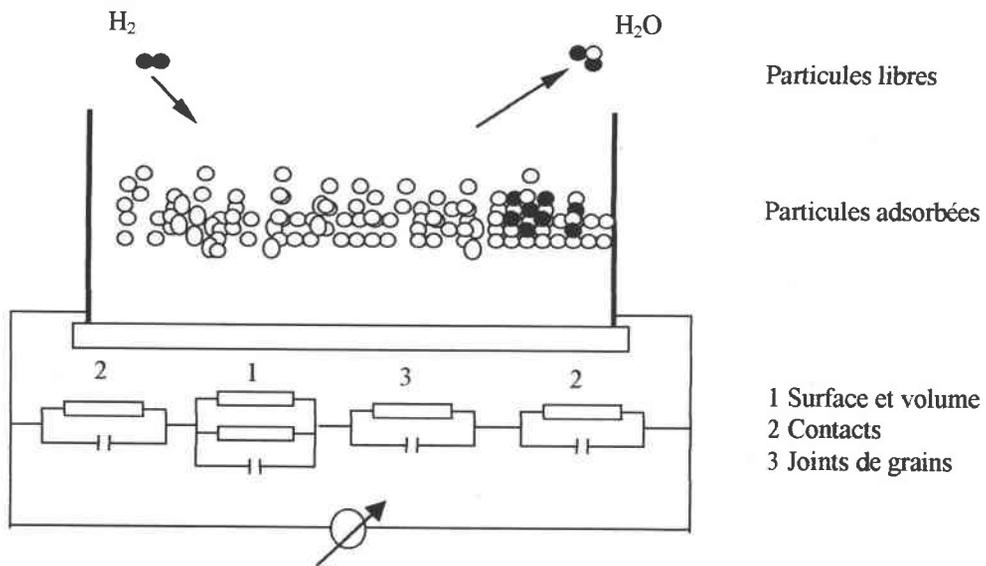


Figure 1.5: Schéma représentatif des différentes étapes de détection des molécules de gaz par une couche d'oxyde d'étain.

Sur la figure I.6, nous représentons ces différents processus, accompagnés de leur représentation énergétique, et du circuit équivalent qui leur correspond.

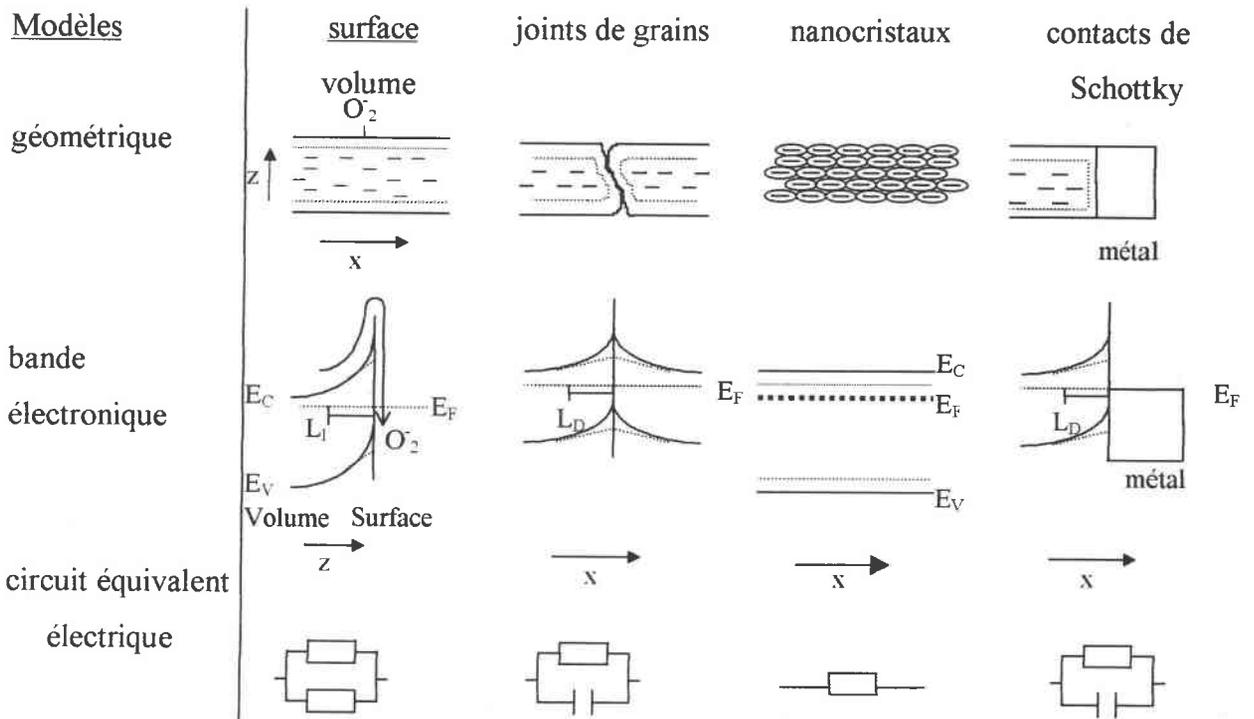


Figure 1.6: Influence des dimensions de grains et des contacts sur les conductivités et les capacités dans les couches minces: quatre cas sont caractérisés par leurs structures.

La barrière de Schottky métal | semi-conducteur et les joints de grains sont généralement les modèles prédominants à la surface des capteurs à base d'oxyde d'étain, où le contact avec le gaz environnant existe.

1.3.2.3.a. Conduction due aux joints de grains:

Il existe trois modes de conduction électrique essentiels dans les capteurs de gaz, situés au niveau des joints de grains: le modèle des barrières de Schottky, le modèle du tunnel fermé et le modèle du tunnel ouvert.

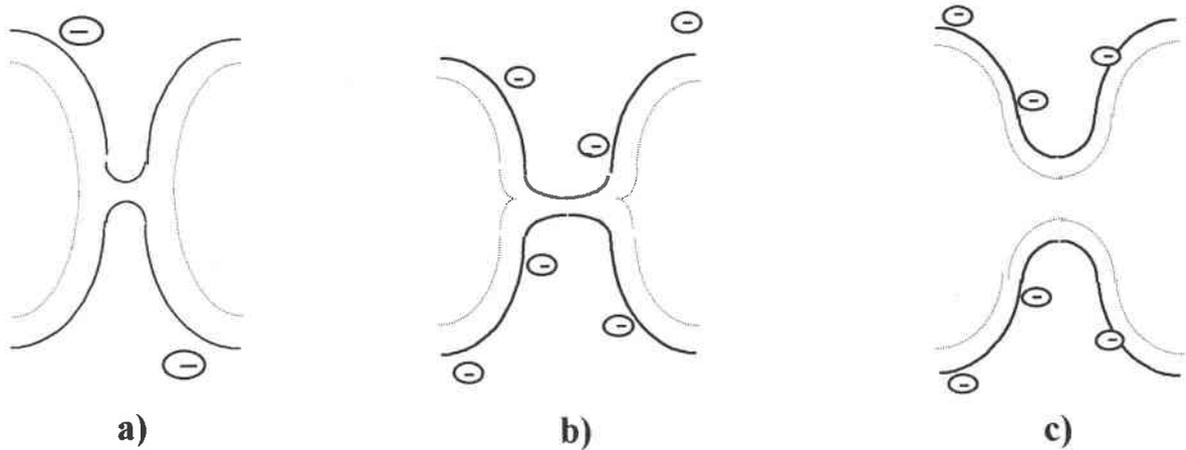


Figure I.7: Trois modèles pour des structures de joints de grains. a) barrière de Schottky, b) modèle du tunnel fermé, c) modèle du tunnel ouvert.

Le premier modèle représenté dans la figure I.7 est le modèle de barrière de Schottky entre grains ou entre ensemble de grains. A l'intérieur des deux grains représentés par la figure I.7a prédomine un comportement ohmique, par contre au contact des deux grains a lieu un comportement de Schottky plus ou moins marqué en fonction de la concentration de charges à la surface de la couche d'oxyde. Le deuxième modèle représenté par la figure I.7b est le modèle du tunnel fermé, où les zones de déplétion des deux surfaces se chevauchent entraînant une grande résistance ohmique à travers le centre du tunnel. Ce modèle peut avoir comme origine ou bien un mauvais recuit des couches d'oxyde laissant le tunnel sous une forme étroite, ou bien une transformation du tunnel ouvert causée par une altération dans la composition du gaz environnant entraînant un changement dans l'épaisseur de la couche de déplétion. Le dernier modèle est celui du tunnel ouvert où la zone de déplétion est représentée

par un trait en pointillé à travers les deux côtés du tunnel. Dans ce modèle, les bandes de conduction peuvent être occupées par excitation des électrons à partir des états donneurs à l'intérieur de la couche d'oxyde. La conduction de joint de grains et de volume coexistent.

La conductivité dans les tunnels est directement proportionnelle à la densité des électrons libres  $n_b$ , et est donnée par l'expression [29]

$$\sigma \approx n_b = \frac{N_c}{\omega} \exp\left(-\frac{(E_c(0) - E_f)}{kT}\right) \exp\left(-\frac{V(z)}{kT}\right) dz \quad (I.8)$$

$N_c$  est la densité effective des états dans la bande de conduction,  $\omega$  est la largeur du tunnel,  $E_c(0)$  est l'énergie de la bande de conduction à la surface,  $E_f$  est l'énergie de Fermi, et  $V(z)$  est le potentiel électrostatique en fonction de la position dans le tunnel.

Le point essentiel du modèle de tunnel est que le courant est contrôlé par un mécanisme de transfert de charges normal à la direction du flux du courant [30].

Dans le modèle de barrière de Schottky, la hauteur de la barrière est fonction de la concentration d'oxygène adsorbée  $N_s$  et est donnée par l'équation de Schottky:

$$V_s = \frac{eN_s^2}{2\epsilon\epsilon_0 N_D} \quad (I.9)$$

$\epsilon\epsilon_0$  est la permittivité du semi-conducteur,  $N_D$  est la densité volumétrique des donneurs d'électrons.

Ce modèle ressemble un peu au modèle du tunnel sauf que là les charges doivent surpasser une barrière de potentiel de surface formée par les oxygènes adsorbés entre les grains.

Dans les trois modèles les interactions du gaz réducteur avec l'oxygène chimisorbé entraînera une augmentation de la conductivité de la couche d'oxyde.

I.3.2.3.b. Conduction due aux barrières de Schottky métal / semi-conducteur:

L'oxyde d'étain est fondamentalement un semi-conducteur de type n qui contient des défauts d'oxygène qui agissent comme des donneurs d'électrons. Pour être adsorbés à la surface de l'oxyde, les atomes d'oxygène captent des électrons près de cette surface et sont ainsi adsorbés comme des ions négatifs. Une zone de charges d'espace est formée à l'interface métal | semi-conducteur avec une barrière de potentiel qui varie en fonction de la concentration d'oxygènes adsorbés [23]. Cette zone de charges d'espace est causée par les différents points de contact de Schottky des grains ou ensemble de grains avec le métal. Ce contact de Schottky dans la zone de déplétion peut être caractérisé par une résistance R et une capacitance C en parallèle.

Qu'est ce que l'effet de Schottky?. Lorsqu'un électron est émis par le semi-conducteur, il induit l'apparition d'une charge +e à la surface de celui-ci. Il en résulte une force exercée par le semi-conducteur pour retenir cet électron, c'est l'effet de Schottky.

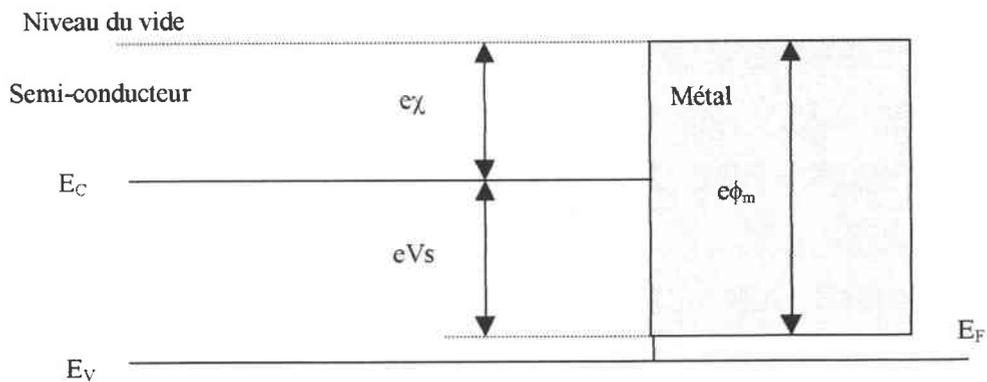


Figure I.8: Modèle de barrière de potentiel au contact  $\text{SnO}_2$  / semi-conducteur.  $e\chi$ : affinité électronique de l'oxyde,  $e\phi_m$ : affinité électronique du métal,  $E_C$ : énergie de conduction,  $E_V$ : énergie de valence,  $E_F$ : énergie de fermi.

La barrière de potentiel que doit franchir un électron pour passer du métal vers le semi-conducteur est définie par [31]:

$$eV_s = e\phi_m - e\chi \quad (I.10)$$

La quantité  $e\chi$  représente l'énergie qu'il faut fournir pour extraire un électron de conduction de l'oxyde semi-conducteur  $\text{SnO}_2$  et l'amener dans le vide, de même que  $e\phi_m$  pour le métal.

A l'équilibre [30], la conductivité due aux barrières de Schottky est donnée par:

$$\sigma = \frac{1}{R} = \text{constante} \times \exp\left(\frac{-eV_S}{kT}\right) \quad (I.11)$$

qui est extrêmement sensible aux changements de  $V_s$  (hauteur de la barrière de Schottky).

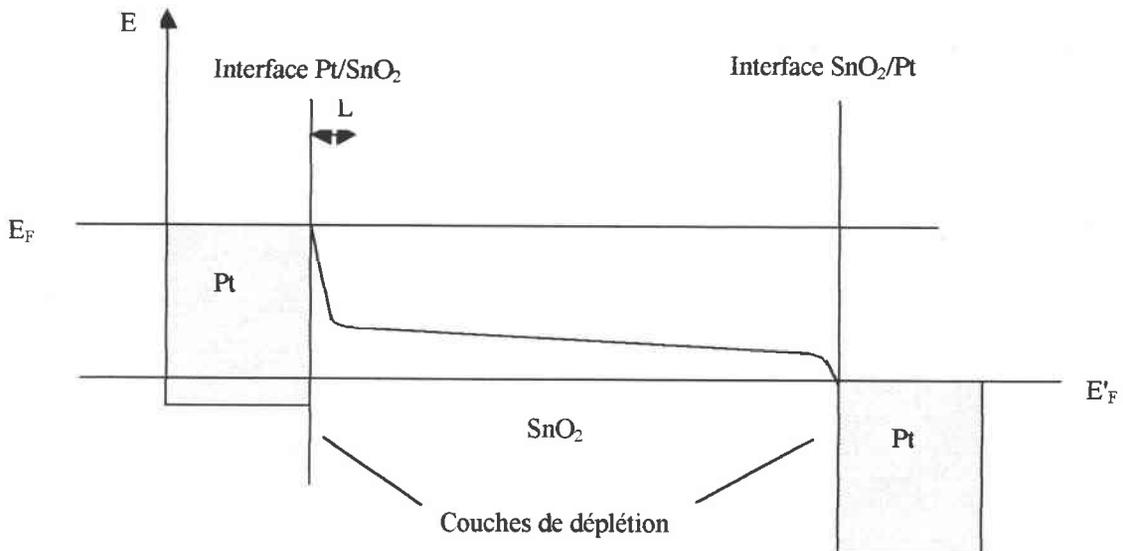


Figure I.9: Schéma d'une bande d'énergie d'une couche d'oxyde d'étain à électrodes de platine,  $E_F$  est l'énergie de Fermi de l'électrode gauche,  $E'_F$  est l'énergie de Fermi de l'électrode droite.

Deux paramètres sont essentiels pour la compréhension des conductivités totales dans des échantillons à base d'oxyde d'étain, qui sont les dimensions des grains et les contacts [22].

**I.4. Méthodes de caractérisation structurale:**

**I.4.1. Principe de la diffraction des rayons X:**

L'analyse par diffraction des rayons X est un moyen de recherche de la structure fine de la matière. Au début, cette méthode d'analyse était utilisée uniquement pour la détermination de la structure du cristal, plus tard, d'autres utilisations ont été développées comme l'analyse de la structure chimique des matériaux.

Les rayons X sont des rayons électromagnétiques dont la longueur d'onde est de l'ordre de l'Angström, c'est-à-dire inférieure aux dimensions des réseaux cristallins. Dans le cadre de notre étude, on utilise un rayonnement X monochromatique, un échantillon polycristallin, c'est-à-dire formé par un grand nombre de petits cristaux ayant toutes les orientations possibles. Lors de l'exposition aux rayons X, ceux-ci passent à travers l'échantillon et sont diffractés, formant sur le film à l'intérieur d'une caméra des raies caractéristiques du matériau, ainsi que de son état cristallographique.

Des exemples de diffraction des rayons X incidents par un échantillon sont illustrés par la figure I.10:

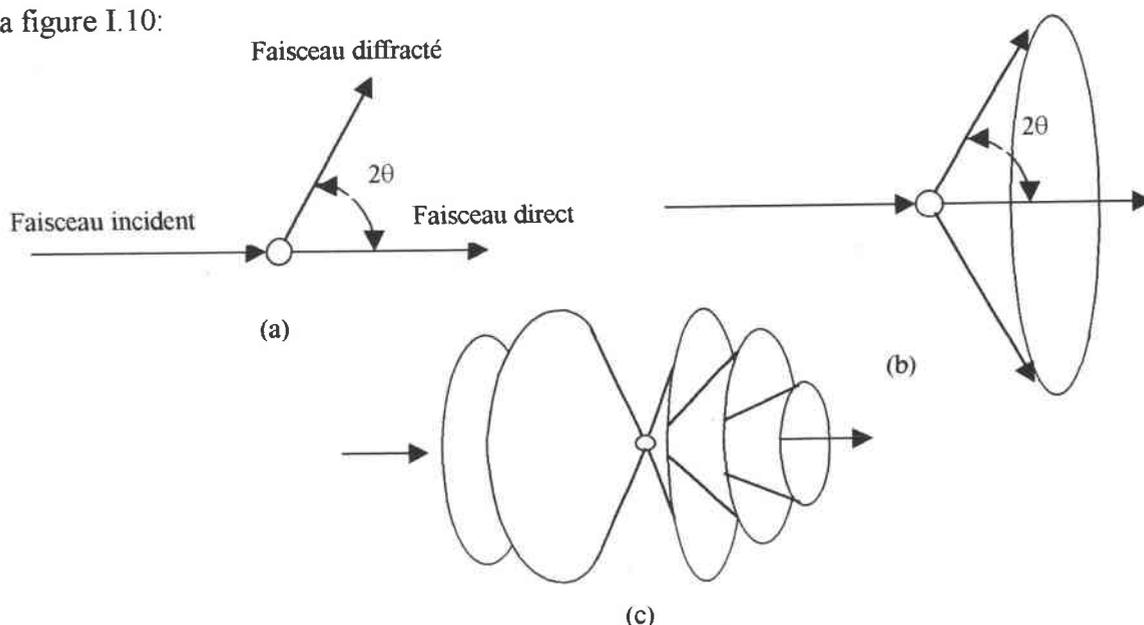


Figure I.10: Illustration de la diffraction des rayons X, (a) par un plan du réseau cristallin, (b) par plusieurs plans identiques du réseaux cristallins ( $n=1$ ), (c) par différents plans du réseaux cristallins ( $n \neq 1$ ).

Les paramètres de l'analyse par diffraction des rayons X sont déterminés en se basant sur la condition de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (I.12)$$

où  $\theta$  est l'angle d'incidence des rayons X,  $d$  est la distance entre deux plans réticulaire,  $\lambda$  la longueur d'onde et  $n$  est un entier.

Si cette condition est satisfaite, nous avons un maximum de lumière dans la direction  $\theta$  donnée, mais l'amplitude de ce maximum est fonction du nombre et du genre d'atomes présents dans les plans considérés.

L'intensité du rayonnement diffusé est donnée par:

$$I = F_{hkl} \cdot F_{hkl}^* \quad (I.13)$$

où  $F_{hkl}$  est le facteur de structure et  $F_{hkl}^*$  l'expression conjuguée du facteur de structure.

Ces deux quantités sont généralement des nombres imaginaires ou nombres complexes et sont liées au facteur de diffusion des atomes présents et à la position de ces atomes dans le cristal.

$$F_{hkl} = \sum_N f_e 2\pi \cdot i(hx+ky+lz) \quad (I.14)$$

où  $N$  est le nombre de mailles considérées.

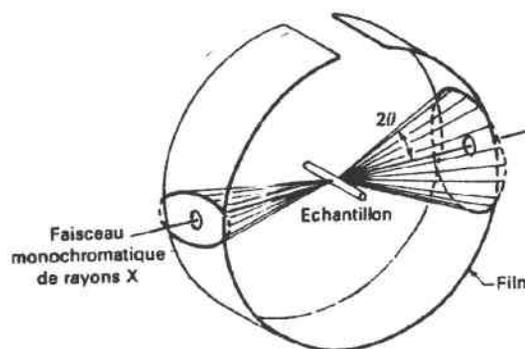


Figure I.11: Chambre de Debye-Scherrer de diffraction des rayons X.

La méthode que nous avons utilisée est la méthode de Debye-Scherrer. Sur un film photographique placé à l'intérieur de la caméra nous obtenons des raies caractéristiques de la structure cristalline de l'échantillon représentées par la figure I.12:

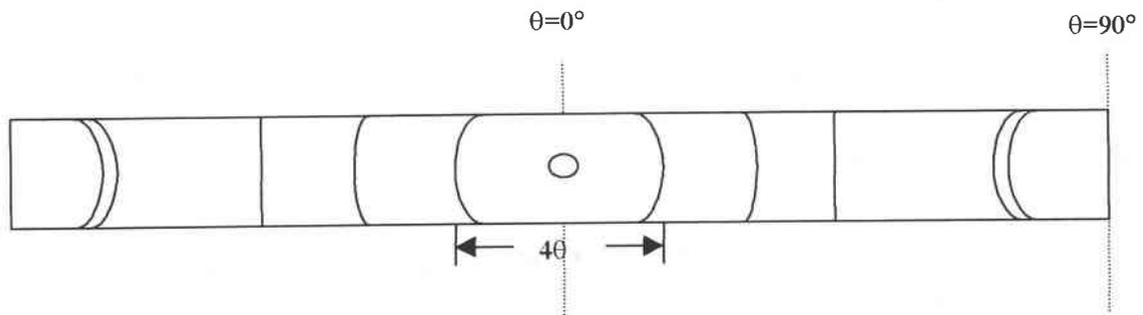


Figure I.12: Film placé dans une caméra de Guinier montrant des raies caractéristiques de la structure cristalline de l'échantillon.

L'obtention des raies caractéristiques de la structure cristalline dépend du choix du rayonnement X utilisé. Dans notre cas ce sera la raie  $K\alpha$  ( $\lambda = 1.54051\text{\AA}$ )

L'analyse structurale s'effectue en comparant les angles de diffraction  $\theta$  théoriques calculés à partir des tables ASTM relatives aux oxydes qui peuvent être présents dans l'échantillon, avec ceux obtenus lors de l'analyse de nos couches, ainsi que les intensités caractéristiques de ces différentes raies. Comme les fiches ASTM obtenues lors de l'analyse des couches ne donnent que la valeur de la distance entre plans réticulaire  $d_{hkl}$ , il faut donc calculer les angles de diffraction  $\theta$  à partir de la loi de Bragg (I.12).

#### I.4.2. Microanalyse par spectrométrie des rayons X:

Les appareillages récents de microscopie à balayage sont équipés de détecteurs de rayons X qui permettent de faire de l'analyse qualitative et quantitative ponctuelle des échantillons ainsi que des images de répartition des éléments chimiques présents.

##### I.4.2.1. Détecteurs:

Pour recueillir les rayons X émis par le faisceau lors de son impact sur l'échantillon, on utilise deux sortes de détecteur: soit le détecteur à monocristaux qui est utilisé en sélection

de longueurs d'onde (Wavelength dispersion Spectroscopy ou WDS), soit le détecteur à diode Si-Li à dispersion en énergie (Energy Dispersion Spectrometry ou EDS).

Les spectromètres à sélection en longueur d'onde utilisent des monochromateurs; le spectre est enregistré, pas à pas, en longueur d'onde, ce qui rend l'acquisition longue, d'autant que chaque monochromateur étant spécifique d'un domaine de longueur d'onde, il en faut plusieurs pour couvrir tout le spectre. Les monochromateurs donnent une très grande résolution de pics. Le fond continu et le bruit de fond sont faibles, d'où une très grande sensibilité de détection.

Les spectromètres à dispersion en énergie utilisent une diode Si-Li qui permet de faire l'acquisition instantanée et immédiate de l'ensemble du spectre sur un analyseur multicanal d'où un gain de temps pour la reconnaissance qualitative des éléments présents. Cependant, on a une perte de résolution en énergie (146 eV par canal) et une moindre sensibilité; mais la précision peut être améliorée par des temps d'acquisition longs qui permettent d'optimiser les résultats suivant la précision escomptée. C'est la technique la plus utilisée parce qu'elle est très rapide et moins onéreuse: la sensibilité est de 100 ppm dans les meilleurs cas, 1000 ppm en général.

#### 1.4.2.2. Analyse qualitative et quantitative:

Dès que l'on a un spectre, il est facile d'effectuer l'analyse qualitative de l'échantillon en repérant la position en énergie des raies caractéristiques d'émission correspondant à des niveaux d'énergie dont les tables donnent la nature de l'élément chimique concerné. Elle peut être compliquée par la superposition de raies de différents éléments comme par exemple pour le molybdène et le soufre. Dans ce cas, il faut faire une déconvolution par calcul.

En analyse quantitative, il faut extraire les pics d'émission du fond continu et mesurer leur intégrale qui est proportionnelle à la concentration de l'élément considéré. Ceci se fait par le microordinateur qui prend en compte certains paramètres de correction: il calcule l'intensité primaire après avoir intégré l'intensité émergente dans une fenêtre en énergie entourant la raie étudiée. En particulier, il faut tenir compte de l'absorption des rayons X émis lorsqu'ils traversent la matrice à partir de leur profondeur d'émission. En effet, le coefficient massique

d'absorption varie avec le numéro atomique  $Z$  du matériau et avec l'énergie de la raie considérée. Qui plus est, il faut aussi tenir compte de la géométrie de l'échantillon par rapport au faisceau et au détecteur.

Par ailleurs, plus l'angle de collection est grand – détecteur rapproché – plus l'intensité du signal est grande et inversement. Ensuite, il faut comparer l'intensité du signal de l'échantillon inconnu avec celle d'un étalon pur ou avec celle d'un spectre calculé théoriquement. Puis, on fait la correction ZAF d'effet de numéro atomique  $Z$  (rétrodiffusion et ralentissement par diffusion), d'absorption  $A$  (en fonction de la répartition des  $X$  en profondeur), de fluorescence  $F$  et on obtient la concentration de l'élément étudié.

Il est aussi possible de faire des cartographies (image de la répartition des éléments) et des profils de concentration par traversée sur une ligne mais sans correction ZAF. Pour cela, on détermine une fenêtre en énergie entourant le pic d'émission de l'élément dont on désire montrer la répartition et on suit l'évolution de son intensité soit sur une image, soit sur une ligne qui traverse la zone à étudier [32].

#### 1.4.3. ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis):

Le principe de la spectroscopie de photoélectrons consiste à analyser en énergie cinétique les électrons photoémis par un échantillon, sous l'effet de l'irradiation par un faisceau monoénergétique de photons  $X$  ou  $UV$ . Si  $E_l$  est l'énergie de liaison caractérisant un électron de niveau électronique donné, cette énergie de liaison est directement accessible par la simple relation de conservation de l'énergie:

$$E_l = h\nu - E_{cin}$$

Où  $h\nu$  est l'énergie excitatrice fixée et  $E_{cin}$  l'énergie cinétique mesurée (figure I.13).

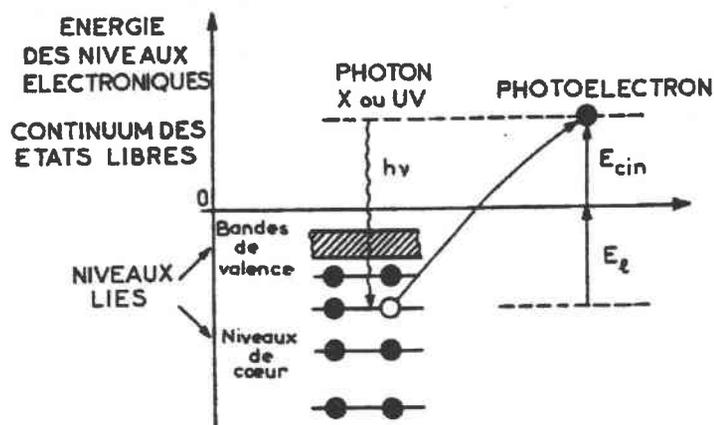


Figure I.13: Principe de la spectroscopie de photoélectrons.

Tout électron des couches électroniques de cœur ou de valence, dont l'énergie de liaison est inférieure à  $h\nu$ , peut être extrait, ce qui permet d'accéder au diagramme des énergies électroniques. Le spectre des énergies de liaison des électrons de cœur est spécifique d'un atome, ce qui conduit à son identification et à son dosage dans un composé donné. Le déplacement chimique des niveaux de cœur (de l'ordre de l'électron-volt) dépend de l'environnement chimique de l'atome, ce qui renseigne sur son «état chimique» dans le matériau analysé. La distribution en énergie des électrons participant aux bandes de valence fournit des informations sur la nature des liaisons chimiques et sur la structure électronique du matériau [32].

La spectroscopie de photoélectrons est une méthode d'analyse non destructive permettant d'identifier tous les éléments. Dans le cas d'un solide, le faible libre parcours moyen des électrons dans la matière, limite la profondeur analysée à une couche superficielle dont l'épaisseur peut varier de quelques angströms à une centaine d'angströms au maximum, selon les conditions expérimentales.

Les domaines d'applications les plus importants sont d'une part l'analyse chimique des surfaces de solides effectuée par XPS, d'autre part l'étude des propriétés «microscopiques» (structures électronique et atomique) des solides et de leurs surfaces menée conjointement par XPS et UPS.

Sur les spectres d'énergie obtenues par analyse ESCA, il est indiqué à quel type d'atomes les pics correspondent, mais aussi les couches atomiques responsables de l'éjection des électrons (3s, 3p, 4s, 4p, 4d, etc). Une analyse détaillée de certains pics peut révéler le spin orbital de certaines couches atomiques (3d<sub>3/2</sub>, 3d<sub>5/2</sub>, etc) ainsi que l'état ionique de l'atome exemple: Sn<sup>2+</sup> ou Sn<sup>4+</sup> dans le cas d'une couche d'oxyde d'étain. Le SnO<sub>2</sub> étant le matériau de base dans les capteurs de gaz, il importe beaucoup de savoir que l'oxyde d'étain présent dans nos couches est bien le SnO<sub>2</sub>.

La méthode d'analyse par ESCA est donc une technique qui nous donnera les informations chimiques et compositionnelles concernant la surface des oxydes telles que le degré d'oxydation des composés présents à la surface et donc la structure exacte de ces composés, ce que beaucoup d'autres techniques ne peuvent pas faire.

### 1.5. Méthodes de caractérisation électriques:

#### 1.5.1. La spectroscopie d'impédance:

Les changements dans les résistances électriques partielles qui ont lieu en surface, dans le volume, aux contacts métal | semi-conducteur ou aux joints de grains peuvent être formellement décrits par des mesures d'impédance complexe Z en faisant varier la fréquence en courant alternatif variable de faible amplitude [33].

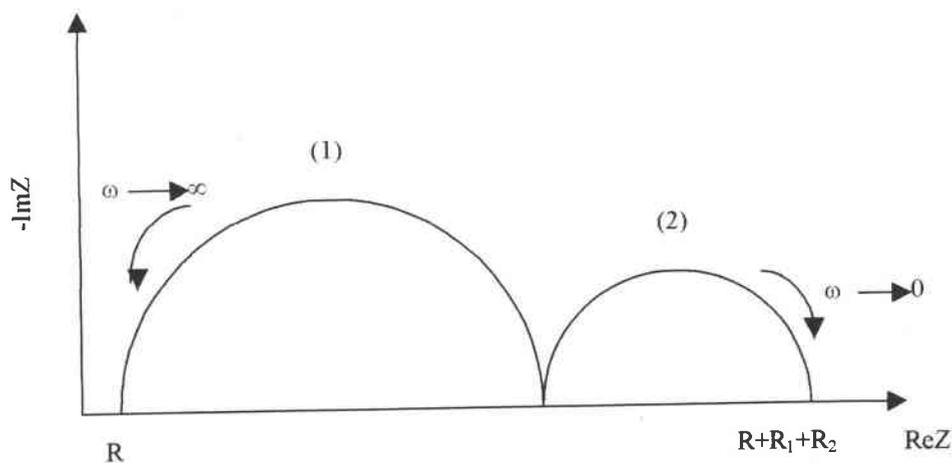


Figure I.14: Exemple de mesure de spectroscopie d'impédance en balayant la fréquence, en courant alternatif et à basses tensions (R: résistance volumique).

A partir des courbes obtenues on peut en déduire les circuits équivalents correspondants. Exemple pour le demi-cercle (1) auquel correspond le circuit équivalent  $R(R_1C_1)$  et pour le demi-cercle (2) auquel correspond le circuit équivalent  $(R_2C_2)$ , les circuits équivalents sont représentés par la figure I.15.

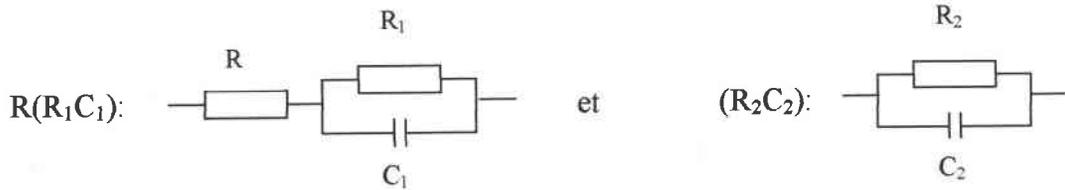


Figure I.15: Exemples de circuits équivalents déduits à partir des mesures de spectroscopie d'impédance

L'impédance complexe totale  $Z$  s'écrit donc:  $Z_{tot} = Z + Z_1 + Z_2$

$$\text{Avec } Z = R; \quad Z_1 = \frac{R_1}{1 + jR_1C_1\omega} \quad \text{et} \quad Z_2 = \frac{R_2}{1 + jR_2C_2\omega}$$

Donc

$$Z_{tot} = R + \frac{R_1}{1 + jR_1C_1\omega} + \frac{R_2}{1 + jR_2C_2\omega}$$

$$Z_{tot} = R + \frac{R_1(1 - jR_1C_1\omega)}{1 + R_1^2C_1^2\omega^2} + \frac{R_2(1 - jR_2C_2\omega)}{1 + R_2^2C_2^2\omega^2}$$

finalement

$$Z_{tot} = \left( R + \frac{R_1}{1 + R_1^2C_1^2\omega^2} + \frac{R_2}{1 + R_2^2C_2^2\omega^2} \right) - j \left( \frac{R_1^2C_1\omega}{1 + R_1^2C_1^2\omega^2} + \frac{R_2^2C_2\omega}{1 + R_2^2C_2^2\omega^2} \right) \quad (I.17)$$

Lorsque  $\omega \rightarrow 0$   $Z_{tot} = R + R_1 + R_2$  qui devrait normalement coïncider avec la résistance du capteur mesurée en courant continu.

A hautes fréquences, c'est-à-dire lorsque  $\omega$  est très grande,  $Z_{tot} = R$  qui est en général la résistance volumique de l'oxyde d'étain.

Dans le cas d'un circuit (RC) parallèle, représenté par un demi - cercle, le point maximum correspond à  $RC\omega_0 = 1$ , soit à une fréquence de résonance  $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$ .

Pour obtenir toutes les contributions possibles dans un diagramme d'impédance (figure I.14), il est nécessaire que le balayage en fréquence soit le plus grand possible. Des petits demi-cercles peuvent apparaître aux hautes fréquences ou aux très basses fréquences. De même, le nombre de contributions dans un diagramme d'impédance varie en fonction de la température appliquée, et, quand la température change, la partie observable du diagramme d'impédance peut se déplacer vers les basses fréquences ou les hautes fréquences (figure I.16). D'où la nécessité d'effectuer les mesures sur une large gamme de température et de fréquence.

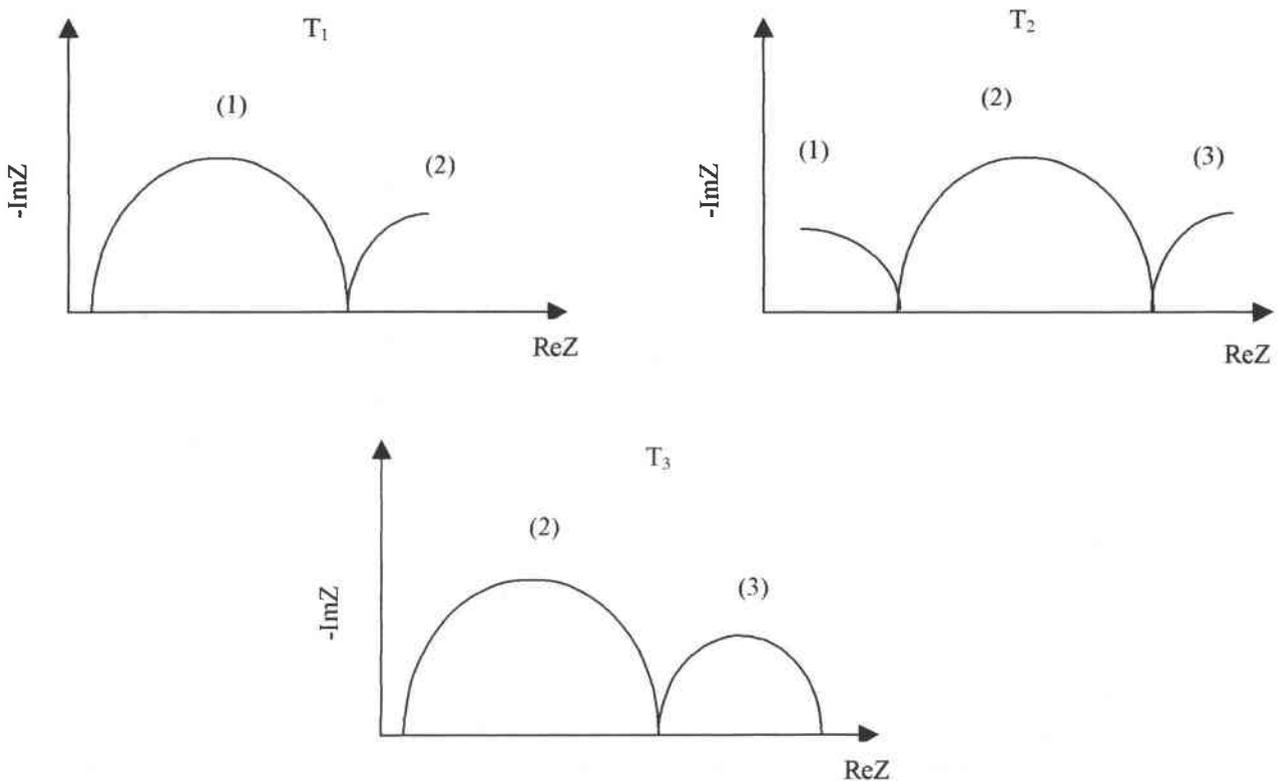


Figure I.16: Evolution d'un diagramme d'impédance en fonction de la température.

Comme la résistance dépend de certains paramètres tels que la température de la couche d'oxyde et la concentration de gaz utilisée, il est évident que les cercles d'impédance complexe vont subir des transformations en fonction de ces paramètres.

Si, par exemple, la résistance de la couche d'oxyde diminue en fonction de la température de la couche d'oxyde d'étain à concentration de gaz constante alors nous obtiendrons des mesures d'impédance complexe qui varient de la façon suivante:

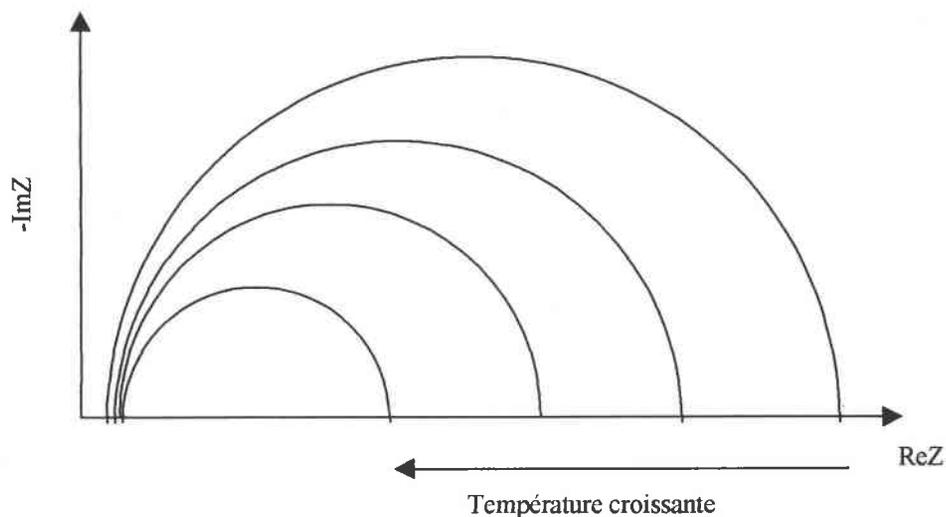


Figure I.17: Exemple de mesures de spectroscopie d'impédance en fonction de la température et à concentration de gaz constante.

De même, on aurait pu tracer un exemple de variations des mesures d'impédance complexe en fonction de la concentration de gaz utilisée et à température de la couche d'oxyde d'étain constante.

Les diagrammes obtenus par des mesures de spectroscopie d'impédance peuvent être une succession de demi-cercles parfaits dont chacun correspond à une contribution physico-chimique ou peuvent être plus ou moins allongés résultant du recouvrement de plusieurs demi-cercles. Pour pouvoir séparer les différentes contributions et déterminer les différents paramètres qui constituent les circuits équivalents correspondants, il est nécessaire d'utiliser des programmes de simulation des courbes d'impédance.

Si l'on a réussi à déterminer les différents processus en jeu, chacun étant attribué à un circuit (RC), on peut alors déterminer exactement la résistance volumique du capteur.

I.5.2. Caractérisation électrique en courant continu:

Les variations du signal électrique en fonction de la température et de la concentration de gaz peuvent être mises en évidence de différentes manières et particulièrement à l'aide des réponses de courant - tension  $I(V)$  en courant continu [4].

Les mesures  $I(V)$  nous indiquent si le passage du courant électrique dans le capteur présente un comportement ohmique ou un comportement de barrière de Schottky aux contacts électrode / semi-conducteur.

Si les mesures  $I(V)$  montrent un comportement ohmique, nous pouvons alors déterminer la résistance totale de la couche d'oxyde à partir de la relation  $V=R.I$ . Cette résistance totale n'est autre que la somme des résistances des différentes contributions précitées dans ce paragraphe. Par contre si le comportement est non-ohmique, la résistance qui en résulte dépendra de la tension appliquée.

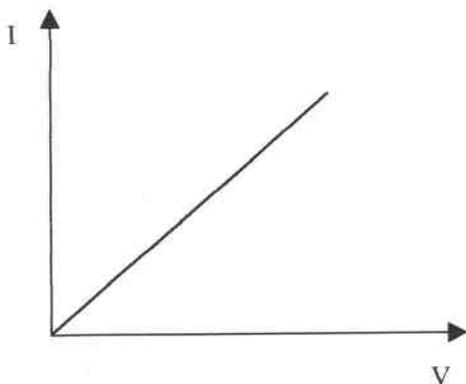


Figure I.18.a: Contact ohmique.

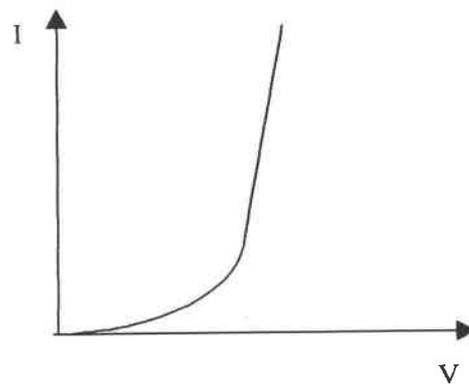


Figure I.18.b: Comportement de barrière de Schottky.

Toutes les mesures que nous avons effectuées sur nos échantillons, que ce soit en courant alternatif ou en courant continu, ont été pratiquées à l'aide de la méthode à deux sondes (figure I.19), placées sur les deux électrodes de l'échantillon. Les mesures courant –

tension entre les deux électrodes nous indiqueront si le comportement est ohmique ou non ohmique.

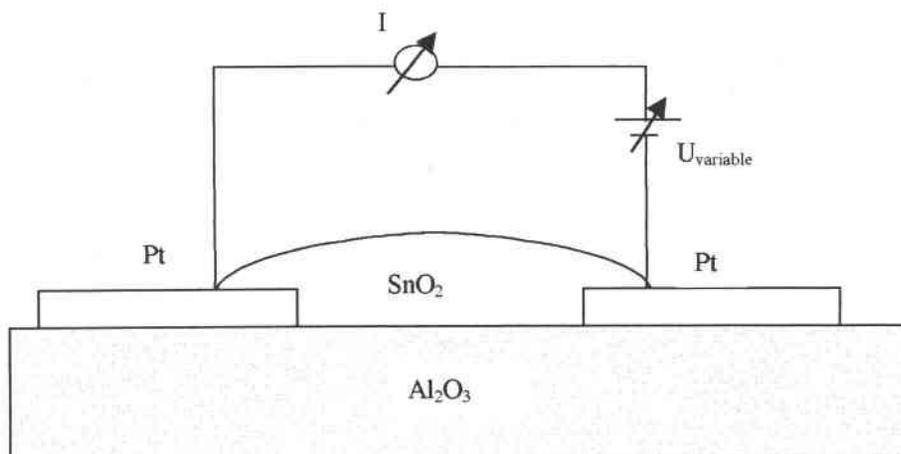


Figure I.19: Structure à deux sondes pour mesurer les variations du courant en fonction de la tension.

Une autre façon de mettre en évidence l'effet des contacts électrode / semi-conducteur sur le comportement de la courbe  $I(V)$  comme celle utilisée par Weimar et collaborateurs [4], consiste à faire des mesures courant – tension à l'aide de deux sondes placées sur les deux électrodes de l'échantillon et d'une microélectrode placée entre les deux électrodes selon le schéma ci-dessous:

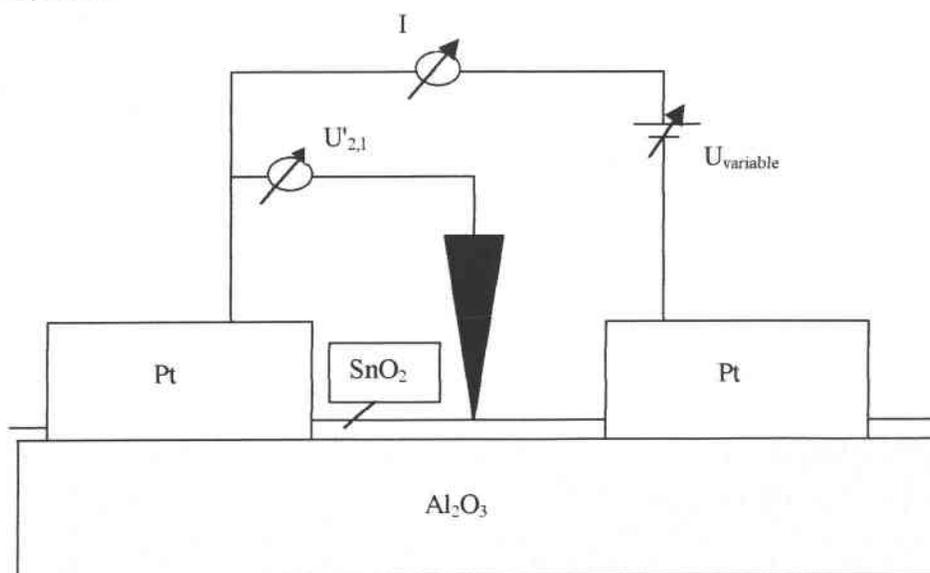


Figure I.20: Mesure de la contribution du contact de chaque électrode en utilisant trois sondes.

Ainsi Weimar et collaborateurs [4] ont pu montrer l'influence du contact Pt|SnO<sub>2</sub> sur le comportement non-ohmique de leur structure qu'ils ont attribué au contact de Schottky en présence d'une couche de déplétion, et ont ainsi déterminé correctement la résistance mesurée en courant continu du capteur sachant qu'elle dépendait de la tension appliquée.

### **1.6. Conclusion:**

En première partie nous avons présenté le principe des capteurs de gaz à oxyde d'étain SnO<sub>2</sub>, et détaillé les différents paramètres intervenant dans leur réponse sous atmosphère gazeuse.

Nous avons ensuite exposé le principe des réactions physico – chimiques existant entre la surface des grains d'oxyde et les molécules du gaz environnant, ce qui nous a amenés à détailler les processus physiques pouvant exister lors de la mesure de la conductivité électrique des couches d'oxyde d'étain.

La seconde partie a été consacrée à la description des méthodes d'analyse que nous avons utilisées lors de ce travail.

L'analyse par rayons X et par ESCA nous permettra de déterminer la composition de nos couches, et donc de savoir si des impuretés sont présentes dans celles-ci, ainsi que le degré d'oxydation des oxydes en question.

A l'aide de l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie des rayons X nous pouvons connaître la structure granulaire superficielle de nos couches, la composition finale des oxydes obtenus, et par le biais d'une cartographie des éléments présents nous pouvons connaître le degré d'homogénéité des oxydes en question.

En courant alternatif, les mesures d'impédance complexe peuvent être effectuées dans une grande gamme de fréquences. Les résultats obtenus permettent de déduire un circuit équivalent et de décrire les réponses électriques de la couche sensible. Ces mesures entraînent une compréhension détaillée des mécanismes de conduction.

# CHAPITRE II: Elaboration et analyse de couches d'oxyde d'étain pur et mélangé

## II.1. Introduction:

Notre but est de fabriquer des couches d'oxyde d'étain et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse en vue de capteurs d'hydrogène. Dans le chapitre I, l'application de ces couches en tant que capteurs de gaz nous a montré qu'elles devaient être poreuses, afin d'augmenter la surface de contact avec le gaz à détecter, et que l'oxyde d'étain devait être de structure tétragonale.

C'est pourquoi, après la description du procédé de fabrication (ESD) et des paramètres influant sur la structure de la couche, nous exposons dans ce chapitre l'étude structurale, morphologique et quantitative des couches fabriquées, afin de définir les paramètres de fabrication adéquats pour obtenir une structure poreuse avec de l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  tétragonal.

## II.2. Elaboration des couches minces d'oxydes métalliques:

La physique des couches minces a connu depuis quelques années un développement rapide grâce à une meilleure maîtrise des procédés de fabrication. Il est maintenant possible de contrôler l'épaisseur des dépôts avec une précision meilleure que la monocouche et de moduler leur composition chimique.

### II.2.1. Description du Spray Electrostatique assisté par pyrolyse (ESD):

L'ESD consiste en un montage très simple à mettre en œuvre et de faible coût [24,35] (Figure II.1); nous l'utilisons pour le dépôt de couches minces d'oxydes semi-conducteurs. Une

aiguille creuse, de diamètre intérieur environ 2 mm est reliée à un tube contenant une solution du sel à partir duquel nous voulons obtenir l'oxyde correspondant.

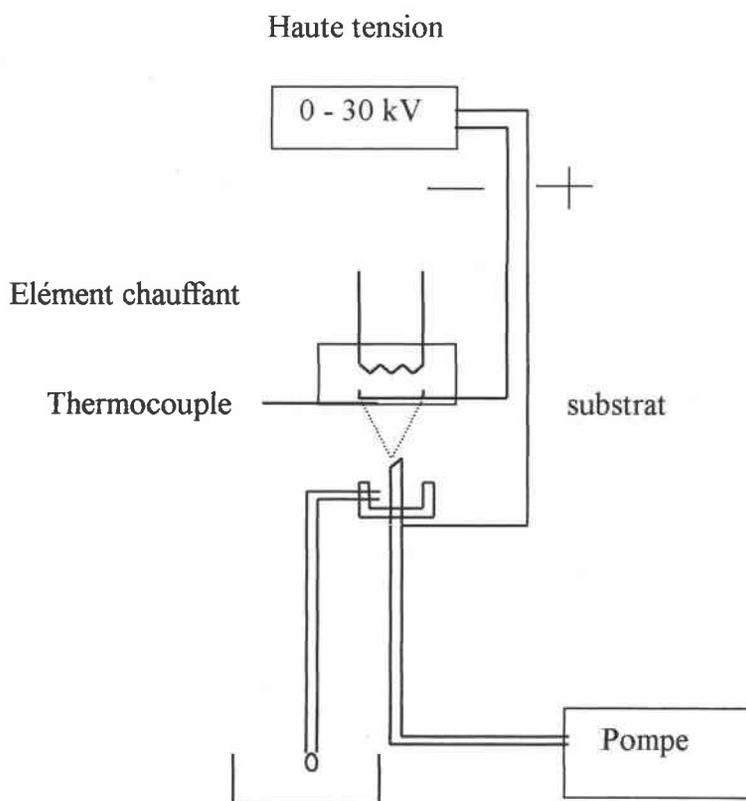


Figure II.1: Montage du Dépôt par Spray Electrostatique (ESD).

Cette aiguille est reliée à la borne positive d'une alimentation haute-tension, tandis que le substrat, métallique, est relié à la terre. Quand la solution affleure le sommet de l'aiguille le champ électrostatique crée une accumulation de charges à la surface du liquide et, à partir d'une certaine limite de conductivité, ce champ électrique provoque un jet de liquide en forme de cône, composé de gouttelettes, de diamètre environ  $1\mu\text{m}$ . Il faut choisir avec soin la distance entre l'aiguille et le substrat de telle façon que le champ électrique appliqué ne soit pas trop important (formation d'arc électrique), ni faible (pour que le liquide puisse atteindre le substrat). Deux paramètres sont essentiels dans ce processus de dépôt: la tension de surface et la conductivité du liquide utilisé. C'est pourquoi nous utilisons de l'éthanol comme solvant dont la tension de surface ainsi que la pression de vapeur sont très faibles; de plus l'éthanol est électriquement neutre et le chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_4$ ) se dissout très facilement dans ce solvant.

Afin d'obtenir une épaisseur quasi-constante sur toute la surface de dépôt on doit calculer le temps d'évaporation ainsi que la distance minimale entre l'aiguille et le substrat.

La limite de Rayleigh donne la charge maximum de chaque gouttelette:

$$(n_e)_{Rayleigh} = \pi \sqrt{8\varepsilon_0 \sigma_s d^3}$$

Avec:  $(n_e)_{Rayleigh}$ , la charge maximale par gouttelette satisfaisant au critère de Rayleigh

$\varepsilon_0$ , la permittivité du vide

$\sigma_s$ , la tension de surface du liquide

$d$ , le diamètre des gouttelettes.

Cette charge maximale est la charge pour laquelle la force due à la tension de surface est inférieure à la répulsion mutuelle des charges électriques au sein des gouttelettes.

La taille des gouttelettes dépend donc de la tension de surface, de la conductivité électrique et de la viscosité du liquide, elle est de l'ordre du micromètre avec une distribution de  $\pm 0.25 \mu\text{m}$ .

Le liquide devra être évaporé avant d'arriver au contact avec le substrat, il faut donc calculer le temps d'évaporation. La vitesse finale des particules chargées dans le champ électrique étant de l'ordre de 5 m/s, le temps pour que la particule émise du cône atteigne le substrat situé à 1 cm au-dessus est de l'ordre de 2 ms. Le temps d'évaporation complète peut être approché par:

$$\varepsilon_{\text{evapo}} = \frac{RT\rho_p dp_0^2}{8DM(P_d - P)}$$

Avec:  $R$ , la constante des gaz

$T$ , la température absolue moyenne

$\rho_p$ , la densité de la particule qui est approximativement la densité du solvant soit pour l'éthanol  $785 \text{ Kg/m}^3$

$dp_0$ , le diamètre de la particule initiale soit environ  $1 \mu\text{m}$

$D$ , le coefficient de diffusion de la phase gazeuse soit pour l'éthanol  $1020 \text{ m}^2/\text{s}$

$M$ , la masse moléculaire des particules évaporées soit pour l'éthanol  $46 \text{ g}$

$P_d$ , la pression d'évaporation au-dessus de la surface de la particule soit pour l'éthanol  $101325 \text{ Pa}$  à  $200^\circ\text{C}$

$P$ , la pression partielle des éléments évaporés dans l'atmosphère.

### II. 2. 2. Etude des paramètres influençant le processus de dépôt:

Lorsqu'on étudie les couches minces déposées on observe cinq types de morphologies [34]:

Le type I correspond à une couche relativement dense mais avec des craquelures

Le type II correspond à une couche dense

Le type III correspond à une couche dense en-dessous et poreuse au-dessus

Le type IV correspond à une couche poreuse

Le type V correspond à une couche poreuse de type fractal.

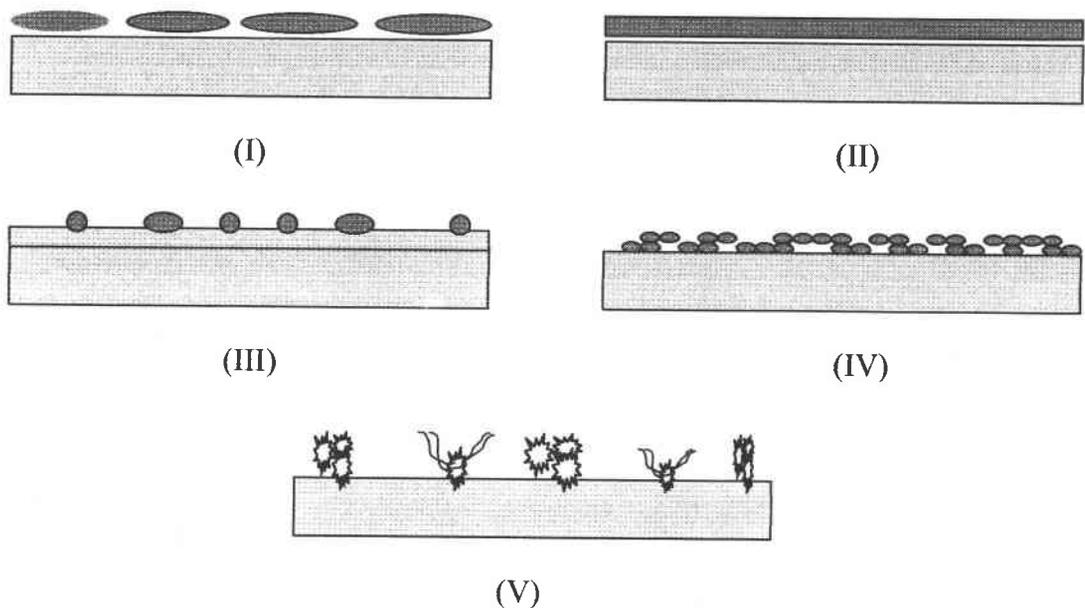


Figure II.2: Les différents types de morphologies.

Ces cinq types de morphologies sont obtenues selon les conditions de dépôt. Nous exposons ci-après une description de l'évolution de la morphologie de la couche en fonction d'un certain nombre de paramètres [34]:

Figure II.3.a: Lorsqu'on augmente le temps de dépôt et, par conséquent, l'épaisseur de la couche, il se produit une agglomération de particules à la surface, générant une couche plus ou moins poreuse.

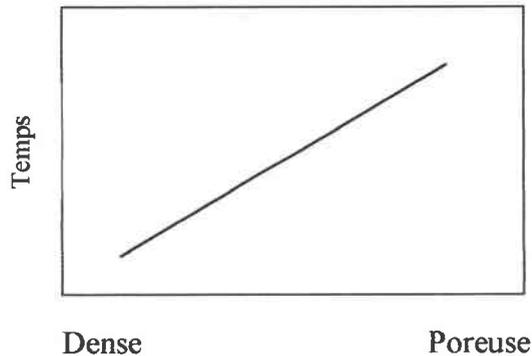


Figure II.3.a: Evolution de la morphologie de la couche en fonction du temps.

Figure II.3.b: La taille et la masse des gouttelettes conditionnent la quantité de chaleur à apporter au système pour obtenir une pulvérisation. C'est pourquoi si on augmente la concentration du liquide précurseur, il faut augmenter la température de dépôt pour obtenir l'évaporation du solvant et un dépôt correct sur le substrat.

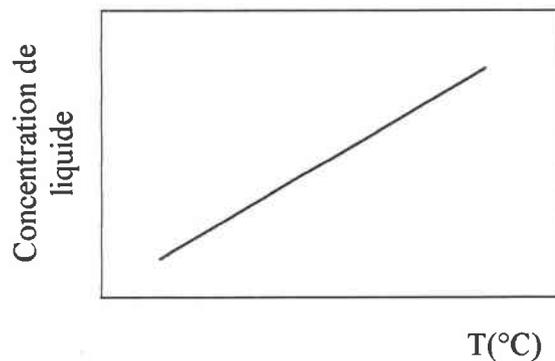


Figure II.3.b: Variation de la concentration du liquide en fonction de la température de dépôt.

Figure II.3.c: La morphologie de la couche varie d'une structure dense à une structure poreuse lorsqu'on augmente la température de dépôt.

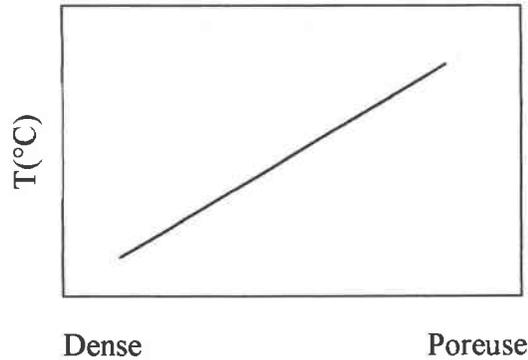


Figure II.3.c: Evolution de la morphologie de la couche en fonction de la température de dépôt.

Figure II.3.d: L'obtention d'un cône lors du dépôt est induite par la tension appliquée entre l'aiguille et le substrat. Une haute tension aboutit à une couche plus dense car les gouttelettes ascendantes sont encore humides.

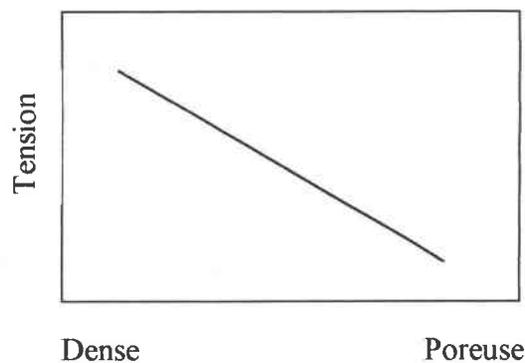


Figure II.3.d: Evolution de la morphologie de la couche en fonction de la tension appliquée.

Figure II.3.e: Le point d'ébullition du solvant détermine la répartition des gouttelettes sur le substrat. Plus le point d'ébullition est haut, plus la morphologie de la couche est dense, ceci étant dû à une évaporation et à un taux de précipitation plus lent des gouttelettes. De plus,

il faut maintenir une haute température pour avoir le bon taux d'évaporation, sinon des fissures apparaissent sur la couche.

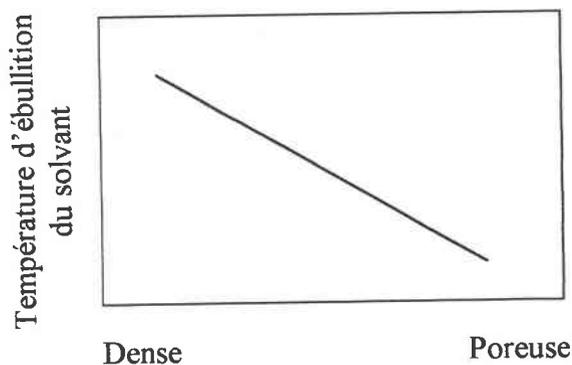


Figure II.3.e: Evolution de la morphologie de la couche en fonction de la température d'ébullition du solvant.

**Un certain nombre de paramètres seront fixés d'emblée par le choix des sels et du solvant.**

### II.2.3. conditions expérimentales:

Nous avons utilisé du chlorure d'étain  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (PROLABO) pour l'obtention d'oxyde d'étain, auquel nous avons adjoint de l'acétate de manganèse  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (MERK) pour obtenir des couches mixtes d'oxyde d'étain - oxyde de manganèse. Ces différents sels ont été dissous dans l'éthanol (NORMAPUR, PROLABO).

Le choix de l'éthanol comme solvant, dont la tension de surface ainsi que la pression de vapeur sont très faibles, et l'étude des paramètres exposés au paragraphe II.1.2. nous ont fait choisir une valeur de haute-tension de 10kV (FUG 0-30kV), et une température de substrat de 400°C [35]. En tenant compte de ces conditions, et afin d'éviter toute formation d'arc électrique, la distance aiguille-substrat a été prise égale à 3cm.

Le substrat devant être métallisé, nous avons utilisé une plaquette d'alumine sur laquelle ont été évaporées deux couches de métal (platine, palladium, or), séparées par une bande

neutre (Figure II.4), qui serviront d'électrodes. Pour les études de diffraction par rayons X, le substrat était composé d'une feuille mince d'aluminium. Dans toutes les expériences, le substrat est masqué par un cache en acier inoxydable, laissant une surface d'exposition circulaire de 7 mm de diamètre. Ce substrat est surmonté d'un four régulé en température à 400°C. Un thermocouple placé contre le substrat permet de contrôler la température de celui-ci tout au long du dépôt. Le débit de liquide envoyé vers l'aiguille est régulé par une pompe péristaltique.

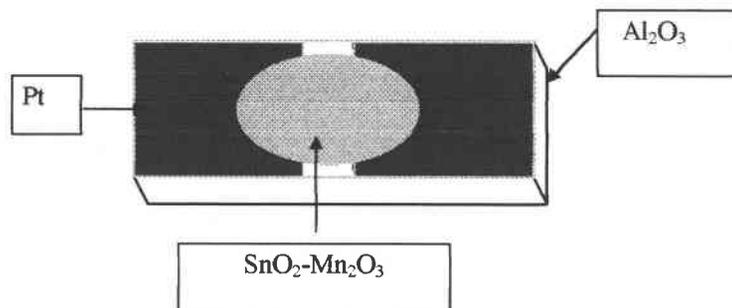


Figure II.4: Une couche composée d'oxyde d'étain – oxyde de manganèse obtenue par ESD.

Nous avons fabriqué des couches minces d'oxyde d'étain et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse en faisant varier les paramètres suivants:

- concentration molaire du liquide précurseur, de 0.01M/l à 0.1M/l de sel dans l'éthanol
- temps de dépôt de 1 heure à 6 heures
- débit de la pompe péristaltique de 1.2ml/h à 9.3ml/h.

Toutes les couches minces ont été recuites à l'air libre à 500°C avec des temps de recuit de 5 heures.

### **II.3. Analyses structurales:**

L'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  en couches minces servant à la fabrication des capteurs de gaz doit être de structure tétragonale. Aussi notre premier travail a été de contrôler la structure des couches obtenues et de régler les paramètres de dépôt afin d'obtenir du  $\text{SnO}_2$  tétragonal. Ces

paramètres étant fixés, nous avons ensuite fabriqué des couches d'oxyde mixte d'étain et de manganèse, et d'oxyde de manganèse pur.

### II.3.1. Conditions expérimentales:

L'analyse par rayons X a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre ENRAF-NONIUS équipé d'une chambre de Guinier, à l'aide d'une anticathode  $\text{CuK}\alpha$  (1.54051Å); la durée d'exposition étant de 1 heure, la tension de 20kV avec une intensité de 25mA. Le porte-échantillon possède trois fenêtres, sur lesquelles nous pouvons coller deux échantillons aux extrémités, et une feuille d'aluminium de référence au centre.

L'analyse par ESCA a été faite à l'aide d'un ESCALAB MKII VG, utilisant une source  $\text{AlK}\alpha$  (1486.6 eV).

Les paramètres de dépôt des échantillons d'oxyde d'étain étudiés étaient:

- Echantillon 1: débit 1.2ml/h, temps de dépôt 1 heure
- Echantillon 2: débit 9.3ml/h, temps de dépôt 40 minutes.

Les paramètres que nous avons pris pour fabriquer des couches minces d'oxyde de manganèse pur, et d'oxyde d'étain - oxyde de manganèse dans la proportion molaire 10/1 sont: débit 1.2ml/h, temps de dépôt 1 heure, température de dépôt 400°C

Tous ces échantillons ont été étudiés avant et après recuit. Le recuit a été le même pour tous les échantillons: 500°C durant 5 heures.

### II.3.2. Analyse structurale par rayons X:

Les échantillons non recuits n'ayant pas donné de raies de diffraction, nos résultats concernent uniquement les échantillons recuits.

#### II.3.2.1. Etude des échantillons d'oxyde d'étain:

Nous résumons dans le tableau II.1 les résultats obtenus en indiquant directement la valeur de  $4\theta$  obtenue afin de pouvoir faire la comparaison avec les fiches ASTM (Annexe 1).

N° de raie	Echantillon 1		Aluminium		Echantillon 2	
	4θ	Intensité %	4θ	Intensité %	4θ	Intensité %
1	29	30	29	30	29	30
2	34	20	34	20	34	50
3	37	40	37	50	37	60
4	43	40	43	60	43	50
5	44	40	44	60	44	70
6	52	70	52	70	52	50
7	53	70	53	70	53	50
8	57	40	57	70	57	50
9	58	30			58	50
10	69	60			69	10
11	77	10	77	10	77	50
12	86	40			86	50
13	87	40			87	10
14	90	10	90	10	90	50
15	105	50			105	50
16	115	60			115	70
17	123	70			123	70
18	131	40	131	60	131	60
19	158	40	158	40	158	40
20	166	40	166	40	166	40

Table II.1. Résultats obtenus par diffraction de rayons X sur des couches d'oxyde d'étain pur (erreur moyenne sur  $4\theta: \pm 1$ ).

### **Interprétation:**

Les clichés effectués à partir des échantillons recuits ont pu être analysés. Nous avons effectué cette analyse en comparant les angles de diffraction théoriques calculés à partir des fiches ASTM (Annexe 1) relatives aux composés  $\text{Sn}_x\text{O}_y\text{H}_w$  et ceux obtenus lors de la manipulation, ainsi que les intensités caractéristiques de ces différentes raies.

Il existe 11 oxydes et hydroxydes d'étain simples, les SnO tétragonal, orthorombique 1, orthorombique 2, le SnO en phase  $\beta$ , les Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> amorphes et triclinique, le Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> triclinique, le Sn<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> tétragonal, ainsi que les SnO<sub>2</sub> orthorombique, cubique et tétragonal.

Après une première comparaison, en éliminant tous les composés dont la raie principale ne figurait pas sur le cliché, nous pouvons affirmer qu'il est fort probable que les échantillons contiennent les composés suivants:

- SnO orthorombique 1
- Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> amorphe
- SnO orthorombique 2
- Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SnO/SnO<sub>2</sub>) triclinique
- SnO<sub>2</sub> tétragonal.

Après une deuxième comparaison, en observant plus attentivement les intensités des raies, ainsi que leur possibilité de recouvrement sur le cliché, nous pouvons déduire qualitativement la composition des deux échantillons.

La diffraction X, par la méthode des poudres, ne permettant pas l'analyse des composés du type amorphe, nous pouvons déjà éliminer le Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. De plus, les tables ASTM nous indiquent que le SnO orthorombique de type 1, n'est stable dans l'air qu'au-dessus de 270°C, nous pouvons donc l'éliminer. Elles nous indiquent aussi que le Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> triclinique est formé par la décomposition du SnO aux alentours de 300°C; or, ayant effectué un recuit à 500°C sur les échantillons pendant 5 heures, nous pouvons être presque sûrs d'avoir du Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et donc uniquement du SnO à l'état de traces.

Les échantillons contiennent donc les composés suivants:

- Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SnO/SnO<sub>2</sub>)
- SnO<sub>2</sub> tétragonal.

La faible intensité des raies, dans les deux cas, montre que la structure des pastilles est peu cristalline [26]. Cependant, les raies correspondant au SnO<sub>2</sub> tétragonal sont beaucoup plus intenses dans le cas de la pastille 1, dont le cliché ne présente que quelques raies d'intensité très

faible correspondant au  $\text{Sn}_2\text{O}_3$ . Pour la pastille 2, la présence des deux composés est plus équilibrée. C'est pourquoi il est préférable de travailler avec des conditions de dépôt se rapprochant de celles de l'échantillon 1 c'est-à-dire avec un débit faible de 1.2ml/h pendant 1 heure.

II.3.2.2. Etude des échantillons d'oxyde de manganèse et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse:

Trois échantillons ont été étudiés: oxyde de manganèse pur, oxyde mixte d'étain et de manganèse, et oxyde d'étain pur.

Nous résumons dans le tableau II.2 les résultats obtenus.

<b>SnO<sub>2</sub></b>		
<b>N° de raie</b>	<b>4θ</b>	<b>Intensité %</b>
1	28	40
2	34	10
3	37	10
4	42	30
5	57	40
6	77	70
7	89	30
8	93	10
9	130	100
10	156	20
11	164	30

<b>Aluminium et ruban adhésif</b>		
<b>N° de raie</b>	<b>4θ</b>	<b>Intensité %</b>
1	28	100
2	34	10
3	27	10
4	42	10
5	57	20
6	77	100
7	90	60
8	93	10
9	130	10
10	132	10
11	156	40
12	160	10
13	164	0

Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub>		
N° de raie	4θ	Intensité %
1	29	100
2	34	10
3	37	10
4	57	10
5	77	40
6	93	10
7	124	10
8	130	40
9	157	100

SnO <sub>2</sub> - Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10/1)		
N° de raie	4θ	Intensité %
1	28	100
2	34	10
3	37	10
4	44	10
5	46	10
6	57	10
7	61	10
8	65	40
9	77	50
10	89	40
11	98	10
12	109.72	10
13	156	20
14	165	30

Table II.2. Résultats obtenus par diffraction des rayons X sur des couches d'oxyde d'étain pur, d'oxyde de manganèse pur et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse (erreur moyenne sur  $4\theta: \pm 1$ ).

### Interprétation:

Ici aussi, l'analyse n'a été possible que pour les échantillons recuits. Nous avons effectué celle-ci en comparant les angles de diffraction théoriques calculés à partir des tables ASTM (voir Annexe 2) relatives aux composés (Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) et ceux obtenus lors de la manipulation, ainsi que les intensités caractéristiques de ces différentes raies.

Il existe onze oxydes de manganèse simples, les MnO<sub>2</sub> hexagonal, orthorombique 1, orthorombique 2, cubique, les MnO orthorombique et cubique, le α-MnO<sub>2</sub> tétragonal, le Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique, le Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> monoclinique et le Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tétragonal.

Tout d'abord nous avons repéré les raies n'appartenant pas au SnO<sub>2</sub> (tétragonal), à l'aluminium et au ruban adhésif qui sont les suivantes:

4θ	Intensité %
46	10
61	10
65	40
110	0
124	10
157	100

Nous avons lu sur les tables ASTM la description des composés, ce qui nous a permis d'éliminer ceux dont la couleur ne correspond pas (vert pour le MnO cubique et gris pour le MnO<sub>2</sub>) ainsi que ceux dont les raies que nous avons obtenues ne figuraient pas dans les fiches ASTM. Ensuite nous avons cherché ceux qui avaient les raies que nous avions précédemment sélectionnées, en tenant compte des intensités, ainsi que de leur recouvrement, ce qui nous a permis de déduire qualitativement la composition des échantillons.

Finalement, il existe un seul composé correspondant à tous ces critères: le Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique en ce qui concerne l'oxyde de manganèse.

### II.3.2.3. Conclusion:

En conclusion, si nous imposons à la pompe péristaltique un débit faible de 1.2ml/h, avec une température de dépôt de 400°C et un temps de dépôt de 1 heure, nous obtenons de **l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> tétragonal et l'oxyde de manganèse Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique dans le cas d'échantillons recuits.**

### II.3.3. Analyse structurale par ESCA:

Comme nous l'avons indiqué plus haut, nous avons étudié uniquement des échantillons recuits.

II.3.3.1. Etude d'une couche d'oxyde d'étain pur:

La figure II.5 présente le spectre ESCA d'une couche mince d'oxyde d'étain.

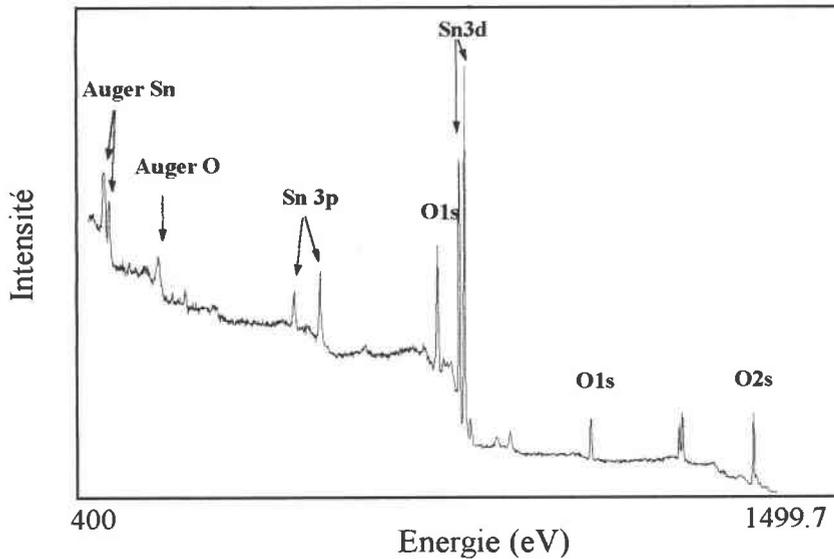


Figure II.5: Spectre d'ESCA d'un échantillon SnO<sub>2</sub> pur.

Ce spectre a été comparé à ceux obtenus à la littérature [36,37]. Il est tout à fait conforme à ce qui a déjà été publié. **Nous avons donc bien du SnO<sub>2</sub> tétragonal.**

II.3.3.2. Etude d'une couche d'oxyde mixte d'étain et de manganèse:

Les figures II.6 et II.7 présentent les spectres ESCA des échantillons d'oxyde mixte d'étain et de manganèse dans les proportions 10/1 et 1/10.

Nous pouvons affirmer [36,37] qu'il est probable que l'oxyde de manganèse présent dans nos couches soit un des composés suivants: MnO<sub>2</sub>, MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Les échantillons étant isolants d'une manière différente, les raies typiques comme le carbone bougent: on ne peut se caler sur une raie de référence.

En observant plus attentivement les spectres donnés par la littérature, on peut éliminer le Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> car les pics ne correspondent pas, ainsi que le MnO car les deux pics purs 2p n'ont pas de satellites entre eux.

En comparant les pics 3p, 3s de l'échantillon d'oxyde de manganèse pur, et de l'échantillon d'oxyde mixte d'étain et de manganèse avec la publication de Fadeley [36], pour  $MnO_2$ , on constate que le pic 3s est plus faible sur cette publication que sur nos spectres tandis que le pic 3p est plus fort.

Paradoxalement, nos spectres ressemblent plus à celui du  $MnO$ , que nous avons déjà écarté, qu'à celui du  $MnO_2$ . Puisque le  $MnO$  a déjà été éliminé, et que les spectres ne sont pas ceux de  $MnO_2$ , il ne reste finalement qu'un seul composé:  $Mn_2O_3$ .

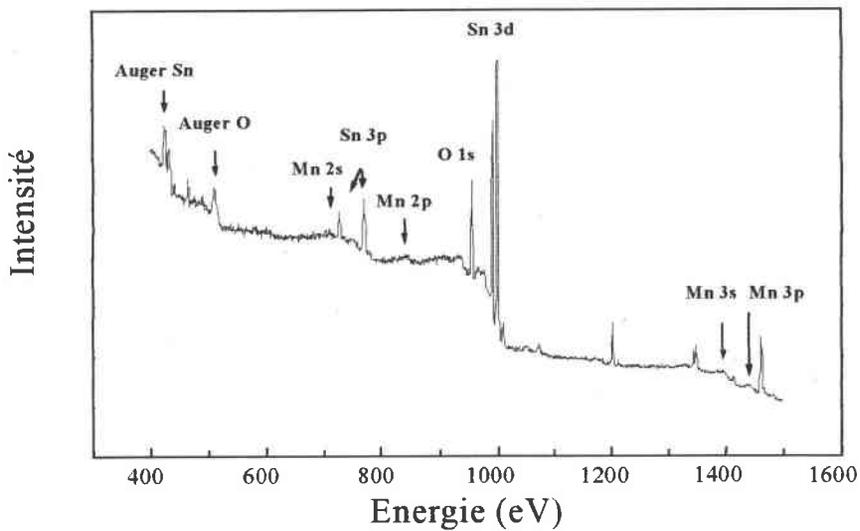


Figure II.6: Spectre d'ESCA d'un échantillon  $SnO_2 - Mn_2O_3$  (10/1).

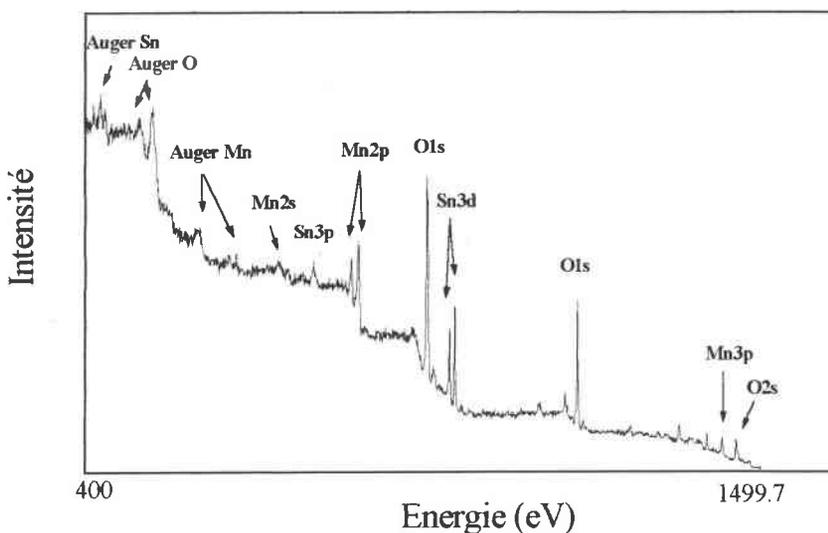


Figure II.7: Spectre d'ESCA d'un échantillon  $SnO_2 - Mn_2O_3$  (1/10).

L'analyse par ESCA confirme les résultats obtenus par diffraction de rayons X, le point important étant d'être sûr de la nature des oxydes obtenus: SnO<sub>2</sub> tétragonal et Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique.

#### II.4. Etude morphologique des couches minces d'oxyde d'étain et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse:

L'utilisation du microscope électronique à balayage nous a permis d'observer l'état de la surface et, aussi, de la tranche des couches d'oxyde que nous avons fabriquées. L'analyse en dispersion d'énergie permet de contrôler la composition des couches ainsi que la répartition des éléments dans la couche.

##### II.4.1. Conditions expérimentales:

Nous avons d'abord étudié vingt-quatre échantillons d'oxyde d'étain pur fabriqués à partir d'une solution de départ de concentration égale à 0.005, 0.01, 0.05 et 0.1 mole par litre avec des temps de dépôt de 3h, 4h et 5h. La température de dépôt étant constante et fixée à 400°C. Ces échantillons ont subi un recuit de 500°C pendant 5h.

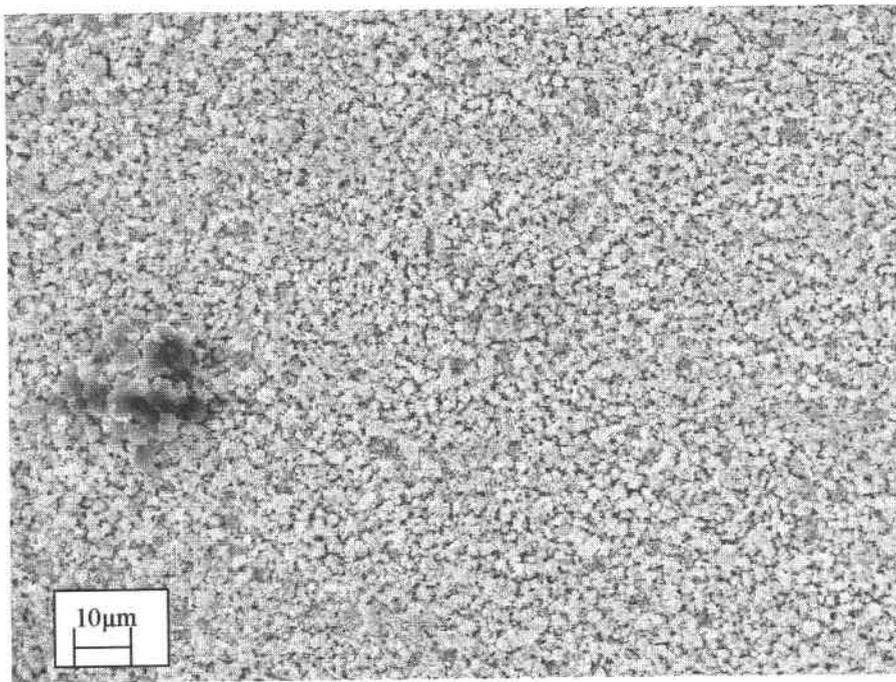
Nous avons observé cinq échantillons avant et après recuit. Nous avons ensuite étudié des échantillons d'oxyde d'étain pur et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse fabriqués par ESD avec les paramètres sélectionnés après l'analyse structurale: débit 1.2ml/h, temps de dépôt 1 heure, température de dépôt 400°C.

Ces derniers échantillons ont été aussi analysés par analyse en dispersion d'énergie.

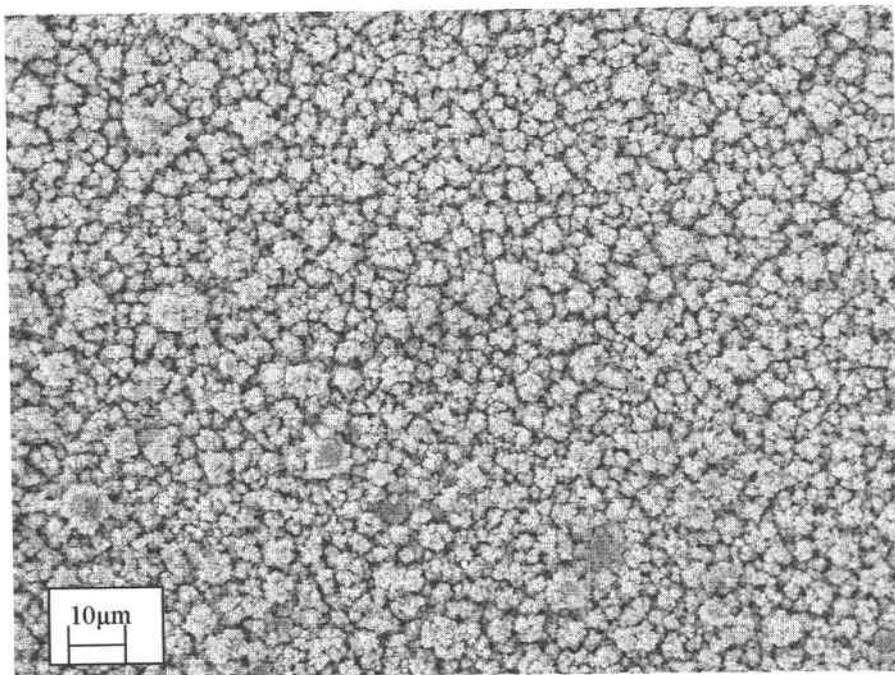
##### II.4.2: Résultats expérimentaux:

###### II.4.2.1. Etude des couches d'oxyde d'étain pur:

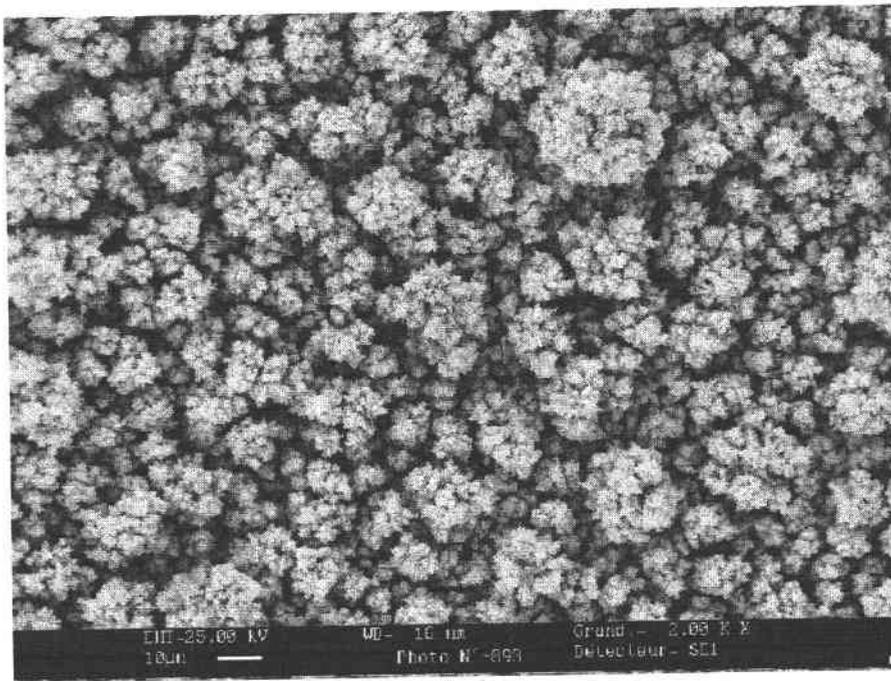
Cette étude a révélé une structure de grains agglomérés de diamètre différent selon l'échantillon étudié [21,38,39]. Si l'on compare les figures II.8, II.9 et II.10, qui visualisent la



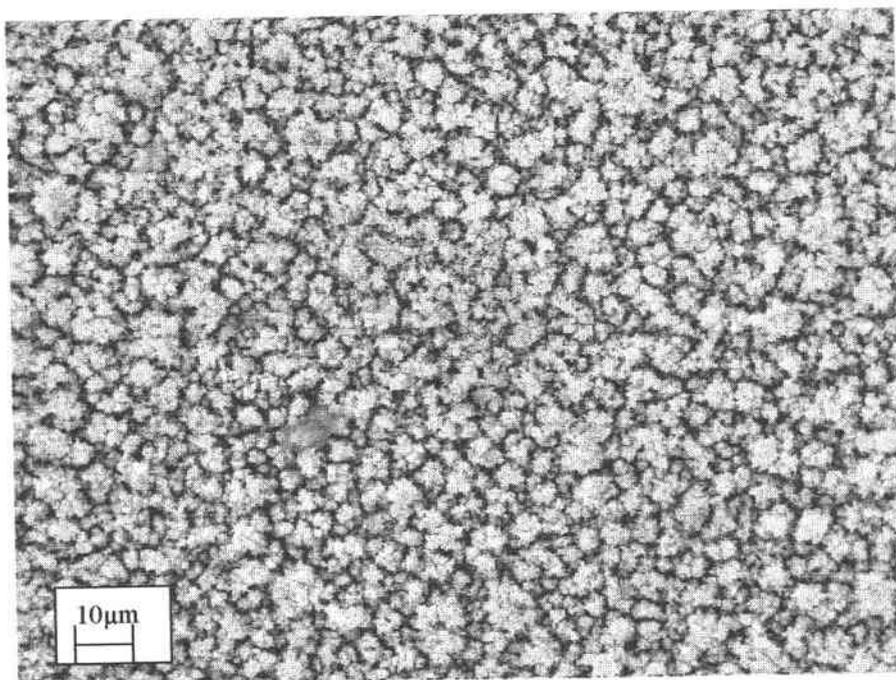
*Figure II.8: Morphologie de la surface d'une couche d'oxyde d'étain déposée sur un substrat d'aluminium (concentration de la solution initiale: 0.01M/l); avant recuit.*



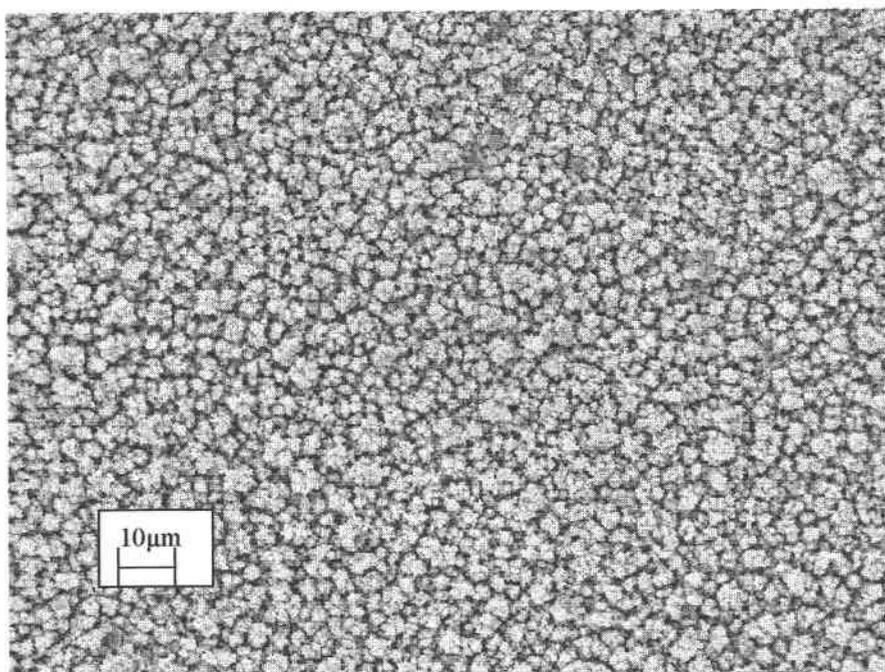
*Figure II.9: Morphologie de la surface d'une couche d'oxyde d'étain déposée sur un substrat d'aluminium (concentration de la solution initiale: 0.05M/l); avant recuit.*



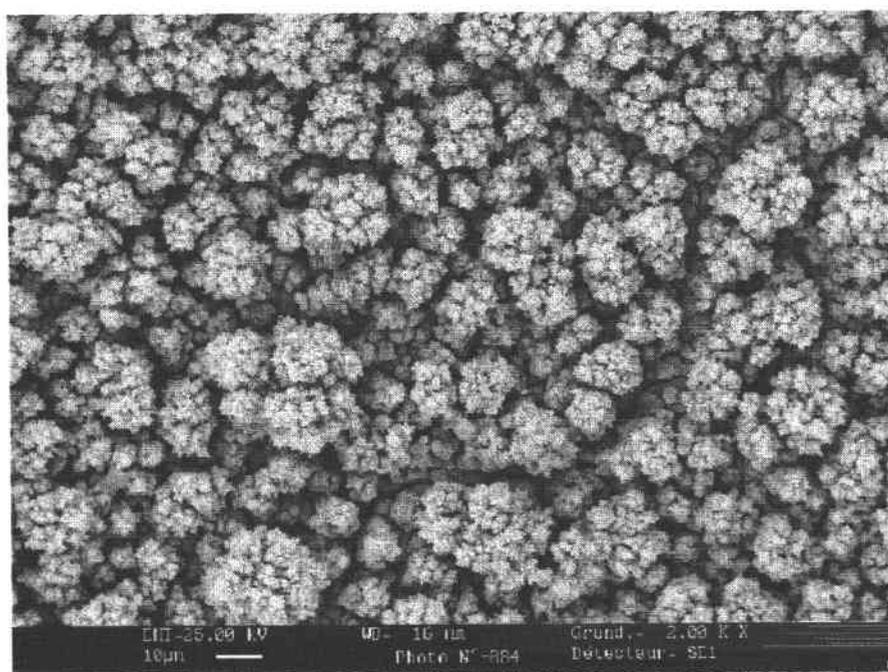
*Figure II.10: Morphologie de la surface d'une couche d'oxyde d'étain déposée sur un substrat d'aluminium (concentration de la solution initiale: 0.1M/l); avant recuit.*



*Figure II.11: Morphologie de la surface d'une couche d'oxyde d'étain déposée sur un substrat d'aluminium (concentration de la solution initiale: 0.01M/l); après recuit.*



*Figure II.12: Morphologie de la surface d'une couche d'oxyde d'étain déposée sur un substrat d'aluminium (concentration de la solution initiale: 0.05M/l); après recuit.*



*Figure II.13: Morphologie de la surface d'une couche d'oxyde d'étain déposée sur un substrat d'aluminium (concentration de la solution initiale: 0.1M/l); après recuit.*

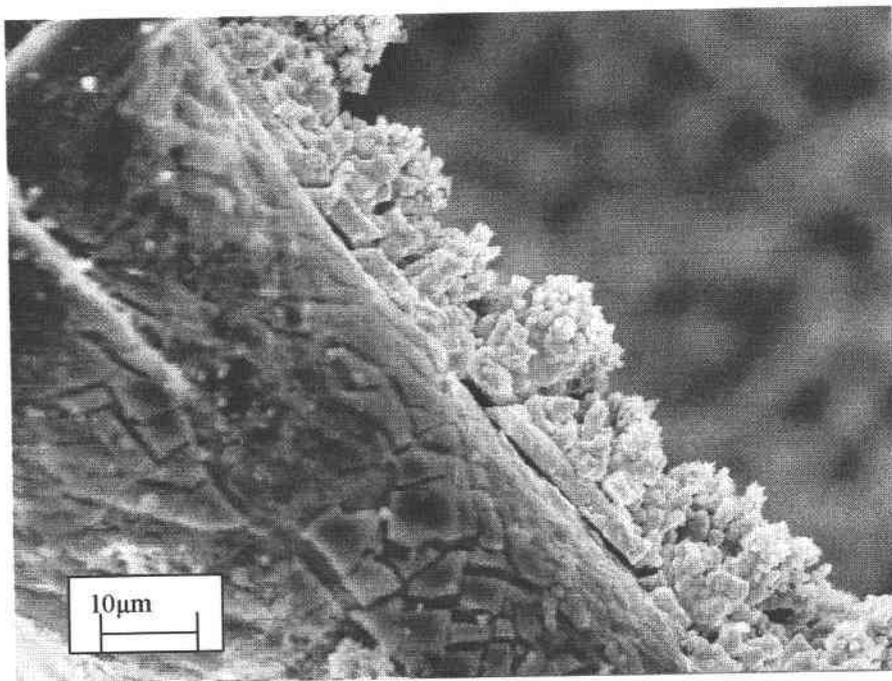


Figure II.14: Image de section d'une couche d'oxyde d'étain (concentration 0.1M/l, recuit 5h).

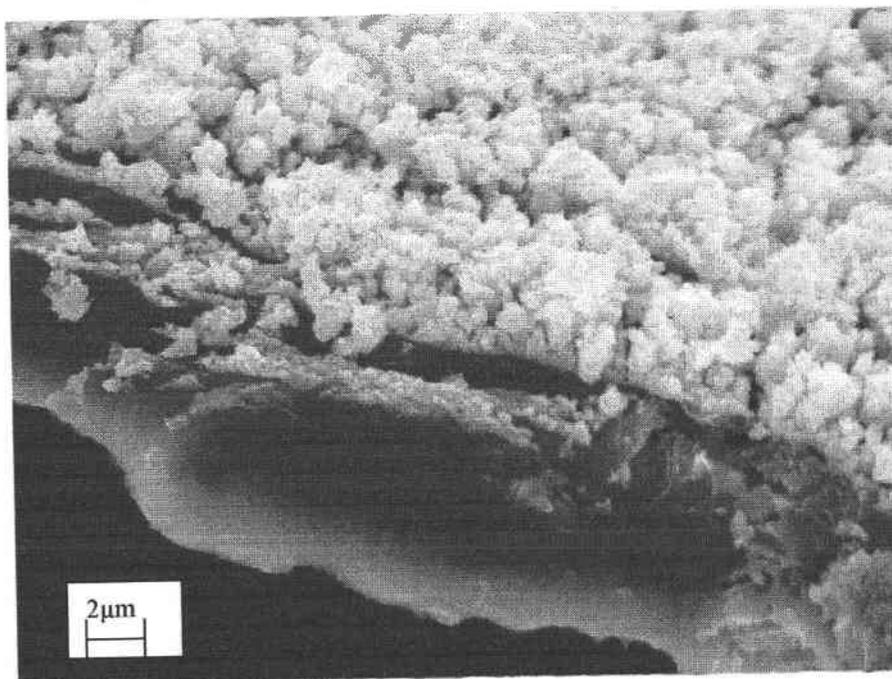


Figure II.15: Image de section d'une couche d'oxyde d'étain (concentration 0.005M/l, recuit 5h).

surface d'échantillons fabriqués à partir de solutions 0.01M/l, 0.05M/l et 0.1M/l, on constate que la taille des grains, et d'agglomérats, augmente avec la concentration de la solution de départ.

L'effet de recuit se voit bien en comparant les figures II.8, II.9 et II.10 avec, respectivement, les figures II.11, II.12 et II.13. Nous constatons que le recuit favorise l'accroissement de la taille des grains et des agglomérats [21,40,41]. Plus les agglomérats et les grains sont gros, plus les espaces vides entre eux seront importants [39,40], et plus la résistance de la couche mince sera grande [25]. Il ne faut donc pas choisir une concentration de la solution de départ trop importante, car la valeur trop grande de la résistance entraînerait des problèmes de mesure.

Les figures II.14 et II.15 présentent une coupe de la couche mince. La base se présente sous une forme assez dense, tandis que la surface est poreuse, constituée de cristallites verticaux.

A partir de l'échantillon correspondant, nous avons essayé de déterminer la densité de ce genre de couches. La couche a une épaisseur moyenne de 15µm sachant que son diamètre est de 0.7 cm, et que la différence de masse avant et après fabrication de la couche est de 0.00271g, on obtient:

$$d = \frac{M}{V} = \frac{0.00271}{577.10^{-6}} = 4.7g/cm^3$$

Sur la figure II.15, l'épaisseur moyenne est d'environ 3µm et la masse de la couche 0.0071. Ceci nous donne:

$$d = \frac{M}{V} = \frac{0.00071}{115.10^{-6}} = 6.1g/cm^3$$

Nous avons fait par la suite des mesures d'épaisseur par un appareil de mesure d'épaisseur optique.

II.4.2.2. Etude des couches d'oxyde d'étain et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse fabriqués d'après les paramètres sélectionnés.

Les figures II.16, II.17 et II.18 représentent dans un même agrandissement la surface d'échantillons recuits d'oxyde d'étain pur et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse dans la proportion molaire 10/1 et 1/10.

Si la taille des grains, dans le cas de l'oxyde d'étain pur et de l'oxyde mixte (proportion molaire 10/1), est comparable, on voit que l'adjonction importante de manganèse entraîne une augmentation de la taille des grains.

Nous avons ensuite analysé la composition de la couche d'oxyde d'étain pur et d'oxyde mixte (proportion molaire 10/1) afin de relier cette composition à la composition du liquide précurseur de notre procédé de fabrication.

Les figures II.19 et II.20 nous présentent les résultats de cette étude. Nous voyons que le rapport molaire de la solution de départ entre l'étain et le manganèse est conservé dans la couche mixte fabriquée, puisque ce rapport molaire 10/1 correspond, en masse, à 90.52% d'oxyde d'étain et 9.48% d'oxyde de manganèse et l'analyse a trouvé 88.09% d'oxyde d'étain et 10.33% d'oxyde de manganèse [5].

Nous avons ensuite voulu vérifier l'homogénéité de répartition de ces éléments. La figure II.21 nous présente la répartition de l'étain et du manganèse sur une portion de surface de couches, contenant quatre grains. Nous constatons que l'image est quasiment identique, ce qui veut dire que **l'étain et le manganèse sont répartis uniformément dans les couches fabriquées**. Ce résultat est conforté par la figure II.22 qui représente, en rouge, les éléments étain et manganèse [41].

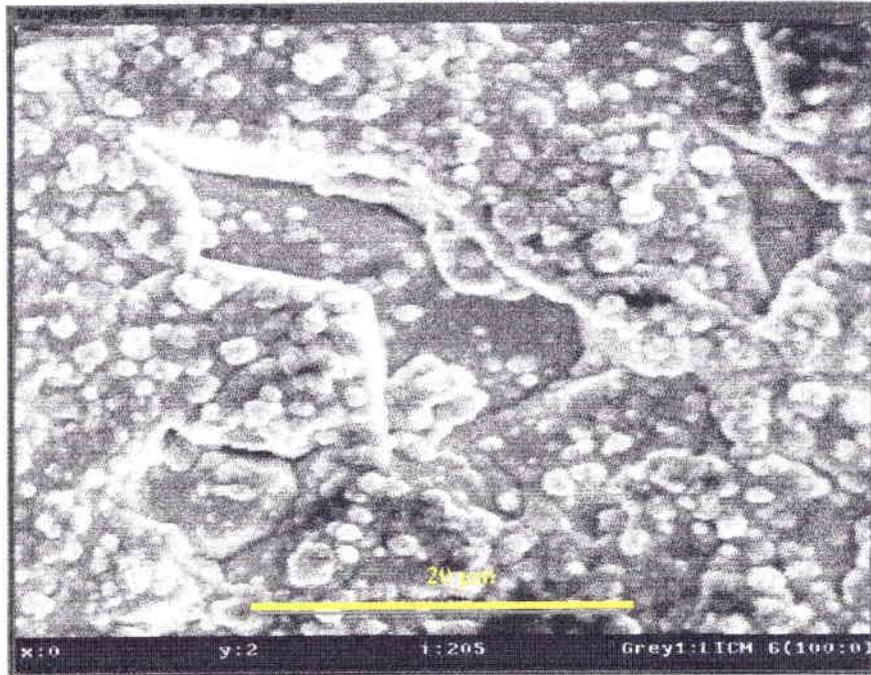


Figure II.16: Morphologie de la surface d'une couche d'oxyde d'étain pur.

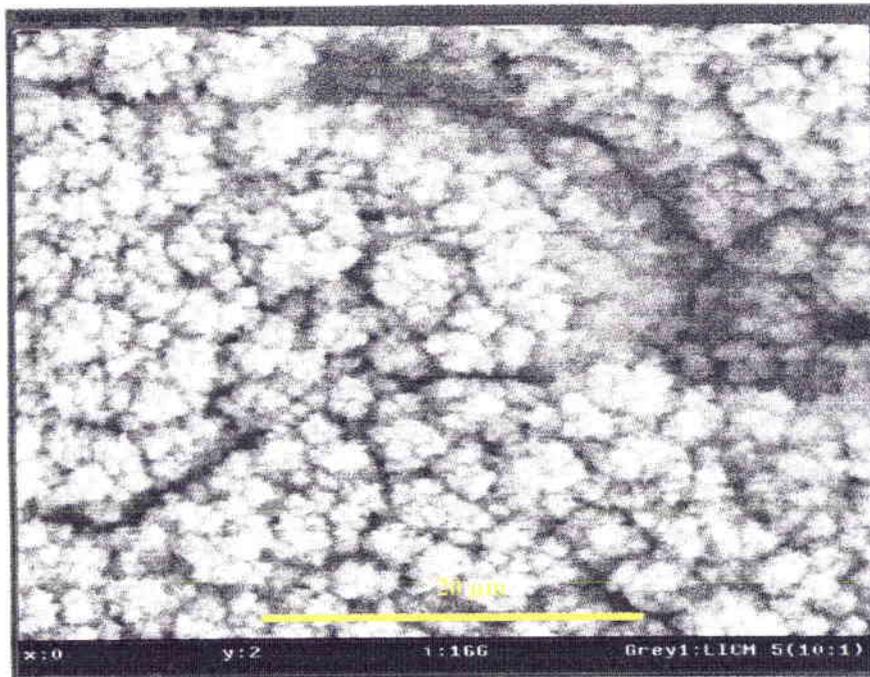
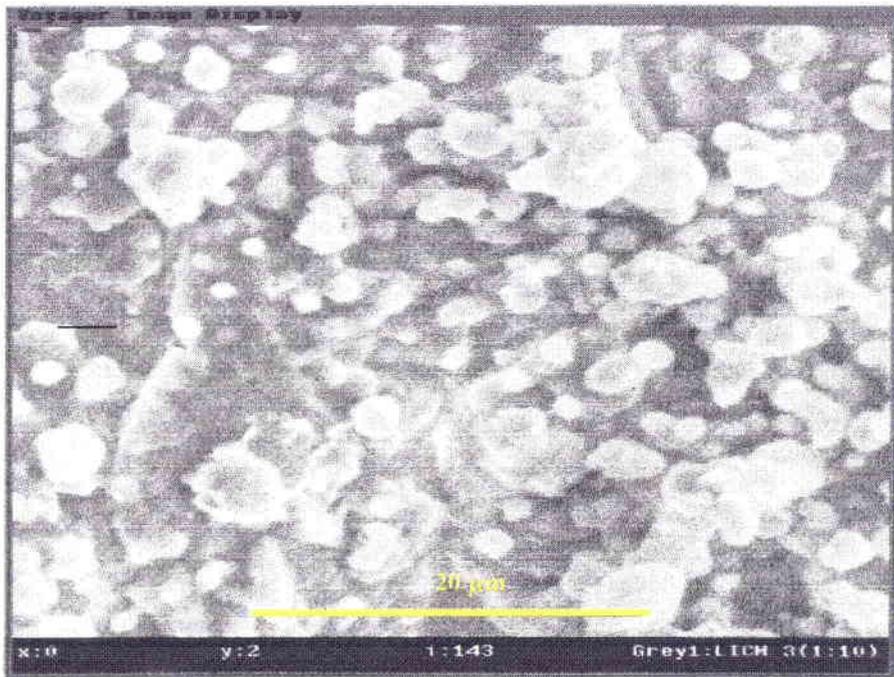
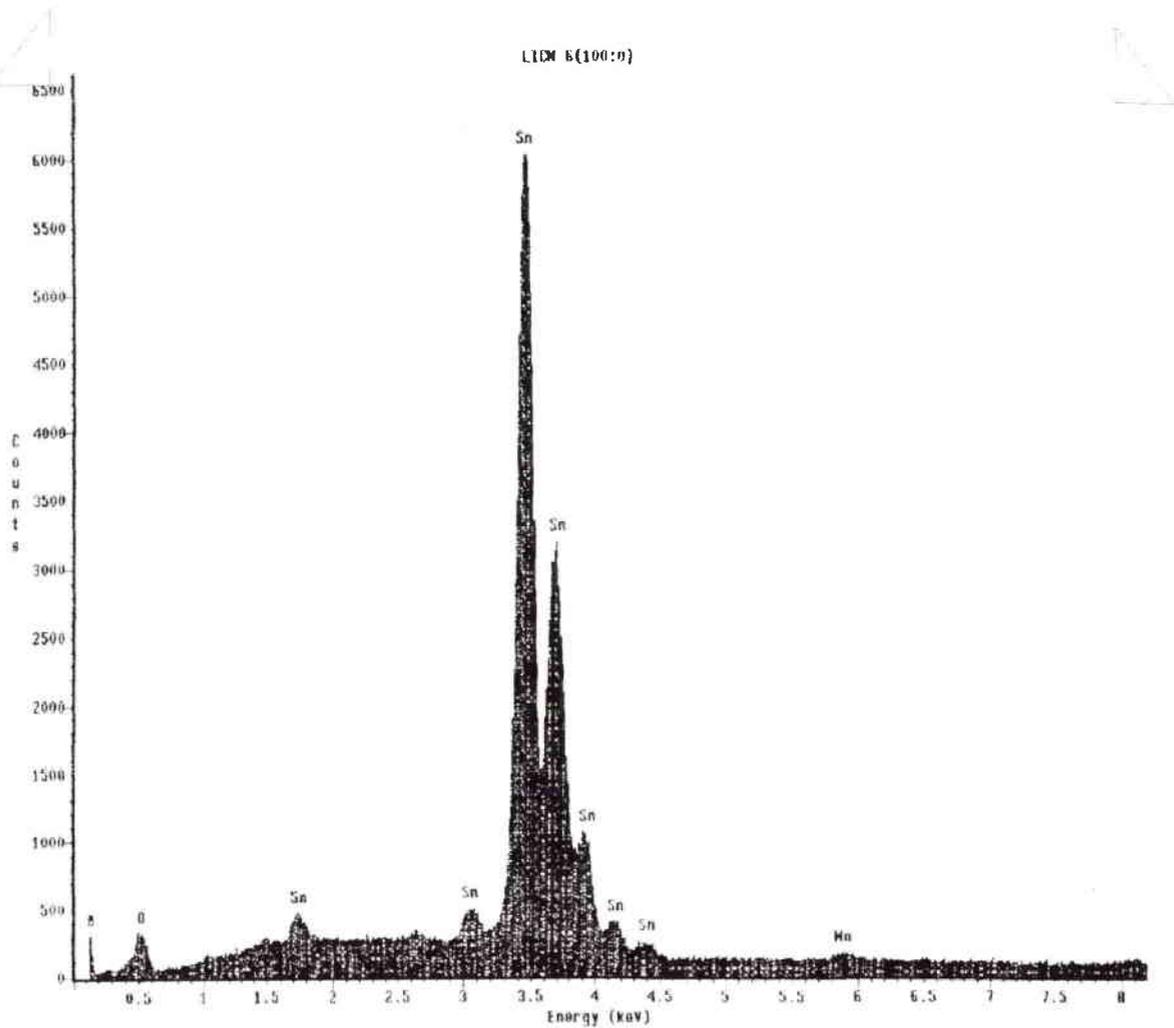


Figure II.17: Morphologie de la surface d'une couche d'oxyde mixte d'étain et de manganèse dans la proportion molaire 10/1.



*Figure II.18: Morphologie de la surface d'une couche d'oxyde mixte d'étain et de manganèse dans la proportion molaire 1/10.*



Thu Jun 29 11:34:17 1995

LICH 6(100:0)

Chi-sqd = 7.03 Livetime = 128.0 Sec.

Standardless Analysis

Element	Relative k-ratio	Error (1-Sigma)	Net Counts	Error (1-Sigma)
O -K	---	---	202 +/-	30
Sn-L	0.93400 +/-	0.00789	155983 +/-	1206
Mn-K	0.00600 +/-	0.00151	876 +/-	221

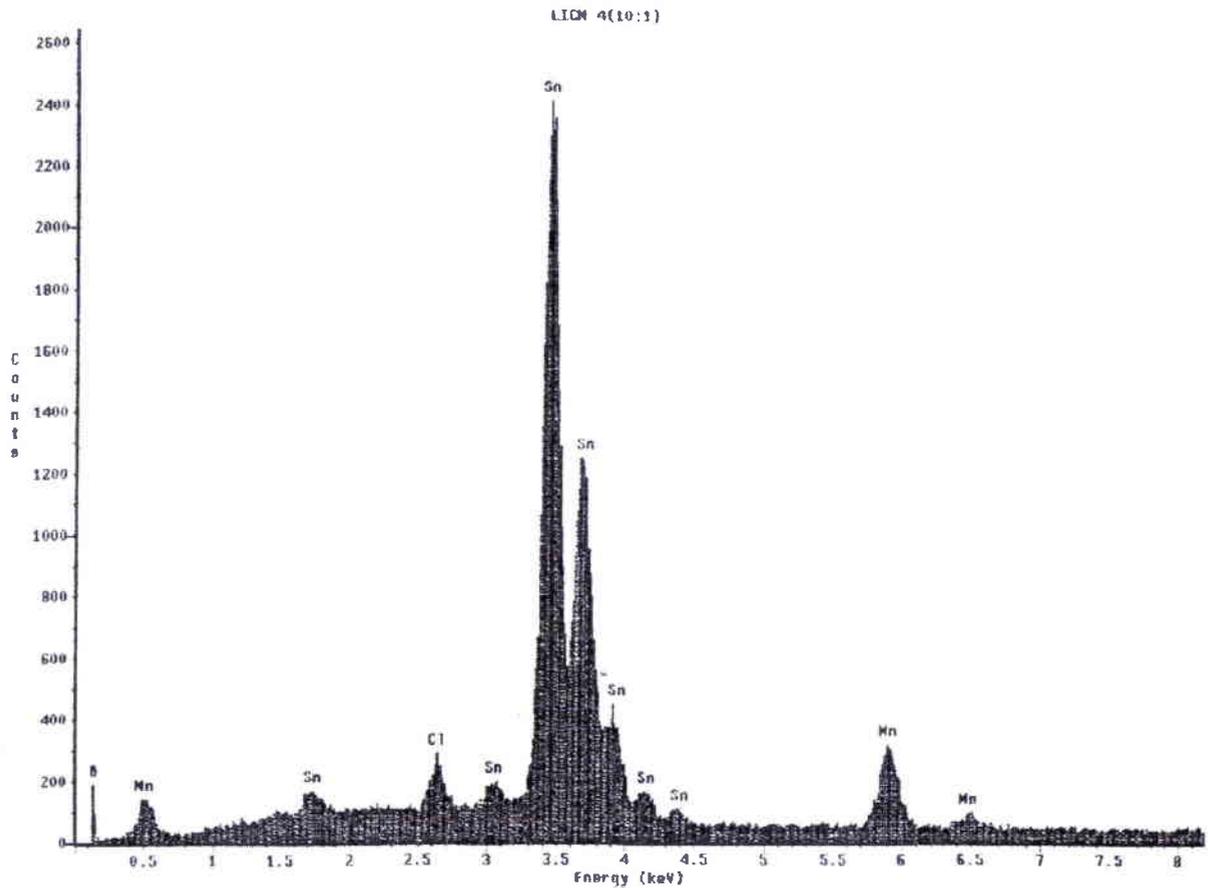
Adjustment Factors	K	L	M
Z-Balance:	0.0000	0.0000	0.0000
Shell:	1.0000	1.0000	1.0000

ZAF Correction Acc.Volt.= 20 kV Take-off Angle=20.00 deg  
Number of Iterations = 4

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err (1-Sigma)	Compound Formula	Compound Wt %	Stoichiometry
Sn-L	0.73654	1.000	32.85	78.11	+/- 0.60	SnO2	99.16	11.827
Mn-K	0.00445	1.189	0.48	0.53	+/- 0.13	MnO2	0.84	0.173
O -K	---	6.317	66.67	21.37	5	---	---	24.000
Total			100.00	100.00			100.00	

Stoichiometry results are based upon 24 Oxygen atoms  
Table Symbols: S -- Wt.% calculated by Stoichiometry

Figure II.19: Analyse quantitative par la méthode d'analyse par sélection d'énergie d'une couche d'oxyde d'étain pur.



Thu Jun 29 11:15:53 1995

LICM 4(10:1)

Chi-sqd = 5.19      Livetime = 98.0 Sec.

Standardless Analysis

Element	Relative k-ratio	Error (1-Sigma)	Net Counts	Error (1-Sigma)
O -K	---	---	115 +/-	20
O -L	---	---	1404 +/-	91
Cl-K	0.01857 +/-	0.00138	2331 +/-	178
Sn-L	0.90415 +/-	0.01115	5977 +/-	739
Mn-K	0.07728 +/-	0.00309	4750 +/-	190

Adjustment Factors

	K	L	M
Z-Balance:	0.0000	0.0000	0.0000
Shell:	1.0000	1.0000	1.0000

ZAF Correction Acc.Volt. = 20 kV Take-off Angle = 28.00 deg  
Number of Iterations = 4

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element	Wt %	Err. (1-Sigma)	Compound Formula	Compound Wt %	Stoichiometry
Cl-K	0.01326	1.188	2.06	1.58	+/- 0.12	Cl	1.58	0.756	
Sn-L	0.64560	1.075	27.13	69.39	+/- 0.86	SnO2	80.09	9.973	
Mn-K	0.05518	1.183	5.51	6.53	+/- 0.26	MnO2	10.33	2.027	
O -K	---	5.963	65.29	72.51	---	---	---	24.000	
Total			100.00	100.00			100.00		

Stoichiometry results are based upon 24 Oxygen atoms  
Table Symbols: S -- Wt % calculated by Stoichiometry

Figure II.20: Analyse quantitative par la méthode d'analyse par sélection d'énergie d'un mélange  $\text{SnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3$  (10/1).

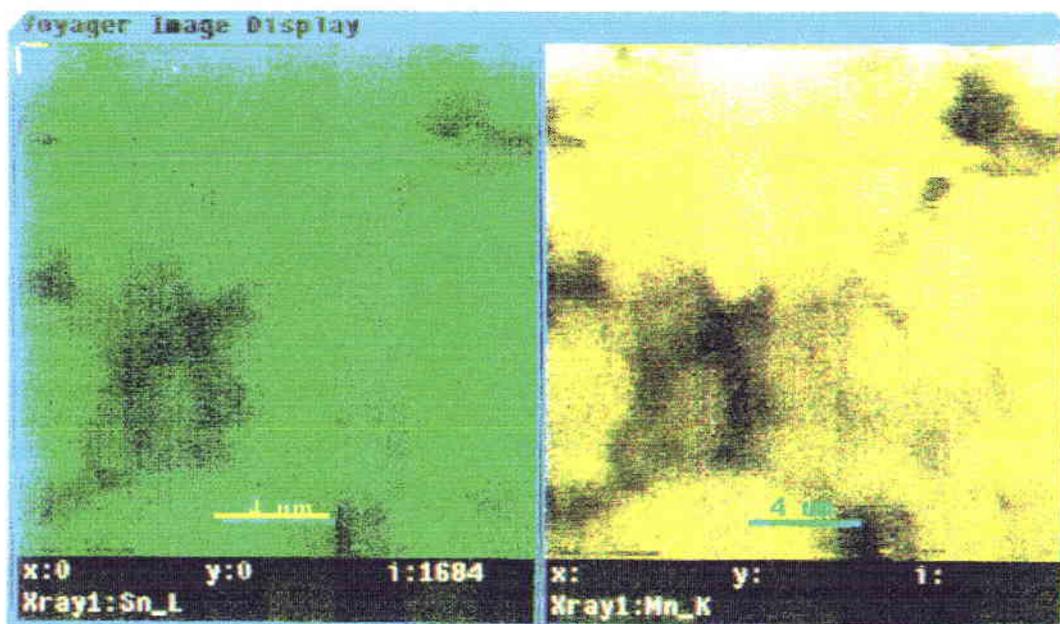


Figure II.21: Représentation microscopique de la composition d'étain et de manganèse sur une couche mixte fabriquée.

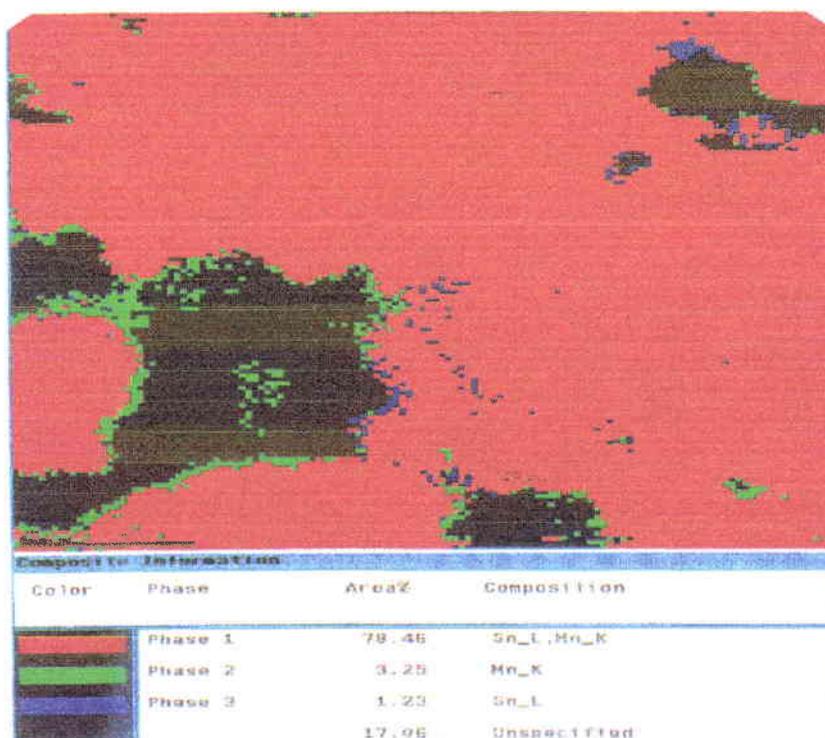
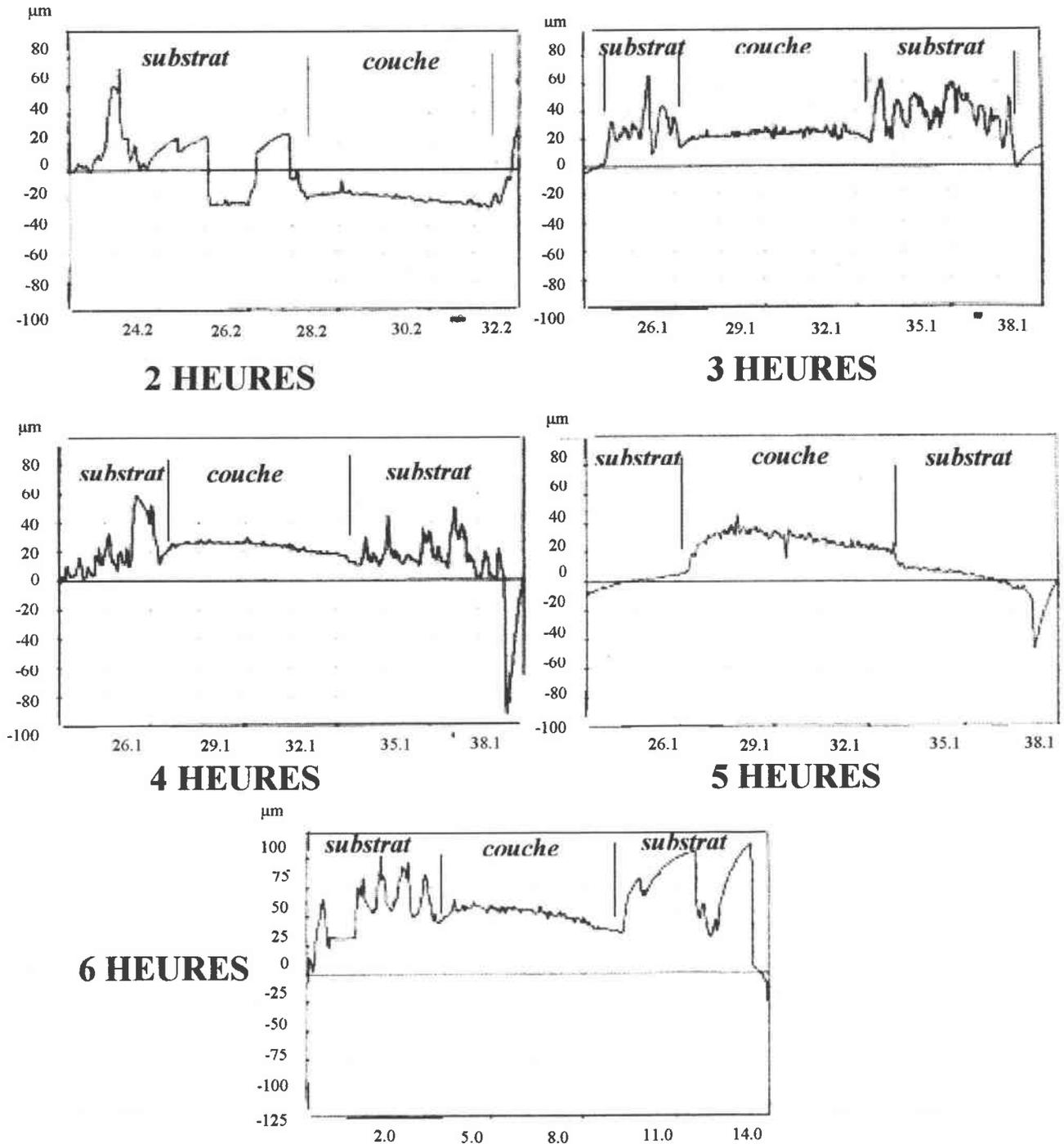


Figure II.22: Représentation microscopique de la composition d'une couche mixte d'étain et de manganèse fabriquée.

**II.5. Mesure de l'épaisseur des couches en fonction du temps de déposition:**

Cette mesure a été faite grâce à un appareil optique Rodenstock RM 600. Nous avons fabriqué des couches d'oxyde d'étain suivant les paramètres de fabrication déjà sélectionnés. Le seul paramètre variant étant le temps de déposition: 2,3, 4, 5 et 6 heures.



Figures II.24 à II.28: Profil d'épaisseur des couches déposées durant des temps de dépôt variant de 2 heures à 6 heures.

Les figures II.24 à II.28 représentent le profil d'épaisseur des couches déposées durant 2 heures à 6 heures. Nous voyons que l'épaisseur de la couche varie, ce qui doit nous amener à améliorer le montage expérimental (aiguille bien perpendiculaire au substrat).

La figure II.26 résume la variation de l'épaisseur moyenne des couches fabriquées en fonction du temps de déposition. Nous voyons que cette épaisseur varie peu entre 2h et 4h de déposition, ce qui laisse supposer plutôt une densification de la couche, au niveau du substrat, comme le montre la figure II.14.

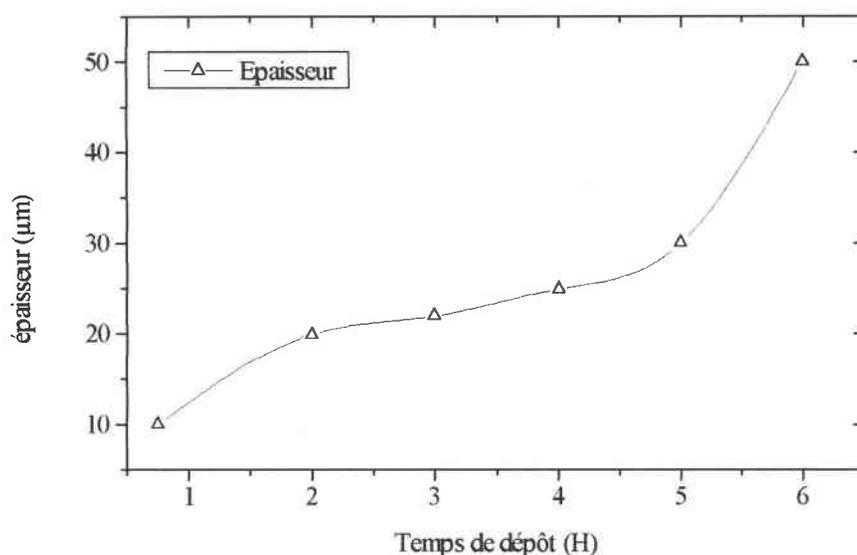


Figure II.26: Variations de l'épaisseur de l'oxyde d'étain en fonction du temps de dépôt

## II.6 Conclusion:

Dans ce chapitre, nous avons d'abord décrit la méthode de fabrication des couches d'oxyde d'étain et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse, en mettant en évidence les paramètres influençant le processus de fabrication. Le choix des composés chimiques de départ fixe d'emblée la valeur d'un certain nombre de paramètres.

L'analyse structurale par diffraction de rayons X et ESCA nous a permis de déterminer sans ambiguïté la nature des oxydes fabriqués:  $\text{SnO}_2$  tétragonal et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  cubique, si l'on fait le

choix des paramètres de fabrication suivant: débit 1.2ml/h, temps de dépôt 1 heure, température de dépôt 400°C, recuit 5h à 500°C.

L'étude de la morphologie par microscopie électronique à balayage nous montre une structure granuleuse et poreuse avec une taille des grains augmentant avec la concentration de la solution de départ; le recuit de ces couches, fait de manière à les stabiliser, provoque aussi l'augmentation de la taille des grains. Cette taille de grains augmente aussi avec l'augmentation de la concentration en manganèse.

L'analyse quantitative montre que la composition de la couche est proche de celle de la solution de départ. D'autre part, la cartographie réalisée confirme une très bonne homogénéité de la couche , en ce qui concerne la répartition de l'étain et du manganèse.

Enfin, la mesure de l'épaisseur de la couche montre que la variation du temps de dépôt n'entraîne pas une variation linéaire de cette épaisseur, ce qui laisse supposer plutôt une densification de la couche, ce que nous voulons éviter.

# CHAPITRE III: Caractérisation électrique des couches d'oxyde d'étain et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse avec des électrodes de platine

## III.1. Introduction:

Dans le chapitre précédent, la caractérisation structurale et morphologique en fonction de la composition des couches d'oxyde fabriquées nous indique la nature des oxydes: oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  tétragonal, et oxyde de manganèse  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  cubique. De plus, les couches sont de nature poreuse, avec une taille de grains augmentant avec la proportion d'oxyde de manganèse.

Dans ce chapitre, nous décrivons la caractérisation électrique en fonction de la température et de la concentration en hydrogène présente dans la cellule de mesure. Cette caractérisation, aussi bien en courant alternatif que continu, est présentée en fonction de la composition des couches étudiées.

## III.2. Aspects expérimentaux:

Les échantillons sont obtenus par dépôt des couches d'oxyde sur un substrat d'alumine sur lequel deux bandes de platine ont été préalablement évaporées comme électrodes (figure III.1).

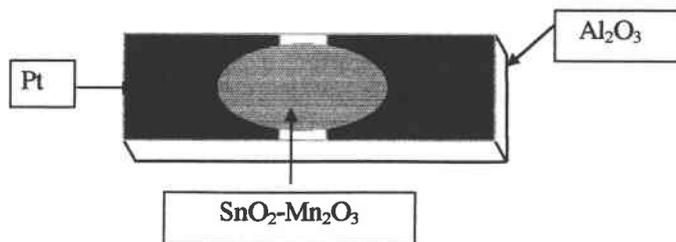


Figure III.1: Une couche composée d'oxyde d'étain – oxyde de manganèse obtenue par ESD.

« Les échantillons utilisés pour la caractérisation électrique ont été fabriqués par R. Van Landschoot, au laboratoire du Professeur J. Schoonman, de l'Université technologique de Delft. »

Toutes les couches ont été fabriquées à l'aide du Spray Electrostatique assisté par Pyrolyse [24,25]. Après dépôt, tous les échantillons ont subi un recuit dans l'air ambiant à 500°C durant 5 heures. Quatre sortes d'échantillons ont été étudiés: oxyde d'étain pur, oxyde mixte d'étain et de manganèse dans les proportions 10/1,1/1 et 1/10.

Afin d'assurer la stabilité de la réponse, ces échantillons ont subi 10 cycles de température entre 200 et 500°C [21].

Afin d'étudier la réponse électrique sous une atmosphère gazeuse de composition et de concentration connues, en fonction de la température de l'échantillon, les échantillons ont été placés dans une cellule de quartz, elle-même placée dans un four dont la température est contrôlée par un contrôleur PID Jumo d'TRON 16. Deux fils de platine assurent le contact entre l'échantillon et l'appareillage de mesure. Une circulation de gaz (azote pur ou azote + hydrogène) est assurée par une rampe de gaz. La concentration de cette atmosphère gazeuse est contrôlée par des débitmètres (BROOKS Instruments BV, modèle 5850 TR).

Les mesures en tension ou courant continu ont été effectuées à l'aide d'une alimentation Hamek HM 8040 et d'un multimètre Keithley 175.

Un analyseur d'impédance HP 4192A nous a permis d'étudier la réponse à une tension alternative d'amplitude 20mV dans la gamme de fréquences 13MHz - 500Hz. Cette fréquence minimale a été déterminée après plusieurs essais ne montrant aucune variation de la réponse entre 500Hz et 5Hz.

### **III.3 Résultats expérimentaux:**

#### **III.3.1. Réponse du capteur en courant alternatif - Diagrammes d'impédance:**

Des résultats typiques et une illustration de la forte influence dans la fréquence sur les signaux du capteur sont présentés sur les graphes  $[Re(Z), Im(Z)]$ , où  $Z$  représente l'impédance complexe [4,42].

Comme un diagramme d'impédance complet d'une cellule électrode | oxyde métallique | électrode peut se composer de plusieurs arcs de cercles, et que, d'autre part, quand la température change, la partie observable du diagramme évolue, nous avons étudié la réponse de nos échantillons dans la plus large gamme de température possible, c'est-à-dire de 250°C à 550°C pour l'oxyde d'étain pur, et de 300°C à 550°C pour les oxydes mixtes d'étain et de manganèse. En-dessous de 300°C, la résistance de ces derniers était trop grande pour pouvoir obtenir une réponse exploitable.

D'une manière générale, nous avons travaillé à concentration d'hydrogène constante, en faisant augmenter la température, après stabilisation de la réponse pour la température précédente (30 à 45mn).

Nous avons toutefois, pour certains échantillons, travaillé en température montante et descendante, sous azote pur et quelques concentrations d'hydrogène dans l'azote. Ceci afin de vérifier si la réponse des échantillons présentait un hystérésis.

Les figures III.2 a,b,c,d représentent les diagrammes d'impédance obtenus à concentration fixe et température variable pour, respectivement, les échantillons d'oxyde d'étain pur et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse dans les proportions 10/1, 1/1 et 1/10.

Pour l'oxyde d'étain pur, il a été difficile d'obtenir des diagrammes d'impédance complets (notamment en haute fréquence).

Tous les échantillons se comportent de la même manière: à concentration constante, leur résistance diminue quand la température augmente, par conséquent les demi-cercles deviennent de plus en plus petits. Ceci est bien en accord avec le comportement des capteurs que nous avons décrit chapitre I.

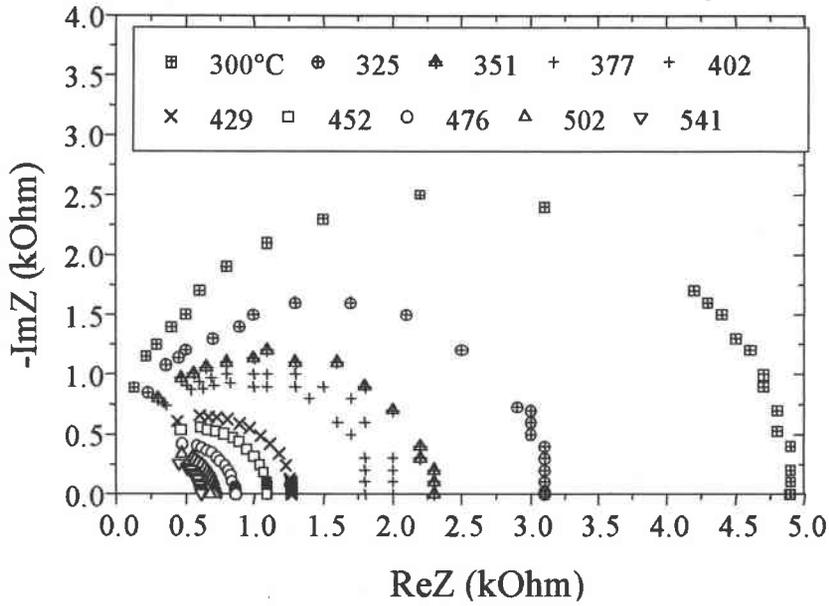


Figure III.2 a: Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle à 600 ppm d'hydrogène dans l'azote pour différentes températures de l'échantillon  $\text{SnO}_2$ . L'intersection des demi - cercles avec l'axe des réels nous donne la valeur de la résistance de notre couche sensible.

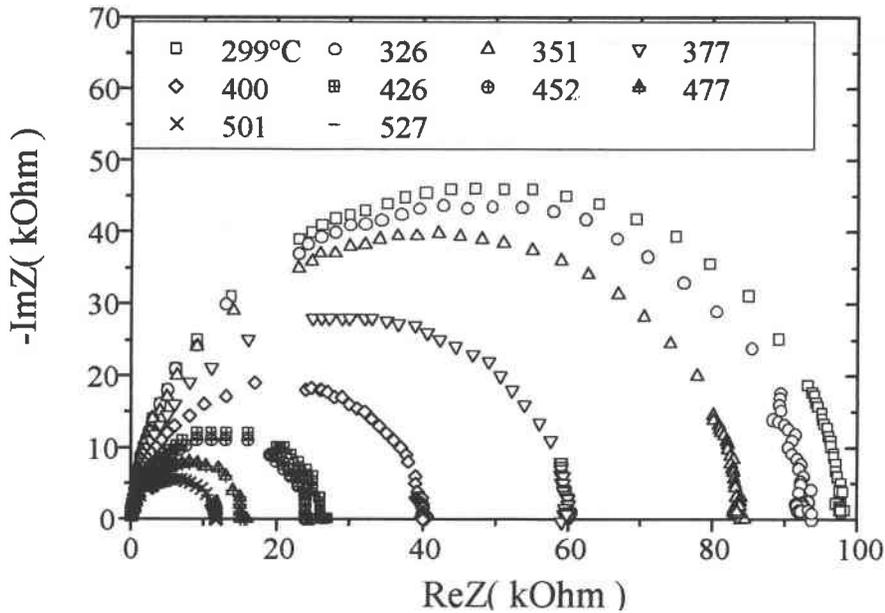


Figure III.2 b: Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle à 600 ppm d'hydrogène dans l'azote pour différentes températures de l'échantillon  $\text{SnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3$  dans la proportion molaire 10/1.

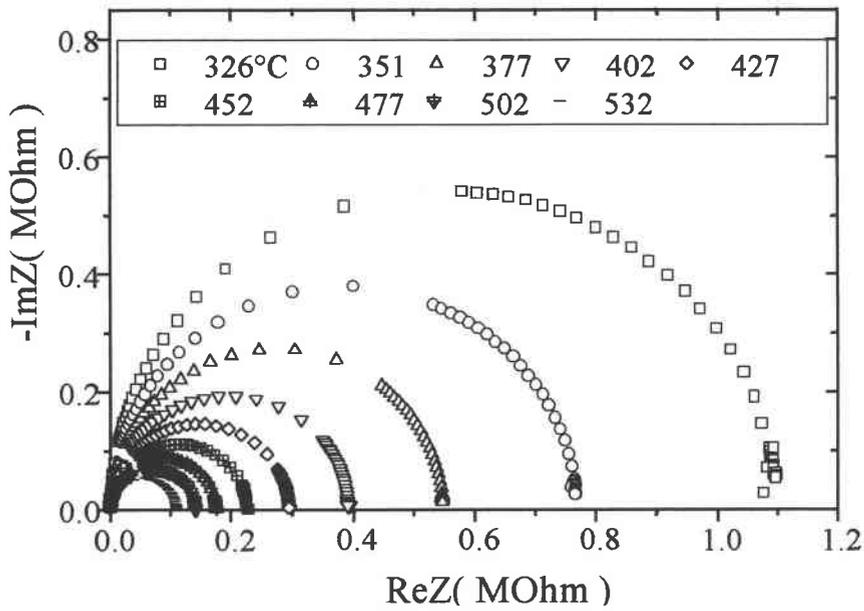


Figure III.2 c: Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle à 600ppm d'hydrogène dans l'azote pour différentes températures de l'échantillon  $\text{SnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3$  dans la proportion molaire 1/1.

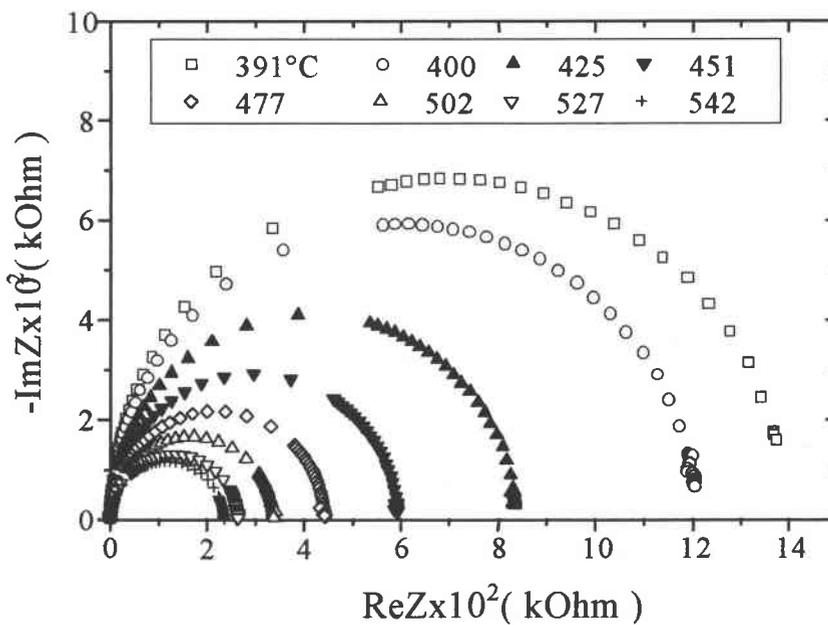


Figure III.2 d: Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle à 600ppm d'hydrogène dans l'azote pour différentes températures de l'échantillon  $\text{SnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3$  (1/10).

De même les figures III.3 a,b,c,d représentent les diagrammes d'impédance obtenus à température fixe et concentration d'hydrogène variable pour, respectivement, les échantillons d'oxyde d'étain et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse dans les proportions molaires 10/1, 1/1 et 1/10.

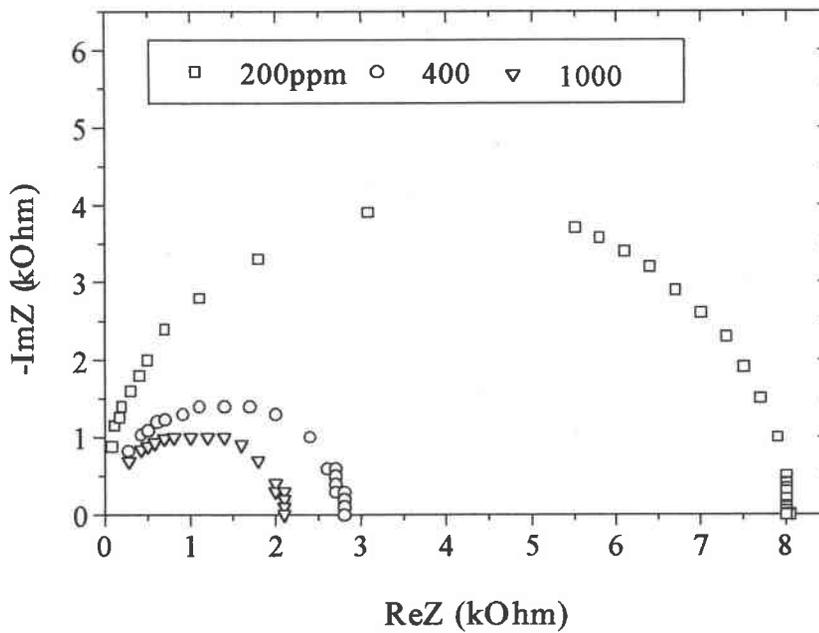


Figure III.3 a: Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle à 375°C pour différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote de l'échantillon  $\text{SnO}_2$ .

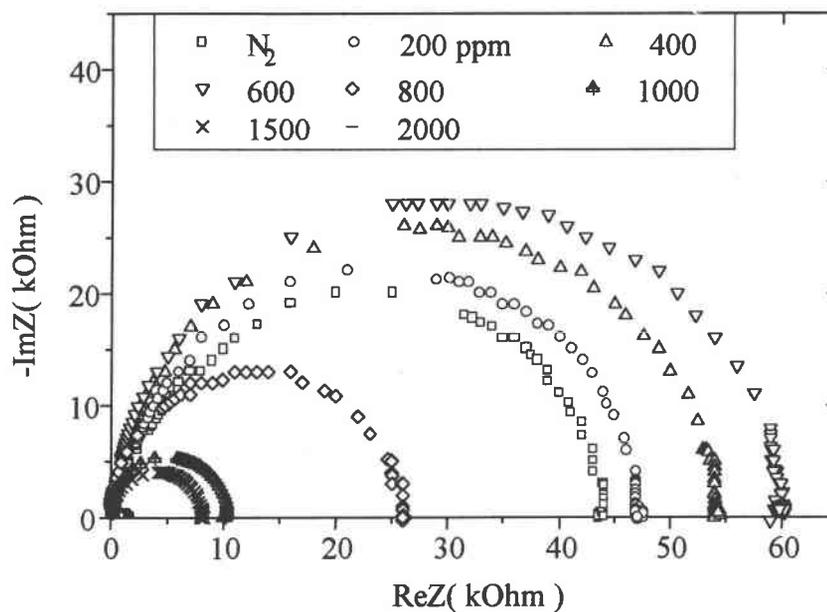


Figure III.3 b: Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle à 375°C pour différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote de l'échantillon  $\text{SnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3$  (10/1).

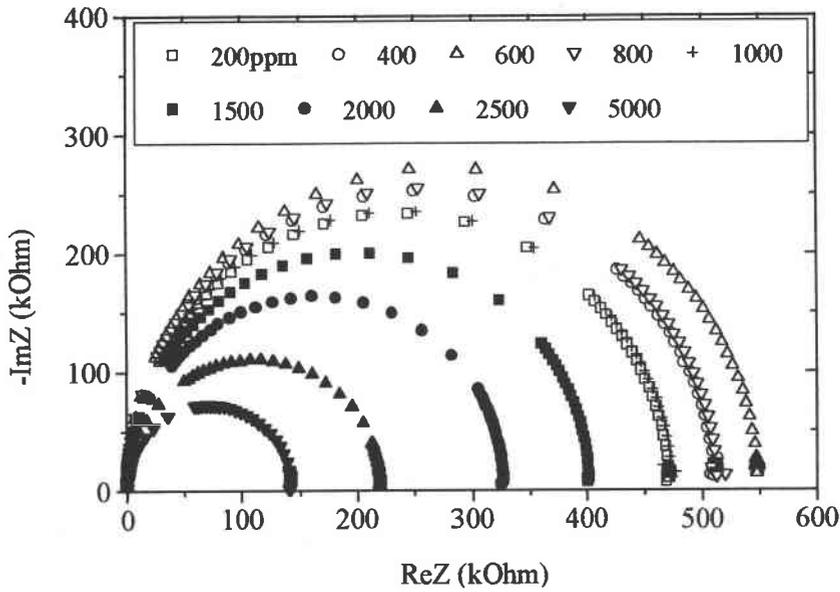


Figure III.3 c: Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle à 375°C pour différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote de l'échantillon  $\text{SnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3$  (1/1).

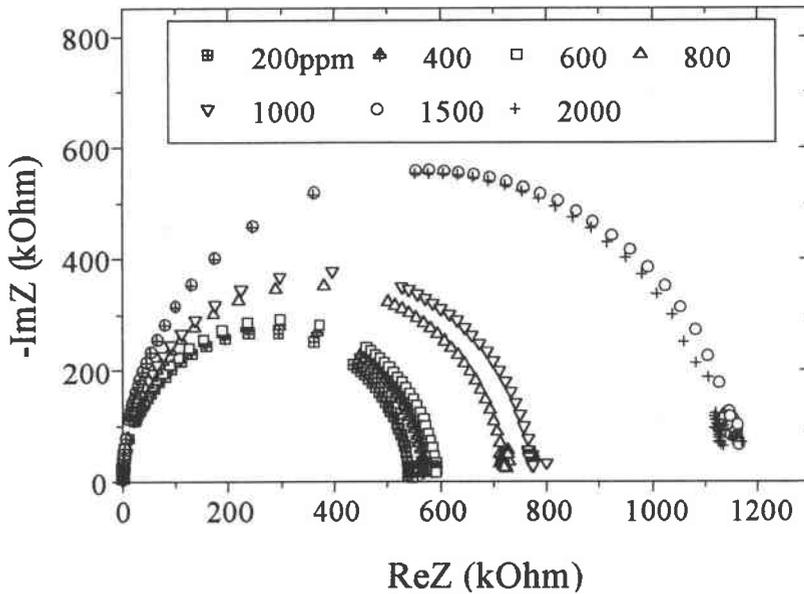


Figure III.3 d: Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle à 452°C pour différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote de l'échantillon  $\text{SnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3$  (1/10).

On observe tout d'abord une augmentation des demi-cercles jusqu'à environ 600ppm ou 800ppm, puis une diminution, attendue, des demi-cercles à partir de cette concentration quand la concentration d'hydrogène augmente.

Ceci peut s'expliquer par un choix d'échelle qui favorise la représentation des grands diagrammes. D'autre part, nous verrons plus loin que les couches d'oxyde d'étain et d'oxyde mixte ne sont très sensibles à l'hydrogène qu'à partir de 600 à 800ppm. L'augmentation des demi-cercles est donc due à une mauvaise réponse du capteur aux basses concentrations d'hydrogène.

D'une manière générale (figure III.4), on observe que, à basses températures et basses concentrations d'hydrogène, les diagrammes d'impédance se présentent sous la forme d'un demi-cercle légèrement aplati [43], ce qui laisse supposer qu'il est en fait la somme de deux demi-cercles. Les phénomènes en jeu seraient alors, dans ce cas, au nombre de deux. Par contre, à hautes températures et hautes concentrations, les diagrammes d'impédance ne présentent qu'un seul demi-cercle.

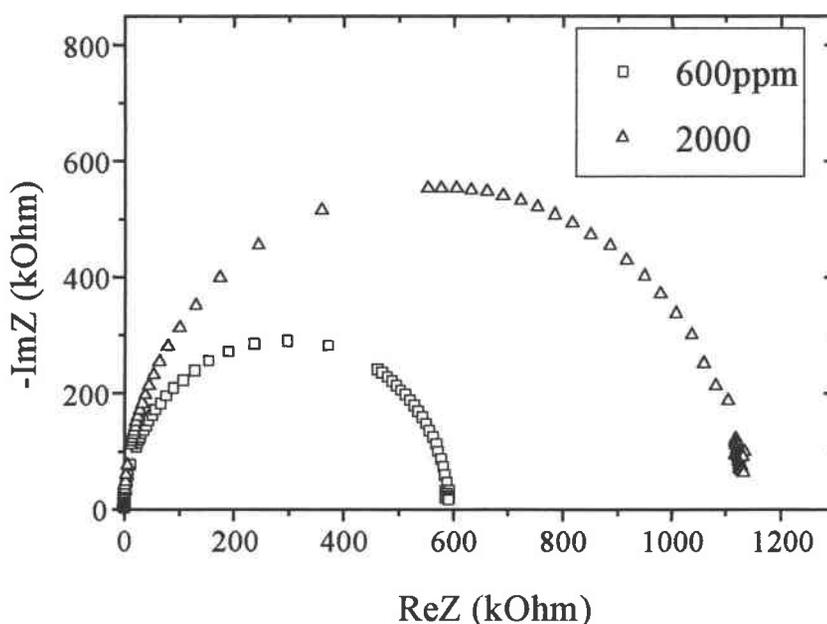


Figure III.4: *Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle à 452°C pour deux concentrations d'hydrogène dans l'azote (600 et 2000ppm) de l'échantillon  $\text{SnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3$  (1/10).*

III.3.2. Réponse du capteur en courant continu:

Nous avons procédé à deux méthodes d'expérimentation:

III.3.2.1. Réponse du capteur en fonction du temps à des échelons successifs de concentration d'hydrogène:

Après avoir placé l'échantillon dans l'azote pur durant 1 heure, nous avons ensuite introduit différentes concentrations d'hydrogène. Chaque concentration nouvelle, supérieure à la précédente, est introduite après stabilisation de la réponse à la concentration précédente.

Les figures III.5 a et b présentent la réponse d'échantillon d'oxyde mixte d'étain et de manganèse dans les proportions 10/1 et 1/10.

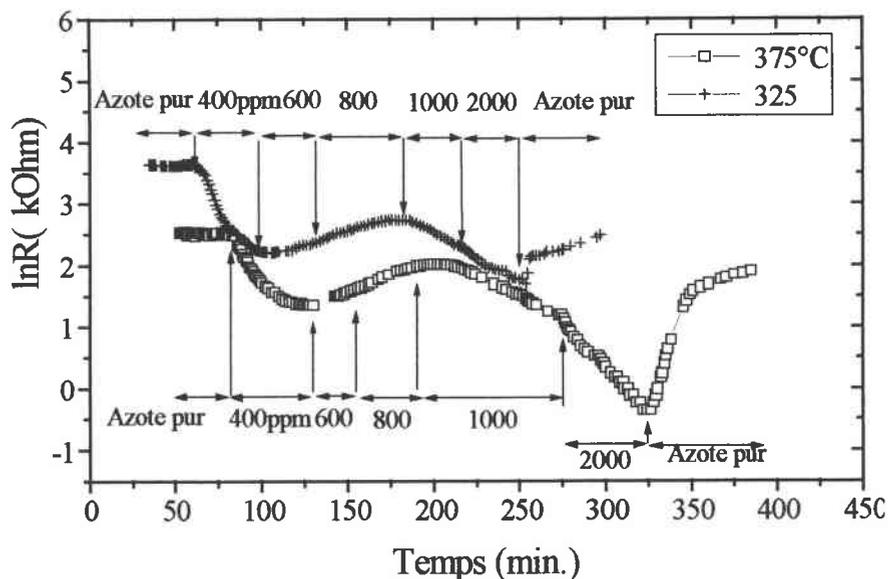


Figure III.5 a: Variations du logarithme de la résistance en fonction du temps à différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote de l'échantillon  $\text{SnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3$  (10/1).

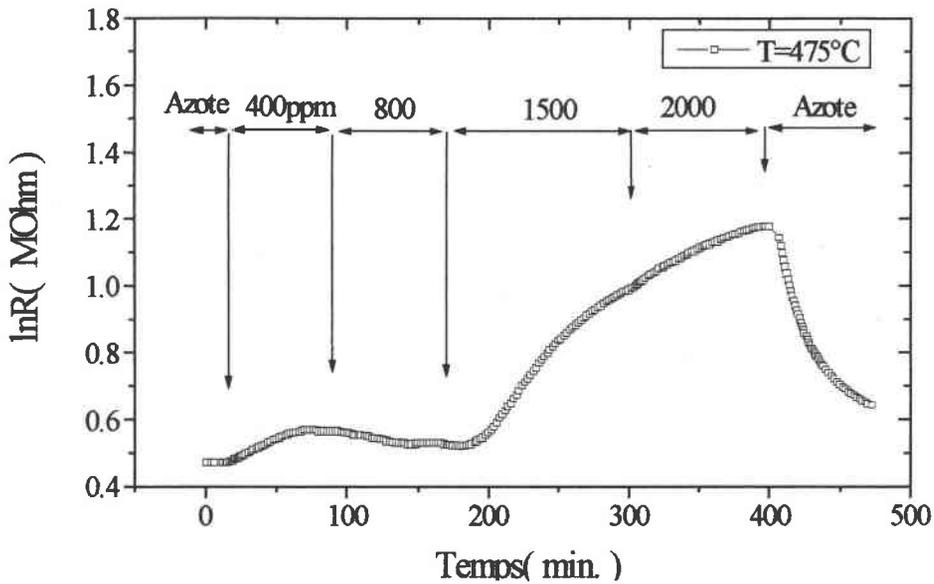


Figure III.5 b: Variations de la résistance en fonction du temps à différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote à une température  $T = 475^{\circ}\text{C}$  de l'échantillon  $\text{SnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3$  (1/10).

Pour l'échantillon d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1, nous observons, entre 400 et 800ppm, un comportement inverse de celui escompté, c'est-à-dire une augmentation de la résistance. Nous pouvons expliquer ce phénomène par une tendance à revenir à un état d'équilibre proche de la valeur à l'oxyde pur. Guy Tournier et collaborateurs [44] ont montré que la première réponse à un gaz cible lors d'une journée de manipulations est toujours supérieure aux autres réponses, même si cette exposition est suivie d'un temps assez long d'exposition au gaz neutre support. D'autre part, I. Sayago et collaborateurs [2] ont également trouvé un temps de réponse au  $\text{NO}_x$  de l'ordre du nôtre pour un capteur à oxyde d'étain dopé avec du platine. Cette augmentation de la résistance pour les faibles concentrations résulterait donc à la fois d'un temps de réponse long aux faibles concentrations, et à un changement de l'état de surface lors de la première introduction du gaz.

En ce qui concerne l'échantillon d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 1/10, il n'y a pas de réponse notable jusqu'à 800ppm inclus, et ensuite nous observons à partir de 1000ppm une augmentation de la résistance, ce qui laisse supposer que l'échantillon est un semi-conducteur de type p, ceci dû à la forte proportion d'oxyde de manganèse dans cet échantillon.

III.3.2.2. Réponse courant - tension:

L'existence d'une cellule électrode | oxyde métallique | électrode avec un oxyde métallique de type semi-conducteur nous a amenés à chercher quel était le type de contact existant au niveau des deux interfaces symétriques électrode | oxyde métallique. L'électrode étant ici en platine.

Les figures III.6 a,b et III.7 a,b, présentent les courbes I(V) pour deux concentrations (800 et 2000ppm) et trois températures (300, 400 et 500°C), respectivement, pour les couches d'oxyde d'étain, et les couches mixtes d'oxyde d'étain et de manganèse 10/1.

L'ensemble de ces courbes présente un aspect quasi-linéaire dans la gamme de tension appliquée. Nous pouvons dire que le contact est à tendance ohmique, même lors de l'introduction de l'hydrogène dans l'azote.

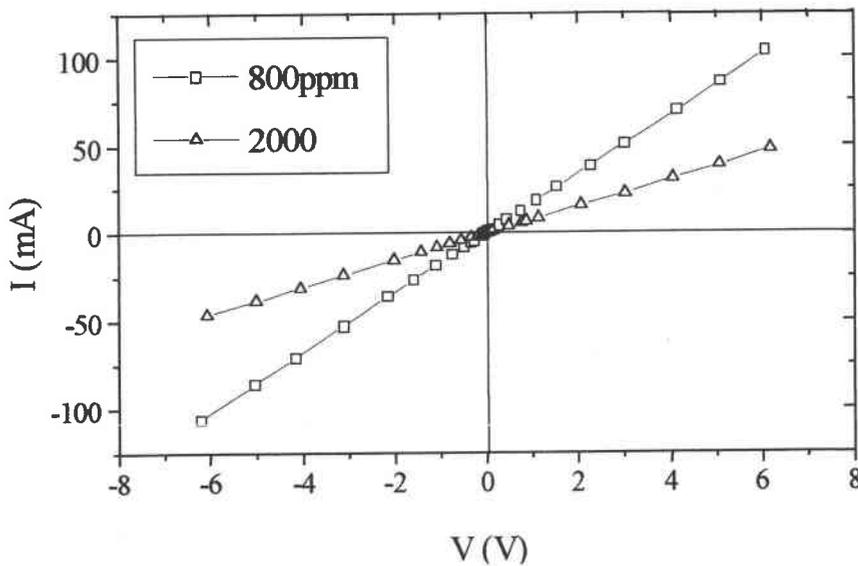


Figure III.6 a: Mesures courant – tension du capteur SnO<sub>2</sub> à deux concentrations de gaz 800, 2000 ppm et à 400°C.

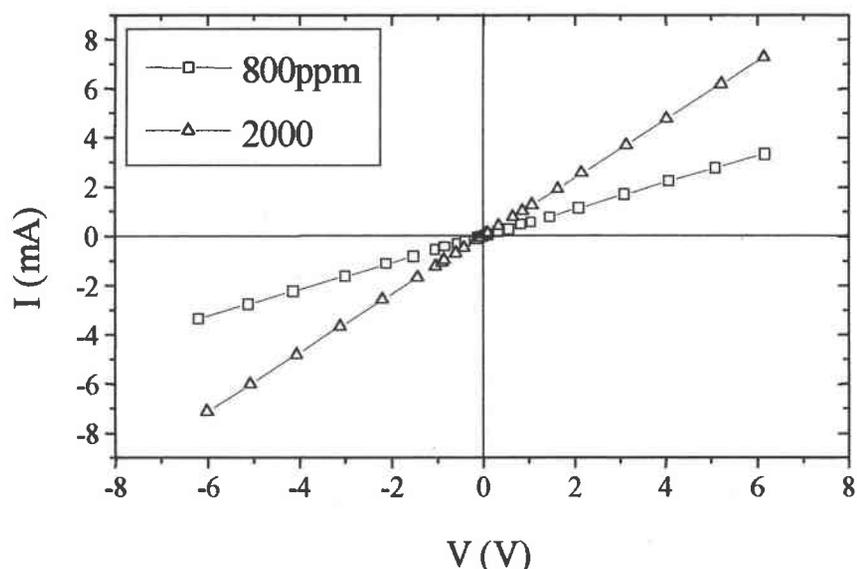


Figure III.6 b: Mesures courant – tension du capteur  $\text{SnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3$  (10/1) à deux concentrations de gaz 800, 2000 ppm et à  $400^\circ\text{C}$ .

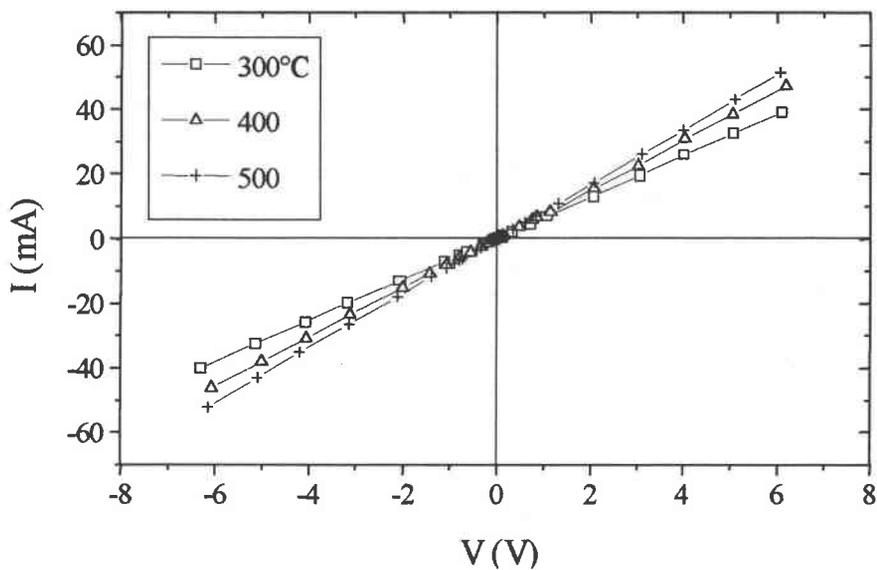


Figure III.7 a: mesures courant - tension d'une couche de  $\text{SnO}_2$  à trois températures 300, 400 et  $500^\circ\text{C}$  et à 2000 ppm de  $\text{H}_2$  dans  $\text{N}_2$ .

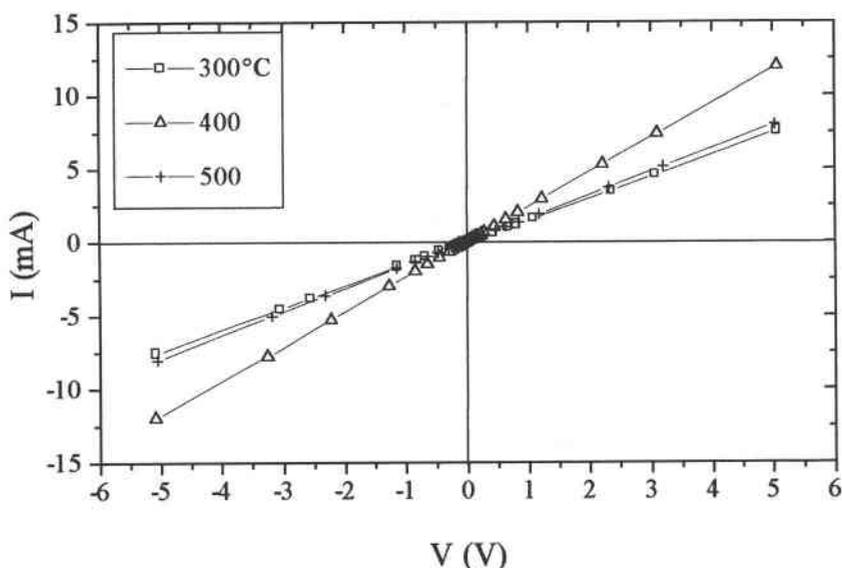


Figure III.7 b: Mesures courant – tension d'une couche de  $\text{SnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3$  (10/1) à trois températures 300, 400, 500°C et à 2000 ppm d' $\text{H}_2$  dans  $\text{N}_2$ .

Cependant, l'approche simulée de ces courbes  $I(V)$  a donné pour les échantillons d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 une loi  $I = aV^x$ , avec  $x > 1$  [30], ce qui laisse supposer un léger comportement Schottky au niveau des électrodes [4]. Par contre, pour les couches d'oxyde d'étain pur et les couches d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 1/1 et 1/10, nous avons trouvé  $x$  voisin de 1.

Les figures III.6 a à III.7 b montrent une variation du courant en fonction de la tension à différentes températures et concentrations de gaz. On peut donc utiliser aussi bien des mesures en courant continu qu'en courant alternatif pour mettre en évidence la sensibilité d'un capteur à tel ou tel gaz [4].

Il apparaît de façon répétitive qu'à courant fixe, la tension des couches d'oxyde varie de façon à obtenir un maximum aux environ de 400°C. La variation de la tension peut être utilisée pour déterminer les pics de sensibilité des couches d'oxydes [45].

**III.4. Interprétation: étude de la sensibilité des couches d'oxyde à l'hydrogène:**

Cette étude se fait à partir des diagrammes d'impédance que nous avons présentés. L'intersection du diagramme d'impédance avec l'axe des réels nous donne la valeur de la résistance obtenue en courant continu. C'est cette valeur qui nous a servi pour représenter la sensibilité  $S = \frac{R_{N_2}}{R_{gaz}}$  qui représente le rapport de la résistance à l'azote en début de journée de mesure à la résistance obtenue pour chaque concentration d'hydrogène étudiée.

**III.4.1. Comportement de la résistance en fonction de la température et de la concentration de gaz:**

Les figures III.8 a,b,c,d présentent la variation de la résistance des échantillons en fonction de la température pour les différentes concentrations en hydrogène étudiées. D'une manière générale, les courbes correspondant à l'azote et à 200, 400 et 600ppm d'hydrogène sont très voisines. La réponse se détache nettement à partir de 800ppm d'hydrogène.

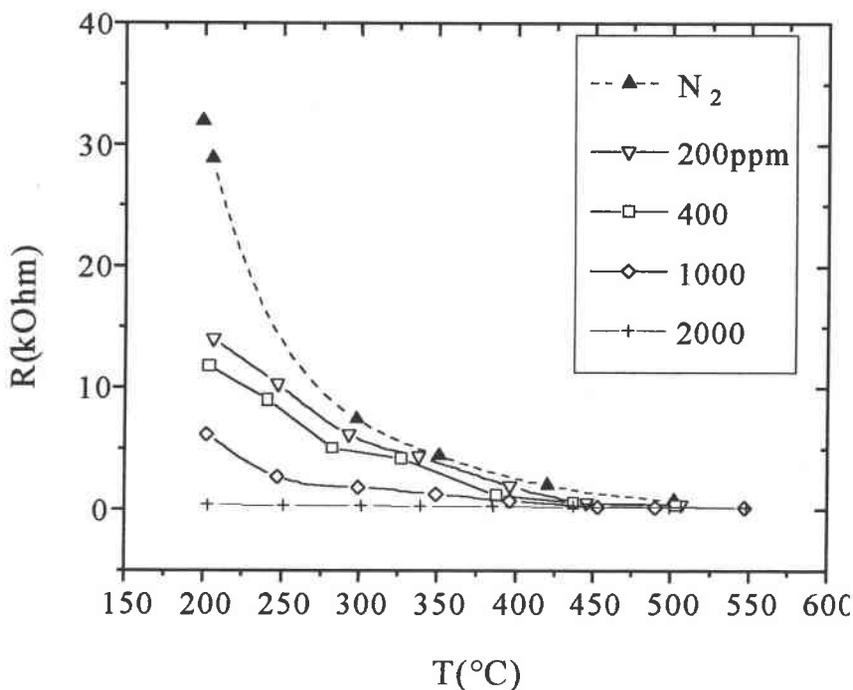


Figure III.8 a: Variation de la résistance en fonction de la température pour différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote pour une couche de SnO<sub>2</sub>.

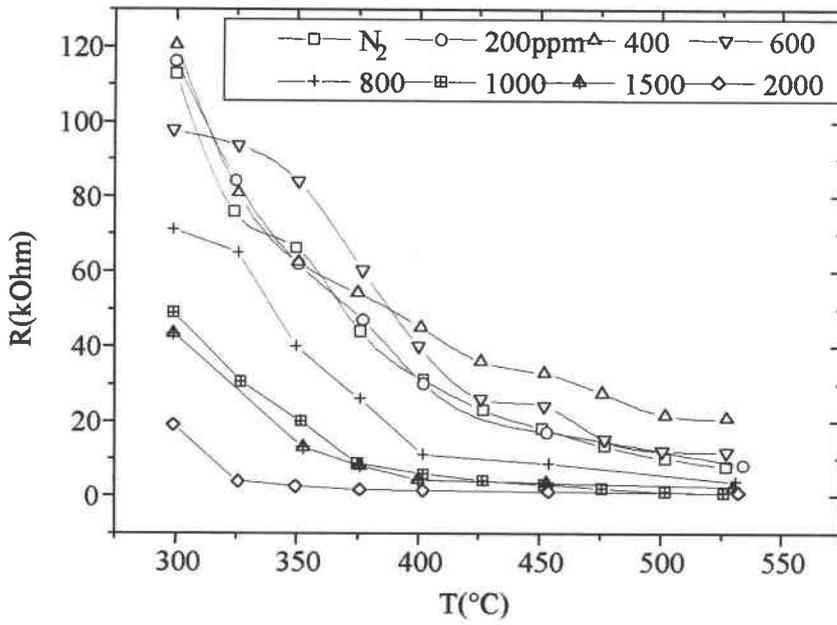


Figure III.8 b: Variations de la résistance en fonction de la température pour différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote de l'échantillon SnO<sub>2</sub> - Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10/1).

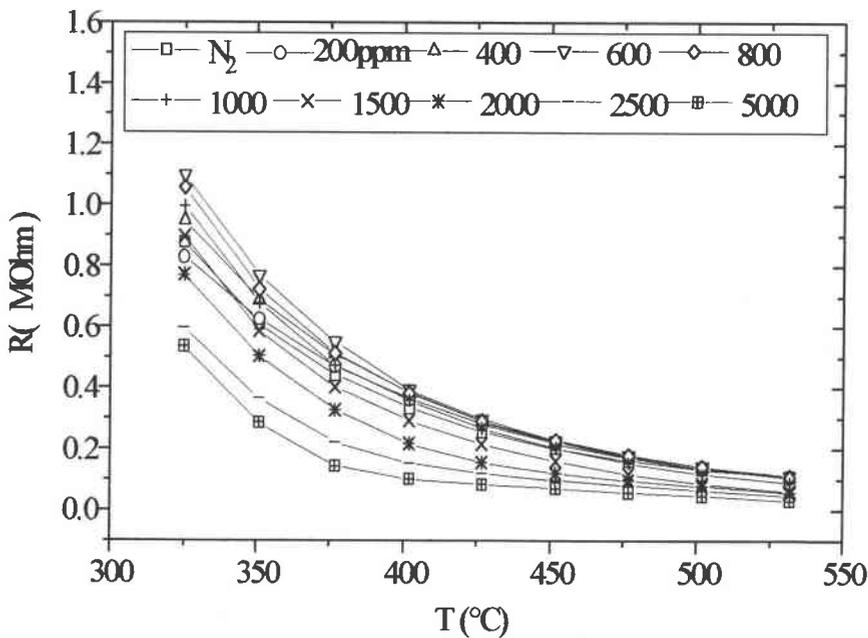


Figure III.8 c: Variations de la résistance électrique d'un échantillon SnO<sub>2</sub> - Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1/1) en fonction de la température à différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote.

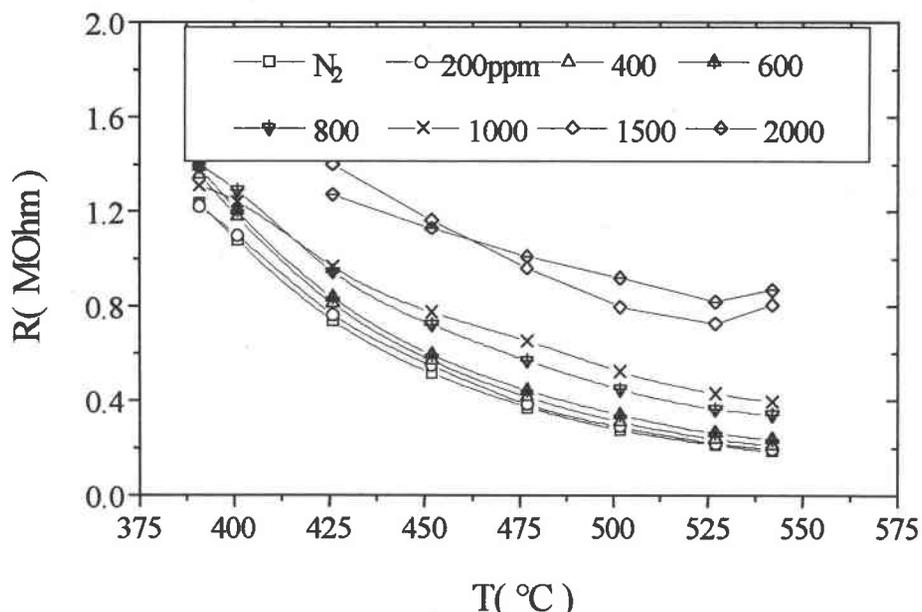


Figure III.8 d: Variations de la résistance en fonction de la température pour différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote de l'échantillon  $\text{SnO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  (1/10).

Pour les échantillons d'oxyde d'étain pur et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse, nous observons une diminution de la résistance quand la concentration en hydrogène augmente, ce qui est caractéristique d'un semi-conducteur de type n soumis à un gaz réducteur. Par contre, l'échantillon d'oxyde mixte 1/10 présente le comportement inverse, caractéristique d'un semi-conducteur de type p. Pour cet échantillon, c'est le comportement de l'oxyde de manganèse qui prédomine, alors que dans les trois premiers cas, c'est le comportement de l'oxyde d'étain qui est en cause.

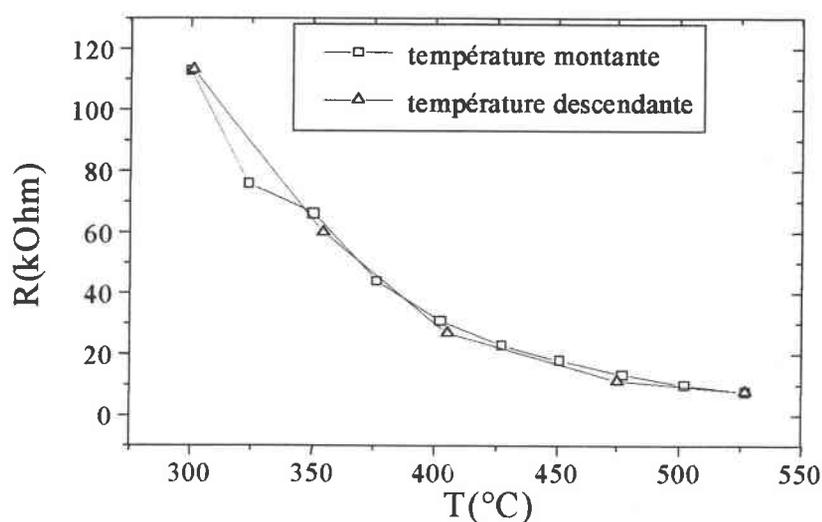


Figure III.9: Variation de la résistance de la couche  $\text{SnO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  (10/1) en montée et en descente en température.

La figure III.9 présente la résistance d'un échantillon d'oxyde mixte d'étain et de manganèse (10/1) en montée et en descente en température. Nous constatons l'absence totale d'hystérésis [25,46]. Ceci est vrai pour tous les échantillons étudiés.

III.4.2. Sensibilité en fonction de la température et de la concentration de gaz:

Nous reportons dans les figures III.10 a,b,c,d la sensibilité  $\frac{R_{N_2}}{R_{gaz}}$  en fonction de la température concernant les quatre types d'échantillons.

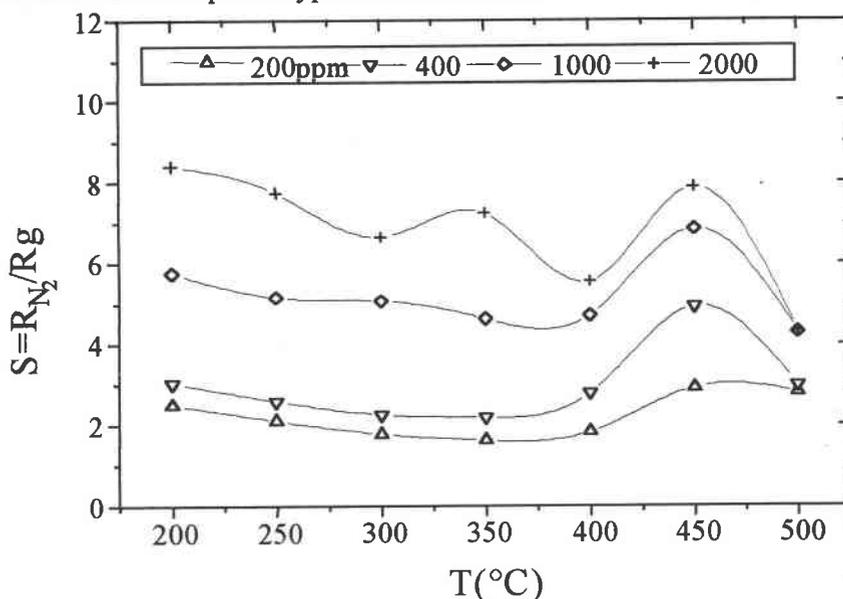


Figure III.10 a: Sensibilité en fonction de la température pour différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote de l'échantillon SnO<sub>2</sub> pur.

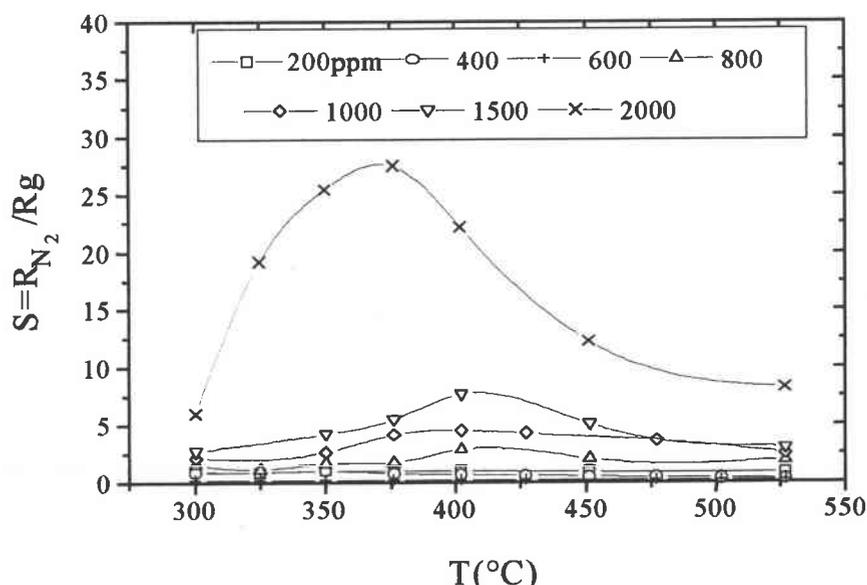


Figure III.10 b: Sensibilité en fonction de la température pour différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote de l'échantillon SnO<sub>2</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10/1).

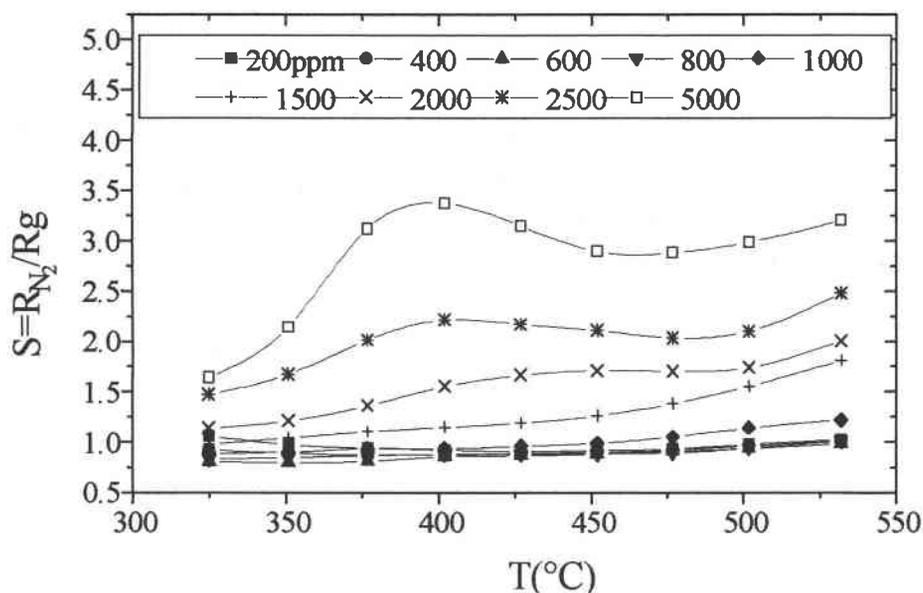


Figure III.10 c: Sensibilité de l'échantillon  $\text{SnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3$  (1/1) en fonction de la température à différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote.

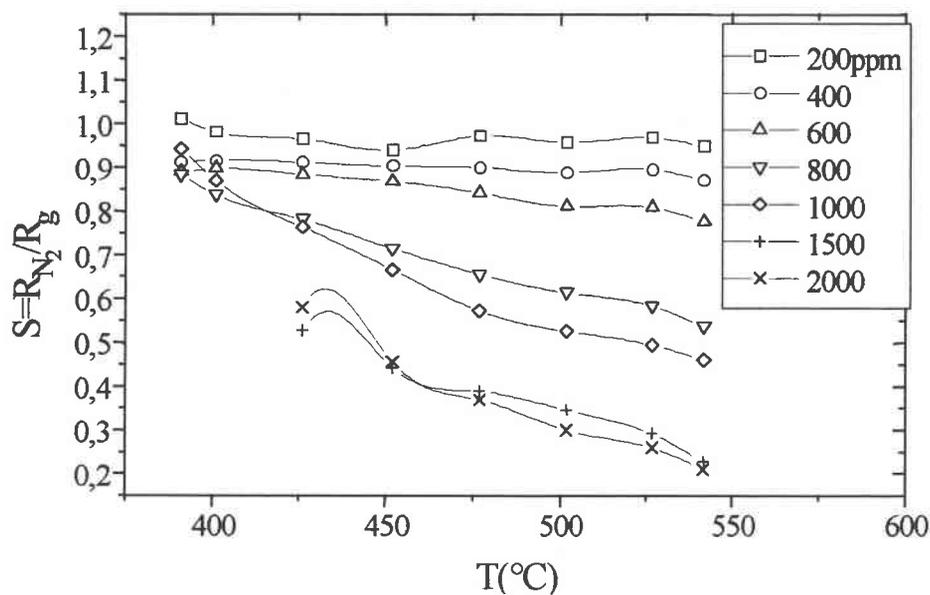


Figure III.10 d: Sensibilité en fonction de la température pour différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote de l'échantillon  $\text{SnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3$  (1/10).

L'échantillon d'oxyde d'étain pur offre un léger maximum aux alentours de 450°C [21,40,47], mais la sensibilité est très faible. Pour l'échantillon d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 nous constatons un maximum aux alentours de 375°C [15,48] avec une bonne sensibilité à partir de 1000ppm [25].

L'échantillon d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 1/1 n'offre un maximum aux alentours de 400°C qu'à partir de 2500ppm mais la sensibilité est très faible. Quant à l'échantillon d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 1/10, nous n'observons aucun maximum et une sensibilité très faible quelle que soit la concentration en hydrogène étudiée.

McAleer et collaborateurs [38] rapportent que les molécules d'eau dans un échantillon poreux commencent à diminuer à partir d'une température d'environ 280°C. Cette température correspond en général à la limite inférieure du pic dans la réponse du capteur. L'intervalle de température 350°C - 425°C correspond au maximum dans la réponse du capteur au gaz. Yamazoe et collaborateurs (1979) rapportent qu'à 400°C il y a désorption des molécules d'eau à partir d'ions  $\text{OH}^-$ , ce qui entraîne une diminution de la sensibilité au gaz à partir de cette température. Aux environs de 450°C il y a réduction totale des molécules d'eau. Cette température correspond à la limite supérieure du pic dans la réponse du capteur. Enfin vers 520°C il y a désorption des ions  $\text{O}^-$  et / ou  $\text{O}^{2-}$ . La position observée des pics de sensibilité située entre 375 et 400°C pour nos échantillons est bien en accord avec la littérature.

Nous avons comparé ces sensibilités (figure III.11) en fonction de la température et à une concentration de 2000ppm d'hydrogène dans l'azote. **Nous voyons bien que c'est l'échantillon d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 qui a la meilleure sensibilité à l'hydrogène.**

Cette comparaison peut se présenter sous forme d'histogramme (figure III.12) pour deux concentrations 1500ppm et 2000ppm d'hydrogène dans l'azote.

Nous avons voulu tester cet échantillon à d'autres gaz: le fréon R134a qui est un gaz réducteur et le dioxyde de carbone qui est un gaz oxydant (figure III.13), la réponse à ces gaz

est négligeable. D'autres essais ont été effectués avec l'éthanol et le méthane qui ne montrent pas une sensibilité notable.

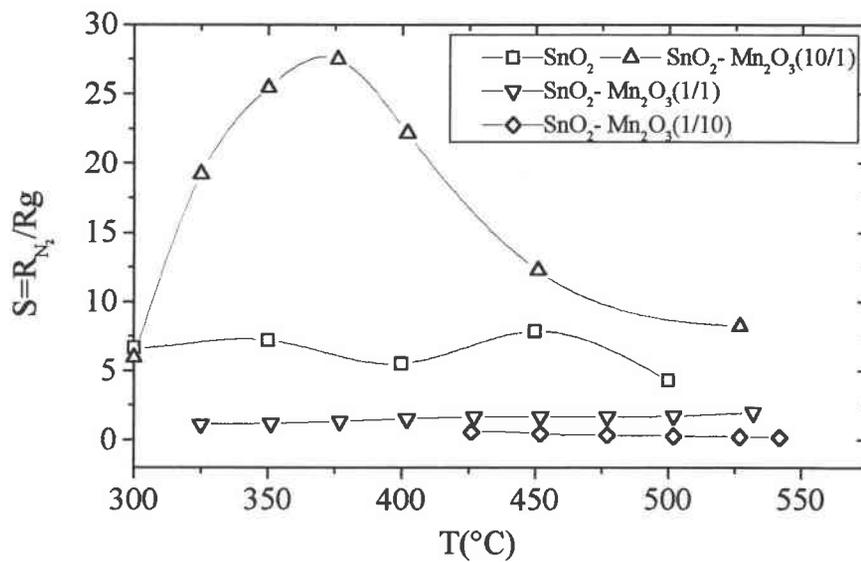


Figure III.11: Comparaison des sensibilités de l'oxyde d'étain et de l'oxyde mixte d'étain et de manganèse dans les proportions molaires 10/1, 1/1 et 1/10 en fonction de la température et à 2000ppm d'hydrogène dans l'azote.

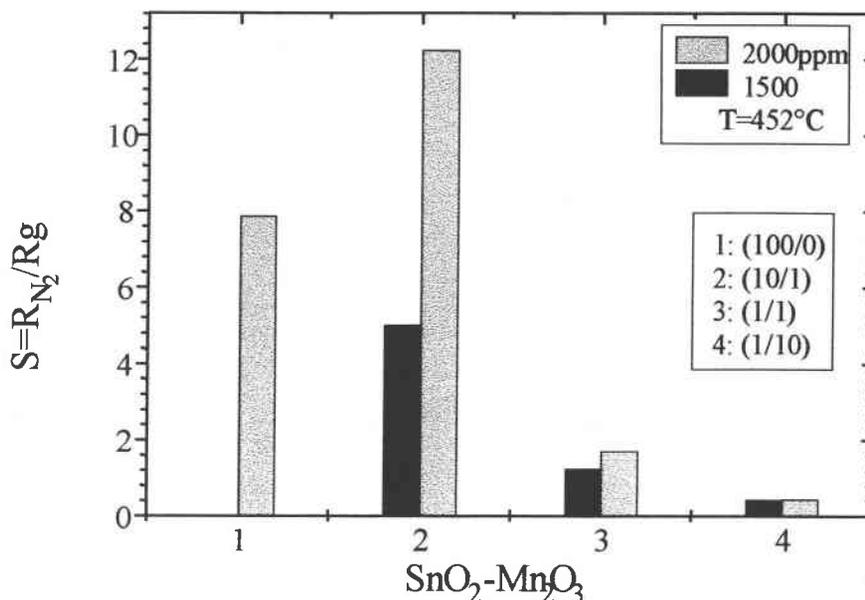


Figure III.12: Etude statistique de la valeur de la sensibilité de la couche en fonction de sa composition en oxydes.

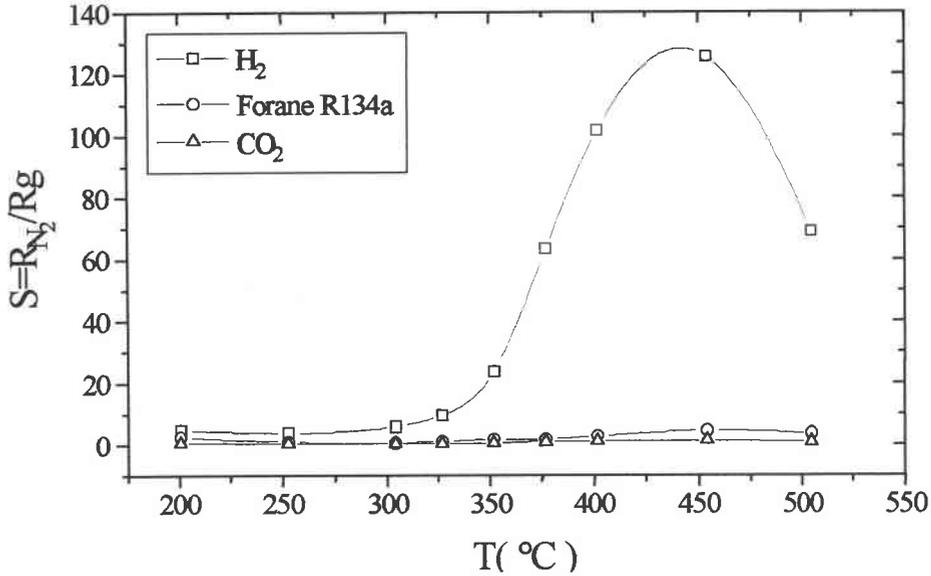


Figure III.13: Sensibilité du capteur  $\text{SnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3$  (10/1)-Au en fonction de la température à une concentration de 2000 ppm d' $\text{H}_2$ , de Fréon (R134A) et de  $\text{CO}_2$  dans l'azote.

### III.5. Energie d'activation:

Pour tous les échantillons étudiés nous avons remarqué que la variation de la résistance électrique, due à une variation dans la stœchiométrie du semi-conducteur, pouvait être représentée par la relation suivante:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_0} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

où  $\Delta E$  est l'énergie d'activation, T la température en degré Kelvin, et k la constante de Boltzmann.

L'énergie d'activation observée lors de la variation de la résistance électrique avec la température peut résulter à la fois d'une activation thermique des porteurs de charges dans la bande de conduction et de l'énergie responsable de la formation des défauts (lacunes et interstices). Cette énergie d'activation doit être faible afin d'obtenir une conduction notable dans l'échantillon.

L'énergie d'activation expérimentale est obtenue en traçant les variations du logarithme de l'inverse de la résistance électrique en fonction de l'inverse de la température qui est exprimée en degré Kelvin. Les figures III.14 a,b,c,d présentent la variation de  $\ln(1/R)$  en fonction de  $1/T$ ,  $T$  étant exprimée en degrés Kelvin, respectivement, pour l'oxyde d'étain pur et les oxydes mixtes d'étain et de manganèse 10/1, 1/1 et 1/10.

Les valeurs de l'énergie d'activation obtenues varient de 0.07 à 0.39 eV en fonction de la concentration de gaz utilisée.

D'autres études montrant l'effet de la présence de gaz sur l'énergie d'activation ont été effectuées comme celle de Schierbaum et collaborateurs [18] qui montrent que la présence de faibles quantités de gaz  $\text{NO}_x$  a pour effet d'augmenter l'énergie d'activation d'une couche de  $\text{SnO}_2$ . McAleer et collaborateurs [38] ont montré que la présence de gaz combustibles n'avait aucun effet sur l'énergie d'activation des films minces, par contre l'énergie d'activation diminuait pour une couche de  $\text{SnO}_2$  poreuse, ce qui est le cas des couches que nous avons fabriquées.

Nous observons dans tous les cas une décroissance linéaire plus ou moins prononcée. Nous avons déduit de la pente de ces droites l'énergie d'activation expérimentale  $\Delta E$  qui régit le phénomène de conduction observé. Le tableau III.1 résume ces valeurs pour les quatre types d'oxydes et pour des concentrations d'hydrogène variant de 200 à 2000ppm. Pour chaque couche nous observons une décroissance de l'énergie d'activation quand la concentration en hydrogène croît. McAleer et collaborateurs [38] ont expliqué cette diminution par un effet de contribution plus important au niveau de la surface de la couche, entraîné par l'augmentation de la concentration en hydrogène. D'autre part, la valeur de l'énergie d'activation de l'oxyde d'étain pur est légèrement inférieure à celle des oxydes mixtes. L'introduction du manganèse entraîne donc une augmentation de cette énergie. Ceci est certainement dû à l'accroissement de la taille des grains de la couche poreuse, qui entraîne une diminution de contact entre les grains.

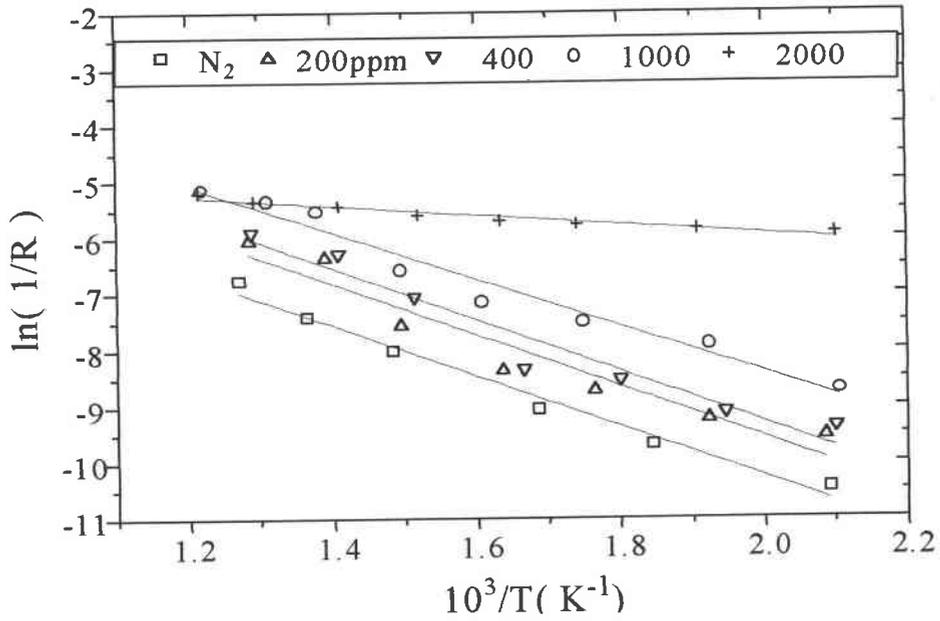


Figure III.14 a: Variations du logarithme de l'inverse de la résistance en fonction de l'inverse de la température à différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote pour un échantillon de  $SnO_2$  pur.

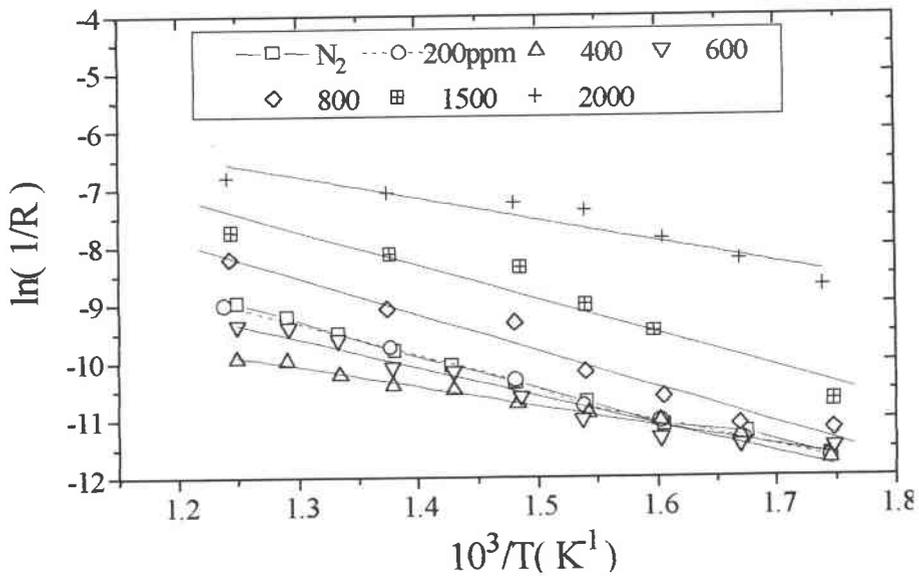


Figure III.14 b: Variations du logarithme de l'inverse de la résistance en fonction de l'inverse de la température à différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote pour un échantillon  $SnO_2 - Mn_2O_3$  (10/1).

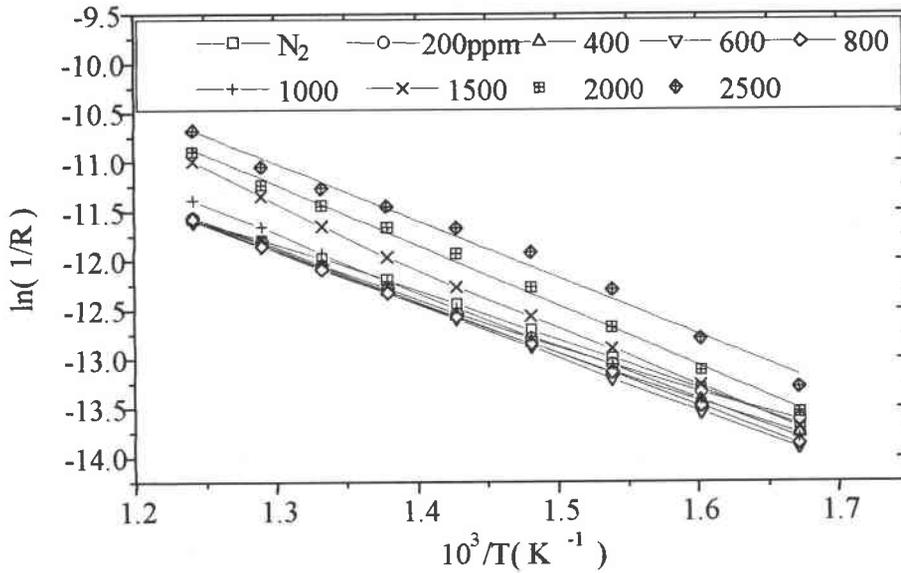


Figure III.14 c: Variations du logarithme de l'inverse de la résistance en fonction de l'inverse de la température à différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote pour un échantillon  $SnO_2 - Mn_2O_3$  (1/1).

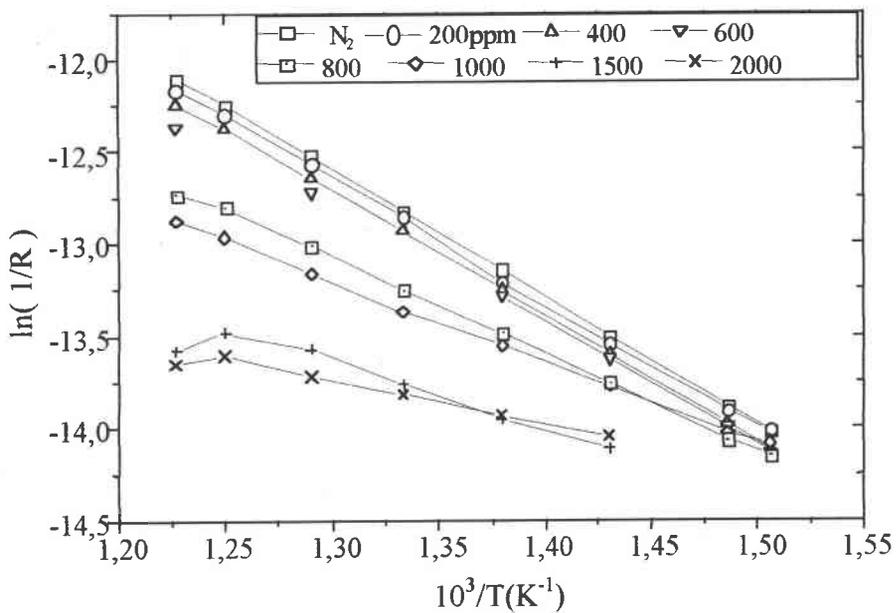


Figure III.14 d: Variations du logarithme de l'inverse de la résistance en fonction de l'inverse de la température à différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote pour un échantillon  $SnO_2 - Mn_2O_3$  (1/10).

Concentration d'hydrogène dans l'azote (ppm)	$\Delta E(\text{SnO}_2)$ (eV)	$\Delta E(10/1)$ (eV)	$\Delta E(1/1)$ (eV)	$\Delta E(1/10)$ (eV)
200	0.39	0.46	0.42	0.59
400	0.39	0.47	0.44	0.58
600	0.36	0.43	0.47	0.56
800	0.36	0.54	0.45	0.45
1000	0.38	0.52	0.48	0.38
1500	0.26	0.51	0.53	0.32
2000	0.11	0.28	0.53	0.20

Tableau III.1: Energie d'activation des échantillons  $\text{SnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3$  (1/0), (10/1), (1/1) et (1/10) en fonction de la concentration d'hydrogène.

Entre 347 et 427°C les énergies d'activations obtenues sont inférieures à celles obtenues pour les capteurs commerciaux (capteurs TGS) dont  $\Delta E$  est comprise entre 0.5 et 0.62 eV, ainsi qu'à celles obtenues pour les capteurs à couches épaisses dont  $\Delta E$  varie de 1.2 à 1.3 eV [4,8]. U. Schmatz et collaborateurs ont trouvé des énergies d'activation qui variaient légèrement de 0.54 à 0.65 eV en fonction de la température du recuit en travaillant sur des couches de  $\text{SnO}_2$  céramiques [21], alors que Clifford a trouvé une énergie d'activation de 0.4 eV pour une couche d'oxyde d'étain pur [49]. Nous pouvons dire que nos résultats sont en accord avec la littérature.

### III.6. Conclusion:

La caractérisation électrique sous gaz des couches d'oxyde d'étain pur ou de manganèse révèle une bonne stabilité de la réponse, tant en courant continu qu'alternatif, avec absence totale d'hystérésis.

Les diagrammes d'impédance complexe révèlent un comportement identique pour tous les échantillons: à concentration constante, la résistance diminue. Ceci nous a permis d'exploiter la valeur correspondant à l'intersection du diagramme d'impédance avec l'axe des réels (identique à la valeur en courant continu) et d'en déduire la sensibilité des échantillons. L'oxyde mixte d'étain et de manganèse de proportion molaire 10/1 révèle une bonne sensibilité à l'hydrogène, tandis que les autres oxydes présentent une sensibilité médiocre ou nulle. Le maximum de sensibilité est obtenu pour une température de l'ordre de 375°C, ce qui est en accord avec la littérature.

Le capteur  $\text{SnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3$  (10/1) présente une meilleure sensibilité à l'hydrogène par rapport aux autres compositions étudiées. D'une autre manière, la présence d'oxyde de manganèse en faible quantité dans l'oxyde d'étain améliore la sensibilité du capteur à l'hydrogène, ceci peut être dû à une augmentation de l'état cristallin du  $\text{SnO}_2$  par le  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  en faible quantité [5]; toutefois, quand cette quantité d'oxyde de manganèse devient plus importante, la sensibilité du capteur à l'hydrogène devient médiocre à cause de l'augmentation du nombre et de la taille des grains du  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  par rapport à ceux du  $\text{SnO}_2$  qui est le matériau de base dans les capteurs de gaz.

La représentation de  $\ln(1/R)$  en fonction de  $1/T$  nous permet de déduire l'énergie d'activation qui régit le processus de conduction de nos couches. Cette énergie est du même ordre pour les trois oxydes mixtes, et légèrement inférieure pour l'oxyde d'étain pur et en accord avec la littérature. Pour tous les échantillons, sauf la composition 1/1, cette énergie décroît quand la concentration en hydrogène croît.

Les mesures en courant continu révèlent un temps de réponse important à l'introduction de l'hydrogène, tandis que les mesures  $I(V)$  montrent plutôt un comportement quasi-ohmique à l'interface oxyde | électrode, sauf pour la composition 10/1.

## **CHAPITRE IV: Effets de la nature des électrodes sur la réponse électrique des couches d'oxyde d'étain**

### **IV.1. Introduction:**

Nous avons présenté dans les chapitres précédents II et III la caractérisation de couches d'oxyde d'étain et d'oxydes mixtes d'étain et de manganèse déposées sur des électrodes de platine par la méthode de dépôt par spray électrostatique. La caractérisation électrique sous différentes températures et concentrations d'hydrogène dans l'azote a révélé une sensibilité appréciable offerte par le mélange oxyde d'étain - oxyde de manganèse dans la proportion molaire 10/1, et une réponse négligeable pour les autres compositions de couche. Pour toutes les expériences, les échantillons ont présenté un bon temps de stabilisation, une reproductibilité et pas d'hystérésis.

Dans ce chapitre, nous présentons la caractérisation des couches d'oxyde d'étain et du mélange oxyde d'étain - oxyde de manganèse (10/1) pour d'autres natures d'électrodes (palladium et or) et nous comparons les résultats suivant la nature de ces électrodes en incluant les résultats obtenus pour les électrodes de platine.

L'aspect expérimental est identique à celui décrit dans le chapitre III. Les courbes I(V) ont été relevées à partir d'un multimètre HM 8040, les mesures électriques en courant alternatif sont prises à l'aide d'un analyseur d'impédance HP 4192A, dans la bande de fréquence 13 MHz - 5 Hz et une amplitude de 20 mV.

**IV.2. Réponse du capteur en courant alternatif:**

Comme dans le cas des électrodes de platine (chapitre III), nous avons effectué des mesures d'impédance complexe sur des échantillons d'oxyde d'étain pur et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse dans la proportion molaire 10/1, ceci en utilisant des électrodes de palladium et d'or.

**IV.2.1. Diagrammes d'impédance:**

Les figures IV.1 a et b représentent les diagrammes d'impédance obtenus à concentration fixe et température variable pour, respectivement, les échantillons d'oxyde d'étain pur et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse dans la proportion 10/1 en utilisant des électrodes de palladium, et les figures IV.1 c et d représentent ces diagrammes pour une température fixe et à concentration d'hydrogène variable en utilisant des électrodes de palladium.

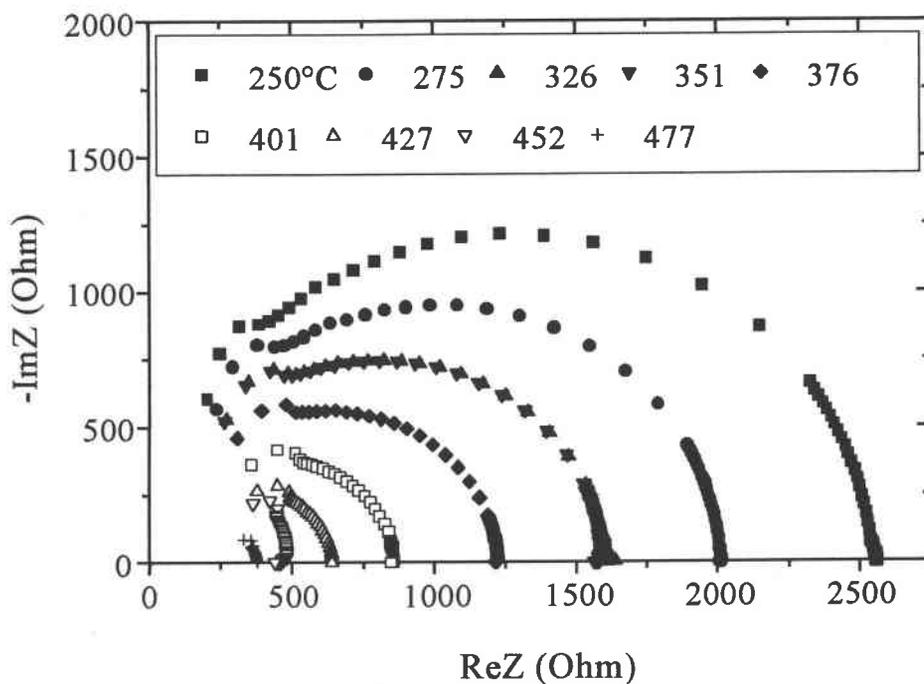


Figure IV.1 a: Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle à 1500ppm d'hydrogène dans l'azote pour différentes températures de l'échantillon  $SnO_2$  à électrodes de palladium.

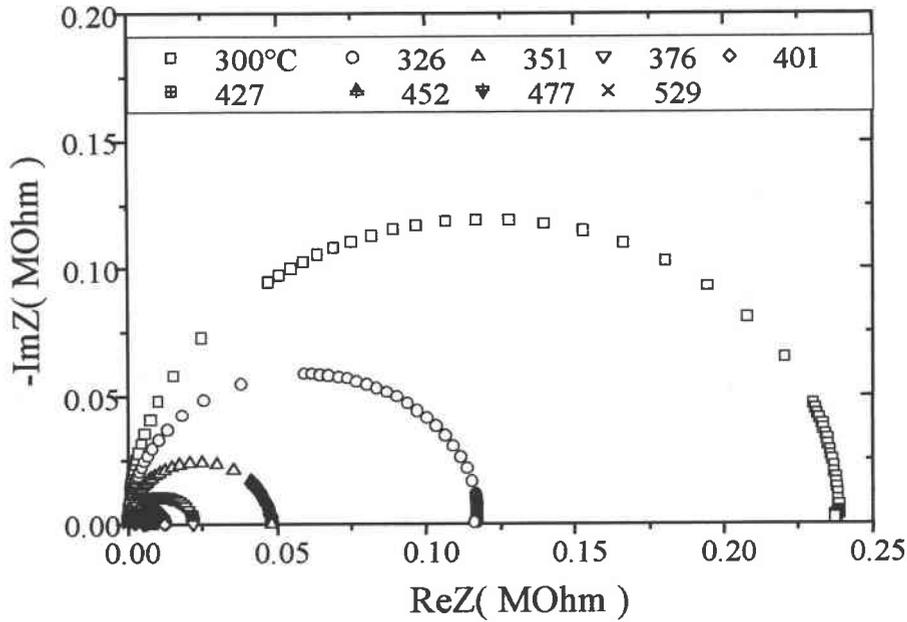


Figure IV.1 b: *Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle à 2000 ppm d'hydrogène dans l'azote pour différentes températures de l'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 à électrodes de palladium*

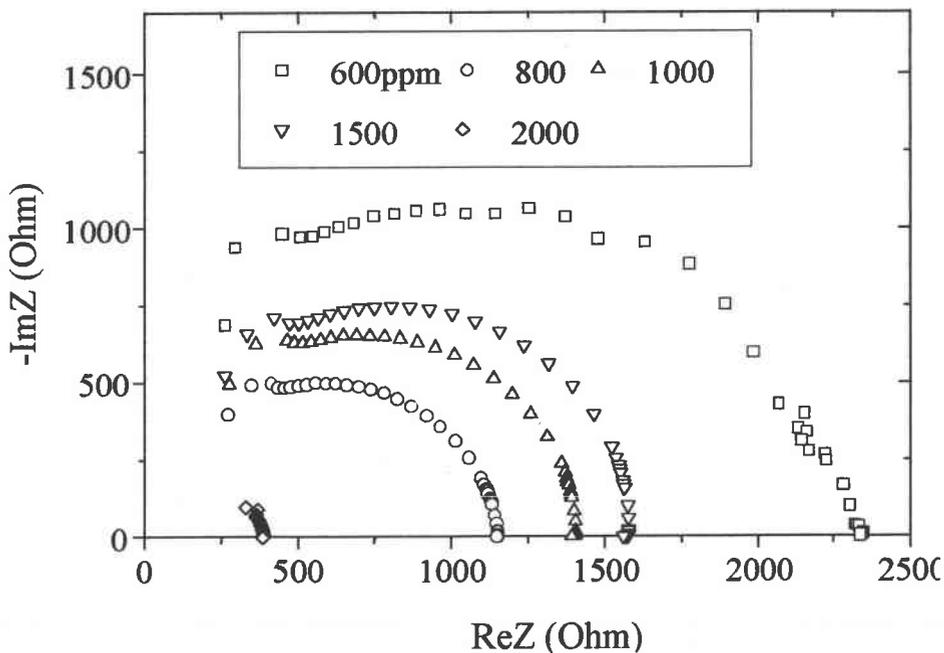


Figure IV.1 c: *Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle à 351°C pour différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote de l'oxyde d'étain pur à électrodes de palladium.*

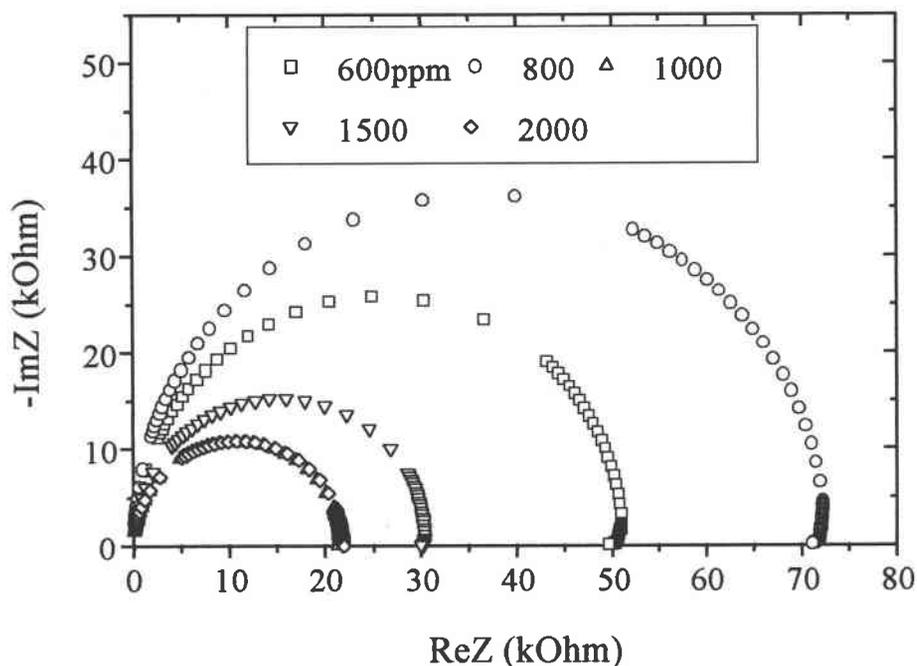


Figure IV.1 d: Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle à 376°C pour différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote de l'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 à électrodes de palladium.

Mêmes remarques que pour les couches d'oxydes à électrodes de platine, c'est-à-dire qu'à concentration constante, la résistance diminue quand la température augmente et les demi-cercles deviennent de plus en plus petits.

Les figures IV.2 a,b représentent les diagrammes d'impédance obtenus à concentration fixe et température variable pour, respectivement, les échantillons d'oxyde d'étain pur et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse dans la proportion 10/1 en utilisant des électrodes d'or, et les figures IV.2 c,d représentent ces diagrammes pour une température fixe et à concentration d'hydrogène variable pour des électrodes d'or.

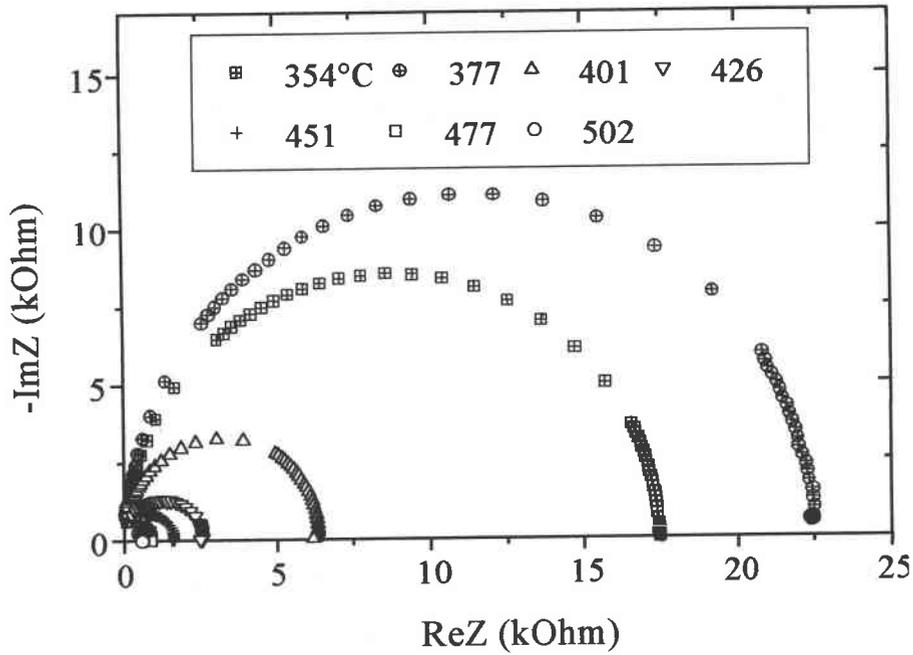


Figure IV.2 a: Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle à 1500 ppm d'hydrogène dans l'azote pour différentes températures de l'oxyde d'étain pur à électrodes d'or.

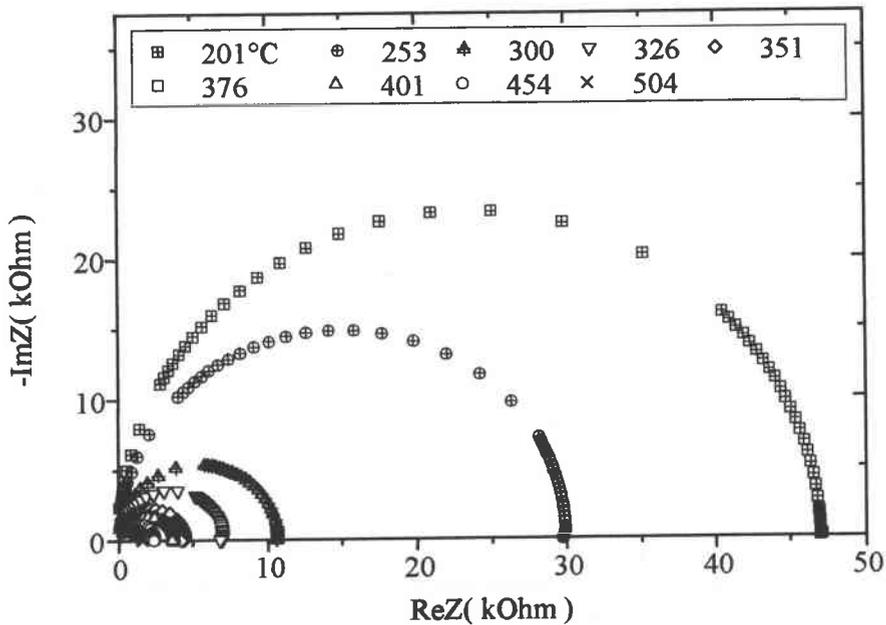


Figure IV.2 b: Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle à 1000ppm d'hydrogène dans l'azote pour différentes températures de l'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 à électrodes d'or.

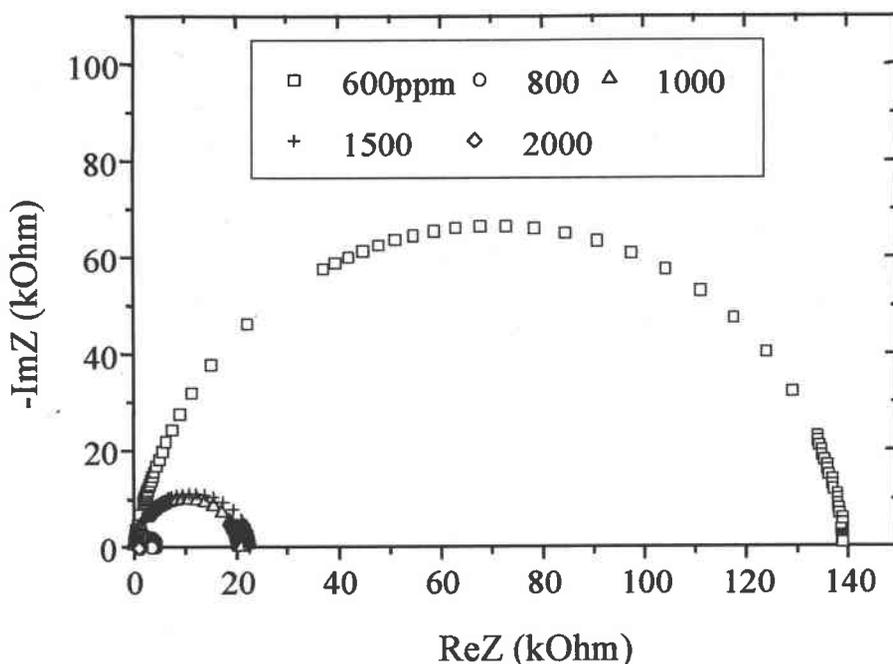


Figure IV.2 c: Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle à 378°C pour différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote de l'oxyde d'étain pur à électrodes d'or.

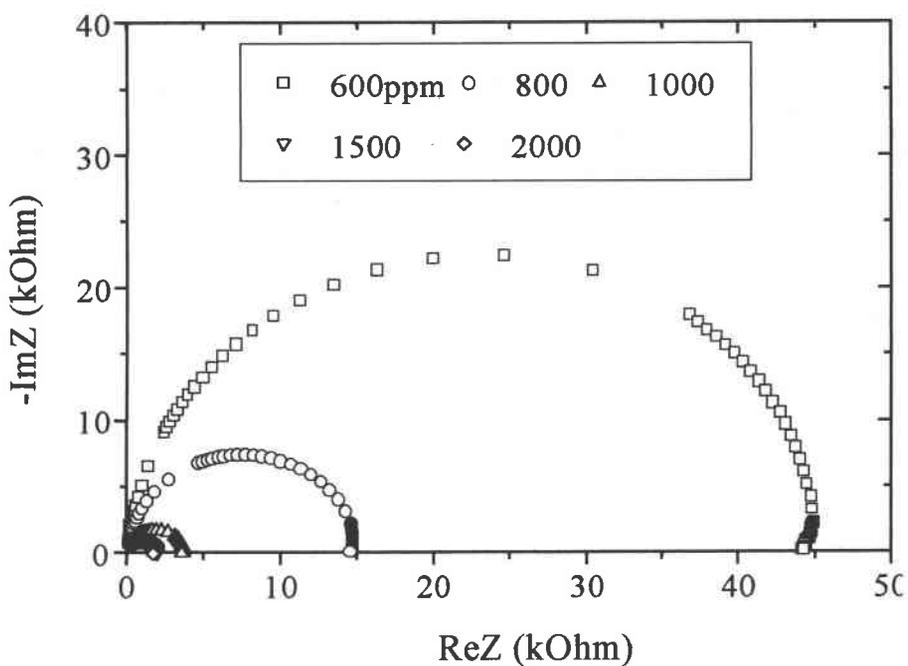


Figure IV.2 d: Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle à 376°C pour différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote de l'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 à électrodes d'or.

Que ce soit pour les électrodes de platine, de palladium ou d'or, le spectre d'impédance présente à haute température et haute concentration de gaz l'allure d'un seul demi - cercle, par contre à basse température et basse concentration de gaz ce demi - cercle est légèrement aplati. Nous pouvons dire que le nombre des phénomènes en jeu dans nos couches fabriquées n'est pas affecté par le type des électrodes utilisées.

#### IV.2.2. Comportement de la résistance en fonction de la température et de la concentration de gaz:

L'intersection des diagrammes d'impédance avec l'axe des réels représente la valeur de la résistance en courant continu.

Les figures IV.3 a et b présentent l'évolution de la résistance d'une couche d'oxyde d'étain (a) et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 (b) pour des électrodes de palladium en fonction de la température et pour différentes concentrations de gaz.

On remarque tout d'abord le comportement différent de la couche d'oxyde d'étain sous azote. Ce comportement est reproductible pour tous les échantillons d'oxyde d'étain testés. Il est différent de celui observé avec des électrodes de platine.

Par contre, pour les différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote étudiées, nous retrouvons une diminution de la résistance quand la température ou la concentration en hydrogène augmentent, comme pour les électrodes de platine.

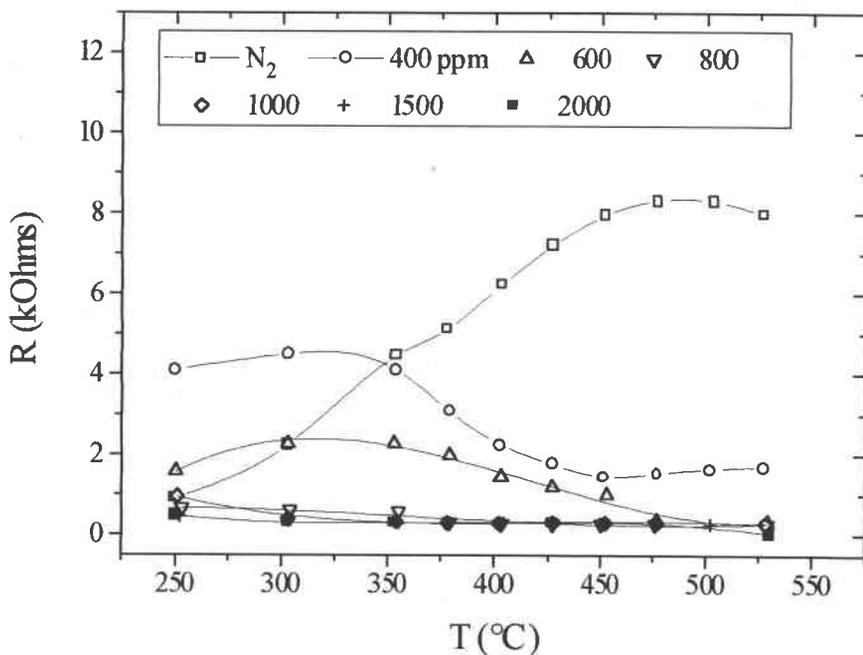


Figure IV.3 a: Variation de la résistance en fonction de la température d'une couche d'oxyde d'étain pur en utilisant des électrodes de palladium.

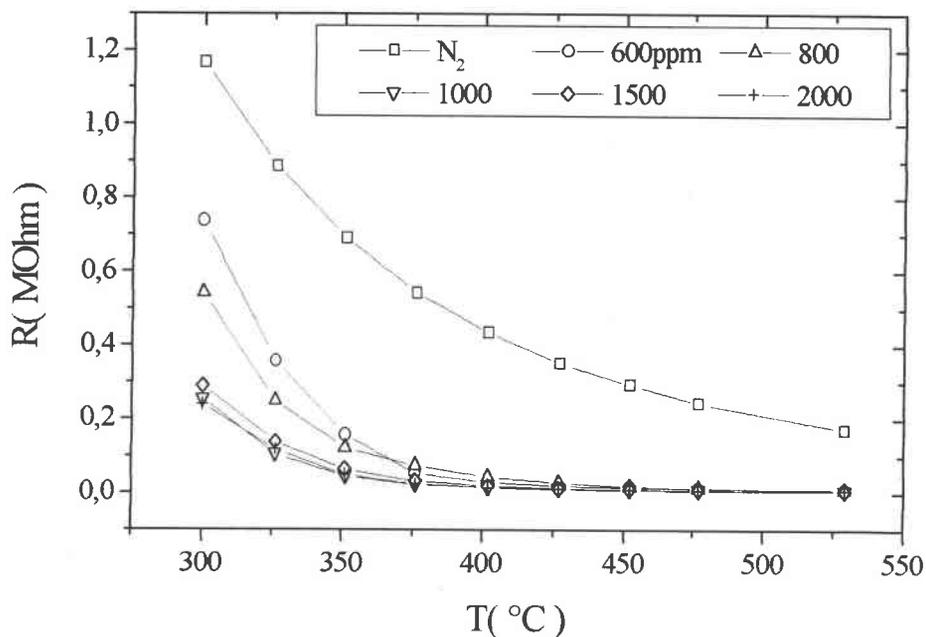


Figure IV.3 b: Variation de la résistance en fonction de la température d'une couche d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 en utilisant des électrodes de palladium.

Les figures IV.4 a et b présentent la variation de la résistance en fonction de la température, pour différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote, de couches minces d'oxyde d'étain (a) et d'oxydes mixtes d'étain et de manganèse 10/1 (b) avec des électrodes d'or.

On note ici aussi un comportement différent sous azote pour les deux types de couche. La résistance augmente quand la température augmente, ce qui est caractéristique d'un semi-conducteur de type p, ce qui n'est pas notre cas. Nous pouvons attribuer ce comportement à une absence d'oxygène (atmosphère d'azote pure) et à la nature des électrodes puisque ce phénomène n'est pas observé avec les électrodes de platine. L'effet catalyseur du platine serait donc différent, pour les couches que nous étudions, de l'effet du palladium et de l'or.

Par contre, pour les concentrations d'hydrogène dans l'azote, on observe aussi pour les électrodes d'or une diminution de la résistance quand la température ou la concentration d'hydrogène augmentent.

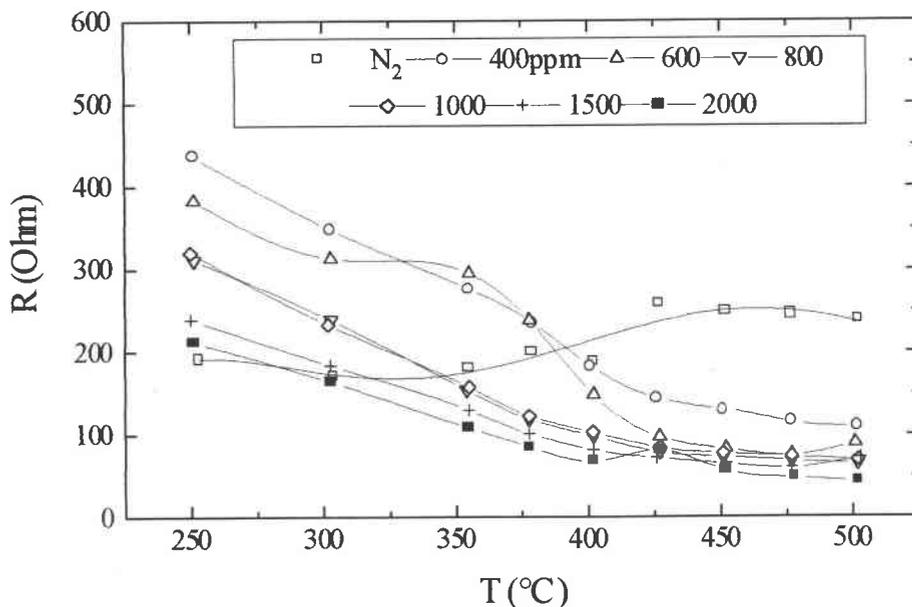


Figure IV.4 a: Variation de la résistance en fonction de la température d'une couche d'oxyde d'étain pur en utilisant des électrodes d'or.

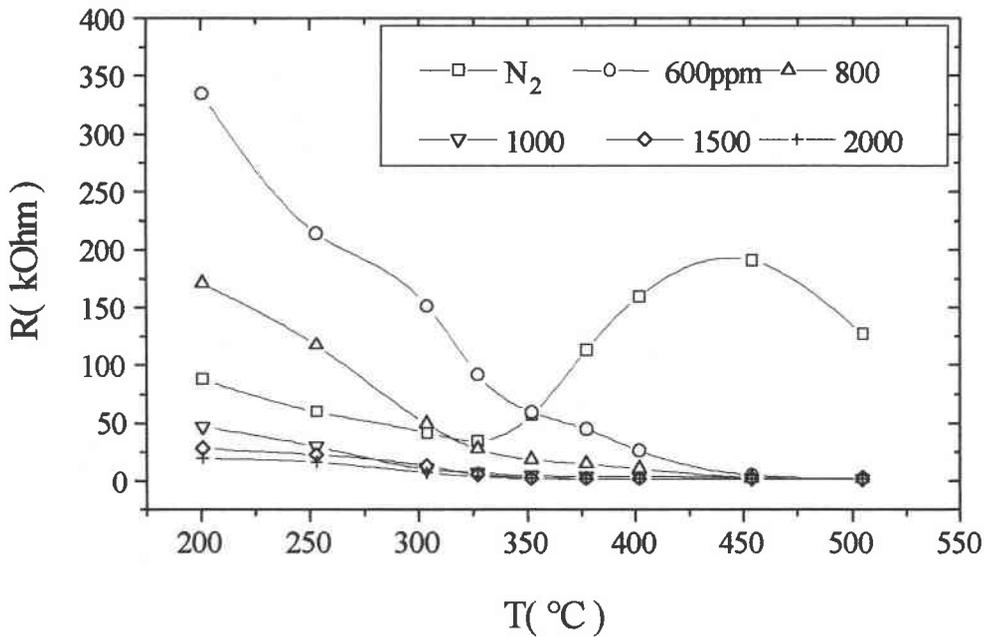


Figure IV.4 b: Variation de la résistance en fonction de la température d'une couche d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 en utilisant des électrodes d'or.

IV.2.3. Sensibilité en fonction de la température et de la concentration en hydrogène:

La sensibilité des couches minces d'oxydes métalliques s'exprime généralement sous la forme du rapport  $\frac{R_{N_2}}{R_{gaz}}$  ( $R_{N_2}$  est la résistance des couches d'oxyde d'étain pur et mélangé sous azote pur alors que  $R_{gaz}$  représente la résistance sous mélange gazeux). Nous allons présenter figures IV.5 a et b les sensibilités des couches d'oxyde d'étain (a) et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse (b) pour les électrodes de palladium, et figures IV.6 a et b les sensibilités des couches d'oxyde d'étain (a) et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse (b) pour les électrodes d'or.

Ces couches présentent un maximum aux alentours de 475°C pour l'oxyde d'étain, et 450°C pour l'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1.

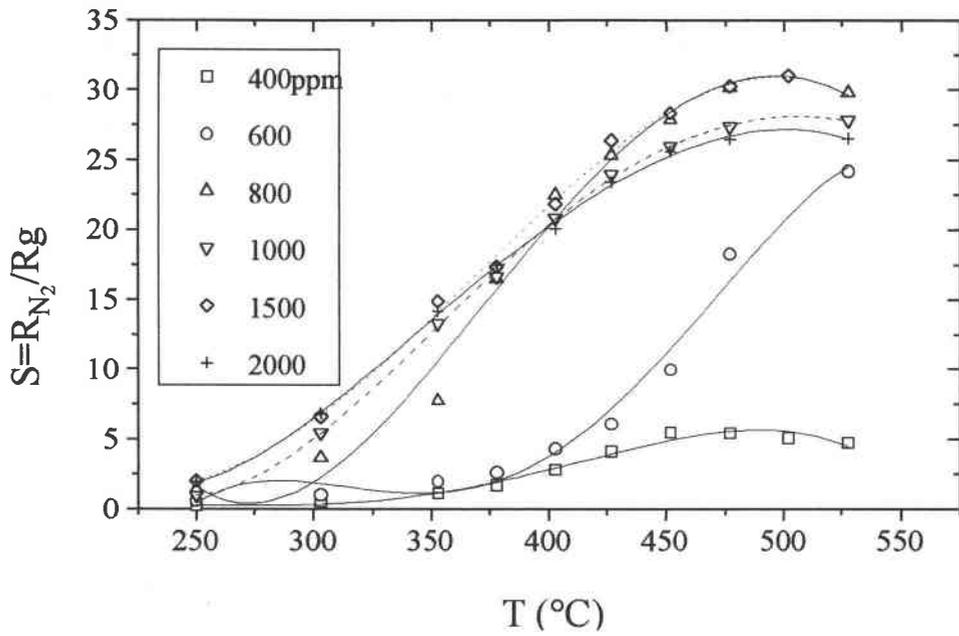


Figure IV.5 a: Variation de la sensibilité en fonction de la température pour différentes concentrations en hydrogène d'une couche d'oxyde d'étain pur en utilisant des électrodes de palladium.

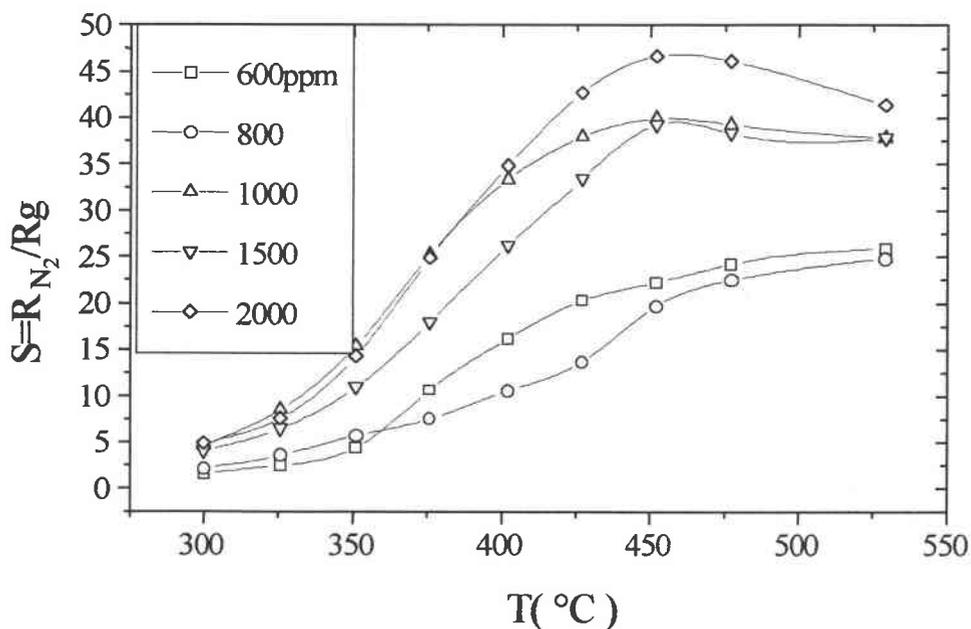


Figure IV.5 b: Variation de la sensibilité en fonction de la température pour différentes concentrations en hydrogène d'une couche d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 en utilisant des électrodes de palladium.

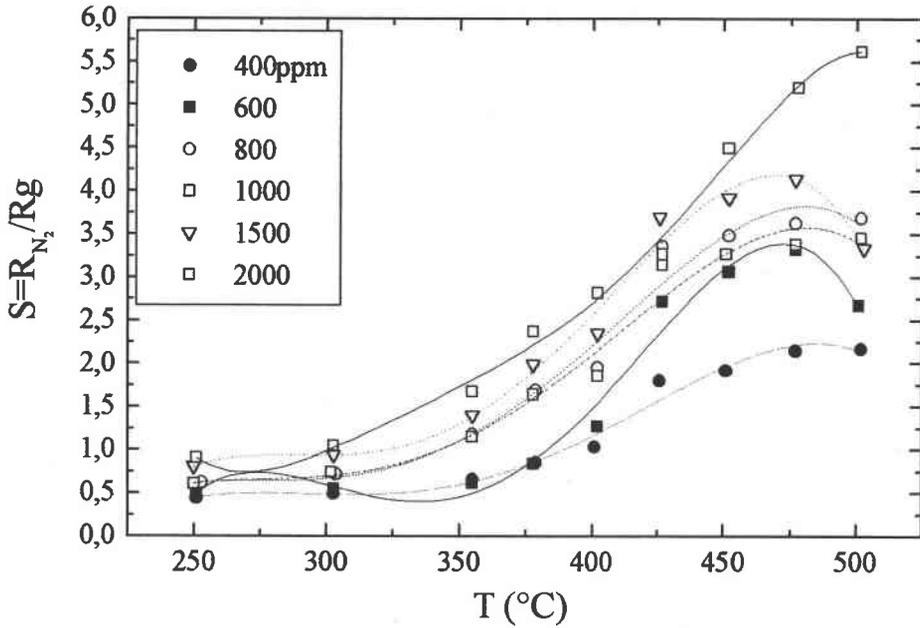


Figure IV.6 a: Variation de la sensibilité en fonction de la température pour différentes concentrations en hydrogène d'une couche d'oxyde d'étain pur en utilisant des électrodes d'or

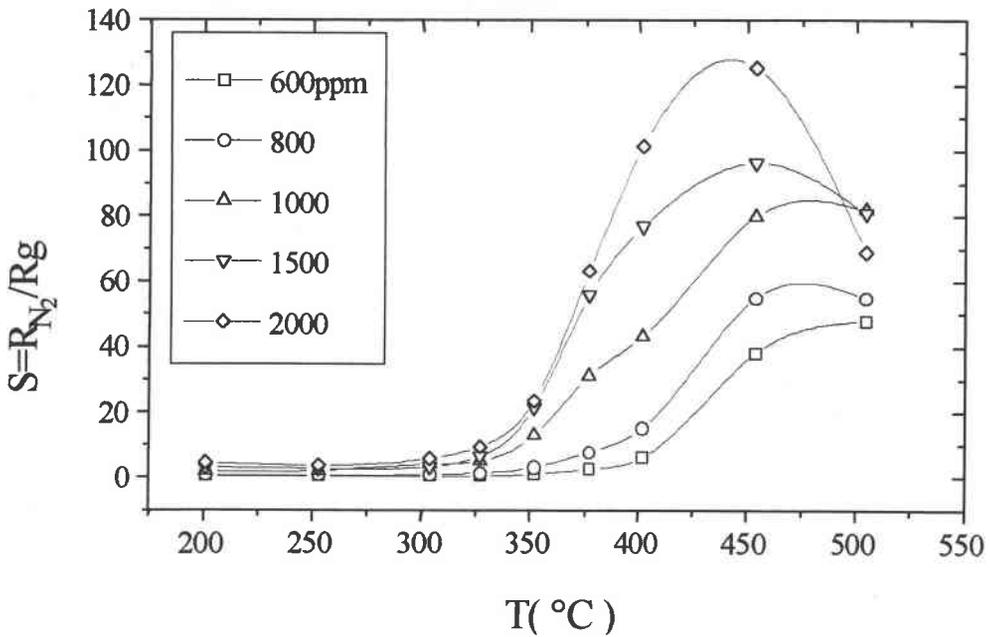


Figure IV.6 b: Variation de la sensibilité en fonction de la température pour différentes concentrations en hydrogène d'une couche d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 en utilisant des électrodes d'or.

Ces dernières courbes confirment la bonne sensibilité à l'hydrogène du mélange oxyde d'étain et oxyde de manganèse 10/1, meilleure toutefois avec l'or qu'avec le palladium [39,47].

IV.2.4. Comportement de la résistance en fonction de la température:

Nous avons voulu vérifier que la résistance suivait la même loi d'Arrhénius pour les électrodes de palladium et d'or que dans le cas des électrodes de platine (paragraphe III.5).

Les figures IV.7 a et b et IV.8 a et b présentent la variation de  $\ln(1/R)$  en fonction de  $1/T$  pour toutes les couches minces d'oxyde d'étain pur et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 pour les électrodes de palladium et d'or. Elles présentent un bon comportement linéaire.

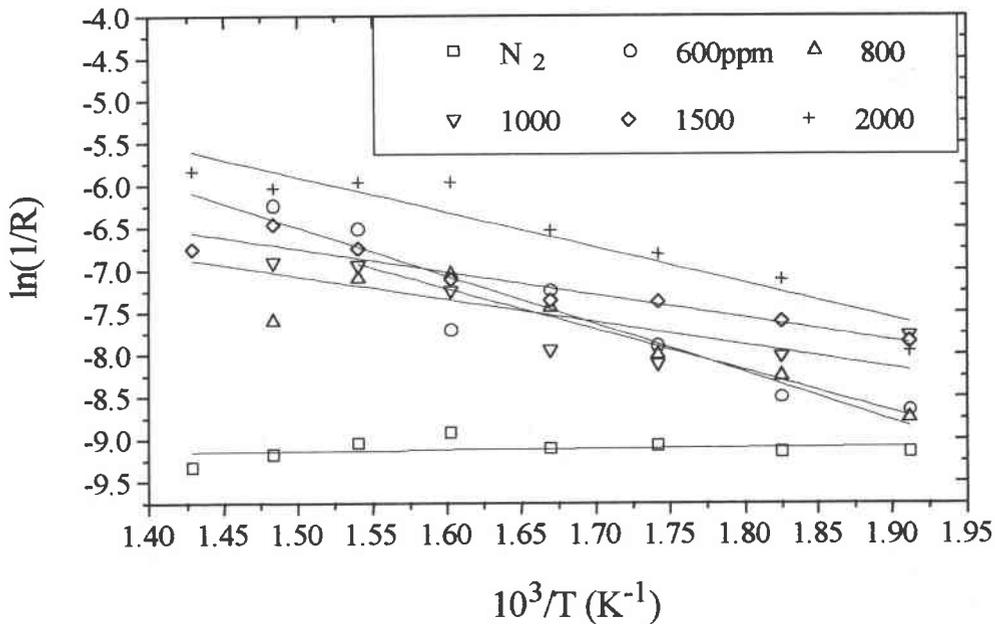


Figure IV.7 a: Variation de  $\ln(1/R)$  en fonction de  $1/T$  à différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote pour une couche d'oxyde d'étain pur à électrodes de palladium.

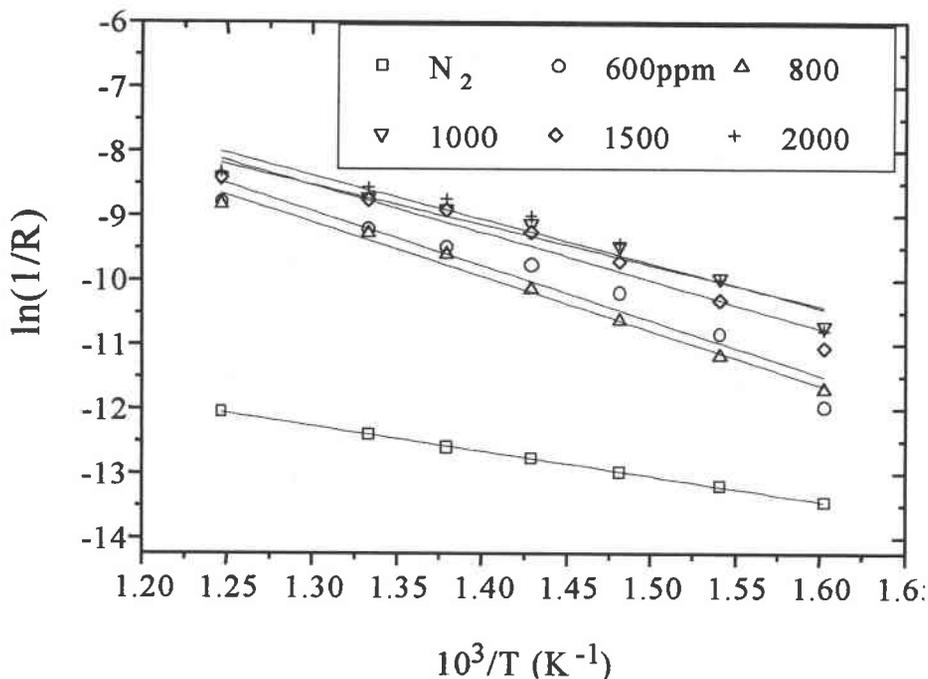


Figure IV.7 b: Variation de  $\ln(1/R)$  en fonction de  $1/T$  à différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote pour une couche d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 à électrodes de palladium.

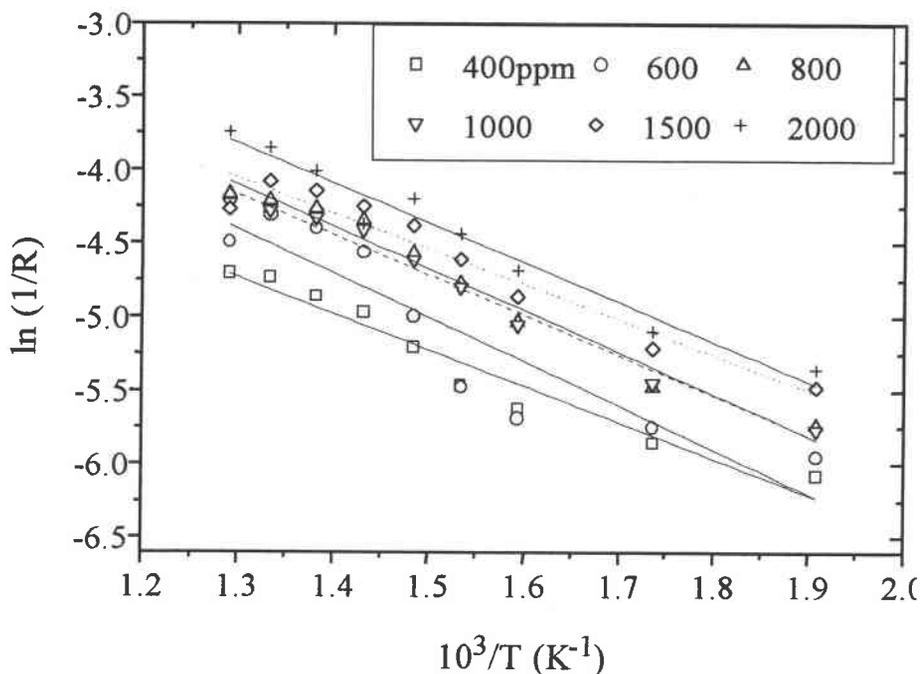


Figure IV.8 a: Variation de  $\ln(1/R)$  en fonction de  $1/T$  à différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote pour une couche d'oxyde d'étain pur à électrodes d'or.

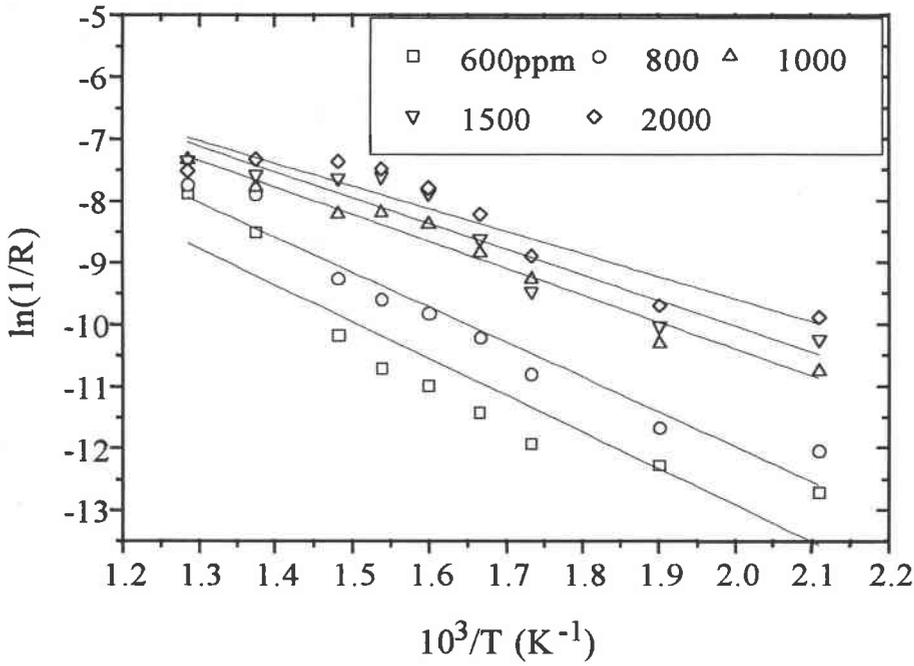


Figure IV.8 b: Variation de  $\ln(1/R)$  en fonction de  $1/T$  à différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote pour une couche d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 à électrodes d'or.

Le tableau IV.1 présente les énergies d'activation obtenues à partir des courbes précédentes pour les couches d'oxyde d'étain pur et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 pour les trois électrodes (Pt, Pd et Au).

Conc.(ppm)	SnO <sub>2</sub> /Pt	SnO <sub>2</sub> /Pd	SnO <sub>2</sub> /Au	10/1-Pt	10/1-Pd	10/1-Au
<b>600</b>	0.36	0.46	0.50	0.50	0.51	0,50
<b>800</b>	0.36	0.42	0.31	0.54	0.59	0,48
<b>1000</b>	0.38	0.29	0.30	0.52	0.44	0,38
<b>1500</b>	0.26	0.25	0.23	0.51	0.46	0,23
<b>2000</b>	0.11	0.29	0.23	0.42	0.39	0,31

Tableau IV.1: Energies d'activation des couches d'oxyde d'étain pur et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 pour les trois électrodes (Pt, Pd et Au) en fonction de la concentration en hydrogène.

En ce qui concerne les couches minces de même composition, c'est-à-dire oxyde d'étain pur et surtout oxyde mixte d'étain et de manganèse, nous observons que les énergies d'activation ont des valeurs proches, et diminuent de la même manière quand la concentration d'hydrogène augmente, comme il a été mentionné dans la littérature [30,38]. On ne peut pas distinguer une influence de la nature des électrodes sur ce comportement.

### **IV.3. Réponse du capteur en courant continu:**

Des mesures courant-tension ont été pratiquées de manière systématique afin de vérifier la nature du contact oxyde métallique | électrode quelles que soient la nature de l'électrode ou de la composition de la couche.

La figure IV.9 a présente les courbes  $I(V)$  pour une couche d'oxyde d'étain pur à température constante 400°C et deux concentrations d'hydrogène dans l'azote: 800 et 1000ppm, tandis que la figure IV.9 b présente les courbes pour différentes températures à une concentration de 800ppm d'hydrogène dans l'azote en utilisant des électrodes de palladium. Nous notons que le comportement est quasiment ohmique.

La figure IV.10 a et b présentent les mêmes courbes que précédemment pour une couche mixte d'oxyde d'étain et de manganèse 10/1, toujours avec des électrodes de palladium.

**Nous notons que l'introduction d'une forte concentration de gaz entraîne une non-linéarité de la réponse de ce capteur en courant continu [30].**

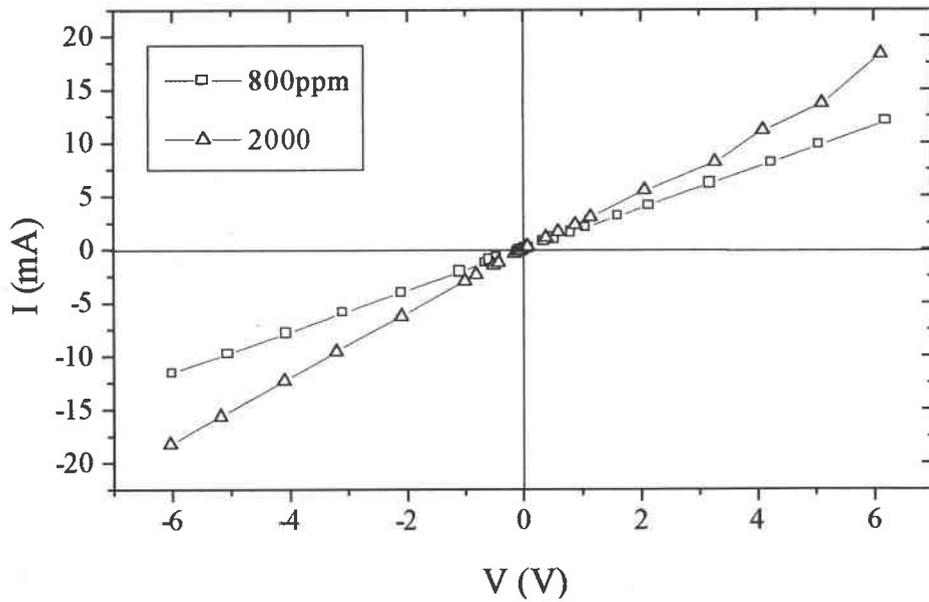


Figure IV.9 a: mesures  $I(V)$  d'une couche d'oxyde d'étain pur à électrodes de palladium à deux concentrations d'hydrogène dans l'azote: 800 et 1000ppm et à  $400^\circ\text{C}$ .

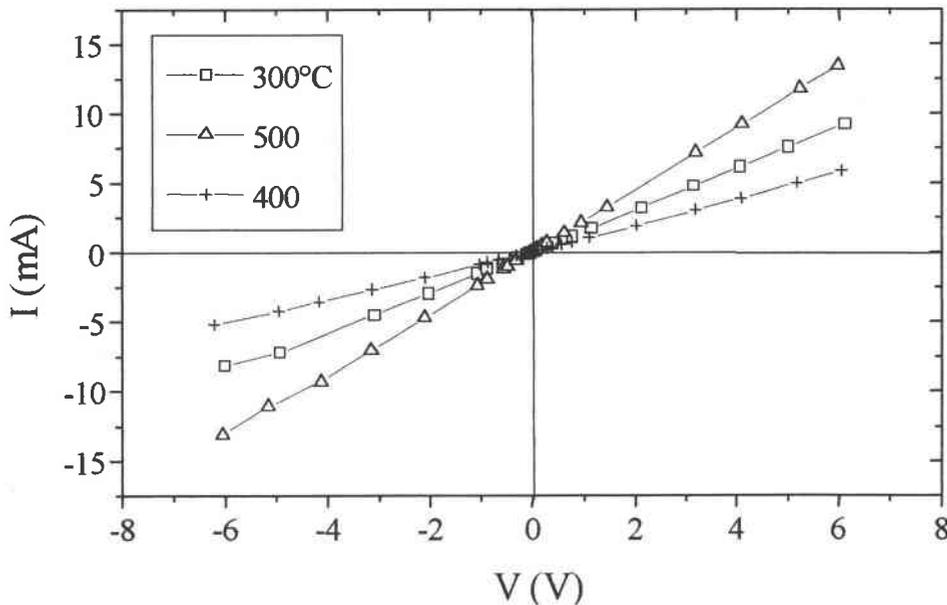


Figure IV.9 b: mesures  $I(V)$  d'une couche d'oxyde d'étain pur à électrodes de palladium à 800ppm d'hydrogène dans l'azote et à trois températures: 300, 400 et  $500^\circ\text{C}$ .

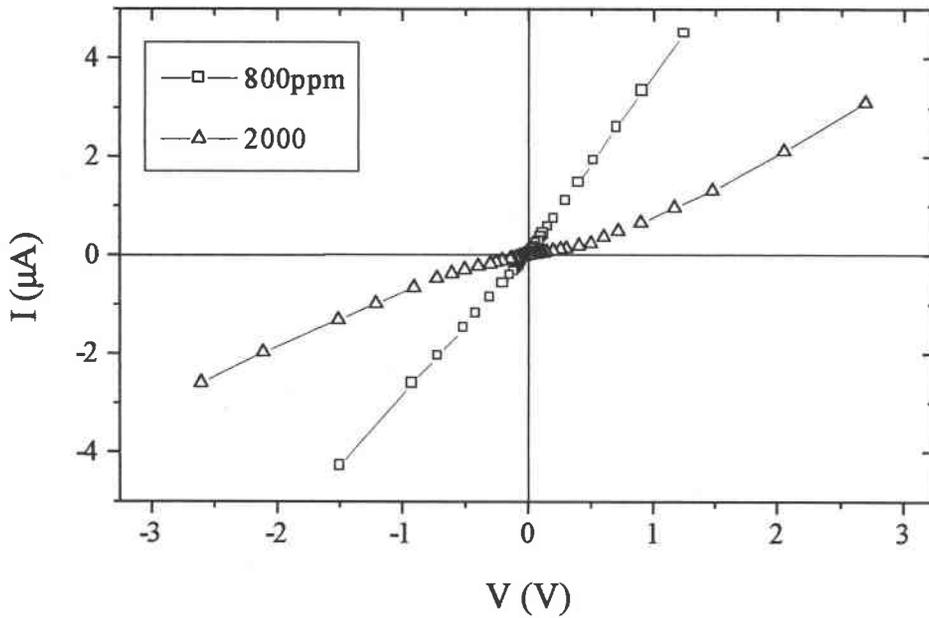


Figure IV.10 a: mesures  $I(V)$  d'une couche d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 à électrodes de palladium à deux concentrations d'hydrogène dans l'azote: 800 et 1000ppm et à 300°C.

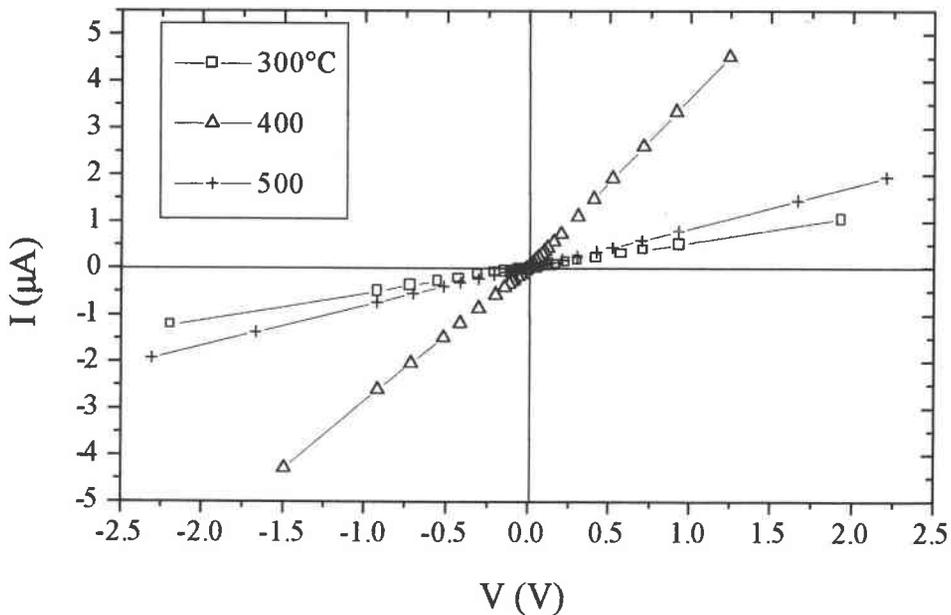


Figure IV.10 b: mesures  $I(V)$  d'une couche d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 à électrodes de palladium à 800ppm d'hydrogène dans l'azote et à trois températures: 300, 400 et 500°C.

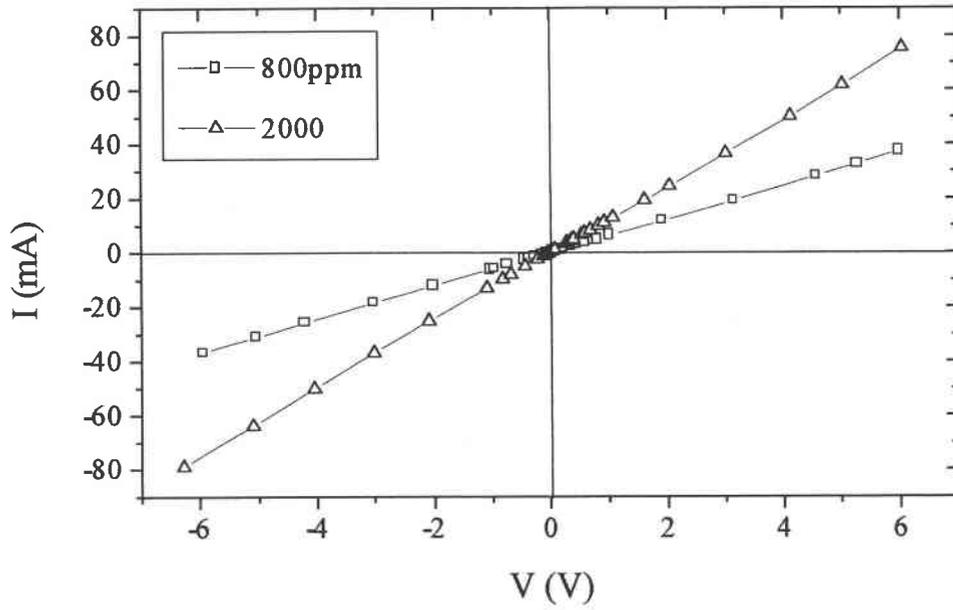


Figure IV.11 a: mesures  $I(V)$  d'une couche d'oxyde d'étain pur à électrodes d'or à deux concentrations d'hydrogène dans l'azote: 800 et 1000ppm et à 300°C.

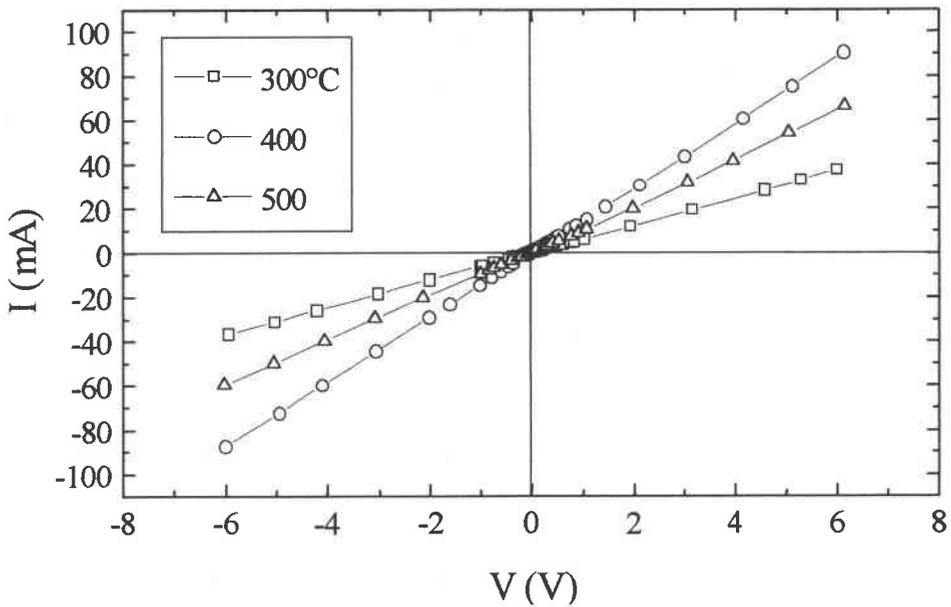


Figure IV.11 b: mesures  $I(V)$  d'une couche d'oxyde d'étain pur à électrodes d'or à 800ppm d'hydrogène dans l'azote et à trois températures: 300, 400 et 500°C.

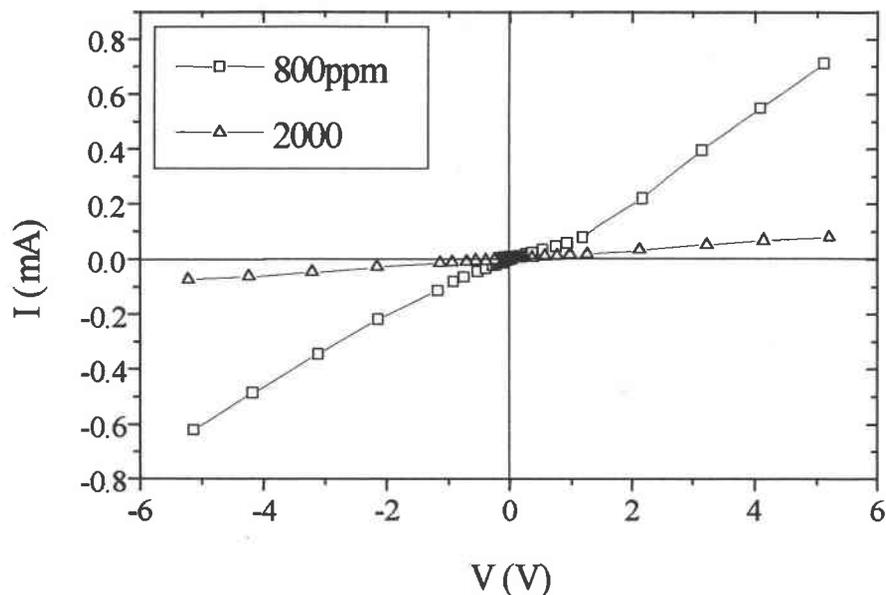


Figure IV.12 a: mesures  $I(V)$  d'une couche d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 à électrodes d'or à deux concentrations d'hydrogène dans l'azote: 800 et 1000ppm et à 400°C.

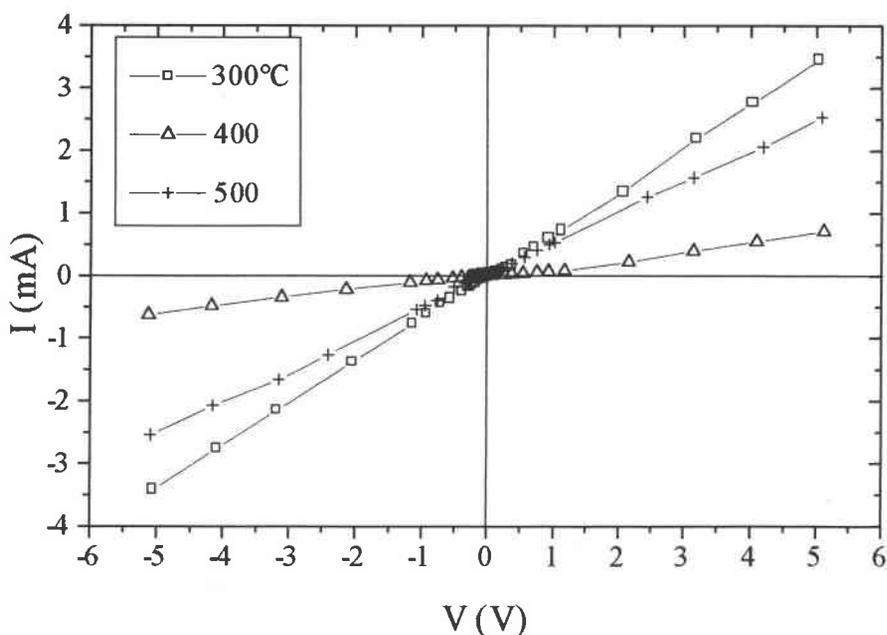


Figure IV.12 b: mesures  $I(V)$  d'une couche d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 à électrodes d'or à 800ppm d'hydrogène dans l'azote et à trois températures: 300, 400 et 500°C.

La même étude est reprise dans le cas d'électrodes d'or (figures IV.10 a et b, figures IV.11 a et b). Ici aussi, nous constatons un comportement quasiment linéaire pour l'oxyde d'étain pur, tandis que, dans le cas de l'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1, l'introduction d'une forte concentration d'hydrogène entraîne un comportement non-linéaire.

**Il existe donc bien un effet d'électrode [4] lié à la concentration d'hydrogène dans l'atmosphère étudiée, qui n'est important, et donc visible, que dans le cas de fortes concentrations d'hydrogène et des couches mixtes d'étain et de manganèse 10/1 qui sont les plus sensibles à l'hydrogène. Ce phénomène existe aussi bien pour les électrodes en palladium qu'en or.**

#### **IV.4. Conclusion:**

Ce chapitre a été consacré à la caractérisation électrique de couches d'oxyde d'étain pur et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse dans la proportion molaire 10/1; cette dernière composition présentait la meilleure sensibilité à l'hydrogène, pour des échantillons utilisant des électrodes de platine.

Nous avons réalisé une caractérisation électrique en courant alternatif et continu.

A partir des diagrammes d'impédance complexe obtenus en courant alternatif, nous avons déduit la résistance des échantillons, ce qui nous a permis d'étudier la variation de cette résistance en fonction de la température et la sensibilité des échantillons.

Sous azote, les échantillons d'oxyde d'étain pur avec des électrodes d'or et de palladium, et les échantillons d'oxyde mixte d'étain et de manganèse présentent une résistance qui augmente en fonction de la température, phénomène que nous n'avons absolument pas observé avec des électrodes de platine. Par contre, sous atmosphère d'hydrogène et azote, la température diminue quand la température augmente, ce qui est en accord avec le comportement d'un semi-conducteur de type n.

L'étude de la sensibilité en fonction de la température confirme la bonne réponse à l'hydrogène offerte par l'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1, quelle que soit la nature de l'électrode (platine, palladium, or).

La résistance présente un comportement d'Arrhénius pour tous les échantillons et électrodes étudiées. Les énergies d'activation déduites de ces courbes ont des valeurs proches pour une même composition de couche et les trois électrodes. Ces valeurs sont légèrement inférieures pour l'oxyde d'étain pur. D'autre part, on voit que pour un échantillon donné, l'énergie d'activation diminue quand la concentration d'hydrogène augmente, ce qui a déjà été mentionné dans la littérature.

Les courbes  $I(V)$  présentent un comportement non-linéaire pour l'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1, prononcé aux hautes concentrations d'hydrogène dans l'azote. Cet effet est plus prononcé pour les électrodes d'or et de palladium que ce que nous avons trouvé pour les électrodes de platine.

Cependant, nous pouvons dire qu'il existe bien un effet d'électrode lié à la concentration d'hydrogène, qui n'est notable que dans le cas de fortes concentrations. Ce phénomène existe pour les trois électrodes.

En comparant les résultats obtenus pour les trois électrodes, nous n'observons aucune différence notable due aux électrodes, si ce n'est la réponse à l'azote dans le cas des électrodes d'or et de palladium, réponse en contradiction avec la nature semi-conductrice de type n de l'oxyde d'étain.

De plus, lors de nos expériences, les échantillons utilisant des électrodes de platine étaient les plus résistants, confirmant la justesse de notre choix initial d'électrodes de platine.

# **CHAPITRE V: Recherche des circuits équivalents et de leurs paramètres à partir de la simulation des courbes d'impédances**

## **V.1. Introduction:**

Les mesures d'impédance complexe ont été utilisées dans le but de déterminer les différentes contributions à la conduction totale des couches d'oxyde d'étain pur et du mélange oxyde d'étain / oxyde de manganèse comme capteurs d'hydrogène.

Les mesures de la réponse des capteurs à un courant alternatif de faible amplitude, et de fréquence variable, ont été présentées dans le chapitre III.

Nous exposons ici le travail de recherche des schémas équivalents permettant d'approcher la réponse de ces capteurs et de comprendre les processus fondamentaux en jeu.

## **V.2. Aspects expérimentaux:**

Les conditions expérimentales de mesure ont été décrites dans le paragraphe III.2. Tous les spectres d'impédance ont été relevés en fréquence descendante de 13MHz à 500Hz. En effet, à haute fréquence, où la partie réelle n'est pas voisine de zéro, il est facile de voir dès les premiers points expérimentaux si la mesure est correcte.

Les données expérimentales obtenues à partir du diagramme d'impédance ont été traitées par un programme d'ajustement de type NLLS (Non-Linear-Least-Square) afin de déterminer les schémas équivalents donnant les meilleures valeurs approchées des valeurs expérimentales.

Nous avons constaté (chapitre III) qu'à hautes températures et hautes concentrations d'hydrogène, le diagramme d'impédance avait l'allure d'un demi-cercle, à basses températures et basses concentrations d'hydrogène, le demi-cercle était légèrement aplati. Dans le premier cas, nous pensons avoir affaire à un seul processus physique, décrit par un circuit (RC) parallèle, dans le second cas à deux processus physiques, décrits par deux circuits (RC) parallèles mis en série.

La simulation n'a pas toujours été possible pour l'oxyde d'étain. Elle n'a pu être réalisée que pour les basses températures, basses concentrations et pour les électrodes de palladium et d'or.

**V.3. Paramètres de simulation des circuits équivalents d'une couche d'oxyde mixte d'étain et de manganèse en utilisant des électrodes de Pt:**

Les spectres d'impédance obtenus pour l'oxyde d'étain pur dans le cas d'électrodes de platine n'avaient pas assez de points expérimentaux pour permettre une bonne simulation. C'est pourquoi nous avons seulement travaillé dans le cas des électrodes de platine, sur les données fournies par les couches mixtes d'étain et de manganèse dans les proportions molaires 10/1, 1/1 et 1/10.

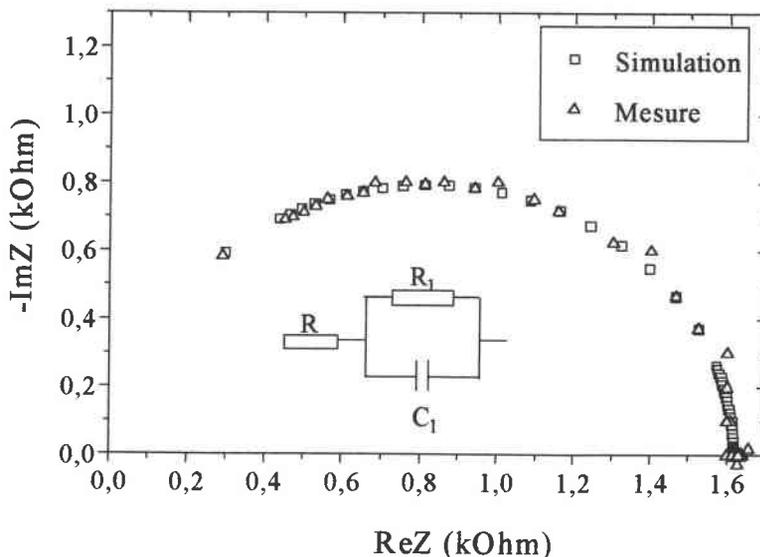


Figure V.1: Les données de l'impédance complexe issues de la simulation et de l'expérience pour une couche d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 à 376°C et 2000 ppm d'hydrogène dans l'azote.

V.3.1. Paramètres de simulation pour une couche mixte d'oxyde d'étain et de manganèse 10/1:

Les tableaux V.1 à V.7 présentent les paramètres des circuits équivalents trouvés pour une couche d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 utilisant des électrodes de platine. Nous notons que, à basses températures et concentrations en hydrogène, une bonne simulation est obtenue à partir d'un circuit R(RC)(RC) (erreurs obtenues <<10%). A température et concentration en hydrogène moyennes et élevées, un circuit plus simple R(RC) ou(RC) convient (erreurs obtenues <1%).

Tableau V.1: 200 ppm d'hydrogène dans l'azote:

T(°C)	R <sub>1</sub> (Ω)	R <sub>2</sub> (Ω)	C <sub>2</sub> (pF)	$\nu_0(R_2C_2)$ (MHz)	R <sub>3</sub> (kΩ)	C <sub>3</sub> (pF)	$\nu_0(R_3C_3)$ (kHz)
300	133	702	39,3	5,77	110	35,4	40,9
325	154	646	45	5,47	81,4	35,6	54,9
351	131	541	43,3	6,79	59,4	35,7	40,9
375	149	483	50,2	6,56	40,8	35,9	109
402	157	421	56,7	6,67	29,3	36,2	150
453	169	391	67,3	6,05	16,3	36,8	265
534	177	448	72	4,93	7,46	38,1	560

*Tableau V.2: 400 ppm d'hydrogène dans l'azote:*

T(°C)	R <sub>1</sub> (Ω)	R <sub>2</sub> (Ω)	C <sub>2</sub> (pF)	v <sub>0</sub> (R <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ) (MHz)	R <sub>3</sub> (kΩ)	C <sub>3</sub> (pF)	v <sub>0</sub> (R <sub>3</sub> C <sub>3</sub> ) (kHz)
300	125	809	39,9	4,93	117	28,7	47,4
326	156	370	119	3,61	79,4	28,6	70,1
351	155	355	117	3,83	61,3	29,5	88
375	164	362	135	3,26	53,2	29,9	100
401	206	689	166	1,39	43,8	31,6	115
426	188	597	154	1,73	34,8	31,4	146
452	213	1500	141	0,75	31,1	34,7	147
476	168	743	144	1,49	26,4	32,1	188
502	173	803	145	1,37	20,1	32,8	241
527	15	564	170	1,66	20,4	30,5	256

*Tableau V.3: 600 ppm d'hydrogène dans l'azote:*

Circuit équivalent R(RC)(RC):

T(°C)	R <sub>1</sub> (Ω)	R <sub>2</sub> (Ω)	C <sub>2</sub> (pF)	v <sub>0</sub> (R <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ) (MHz)	R <sub>3</sub> (kΩ)	C <sub>3</sub> (pF)	v <sub>0</sub> (R <sub>3</sub> C <sub>3</sub> ) (kHz)
299	68,3	851	33,9	5,52	95,9	30,2	55
326	153	383	97,4	4,27	90,9	30,6	57,2
351	157	377	114	3,7	82,1	31,1	62,3
377	157	367	116	3,74	58,7	31,3	86,6
400	166	419	130	2,92	39	31,7	129
426	167	454	136	2,58	25,3	32,1	196
452	173	701	133	1,71	23,1	33,7	204
477	119	243	135	4,85	14,8	31,5	341
501	139	565	139	2,03	10,9	34,3	426
527	136	657	123	2,28	10,9	33,6	435

*Tableau V.4: 600 ppm d'hydrogène dans l'azote:*

Circuit équivalent R(RC):

<b>T(°C)</b>	<b>R<sub>1</sub>(Ω)</b>	<b>R<sub>2</sub>(kΩ)</b>	<b>C<sub>2</sub>(pF)</b>	<b>v<sub>0</sub>(R<sub>2</sub>C<sub>2</sub>) (kHz)</b>
<b>326</b>	251	90.63	28.69	61.2
<b>351</b>	235	82.10	29.19	66.4
<b>377</b>	233	58.76	29.23	92.7
<b>400</b>	224	39.20	29.17	139.2
<b>426</b>	214	25.52	29.16	213.9
<b>452</b>	208	23.59	29.28	230.4
<b>477</b>	191	14.91	29.11	366.7
<b>501</b>	166	11.43	29.29	475.4

*Tableau V.5: 800 ppm d'hydrogène dans l'azote:*

<b>T(°C)</b>	<b>R (Ω)</b>	<b>C (pF)</b>	<b>v<sub>0</sub>(RC) (MHz)</b>
<b>299</b>	70,6	13,5	0,17
<b>326</b>	64,6	13,5	0,18
<b>350</b>	40,7	13,5	0,29
<b>376</b>	26	13,5	0,45
<b>402</b>	11,4	13,6	1,03
<b>454</b>	8,77	13,4	1,35
<b>531</b>	3,84	13,6	3,05

*Tableau V.6: 1000 ppm d'hydrogène dans l'azote:*

<b>T(°C)</b>	<b>R (kΩ)</b>	<b>C (pF)</b>	<b><math>\nu_0(RC)</math> (MHz)</b>
<b>298</b>	54,7	17,1	0,17
<b>350</b>	25,7	13,6	0,46
<b>376</b>	10,4	13,6	1,13
<b>402</b>	7,48	15,7	1,36
<b>427</b>	5,66	15,8	1,78
<b>478</b>	3,67	14,6	2,97
<b>532</b>	2,85	13,5	4,14

*Tableau V.7: 1500 ppm d'hydrogène dans l'azote:*

<b>T(°C)</b>	<b>R (kΩ)</b>	<b>C (pF)</b>	<b><math>\nu_0(RC)</math> (MHz)</b>
<b>299</b>	42,9	26,7	0,13
<b>353</b>	12,9	24,1	0,51
<b>376</b>	8,15	18,8	0,10
<b>400</b>	4,29	19,0	1,95
<b>453</b>	3,47	20,2	2,27
<b>530</b>	2,26	21	3,35

*Tableau V.8: 2000 ppm d'hydrogène dans l'azote:*

T(°C)	R (kΩ)	C (pF)	$\nu_0(RC)$ (MHz)
300	19,4	21,4	0,38
325	3,8	17,9	2,34
350	2,61	17,6	3,46
375	1,63	16,5	5,92
402	1,4	15,7	7,24
454	1,67	17,3	5,51
534	0,89	16,8	10,6

*Tableaux V.1 à V.8: Paramètres de simulation des circuits équivalents R(RC)(RC) et R(RC) d'une couche mixte d'oxyde d'étain et de manganèse 10/1 en utilisant des électrodes de platine.*

$\nu_0$  est la fréquence qui correspond au maximum du demi-cercle ( $\nu_0 = \frac{1}{2\pi RC}$ ).

En comparant les tableaux V.3 et V.4, nous pouvons noter que la capacité "basses-fréquences" du circuit équivalent R(RC)(RC) et la capacité du circuit équivalent R(RC) sont quasiment égales. La valeur de  $\nu_0$  "basses-fréquences" du circuit équivalent R(RC)(RC) et celle du circuit équivalent R(RC) sont plus proches, et varient de la même façon en fonction de la température. Nous concluons donc qu'aux hautes concentrations de gaz et de températures, le demi-cercle "hautes-fréquences" du circuit équivalent R(RC)(RC) disparaît. Seul le demi-cercle "basses-fréquences" persiste pour donner un circuit équivalent R(RC) [43].

Nous pouvons noter également que, quelles que soient les températures et les concentrations de gaz étudiées, la capacité "basses-fréquences" du circuit équivalent R(RC)(RC) et la capacité du circuit équivalent R(RC) restent constantes, avec une valeur comprise entre 13 et 50 pF [47], qui est proche de la capacité trouvée par F.-J. Schmitte et collaborateurs [46], compte tenu des erreurs expérimentales.

La figure V.1 représente les diagrammes d'impédance correspondants issus de la simulation et de l'expérience à 2000 ppm d'hydrogène et à 376°C. La figure V.2 représente les diagrammes d'impédance à 600 ppm de gaz et à 351°C pour deux circuits équivalents R(RC) et R(RC)(RC).

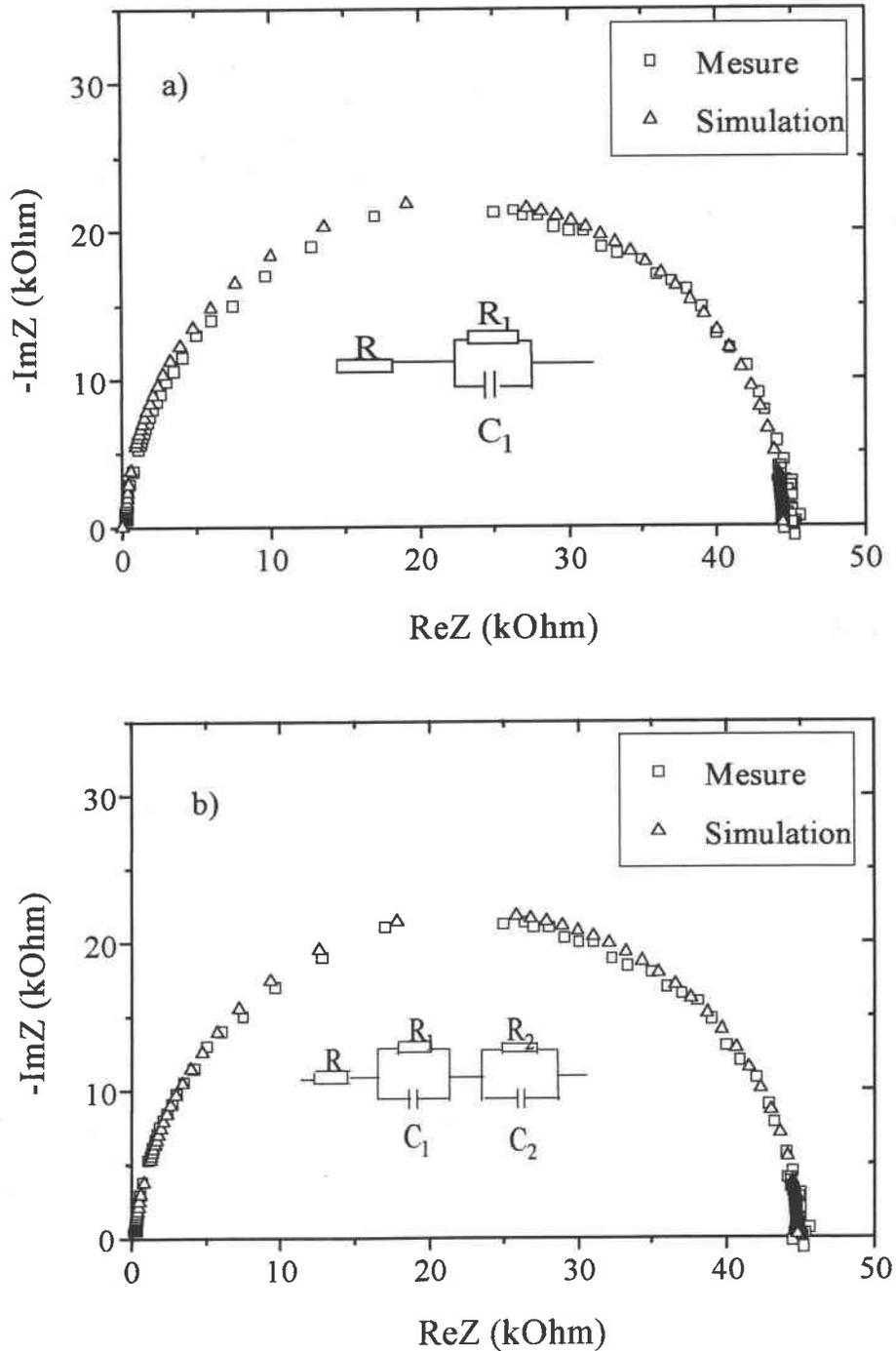


Figure V.2: Les données de l'impédance complexe issues de la simulation et de l'expérience pour une couche d'oxyde d'étain mélangée 10/1 à 351°C et 600 ppm d'hydrogène dans l'azote a) circuit équivalent R(RC) et b) circuit équivalent R(RC)(RC).

V.3.2. Paramètres de simulation des circuits équivalents d'une couche d'oxyde d'étain mélangée dans la proportion molaire 1/1 pour deux concentrations de gaz: 600 et 1500 ppm d'H<sub>2</sub> dans N<sub>2</sub>:

Nous avons de la même manière que pour les couches de proportion molaire 10/1, travaillé avec les deux sortes de circuits équivalents déjà testés: R(RC)(RC) et R(RC).

Les tableaux V.9 et V.10 présentent la simulation correspondant à ces deux schémas équivalents pour des mesures de 600ppm d'hydrogène dans l'azote.

600 ppm d'hydrogène dans l'azote:

Tableau V.9: Circuit équivalent R(RC)(RC):

T (°C)	R <sub>1</sub> (Ω)	R <sub>2</sub> (MΩ)	C <sub>2</sub> (pF)	v <sub>0</sub> (R <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ) (kHz)	R <sub>2</sub> (kΩ)	C <sub>3</sub> (pF)	v <sub>0</sub> (R <sub>3</sub> C <sub>3</sub> ) (kHz)
326		1,08	14,1	10,45	16,5	262	36,82
351		0,012	281	48	754	141	14,97
377		0,018	1,9	45,77	530	145	20,74
402		0,38	14,4	29,24	11,7	210	64,78
427		0,011	187	76,26	284	145	38,65
452		0,185	17,7	48,6	41,3	560	68,82
477		0,16	15,9	63,35	18,3	890	97,72
502		0,02	143	56,5	121	150	88,28
532		0,098	14,5	112,23	12,3	188	111

Tableau V.10: Circuit équivalent R(RC):

T (°C)	R <sub>1</sub> (Ω)	R <sub>2</sub> (MΩ)	C <sub>2</sub> (pF)	v <sub>0</sub> (R <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ) (kHz)
326	6,36	1,09	13,46	10,83
351	6,55	0,76	13,5	15,41
377	6,13	0,55	13,5	21,55
402	5,52	0,39	13,5	30,15
427	3,83	0,29	13,5	40,1
452	2,74	0,23	13,5	52,16
477	3,72	0,18	13,52	67
502	5,57	0,14	13,5	84,2
532	4,47	0,11	13,53	107,17

*Tableaux V.9 et V.10: Paramètres de simulation des circuits équivalents R(RC)(RC) et R(RC) d'une couche mixte d'oxyde d'étain et de manganèse 1/1 en utilisant des électrodes de platine.*

Le circuit équivalent R(RC)(RC) correspond moins bien aux mesures d'impédance complexe effectuées sur l'oxyde mixte d'étain et de manganèse 1/1 aux basses concentrations de gaz que le circuit équivalent R(RC) (erreurs largement supérieures à 10%).

Les erreurs correspondant au circuit (RC) "hautes-fréquences" du circuit R(RC)(RC) sont très supérieures (>>10%) à celles correspondant au circuit (RC) "basses-fréquences" et au circuit R(RC).

Par conséquent, le circuit R(RC) correspondant mieux aux mesures d'impédance complexe effectuées dans ce cas là.

Dans le cas de la mesure à 1500ppm d'hydrogène dans l'azote, nous trouvons sans ambiguïté un seul circuit R(RC) avec des erreurs très faibles (tableau V.11). Nous constatons que la capacité du circuit R(RC) reste pratiquement constante quelles que soient la température et la concentration de gaz utilisées.

Tableau V.11: 1500 ppm d'hydrogène dans l'azote:

T (°C)	R <sub>1</sub> (Ω)	R <sub>2</sub> (MΩ)	C <sub>2</sub> (pF)	$\nu_0(R_2C_2)$ (kHz)
325	-	0,89	13,2	13,55
351	-	0,58	13,2	20,61
377	-	0,40	13,2	30,14
402	-	0,29	13,3	41,26
427	-	0,21	13,1	56,77
452	-	0,16	13	77,5
477	-	0,12	13,2	104,85
502	-	0,085	13,2	141,2
533	-	0,06	13,3	198,8

Tableaux V.11: Paramètres de simulation du circuit équivalent R(RC) d'une couche mixte d'oxyde d'étain et de manganèse 1/1 en utilisant des électrodes de platine.

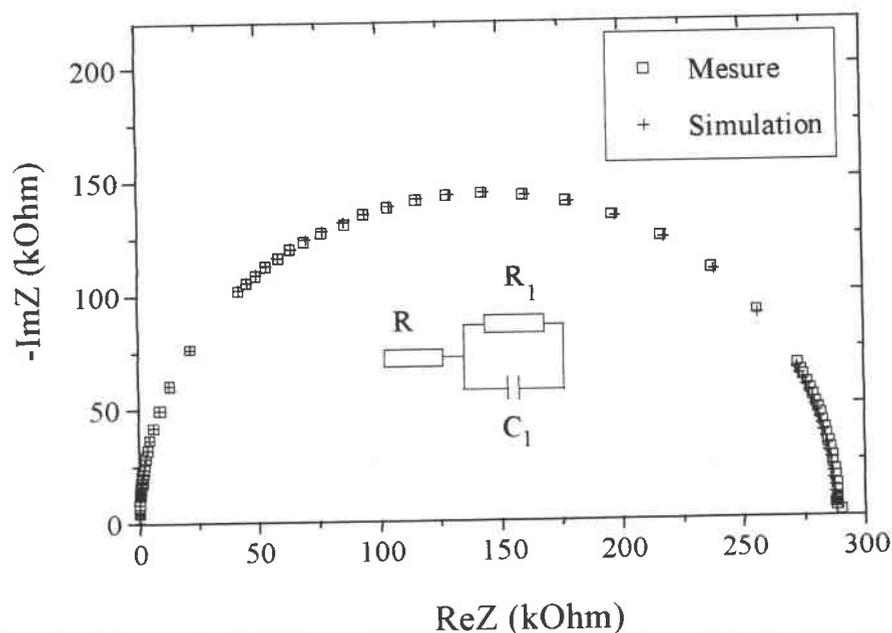


Figure V.3: Les données de l'impédance complexe issues de la simulation et de l'expérience pour une couche d'oxyde d'étain mélangée 1/1 à 402°C et 1500 ppm d'hydrogène dans l'azote.

V.3.3. Paramètres de simulation pour une couche mixte d'oxyde d'étain et de manganèse 1/10:

Les deux tableaux V.12 et V.13 présentent les paramètres de simulation d'un circuit équivalent R(RC) pour une couche d'oxyde d'étain mélangé 1/10 à 600 et 1500 ppm d'hydrogène dans l'azote.

Tableau V.12: 600 ppm d'hydrogène dans l'azote:

T (°C)	R <sub>1</sub> (Ω)	R <sub>2</sub> (MΩ)	C <sub>2</sub> (pF)
391	12,04	1,38	13,96
400	12,03	1,20	13,96
425	10,21	0,83	13,95
451	9,73	0,59	13,94
502	9,88	0,33	13,94
542	10,41	0,23	13,95

Tableau V.13: 1500 ppm d'hydrogène dans l'azote:

T (°C)	R <sub>1</sub> (Ω)	R <sub>2</sub> (MΩ)	C <sub>2</sub> (pF)
428	11,95	1,34	14
452	14,04	1,15	14
477	14,54	0,95	14,01
502	15,46	0,79	14
527	21,26	0,72	14,03
542	25,59	0,79	14,05

Quelles que soient la température et la concentration de gaz étudiée, nous n'avons trouvé qu'un seul demi-cercle dans les mesures d'impédance complexe, donc un seul circuit équivalent R(RC) (erreurs inférieures à 1%) dont la capacité est pratiquement constante.

La figure V.4 présente les données d'impédance complexe issues de la simulation et de l'expérience pour une couche mixte d'oxyde d'étain et de manganèse 1/10 à 477°C et 1500 ppm d'hydrogène dans l'azote.

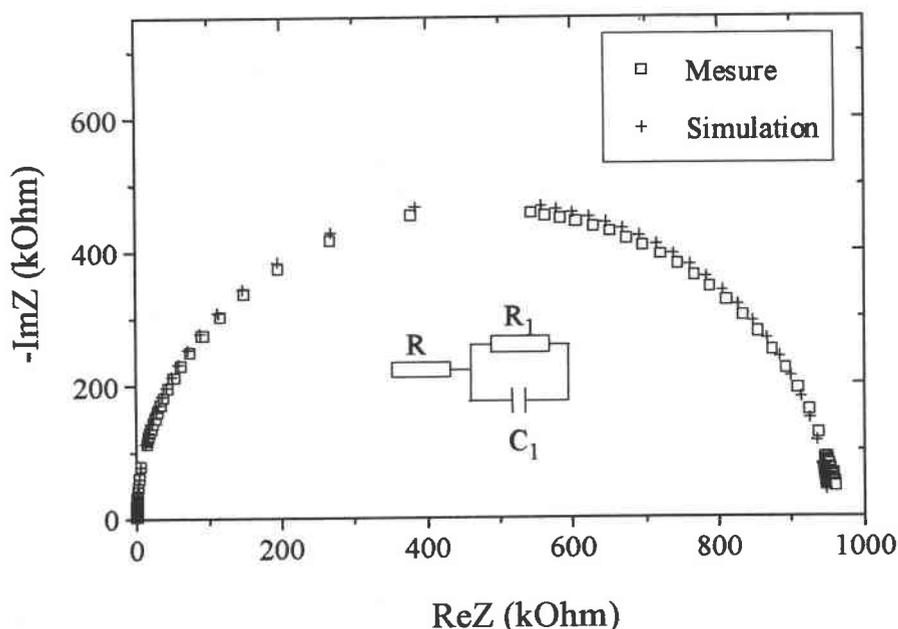


Figure V.4: Les données d'impédance complexe issues de la simulation et de l'expérience pour une couche mixte d'oxyde d'étain et de manganèse 1/10 à 477°C et 1500 ppm d'hydrogène dans l'azote.

Nous avons observé que, plus la quantité d'oxyde de manganèse dans le mélange  $\text{SnO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3$  augmente, plus on a tendance à trouver un seul demi-cercle dans le spectre d'impédance complexe pour toutes les températures et concentrations de gaz étudiées.

#### V.4. Paramètres de simulation des circuits équivalents d'une couche d'oxyde d'étain pur et d'une couche d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 en utilisant des électrodes de Palladium et d'or:

Nous rappelons que la proportion 10/1 a présenté la meilleure sensibilité à l'hydrogène, c'est pourquoi nous présentons ici le travail comparatif entre des couches d'oxyde d'étain pur et des couches d'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1.

V.4.1. Oxyde d'étain pur à électrodes de palladium:

Cette étude n'a porté que sur de faibles concentrations d'hydrogène dans l'azote. Au-delà de 600ppm, les points expérimentaux n'étaient pas suffisants pour obtenir une simulation correcte. Seul le circuit R(RC) a donné de bons résultats (erreurs obtenues <1%).

Les tableaux V.14 à V.16 présentent les paramètres de simulation pour des concentrations allant de 200 à 600ppm d'hydrogène dans l'azote.

Tableau V.14: 200ppm d'hydrogène dans l'azote:

<b>T (°C)</b>	<b>R<sub>1</sub> (Ω)</b>	<b>R<sub>2</sub> (kΩ)</b>	<b>C<sub>2</sub> (pF)</b>	<b>v<sub>0</sub>(R<sub>2</sub>C<sub>2</sub>) (kHz)</b>
<b>252</b>	-	6.19	13.7	1.86
<b>300</b>	5.5	3.54	14.3	3.14
<b>350</b>	10	2.66	14.6	4.09
<b>374</b>	-	2.53	14.65	4.3
<b>400</b>	7.55	2.59	14.31	4.29
<b>425</b>	-	2.87	13.81	3.99
<b>452</b>	-	3.51	13.32	3.40
<b>476</b>	6.77	3.77	14	3.01
<b>501</b>	-	4.04	13.81	2.85

*Tableau V.15: 400ppm d'hydrogène dans l'azote:*

T (°C)	R <sub>1</sub> (Ω)	R <sub>2</sub> (kΩ)	C <sub>2</sub> (pF)	v <sub>0</sub> (R <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ) (kHz)
251	3.99	11.51	13.15	1.05
302	2.32	6.21	13.07	1.96
353	1.56	2.94	13.15	4.11
404	1.07	1.57	13.34	7.58
427	0.90	1.22	14.14	9.22
451	0.81	1.06	13.81	10.82
476	0.78	0.98	14.36	11.27
501	-	1.12	14.95	9.52
527	-	1.01	16.57	9.51

*Tableau V.16: 600ppm d'hydrogène dans l'azote:*

T (°C)	R <sub>1</sub> (Ω)	R <sub>2</sub> (kΩ)	C <sub>2</sub> (pF)	v <sub>0</sub> (R <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ) (kHz)
252	-	3.23	14.68	3.355
304	-	2.96	14.28	3.76
354	--	2.97	14.07	3.805
405	-	3.40	14.23	3.29
425	-	3.20	14.60	3.41
453	-	2.995	15.03	4.08
476	-	2.21	15.19	4.74
502	-	1.84	15.41	5.62
526	-	1.46	15.01	7.26

*Tableaux V.14 à V.16: Paramètres de simulation pour des concentrations allant de 200 à 600ppm d'hydrogène dans l'azote d'une couche d'oxyde d'étain à électrodes de palladium.*

Les erreurs trouvées sur la résistance et la capacité du circuit (RC) sont très faibles (inférieures à 1%). Par contre la résistance série présente une grande erreur d'estimation, car le spectre d'impédance n'est pas forcément complet.

Nous remarquons ici aussi que la capacité est pratiquement constante quelles que soient la températures ou la concentration étudiées

V.4.2. Oxyde mixte d'étain et de manganèse à électrodes de palladium:

Nous avons obtenu des spectres d'impédance assez complets pour effectuer une simulation pour toutes les températures et concentrations étudiées.

Les tableaux V.17 et V. 18 présentent les paramètres de simulation correspondant (a) à un circuit R(RC)(RC) et (b) à un circuit R(RC).

Tableau V.17: 600 ppm d'hydrogène dans l'azote:

(a): Circuit équivalent R(RC)(RC) :

T (°C)	R <sub>1</sub> (Ω)	R <sub>2</sub> (kΩ)	C <sub>2</sub> (pF)	$\nu_0(R_2C_2)$ (kHz)	R <sub>3</sub> (kΩ)	C <sub>3</sub> (pF)	$\nu_0(R_3C_3)$ (kHz)
300	4	724	13,9	16	7	320	71
326	-	360	13,5	33	0,4	86,5	464
376	-	51,3	13,5	229	370	89	4833
401	-	27	13,6	433	530	89,4	3359
427	-	16,8	13,4	676,7	0,4	35,6	1192
451	-	13,1	13,35	900	0,1	419	372
477	-	10,0	13,36	1175	496	7,48	4291
523	-	-	-	-	-	-	-

(b): Circuit équivalent R(RC):

T (°C)	R <sub>1</sub> (Ω)	R <sub>2</sub> (kΩ)	C <sub>2</sub> (pF)	v <sub>0</sub> (R <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ) (kHz)
300	-	729	13,4	16
326	-	360	13,4	33
376	-	51,3	13,5	230
401	-	270	13,5	437
427	-	17,2	13,5	686
451	-	13,2	13,5	896
477	-	10	13,5	1182
523	-	6,8	13,35	1771

*Tableau V.18: 1500 ppm d'hydrogène dans l'azote:*

T (°C)	R <sub>1</sub> (Ω)	R <sub>2</sub> (kΩ)	C <sub>2</sub> (pF)	v <sub>0</sub> (R <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ) (kHz)
300	-	291	13,42	41
326	-	138,9	13,43	85
351	-	63,5	13,4	187
377	-	30,4	13,38	391
401	-	16,65	13,27	720
427	-	10,5	13,2	1148
452	-	7,4	13,05	1648
477	-	6,3	13,2	1914
529	-	4,5	13,2	2680

*Tableaux V.17 et V.18: Paramètres de simulation correspondant à un circuit R(RC)(RC) et à un circuit R(RC) d'une couche d'oxyde mixte d'étain et de manganèse en utilisant des électrodes de palladium.*

Le circuit "hautes-fréquences" présente des erreurs très importantes dès la concentration de 600ppm. D'autre part, nous constatons encore que la capacité reste pratiquement constante quelles que soient la température et la concentration étudiées.

V.4.3. Oxyde d'étain pur à électrodes d'or:

Le seul circuit permettant une bonne simulation est le circuit R(RC). Les tableaux V.19 à V.21 présentent les paramètres de simulation correspondant au circuit R(RC) sous azote pur et à des concentrations de 400 et 600ppm d'hydrogène dans l'azote.

Tableau V.19: sous azote:

T (°C)	R <sub>1</sub> (Ω)	R <sub>2</sub> (kΩ)	C <sub>2</sub> (pF)	v <sub>0</sub> (R <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ) (kHz)
250	21.38	0.87	14	13.10
303	-	2.14	14.36	5.81
354	-	4.18	13.57	2.81
378	-	5.05	13.50	2.33
403	-	6.33	13.30	1.89
427	-	7.09	13.40	1.67
452	-	7.98	13.41	1.49
503	-	8.32	13.31	1.44
527	-	8.06	13.28	1.49

*Tableau V.20: 400 ppm d'hydrogène dans l'azote:*

T (°C)	R <sub>1</sub> (Ω)	R <sub>2</sub> (kΩ)	C <sub>2</sub> (pF)	v <sub>0</sub> (R <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ) (kHz)
250	3.9	4.00	15.49	2.56
303	3.55	4.5	15.51	2.28
354	2.03	4.06	15.34	2.56
379		3.09	15.1	3.41
403	4.41	2.27	14.99	4.67
427	-	1.79	14.70	6.05
451	7.32	1.45	14.71	7.43
477	1.65	1.53	14.86	7.02
502	9	1.64	14.51	6.71
527	-	1.71	14.12	6.59

*Tableau V.21: 600 ppm d'hydrogène dans l'azote:*

T (°C)	R <sub>1</sub> (Ω)	R <sub>2</sub> (kΩ)	C <sub>2</sub> (pF)	v <sub>0</sub> (R <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ) (kHz)
250	2.99	1.51	14.89	7.06
303	2.46	2.28	14.69	4.74
353	-	2.28	14.26	4.88
379	-	2.01	14.20	5.58
403	-	1.48	14.19	7.58
427	-	1.22	13.77	9.45
453	-	1.03	13.56	11.40

*Tableaux V.19 à V.21: Paramètres de simulation sous azote et à des concentrations de 400 et 600ppm d'hydrogène dans l'azote d'une couche d'oxyde d'étain à électrodes d'or.*

L'erreur sur la résistance série est importante, par contre, les erreurs sur les paramètres du circuit (RC) sont de l'ordre de 0.6% pour les résistances et 1.4% pour les capacités. La capacité est pratiquement constante.

V.4.4. Oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1 à électrodes d'or:

Nous obtenons aussi un seul circuit R(RC), avec les mêmes types d'erreurs que précédemment, et une capacité quasiment constante.

Tableau V.22: 600 ppm d'hydrogène dans l'azote:

T (°C)	R <sub>1</sub> (Ω)	R <sub>2</sub> (kΩ)	C <sub>2</sub> (pF)	v <sub>0</sub> (R <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ) (kHz)	R <sub>3</sub> (kΩ)	C <sub>3</sub> (pF)	v <sub>0</sub> (R <sub>3</sub> C <sub>3</sub> ) (kHz)
200	-	326,3	15,50	31	6,85	90,585	256
253	-	209,3	16,04	47	4,88	78,85	414
304	-	148,8	17,46	61	4,23	58,19	647
328	-	90,1	17,30	102	2,33	59,35	1151
352	-	58,5	16,91	161	1,102	66,59	2169
377	-	44,2	17,16	210	0,625	71,75	3549
402	18,61	26,1	17,00	359	0,35	130,88	3474
454	-	5,2	14,53	2106	-	-	-
505	-	2,7	13,44	4386	-	-	-

*Tableau V.23: 1500 ppm d'hydrogène dans l'azote:*

T (°C)	R <sub>1</sub> (Ω)	R <sub>2</sub> (kΩ)	C <sub>2</sub> (pF)	v <sub>0</sub> (R <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ) (kHz)
201	-	28,12	13,74	412
252	20,71	22,59	14,28	493
303	28,375	12,94	14,55	845
327	-	5,57	14,12	2024
351	-	2,68	13,71	4332
376	-	2,015	14,36	5500
402	-	3,61	20,86	2113
454	-	7,26	23,95	915
505	-	4,55	20,72	1688

*Tableaux V.22 et V.23: Paramètres de simulation à 600 et 1500ppm d'hydrogène dans l'azote d'une couche d'oxyde mixte d'étain et de manganèse à électrodes d'or.*

#### V.4.5. Comparaison des résultats de simulation obtenus avec les trois sortes d'électrodes:

Nous avons vu que, d'une manière générale, les mesures en courant alternatif étaient bien approchées par une simulation correspondant à un circuit R(RC).

Ce n'est que pour des températures basses et des concentrations basses, pour les trois électrodes, que nous avons obtenu un circuit équivalent R(RC)(RC). Toutefois, le second circuit, correspondant aux "hautes-fréquences", était estimé avec une plus grande erreur.

Le tableau V.24 présente les paramètres de simulations du circuit équivalent R(RC) pour les trois sortes d'électrodes à 2000 ppm d'hydrogène dans l'azote. Nous constatons qu'ils ont le même ordre de grandeur.

	<b>R(<math>\Omega</math>)</b>	<b>R<sub>1</sub>(k<math>\Omega</math>)</b>	<b>C<sub>1</sub>(pF)</b>
<b>Au electrode</b>	49	1.47	17.36
<b>Pd electrode</b>	10	6.28	13.16
<b>Pt electrode</b>	31	1.59	17.17

Tableau V.24: Paramètres de simulation du circuit équivalent R(RC) à 2000 ppm d'hydrogène dans l'azote.

D'autre part, nous avons aussi constaté que la capacité du circuit R(RC) était pratiquement constante quelles que soient la température et la concentration utilisées, de même que la composition de la couche, et la nature de l'électrode [47].

La figure V.5 présente la valeur de la capacité du circuit (RC). En tenant compte des erreurs expérimentales, nous pouvons dire que la capacité de simulation est constante pour un échantillon pour toutes les températures et concentrations de gaz., comme il a été observé par M. Labeau et collaborateurs [5]. La valeur de la résistance de simulation et celle de la résistance en courant continu ont pratiquement la même valeur, la résistance de simulation représente donc la résistance de l'échantillon.

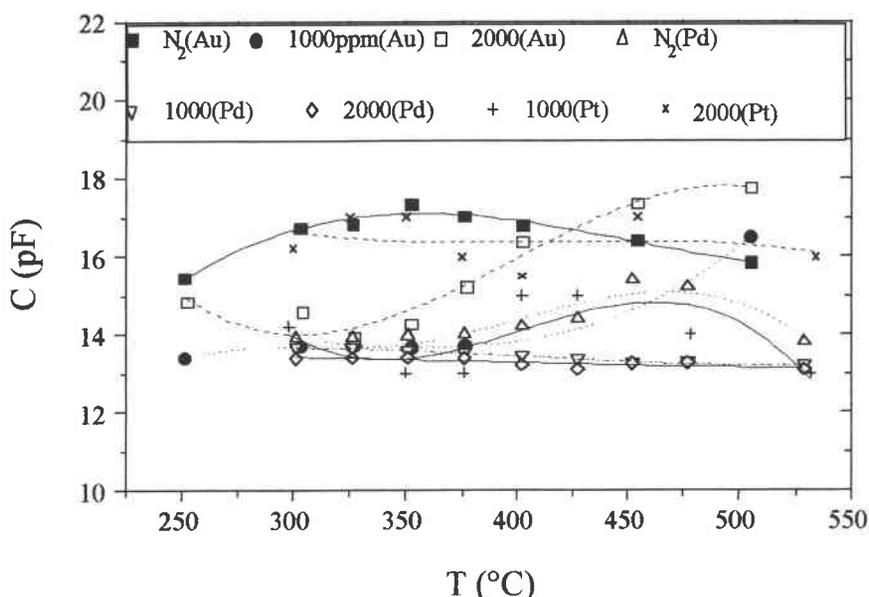


Figure V.5: Capacité en fonction de la température d'une couche mixte d'oxyde d'étain et de manganèse 10/1 en utilisant des électrodes de platine, palladium et or sous azote et pour différentes concentrations d'hydrogène dans l'azote.

### V.5. Conclusion:

Dans le cas de faibles températures et concentrations de gaz, un circuit  $R(RC)(RC)$  a permis un bon ajustement des résultats expérimentaux, quelle que soit la nature des électrodes employées. Par contre, dès 600ppm de concentration d'hydrogène dans l'azote, un circuit  $R(RC)$  ou  $(RC)$  a donné de meilleurs résultats.

Le circuit  $(RC)$  qui disparaît à une fréquence de résonance supérieure au second circuit  $(RC)$ . La fréquence de résonance correspondant à ce dernier a un ordre de valeur correspondant à celui de la fréquence de résonance des circuits  $R(RC)$  ou  $(RC)$ .

D'autre part, la capacité du circuit  $(RC)$  "basses-fréquences" dans le cas du circuit  $(RC)(RC)$  et la capacité du circuit  $(RC)$  peuvent être considérées comme constantes ; compte tenu des erreurs d'estimation elles ont le même ordre de grandeur. La résistance correspondant à cette capacité a pratiquement la même valeur que la résistance mesurée en courant continu. Ceci a été obtenu pour les trois électrodes: platine, palladium et or.

Comme tous les échantillons ont été fabriqués d'une manière identique, nous pouvons affirmer que cette capacité constante correspond à la capacité géométrique de l'échantillon, tandis que la résistance correspond à la résistance volumique, d'autant plus que nous obtenons les mêmes résultats quelle que soit la nature de l'électrode.

Le circuit  $(RC)$  "hautes-fréquences" observé pour les faibles températures et concentrations peut correspondre à un effet de joint de grains [23], qui disparaît très rapidement devant l'effet volumique. D'autre part, les mesures  $I(V)$  présentées dans le chapitre précédent confirme que la présence de gaz entraîne un effet Schottky au niveau de l'électrode, compatible avec le circuit équivalent  $R(RC)$  que nous avons mis en évidence.

## Conclusion générale

Le but de notre travail était de fabriquer et de caractériser des couches minces d'oxyde mixte d'étain et de manganèse afin de réaliser un capteur d'hydrogène sélectif.

La première partie de notre travail a concerné la fabrication de ces couches minces par spray électrostatique assisté par pyrolyse. La caractérisation morphologique, structurale nous a permis de sélectionner les paramètres de fabrication afin d'obtenir de l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> tétragonal, base des capteurs de gaz à oxyde d'étain, sous forme de couche poreuse, permettant une plus grande surface de contact avec le gaz. Une étude quantitative de la composition des couches étudiées nous a montré que la composition des couches était très proche de la composition de la solution de départ, et une cartographie des éléments présents dans la couche étudiée a permis de contrôler la répartition homogène de l'étain et du manganèse. Les études par RX et ESCA ont bien retrouvé la nature de l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> tétragonal et celle de l'oxyde de manganèse Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cubique. Enfin la mesure de l'épaisseur de la couche montre que la variation du temps de dépôt n'entraîne pas une variation linéaire de cette épaisseur, ce qui laisse supposer plutôt une densification de la couche, ce qui est à éviter.

La seconde partie de ce travail concerne la caractérisation électrique sous gaz. Cette caractérisation révèle une bonne stabilité de la réponse, tant en courant continu qu'alternatif, avec absence totale d'hystérésis. Une première étape comprend l'étude d'échantillons comportant des électrodes de platine. Avec la détermination de la résistance volumique des échantillons, nous avons pu calculer leur sensibilité: l'oxyde mixte d'étain et de manganèse de proportion molaire 10/1 révèle une bonne sensibilité, tandis que les autres oxydes présentent une sensibilité médiocre ou nulle. Le maximum de sensibilité est obtenu pour une température de l'ordre de 375°C, ce qui est en accord avec la littérature.

Nous avons trouvé que la résistance avait un comportement d'Arrhénius, ce qui nous a permis de déduire l'énergie d'activation qui régit le processus de conduction des couches étudiées. Pour tous les échantillons, cette énergie a une valeur du même ordre de grandeur, et décroît quand la concentration en hydrogène croît (sauf pour la composition 1/1). Elle est en accord avec la littérature.

Les mesures en courant continu révèlent un temps de réponse important à l'introduction de l'hydrogène, tandis que les mesures  $I(V)$  montrent plutôt un comportement ohmique à l'interface oxyde | électrode sauf pour la composition 10/1, qui présente la meilleure sensibilité à l'hydrogène.

La seconde étape concerne l'étude de couches d'oxyde d'étain et d'oxyde mixte d'étain et de manganèse de proportion molaire 10/1, qui a révélé une bonne sensibilité et une bonne sélectivité à l'hydrogène, en utilisant des électrodes d'or et de palladium.

Lors des mesures en courant alternatif, nous avons trouvé une réponse similaire à celle obtenue en utilisant des électrodes de platine, et confirmé la bonne sensibilité des échantillons d'oxyde mixte d'étain et de manganèse de composition 10/1.

De même, les résistances de tous les échantillons présentent un comportement d'Arrhénius, d'où nous avons extrait l'énergie d'activation correspondant au processus de conduction. Les valeurs de cette énergie sont du même ordre de grandeur, quelle que soit l'électrode employée (Pt, Pd, Au), diminuant quand la concentration en hydrogène augmente, ce qui a déjà été mentionné dans la littérature.

Les courbes  $I(V)$  présentent un comportement non-linéaire pour l'oxyde mixte d'étain et de manganèse 10/1, plus visible aux hautes concentrations d'hydrogène. Cet effet est plus prononcé pour les électrodes d'or et de palladium. Nous pouvons cependant dire qu'il existe un effet Schottky à l'interface oxyde métallique | électrode dû à la présence d'hydrogène.

Enfin l'exploitation des diagrammes d'impédance nous a permis de trouver un seul type de schéma équivalent  $R(RC)$  pour toutes les compositions des couches étudiées et les trois natures d'électrode, qui indique qu'un seul processus de conduction est majoritaire. La capacité de ce circuit équivalent est constante, aux erreurs expérimentales près, pour un échantillon donné, quelles que soient la température ou la concentration d'hydrogène appliquées. Ce résultat est en accord avec l'effet Schottky à l'interface oxyde métallique | électrode dû à la présence d'hydrogène mis en évidence lors de l'étude des courbes  $I(V)$ . La résistance correspond à la résistance en courant continu de l'échantillon. Ces résultats nous permettent de dire que cette capacité correspond à la capacité géométrique de l'échantillon, et la résistance à la résistance volumique de l'oxyde, le petit circuit  $(RC)$  additionnel trouvé à faible température et faible concentration d'hydrogène dans l'azote pouvant correspondre à un effet de joints de grains, disparaissant rapidement devant l'effet volumique.

**Références:**

- [1] U. Hofer, K. Steiner and E. Wagner, *Contact and sheet resistances of SnO<sub>2</sub> thin films from transmission-line model measurements*, *Sensors and Actuators B* 26-27 (1995) 59-63
- [2] I. Sayago, J. Gutiérrez, L. Arés, J.I. Robla, M.C. Horillo, J. Getino, J. Rino and J.A. Agapito, *The effect of additives in tin oxide on the sensitivity and selectivity to No<sub>x</sub> and CO*, *Sensors and Actuators B* 26-27 (1995) 19-23
- [3] I. Sayago, J. Gutiérrez, L. Arés, J.I. Robla, M.C. Horillo, J. Getino, J. Rino and J.A. Agapito, *Long terme reliability of sensors for detection of nitrogen oxides*, *Sensors and Actuators B* 26-27 (1995) 56-58
- [4] U. Weimar and W. Göpel, *A.c. measurements on tin oxide sensors to improve selectivity and sensitivities*, *Sensors and Actuators B* 26-27 (1995) 13-18
- [5] M. Labeau, U. Scmatz, G. Delabouglise, J. Roman, M. Vallet-Regi and A. Gaskov, *Capacitance effects and gaseous adsorption on pure and doped polycrystalline tin oxide*, *Sensors and Actuators B* 26-27 (1995) 49-52
- [6] K.S. Yoo, N.W. Cho, H.S. Song and H.J. Jung, *Surface morphology and gas-sensing characteristics of SnO<sub>2-x</sub> thin films oxidized from Sn films*, *Sensors and Actuators B* 24-25 (1995) 474-477
- [7] G. Martinelli, M.C. Carotta, L. Passari and L. Tracchi, *A study of the moisture effects on SnO<sub>2</sub> thick films by sensitivity and permittivity measurements*, *Sensors and Actuators B* 26-27 (1995) 53-55
- [8] G. behr and W. Fliegel, *Electrical properties and improvement of the gas sensitivity in multiple-doped SnO<sub>2</sub>*, *Sensors and Actuators B* 26-27 (1995) 33-37

- [9] X. Vilanova, E. Llobet, R. Alcubilla, J.E. Sueiras and X. Correig, *Analysis of the conductance transient in thick-film tin oxide gas sensors*, *Sensors and Actuators B* 31 (1996) 175-180
- [10] I. Sayago, J. Gutiérrez, L. Arés, J.I. Robla, M.C. Horillo, J. Getino and J.A. Agapito, *The interaction of different oxidizing agents on doped tin oxide*, *Sensors and Actuators B* 24-25 (1995) 512-515
- [11] T. Aste, R. Botter and D. Beruto, *Double-layer granular SnO<sub>2</sub> sensors*, *Sensors and Actuators B* 24-25 (1995) 826-829
- [12] G. Williams and G.S.V. Coles, *A study of tin-dioxide gas sensors thermochemistry under conditions of varying oxygen partial pressure*, *Sensors and Actuators B* 24-25 (1995) 573-577
- [13] A.M. Azad, S.A. Akbar, S.G. Mhaisalkar, L.D. Birkefeld and K.S. Goto, *Solide-state gas sensors*, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 139, No. 12 (1992) 3690-3704
- [14] H.S. Park, H.W. Shin, D.H. Yun, H.-K. Hong, C.H. Kwon, K. Lee and S.-T. Kim, *Tin oxide micro gas sensor for detecting CH<sub>3</sub>SH*, *Sensors and Actuators B* 24-25 (1995) 478-481
- [15] G. Martinelli and M.C. Carotta, *Sensitivity to reducing gas as a function of energy barrier in SnO<sub>2</sub> thick-film gas sensor*, *Sensors and Actuators B* 7 (1992) 717-720
- [16] R. Lalauze and C. Pijolat, *A new approach to selective detection of gas by an SnO<sub>2</sub> solide-state sensor*, *Sensors and Actuators* 5 (1984) 55-63
- [17] H. Nanto, T. Morita, H. Habara, K. Kondo Y. Douguchi and T. Minami, *Doping effect of SnO<sub>2</sub> on gas sensing characteristics of sputtered ZnO thin film chemical sensor*, *Sensors and Actuators B* 35-36 (1996) 384-387
- [18] K. Schierbaum, K. Schindler and W. Göpel, *Defect structure and sensing mechanisms of SnO<sub>2</sub> gas sensors: comparative electrical and spectroscopic studies under high pressure-*

*and uhv- conditions*, Proc. of the 2<sup>nd</sup> int. Meeting on chemical sensors, Bordeaux, France 1986

[19] R. Lalauze, N. Bui and C. Pijolat, *Interpretation of the electrical properties of a SnO<sub>2</sub> gas sensor after treatment with sulfur dioxide*, *Sensors and Actuators* 6 (1984) 119-125

[20] S. Roy Morrison, *Semiconductor gas sensors*, *Sensors and Actuators* 2 (1982) 329-341

[21] U. Schmatz, G. Delabouglise and M. Labeau, *Electrical and microstructural studies of SnO<sub>2</sub> ceramics obtained by tin sulfate pyrolysis*, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 141, No. 11 (1994) 3254-3258

[22] K. Ihokura and J. Watson, *The stannic oxide gas sensor: principles and applications*, 1994 by CRC Press, Inc

[23] W. Göpel and K.D. Schierbaum, *SnO<sub>2</sub> sensors: current status and future prospects*, *Sensors and Actuators B* 26-27 (1995) 1-12

[24] E.M. Kelder, O.C.J. Nijs and J. Schoonman, *Low-temperature synthesis of thin films of YSZ and BaCeO<sub>3</sub> using electrostatic spray pyrolysis (ESP)*, *Solide State Ionics* 68 (1994) 5-7

[25] H. Gourari, M. Lumbreras, R. van Landschoot and J. Schoonmann, *Elabortion and characterization of SnO<sub>2</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin layers prepared by electrostatic spray deposition*, *Sensors and Actuators B*, 47 (1998) 189-193

[26] K. H. Cha, H. C. Park et K. H. Kim, *Effect of palladium doping and film thickness on the H<sub>2</sub>-gas sensing characteristics of SnO<sub>2</sub>*, *Sensors and Actuators B* 21 (1994) 91-96

[27] X. Huang, *High Tc ceramic superconductors in chemical devices*, Thèse 1993, Delft University of Technology, the Netherlands

[28] W. Göpel, *Chemisorption and charge transfer at ionic semi-conductor surfaces: implications in designing gas sensors*, *Prog. Surf. Sci.*, 20 (1985) 9-12

[29] P.T. Moseley and B.C. Tofield, *Solid state gas sensors*, Ed. *The Adam Hilger Series on Sensors* (1987)

[30] J. F. McAleer, P. T. Moseley, B. C. Tofield and D. E. Williams, *Factors affecting the performance of SnO<sub>2</sub> as gas sensors*, *Proc. Brit. Ceramic Soc.*, 36 (1985) 89-105

[31] H. Mathieu, *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques (3<sup>e</sup>ed)*, Ed. Masson (1996)

[32] B. Agius, M. Froment et co-auteurs, *Surfaces Interfaces et films minces: observation et analyse*, Ed. Dunod (1990)

[33] M. Lumbreras, *Contribution à l'étude des propriétés structurales, dynamiques et de conduction des halogénures mixtes de plomb PbCl<sub>2x</sub>Br<sub>2(1-x)</sub>*, Thèse d'Etat 1987, Université de Metz, France

[34] N.H.J. Stelzer, C.H. Chen, L.N. Van Rij and J. Schoonman, *Electrostatic Spray Deposition of doped YSZ electrode materials for a monolithic solid oxide fuel cell design*, *Proc. of the 10<sup>th</sup> IEA SOFC Workshop, Annex VII, Les Diablerets, Switzerland, 1997*

[35] K. H. Kim and Ch. G. Park, *Electrical properties and gas-sensing behavior of SnO<sub>2</sub> films prepared by Chemical Vapor Deposition*, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, No. 8 (1991) 2408-2412

[36] C. S. Fadeley and D.A. Shirley, *Multiplet splitting of metal-atom electron binding energies*, *Physical review A*, Vol. 2, No. 4 (1970) 1109-1120

[37] B. Hermismeier J. Osterwalder, D. J. Friedman, B. Sinkouic, T. Tran and C. S. Fadeley, *Spin-polarized photoelectron diffraction and valence-band photoemission from MnO (001)*, *Physical revue B*. Vol. 42, No 18 (1990) 11895-11913

[38] J. F. McAleer, P. T. Moseley, J. O. W. Morris and D. E. Williams, *Tin dioxide gas sensors*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1 83, 132 (1987) 1323-1346

- [39] M.S. Dutraive, R. Lalauze, et C. Pijolat, *Sintering, catalytic effects and defect chemistry in polycrystalline tin dioxide*, *Sensors and Actuators B* 26-27 (1995) 38-44
- [40] R. Lalauze, C. Pijolat, S. Vincent and L. Bruno, *High-sensitivity materials for gas detection*, *Sensors and Actuators B*, 8 (1992) 237-343
- [41] A.M. Azad, S.G. Mhaisalkar, L.D. Birkefeld, S.A. Akbar and K.S. Goto, *Behavior of a new  $ZrO_2-MoO_3$  sensor for carbon monoxide detection*, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 139, No. 10 (1992) 2913-2920
- [42] J. Gutierrez, L. Ares, M.C. Horillo, I. Sayago, J. Agapito and L. Lopez, *Use of complex impedance spectroscopy in chemical sensors characterization*, *Sensors and Actuators B* 4 (1991) 359-363
- [43] H. Gourari, M. Lumbreras, R. van Landschoot and J. Schoonmann, *Use of complex impedance spectroscopy in tin oxide-manganese oxide chemical sensor characterization*, *Proc.-Electrochem. Soc.*, 97-19 (1997) 118-125
- [44] G. Tournier, Ch. Pijolat, R. Lalauze and B. Patissier, *Selective detection of CO and CH<sub>4</sub> with gassensors using SnO<sub>2</sub> doped with palladium*, *Sensors and Actuators B*, 26-27 (1995) 24-28
- [45] Y.M. Son, H.B. Kwan and E.W. Roberts, *The effects of residual chlorides on gas sensing characteristics of tin oxide gas sensors*, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, No. 7 (1991) 2185-2189
- [46] F.-J. Schmitte and G. Wiegleb, *Conductivity behaviour of thick-film tin dioxide gas sensors*, *Sensors and Actuators B* 4 (1991) 473-477
- [47] H. Gourari, M. Lumbreras, R. van Landschoot and J. Schoonmann, *Electrode nature effects on stannic oxide type layers prepared by Electrostatic Spray Deposition*, *Sensors and Actuators B*, accepté

[48] V.N. Mishra, R.P. Agarwal, *Thick-film hydrogen sensor*, *Sensors and Actuators B* 21 (1994) 209-212

[49] P.K. Clifford, *Homogeneous semiconducting gas sensors: a comprehensive model*, *Proc. Int. Meet. On Chemical sensors, Fukuoka, Japan, T. Seiyama et al. (eds)*, Kondansha, Tokyo/Elsevier, Amsterdam (1983) 135-146

[50] T. Seiyama, *A new detector for gaseous components using semiconducting thin films*, *Anal. Chem.* 34 (1962) 1502-1503

[51] K. Nomura, Y. Ujihira, S.S. Sharma, A. Fueda et T. Murakami, *Gas sensitivity of metal oxide mixed tin oxide films prepared by spray pyrolysis*, *Journal of Materials Science* 24 (1989) 937-941

Annexes 1

# Fiches A.S.T.M. relatives à l'oxyde d'étain



	d A	Int.	h k l
SnO	4.85	10	0 0 1
Tin Oxide	2.989	100	1 0 1
Romarchite, syn	2.688	35	1 1 0
	2.418	14	0 0 2
	2.038	<1	1 0 2
Rad: CuK $\alpha$ 1			
Lambda: 1.5405			
Filter: Ni			
d-sp:			
Cutoff:			
Int: Diffractometer			
I/I $\alpha$ 0:			
Ref: Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 4 28 (1955)			
	1.901	14	2 0 0
	1.787	25	1 1 2
	1.604	25	2 1 1
	1.494	12	2 0 2
	1.484	12	1 0 3
Sys: Tetragonal			
at 9.802			
S.G.: P4/mmm (129)			
b:	c: 4.836	A:	C: 1.2720
A:	C:	Z: 2	mp:
Ref: Ibid.			
	1.382	4	1 1 3
	1.344	6	2 2 0
	1.225	4	3 0 1
	1.209	4	0 0 4
	1.202	4	3 1 0
Dx: 0.40	Dm:	SS/FOM: F30-96(.019,45)	
os: >2.0	nwb:	ay:	Sign: ZV:
Ref: Organ, Mandarino, Can. Mineral., 10 916 (1971)			
	1.1747	6	2 2 2
	1.1697	8	2 1 3
	1.1520	2	1 0 4
	1.1026	4	1 1 4
	1.0765	6	3 1 2
Color: Black			
Pattern taken at 26 C. Sample from Baker Chemical Company. Spectroscopic analysis: <0.01% Ca, Cu, Fe, Mg, Sb, Si; <0.001% Al, Ba, Ni, Pb. OPb type. Litharge group. PSC: tP4. Mwt: 134.69. Volume[CO]: 69.91.			
	1.0303	4	3 2 1
	1.0201	4	2 0 4
	0.9985	2	3 0 3
	0.9852	2	2 1 4
	0.9674	<1	0 0 5

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
0.9507	4	4 0 0	0.8524	4	3 1 4	0.8002	2	4 1 3
0.9371	4	1 0 5	0.8503	4	4 2 0			
0.9056	4	4 1 1	0.8405	6	2 1 5			
0.8988	4	2 2 4	0.8062	2	0 0 6			
0.8824	6	3 2 3	0.8020	<1	4 2 2			

Strong lines: 2.99/X 2.69/4 1.90/3 1.60/3 2.42/1 1.90/1 1.49/1 1.48/1

		d Å	Int.	h k l
SnO		5.56	10	0 0 2
		3.71	10	1 1 0
Tin Oxide		3.58	30	1 1 1
		3.12	100	1 1 2
		2.88	20	0 2 0
Rad: CuKα	Lambda: 1.5418	Filter: Ni	d-sp: D.S. -114.6	
Cutoff:	Int: Visual	I/Icor:		
Ref: Donaldson, Moser, Simpson, J. Chem. Soc., 030 (1961)				
		2.78	40	0 2 1
		2.50	30	2 0 0
		2.25	20	1 1 4
		1.994	10	0 2 4
		1.888	20	2 2 0
Sys: Orthorhombic	S.G.: Cmc21 (38)			
a: 5.00	b: 5.72	c: 11.2	A: C:	
A:	B:	C:	Z: 8 mp:	
Ref: Ibid.				
Dx: 8.586	Qm: 5.560	SS/FDM: F25-3(.115,83)		
es:	rwB:	ey:	Sign:	ZV:
Ref:				
Color: Violet-red				
CAS no.: 21651-19-A. Stable in air up to about 270 C. OSn type. C.D. Cell:				
a=5.720, b=11.200, c=5.000, a/b=0.5107, c/b=0.4464, S.G.=Bb21m (38). PSC:				
oC16. Mwt: 134.69. Volume(CD): 320.32.				
		1.857	80	2 2 1
		1.773	40	1 3 0
		1.681	30	2 2 3
		1.662	20	1 1 6
		1.610	20	1 3 3
		1.540	30	3 1 2
		1.429	40	0 4 0
		1.393	20	1 3 5
		1.342	10	0 4 3
		1.251	20	4 0 0
		1.239	20	2 4 0
		1.213	20	2 4 2
		1.183	20	1 1 8
		1.141	20	0 2 9
		1.095	30	4 2 3

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.028	10							

Strong lines: 3.12/X 1.86/8 2.78/4 1.77/4 1.43/4 3.58/3 2.50/3 1.68/3

-1484

Quality: 1

SnO  
2  
Tin Oxide

Rad: Lambda: Filter: d-sp:  
 Cutoff: Int: Visual I/Cor:  
 Ref: Suito, K. et al., Mater. Res. Bull., 10 677 (1975)

Sys: Orthorhombic S.G.:  
 a: 4.714 b: 5.727 c: 5.214 A: Z: 4 C:  
 At B: wp:  
 Ref: Ibid.

Dx: 7.110 Om: SS/FOM: F22-12(.024,78)

sa: mwB: ey: Sign: 2V:  
 Ref:

d A	Int.	h k l
3.64	30	1 1 0
2.984	100	1 1 1
2.861	5	0 2 0
2.609	25	0 0 2
2.508	20	0 2 1
2.365	10	0 1 2
2.120	15	1 1 2
1.927	5	0 2 2
1.819	5	2 2 0
1.768	20	1 3 0
1.749	25	2 0 2
1.718	20	2 2 1
1.568	15	1 1 3
1.492	5	2 2 2
1.488	10	0 2 3
1.483	15	1 3 2
1.455	15	3 1 1
1.381	5	0 4 1
1.257	5	2 2 3
1.213	5	3 3 0
1.191	5	2 4 1
1.141	5	2 0 4

Pattern synthesized at 800 C and 158 kbar. Form II. G.D. Cell: a=5.214,  
 b=5.727, c=4.714, a/b=0.9104, c/b=0.8231. Mwt: 150.69. Volume[CD]: 140.76.

Strong lines: 2.98/X 3.64/3 2.61/3 1.75/3 2.51/2 1.77/2 1.72/2 2.12/2

20-1293

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995 PDF-2 Sets 1-45 database

Quality:

				d Å	Int.	h	k	l
Sn	0			8.17	15	0	0	1
	2	4		4.84	30	1	0	0
Tin Oxide				4.08	5	0	0	2
				3.30	25	1	1	1
				2.916	35	0	2	0
Rad:	Lambda:	Filter:	d-sp:	2.827	15	0	-2	1
Cutoff:	Int: Visual	I/Icor:		2.793	30	-1	1	2
Ref: Lawson, Nature (London), 215 955 (1967)				2.778	5			
				2.721	100	0	0	3
				2.645	50	1	1	2
Sys: Triclinic	S.G.: P <sup>2</sup>							
a: 4.86	b: 5.88	c: 8.20	A:					
A: 93.00	B: 93.35	C: 91.00	Z: 2.16					
Ref: Ibid.								
Dx: 6.451	Dm:	SS/FOM: F <sub>0</sub> -4(-.088,26)						
sa:	rwB:	ey:	Sign:	ZV:				
Ref:								
C.C. Cell: a=5.880, b=8.200, c=4.860, alpha=93.35, beta=91.00, gamma=93.00. a/b=0.7171, c/b=0.5927, S.G.=P <sup>2</sup> , -1. PSC: aP15.12. Mwt: 420.07. Volume[CD]: 233.66.								

Strong lines: 2.72/1 2.65/5 2.92/4 4.84/3 2.79/3 3.30/3 8.17/2 2.83/2

		d Å	Int.	h k l
beta-SnO		3.39	100	
Tin Oxide		3.00	50	
		2.93	50	
		2.89	80	
		2.67	90	
Rad:	Lambda:	Filter:	d-sp:	
Cutoff:	Int: Visual	I/Icor:		
Ref: Weiser, Milligan, J. Phys. Chem., 36 3042 (1932)		2.08	10	
		2.02	40	
		1.773	80	
		1.678	20	
		1.598	20	
Sys:	S.G.:			
a:	b:	c:	A:	C:
A:	B:	C:	Z:	mp:
Ref:		1.499	20	
		1.417	20	
		1.297	20	
		1.208	20	
		1.098	20	
Dx:	Dn:	SS/FOM:		
ω:	ωB:	αy:	Sign:	2V:
Ref:				
CAS no.: 21651-19-4. beta-SnO prepared by heating alpha-SnO above 550 C. Mwt: 194.69.				

Strong lines: 3.39/X 2.89/9 2.67/9 1.77/8 3.00/5 2.93/5 2.02/4 1.68/2

16-737

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995 PDF-2 Sets 1-45 database

Quality:

						d A	Int.	h k l
Sn O						8.17	5	
3 4						3.69	30	
Tin Oxide						3.44	5	
						3.29	100	
						2.818	80	
Rad: CuK $\alpha$ 1	Lambda: 1.5405	Filter: Mono.	d-sp:			2.768	50	
Cutoff:	Int: Visual	I/I $\alpha$ 1:				2.711	60	
Ref: Guzzzi, Ann. Chim. (Rome), 53 1503 (1963)						2.423	40	
						2.237	30	
						1.845	5	
Sys:	S.G.:							
a:	b:	c:	A:	C:		1.822	40	
At:	B:	C:	Z:	mp:		1.806	40	
Ref:						1.767	30	
						1.736	30	
Dx:	Dm:	SS/FON:				1.731	5	
ea:	mb:	ey:	Sign:	2V:		1.719	10	
Ref:						1.644	40	
						1.587	5	
						1.570	5	
Mwt: 420.07.						1.541	10	
						1.819	40	
						1.463	30	
						1.424	10	
						1.407	5	
						1.391	10	

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
1.379	5		1.198	5				
1.357	5		1.190	30				
1.227	5							
1.215	5							
1.210	5							

Strong lines: 3.29/X 2.82/B 2.77/5 2.71/5 2.42/4 1.82/4 1.81/4 1.84/4

Sn O (OH)  
3 2 2

Tin Oxide Hydroxide

Hydroromarchita

Rad: CuK $\alpha$       Lambda: 1.5418      Filter: Ni      d-sp: D.S. -114.6  
Cutoff:          Int: Visual          I/Icor:  
Ref: Mandarino, Royal Ontario Museum, Toronto, Ontario, Canada, ICDD Grant-in-Aid

Sys: Tetragonal      S.G.: P4/mmc (128)      A<sub>1</sub>:      C: 1.1420  
a: 7.89      b:      c: 9.01      Z: [4]      mp:  
A<sub>2</sub>:      B:      C:  
Ref: Howie, Moser, Am. Mineral., 58 552 (1973)

Dx: 5.00      Dm:      SS/FDM: F29-3(.099,94)

est:      nwb:      eyr:      Sign:      2Vi  
Ref:

Color: White  
Specimen from tin pannikin found at Boundry Falls, Winnipeg River, Ontario, Canada. Unit cell revised from a=7.98, c=9.17 to a=7.89 and c=9.01. PSC: tP26. To replace 14-140. Mwt: 422.08. Volume[CD]: 560.89.

d A	Int.	h k l
4.49	3	0 0 2
3.50	100	1 1 2
3.26	50	2 1 1
2.96	90	2 0 2
2.77	90	2 1 2
2.49	40	3 1 0
2.40	20	3 1 1
2.37	2	2 2 2
2.26	20	0 0 4
2.19	1	3 2 0
2.12	1	3 2 1
1.97	1	3 2 2
1.92	50	3 1 3
1.90	50	2 1 4
1.87	<1	4 1 1
1.81	2	4 0 2
1.77	40	3 2 3
1.73	10	4 2 1
1.68	20	3 1 4
1.62	20	4 1 3
1.55	20	5 1 0
1.526	2	5 1 1
1.495	1	4 3 2
1.467	10	5 2 0
1.419	1	

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
1.395	8	4 4 0						
1.358	1	5 3 0						
1.318	2	5 2 3						
1.299	5	3 2 6						
1.194	10	4 0 6						

Strong lines: 3.50/x 2.77/9 2.96/8 3.26/5 1.92/5 1.90/5 2.48/4 1.77/4

33-1374

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995 PDF-2 Sets 1-45 database

Quality:

SnO  
2  
Tin Oxide

d Å	Int.	h k l
2.842	100	1 1 1
2.466	70	2 0 0
2.211	10	2 0 1
1.743	60	2 2 0
1.483	60	3 1 1
1.423	15	2 2 2
1.226	5	4 0 0
1.130	20	3 3 1
1.101	20	4 2 0
1.004	10	4 2 2

Rad: MoK $\alpha$       Lambda: 0.710688      Filter:      d-sp:  
Cutoff:      Int: Visual      I/Icor:  
Ref: Liu, L., Science, 199 422 (1978)

Sys: Cubic      S.G.:      A:      C:  
a: 4.925(5)      b:      c:      Z: 4      mp:  
A:      B:      C:  
Ref: Ibid.

Ox: 8.379      Om:      SS/FCM: F10-12(.041,21)

ee:      mwB:      ey:      Sign:      2V:  
Ref:

X-ray diffraction patterns obtained in situ in a diamond-anvil pressure cell after laser heating and quenching. On release of pressure, transition to alpha-PbO<sub>2</sub> form results in 8% volume change. a0 was measured at room temperature, -250 kbar. Mwt: 150.69. Volume[CD]: 119.46.

Strong lines: 2.84/X 2.47/7 1.74/6 1.48/6 1.13/2 1.10/2 1.42/2 2.21/1

				d A	Int.	h k l
SnO 2				3.347	100	1 1 0
Tin Oxide				2.6427	75	1 0 1
Cassiterite, syn				2.3690	21	2 0 0
				2.3094	4	1 1 1
				2.1189	1	2 1 0
Rad: CuKα1    Lambda: 1.5406    Filter: Mono.    d-sp: Diff.				1.7641	57	2 1 1
Cutoff: 15.0    Int: Diffractometer    I/Icor: 1.9				1.6750	14	2 2 0
Ref: McCarthy, G., Welton, J., Powder Diffraction, 4 156 (1989)				1.5934	6	0 0 2
				1.4984	11	3 1 0
				1.4829	<1	2 2 1
Sys: Tetragonal    S.G.: P42/mmm (136)				1.4392	12	1 1 2
a: 4.7382(4)    b:    c: 3.1871(1)    A:    C: .6726				1.4155	14	3 0 1
A:    B:    C:    Z: 2    mp:				1.3560	<1	3 1 1
Ref: Ibid.				1.3220	6	2 0 2
Dx: 6.99    Om: 7.02    SS/FOM: F30=105(.010,30)				1.3141	<1	3 2 0
es:    mwB: 2.005    ey: 2.0972    Sign: +    2V:				1.2733	<1	2 1 2
Ref: Winchell, A., Winchell, H., Microscopic Character of Artificial Inorg. Solid				1.2147	9	3 2 1
Sub., 69 (1964)				1.1844	9	4 0 0
				1.1544	8	2 2 2
Color: White				1.1492	<1	4 1 0
Peak height intensities. sigma(Iobs) +/- 0.02. 02T1 type. Rutile group,				1.1167	3	3 3 0
rutile subgroup. Also called: tin stone. Also called: wood tin. Si used as				1.0916	7	3 1 2
internal standard. PSC: tP6. To replace 1-657, 14-567 and 21-1250. Structure				1.0810	9	4 1 1
reference: Baur, W., Acta Crystallogr., Sec. A, 9 515 (1956). Mwt: 150.69.				1.0596	9	4 2 0
Volume[CD]: 71.55.				1.0539	<1	3 3 1

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
1.0367	3	1 0 3	0.9497	7	2 1 3	0.8972	<1	2 2 3
1.0138	<1	3 2 2	0.9321	<1	4 1 2			
1.0127	<1	1 1 3	0.9293	3	5 1 0			
1.0055	<1	4 2 1	0.9146	3	3 3 2			
0.9506	4	4 0 2	0.9084	8	5 0 1			

Strong lines: 3.35/X 2.64/B 1.76/G 2.37/2 1.68/1 1.42/1 1.44/1 1.50/1

25-1259

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995 PDF-2 Sets 1-45 database

Quality:

		d Å	Int.	h k l
SnO 2 3		8.2	12	0 1 0
Tin Oxide		5.48	<1	1 0 0
		4.08	3	0 2 0
		3.71	12	0 0 1
		3.45	6	0 -1 1
Rad: Cr		3.30	100	0 1 1
Lambda: 2.28970		3.02	<1	1 0 1
Filter: V		2.829	50	0 -2 1
d-sp:		2.773	25	1 1 1
Cutoff:		2.715	30	0 3 0
Int: Diffractometer				
I/Icor:				
Ref: Hurken, Tromel, Z. Anorg. Allg. Chem., 397 117 (1973)				
Sys: Triclinic		2.446	20	-1 3 0
S.G.: P <sup>2</sup>		2.430	20	1 3 0
a: 5.457		2.255	12	2 2 0
b: 8.179		2.247	12	-2 0 1
c: 3.714		2.184	<1	-2 -1 1
A: 0.6672				
C: 0.4541				
Z: 2				
mp:				
B: 92.3				
C: 90.00				
Ref: Ibid.				
Dx: 5.735				
Dm: 5.900				
SS/FOM: F30=3(.145,77)				
ea:		2.137	1	-2 1 1
mwB:		2.067	1	2 1 1
ey:		2.039	<1	0 4 0
Sign:		2.006	<1	-1 3 1
ZV:		1.929	<1	-2 3 0
Ref:				
Formed by decomposition of SnO above 300 C. PSC: aP10. To replace 1B-1386.				
Mwt: 285.38. Volume[CO]: 165.27.				
		1.883	1	2 2 1
		1.850	2	0 0 2
		1.829	14	0 -1 2
		1.812	18	3 0 0
		1.783	4	0 1 2

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.773	16	3 1 0	1.633	1	-3 -1 1	1.525	1	-3 2 1
1.743	25	0 4 1	1.574	2	0 -3 2			
1.724	8	2 -3 1	1.562	1	1 5 0			
1.703	3	-2 3 1	1.553	<1	-3 -2 1			
1.649	12	1 4 1	1.546	4	-2 -1 2			

Strong lines: 3.30/x 2.83/5 2.72/3 2.77/3 1.74/3 2.45/2 2.43/2 1.81/2

Annexes 2

# Fiches A.S.T.M. relatives à l'oxyde de manganèse



MnD	d Å	Int.	h k l
Manganese Oxide	2.568	60	1 1 1
	2.223	100	2 0 0
	1.571	60	2 2 0
Manganosite, syn	1.340	20	3 1 1
	1.203	14	2 2 2
Rad: CuKα1	Lambda: 1.54056	Filter:	d-sp:
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor:	
Ref: Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 5 45 (1955)	1.1112	12	4 0 0
	1.0198	10	3 3 1
	0.9938	18	4 2 0
	0.9074	16	4 2 2
	0.8554	14	5 1 1
Sys: Cubic	S.G.: Fm3m (225)	A:	C:
a: 4.445	b:	C:	mp:
A:	B:	C:	Z: 4
Ref: Ibid.			
Dx: 5.86	Dm: 5.36	SS/FQH: F11=59(.017,11)	
wt:	MnO: 2.10	wt:	Sign: 2V:
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I			
Color: Green X-ray pattern at 26 C. Spectroscopic analysis of sample (wt.%): Al, Mg, Si <0.1; Ba, Ca, Fe <0.01; Ag, Cu <0.0001. Almost identical data by L.G. Berry for the natural mineral from Franklin Furnace, New Jersey, USA. C:Na type. Halite group, periclase subgroup. PSC: cF8. Mwt: 70.94. Volume[CO]: 87.82.			

Strong lines: 2.22/1 2.57/6 1.57/6 1.34/2 0.89/2 0.91/2 1.20/1 0.88/1



				d Å	Int.	h k l
Mn O						
S O						
Manganese Oxide				4.945	55	-1 1 0
				4.894	100	2 0 0
				4.105	50	-2 0 1
				3.690	7	-1 1 1
				3.106	70	1 1 1
Rad:	Lambda:	Filter:	d-sp:	2.896	55	2 0 1
Cutoff: 17.7	Int:	I/I <sub>0</sub> :		2.865	45	0 2 0
Ref: Keller, L., Arizona State University, Tempe, Arizona, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1989)				2.835	65	-3 1 0
				2.808	90	-3 1 1
				2.543	9	-4 0 1
Sys: Monoclinic S.G.: C2/m (12)				2.472	75	-2 2 0
a: 10.392(3)	b: 5.730(1)	c: 4.886(1)	A: C:	2.447	60	4 0 0
A:	B: 109.62(2)	C:	Z: 2 mp:	2.429	60	0 2 1
Ref: Ibid.				2.409	45	-2 0 2
				2.349	90	-2 2 1
Dx: 4.900	Om:	SS/FDM: F30-71(.011,37)		2.292	40	0 0 2
aa:	mb:	ey:	Sign:	2.227	4	-1 1 2
Ref:			SV:	2.108	12	-3 1 2
Colors: Black				2.036	1	2 2 1
Mn5O8 was prepared by heating Mn3O8 in air at 300 C for 25 days. The oxidation state was verified by iodimetric titration. Synthetic. C.D. Cell: a=9.885, b=5.730, c=4.886, beta=98.00, a/b=1.7251, c/b=0.8492, S.G.=12/m (12). Si used as external standard. PSC: mC26. To replace 20-718. Mwt: 402.69. Volume[CD]: 272.93.				1.956	18	1 1 2
				1.946	16	-5 1 1
				1.909	45	4 0 1
				1.901	80	-4 2 1
				1.881	20	-4 2 0
				1.852	45	-5 1 0, 2 0 2

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.844	35	-2 2 2	1.4817	20	-6 2 1	1.3586	7	-7 1 0
1.789	8	0 2 2	1.4735	6	3 3 1	1.3524	5	-2 4 1
1.776	5	-1 3 1	1.4611	8	-3 3 2	1.3481	4	0 2 3
1.696	4	1 3 1	1.4477	12	4 0 2	1.2955	2	-8 0 1
1.658	25	-4 2 2	1.4364	75	-7 1 1	1.2838	4	2 4 1
1.649	25	-3 3 0	1.4328	45	0 4 0			
1.642	26	-3 3 1	1.4209	20	-5 1 3			
1.621	12	6 0 0	1.4177	25	-6 2 0			
1.621	14	-2 0 3	1.4114	65	-2 2 3			
1.609	35	-6 0 2	1.4073	40	1 3 2			
1.589	80	4 2 1	1.4029	18	-5 3 1, -6 2 2			
1.572	8	3 1 2	1.3953	12	6 0 1, 1 1 3			
1.555	8	5 1 1, 2 2 2	1.3747	5	-2 4 0			
1.551	6	-4 0 3	1.3672	5	0 4 1, -5 3 0			
1.5277	8	0 0 3	1.3638	6	-4 2 3			

Strong lines: 4.89/4 2.81/9 2.35/9 1.80/8 2.47/8 3.11/7 2.84/7 1.41/7

		d Å	Int.	h k l
No 0		4.924	30	1 0 1
9 4		3.089	40	1 1 2
Manganese Oxide		2.891	17	2 0 0
Hausmannite, syn		2.769	85	1 0 3
		2.487	100	2 1 1
Rad: CuKα1 Lambda: 1.54056 Filter: Mono. d-sp: Diff.		2.463	20	2 0 2
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor: 1.50		2.367	20	0 0 4
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 10 98 (1972)		2.0369	20	2 2 0
		[1.8962]	1	2 1 3
		1.8288	7	2 0 4
Sys: Tetragonal S.G.: I41/amd (141)		1.7998	25	1 0 5
a: 5.7821 b: c: 9.4698 A: C: 1.6434		1.7009	10	3 1 2
A: B: C: Z: 4 mp:		1.6405	8	3 0 3
Ref: Ibid.		1.5762	25	3 2 1
Dx: 4.83 Dm: 4.84 SS/FOM: F30-95(.009,34)		1.5443	50	2 2 4
wa: 2.15(2) rwb: 2.48(2) ey: Sign: - 2V:		1.5260	2	2 1 5
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1 713 (1944)		1.4721	3	1 1 6
		1.4405	20	4 0 0
		1.4260	3	3 2 3
		1.3941	4	2 0 6
Color: Brownish black		1.3823	2	4 1 1
Pattern taken at 25 C. Optical data on specimen from Plumas Co., California, USA. The sample was prepared by heating MnO2 from J.T. Baker Chemical Co., Phillipsburg, New Jersey, USA, to 1000 C for 3 days. Opaque mineral optical data on specimen from Thuringia, East Germany: R3R4-19.6-17.6, Disp.-Std., VHN-100-538-566, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Pattern reviewed by Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. Optical data on specimen from Plumas County, California, USA. Mn3O4 type. Spinel group, hausmannite subgroup. W used as internal standard. PSC: 1128. To replace 18-154 and 18-791. Mwt: 228.81. Volume [CO]: 314.41.		1.3487	6	3 0 5
		1.3055	1	3 2 2
		[1.2894]	2	4 2 0
		1.2777	10	4 1 3

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.2421	8	4 2 2	[1.0949]	1	2 0 8	0.9425	3	6 1 1
1.2305	5	4 0 4	1.0826	8	4 3 3	0.9357	2	4 4 4
1.2212	1	3 2 5	1.0632	3	5 2 1	0.9222	2	1 1 10
1.1979	5	2 1 7	1.0325	5	3 2 7	0.9189	2	5 1 6
1.1835	4	3 1 6	1.0235	3	2 2 8	0.9146	6	4 0 8
1.1836	4	0 0 8	1.0185	6	4 4 0			
1.1439	2	4 3 1	0.9981	1	4 2 6			
1.1316	4	4 2 4	0.9845	5	4 3 5			
1.1245	8	4 1 5	0.9743	5	2 1 9			
1.0893	2	5 1 2	0.9874	2	5 3 2			

Strong lines: 2.49/X 2.77/9 1.54/5 3.09/A 4.92/3 1.80/3 1.58/3 2.46/2

		d Å	Int.	h k l
MnO 2 2				
Manganese Oxide				
Bixbyite-C, Mn				
Radi: CuKα		λ: 1.54178	Filter: Mono.	d-sp: Diff.
Cutoff: 15.0		Int: Diffractometer	I/I <sub>0</sub> : 4.5	
Ref: Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1990)				
Syst: Cubic				
a: 0.4091(4)				
b: c: A: C:				
A: B: C: Z: 16 mp:				
Ref: Geller, S., Acta Crystallogr., Sec. B, 27 821 (1971)				
Ox: 5.03 Dn: 4.89 SS/FOM: F90-118(.008,91)				
ω: ρ <sub>w</sub> : σ <sub>y</sub> : Sign: ZV:				
Ref:				
Color: Black				
Peak height intensities. Sample prepared by heating MnCO <sub>3</sub> at 850 C for 48 hours. signs(lobs)=+/-4. Mn2O <sub>3</sub> type. Bixbyite group, bixbyite subgroup. Si used as internal standard. PSC: c180. To replace 2-896, 8-10, 10-69 and 31-825 and validated by calculated pattern. Mwt: 157.87. Volume[CO]: 833.00.				
		4.705	1	2 0 0
		3.842	16	2 1 1
		2.716	100	2 2 2
		2.514	2	3 2 1
		2.352	14	4 0 0
		2.2194	1	4 1 1
		2.1041	1	4 2 0
		2.0053	8	3 3 2
		1.9202	1	4 2 2
		1.8452	9	4 3 1
		1.7182	2	5 2 1
		1.6829	20	4 4 0
		1.6136	1	4 3 3
		1.5882	<1	6 0 0
		1.5263	3	6 1 1
		1.4876	1	6 2 0
		1.4320	4	5 4 1
		1.4180	12	6 2 2
		1.3872	3	6 3 1
		1.3581	2	4 4 4
		1.3307	<1	5 4 3
		1.3050	1	6 4 0
		1.2807	1	7 2 1
		1.2575	1	6 4 2
		1.1949	1	6 5 1

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.1781	1	8 0 0	1.0266	<1	8 4 2	0.9139	<1	9 4 3
1.1582	1	8 1 1	1.0147	1	9 2 1	0.9054	1	10 2 2
1.1409	1	8 2 0	1.0030	<1	6 6 4	0.8971	1	10 3 1
1.1247	1	8 5 3	0.9919	<1	8 5 1			
1.1088	<1	9 2 2	0.9704	1	8 3 2			
1.0998	1	8 3 1	0.9602	1	8 4 4			
1.0792	2	6 8 2	0.9505	1	9 4 1			
1.0654	<1	7 5 2	0.9409	<1	10 0 0			
1.0520	1	9 4 0	0.9318	<1	10 1 1			
1.0391	<1	8 3 3	0.9226	1	10 2 0			

Strong lines: 2.72/1 1.66/3 3.84/2 2.35/1 1.42/1 1.85/1 2.01/1 1.45/1

		d Å	Int.	h k l
alpha-MnO 2				
Manganese Oxide				
		6.919	37	1 1 0
		4.895	53	2 0 0
		3.462	5	2 2 0
		3.093	82	3 1 0
		2.447	24	4 0 0
Radi: CuKα1	Lambda: 1.54056	Filter: Mono.	d-sp: Diff.	
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/ICor:		
Ref: Liles, D., Rossouw, M., Thackeray, M., Div. Mater. Sci. & Tech., CSIR, Pretoria, South Africa, Private Communication, (1982)		2.395	100	2 1 1
		2.307	9	3 3 0
		2.188	5	4 2 0
		2.151	28	3 0 1
		1.9699	2	2 2 1
Sys: Tetragonal	S.G.: I4/m (87)			
a: 9.7847(5)	b:	c: 2.9830(2)	A:	C: .2926
As	BS:	C:	Z: 8	mp:
Ref: Ibid.				
Dx: 4.213	Om:	SS/FOM: F30-48(.014,47)		
gs:	hw:	ey:	Sign:	2V:
Ref:				
		1.5342	58	5 2 1
		1.4315	15	0 0 2
		1.4019	1	1 1 2
		1.3898	1	7 1 0
		1.3742	5	2 0 2
Color: Black				
Prepared by acid treatment of Li2MnO3 (prepared from electrolytic MnO2 and LiOH.H2O at 800 C) with 1-5N H2SO4 at -90 C and dried overnight at 300 C. Chemical analysis showed a residual Li+ content of only 0.028 wt.% and a residual H content of 0.03 wt.% (equivalent to a residual H2O content of 0.29 wt.%). Validated by Rietveld structure refinements using both X-ray and neutron diffraction data. MnO2 type. Si used as internal standard. PSC: t124. Additional powder pattern reference: Rossouw, M. et al., Mater. Res. Bull., 27 221 (1992). Wgt: 86.94. Volume[CO]: 274.10.		1.3478	35	5 4 1
		1.3234	<1	2 2 2
		1.2994	8	3 1 2
		1.2844	3	7 3 0
		1.2352	4	4 0 2

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.2163	10	3 3 2	0.9849	2	7 1 2	0.8854	5	4 1 9
1.1592	2	6 6 0	0.9849	1	6 4 2			
1.1473	3	5 1 2	0.8751	2	8 0 1			
1.1175	2	7 4 1	0.8324	6	2 1 3			
1.0757	9	6 0 2	0.8090	7	6 6 2			

Strong lines: 2.40/X 3.09/B 1.53/B 4.90/S 1.83/S 6.82/A 1.35/A 1.63/Z

MnO 2		d Å	Int.	h k l
Manganese Oxide		4.688	<1	2 0 0
Ramsdellite, syn		4.035	100	1 0 1
		3.235	2	2 0 1
		2.581	46	3 0 1
		2.435	49	2 1 0
Radi: CuKα1    Lambda: 1.54056    Filter: Mono.    d-sp: Diff.				
Cutoff:    Int: Diffractometer    I/Icor:				
Ref: Liles, D., Rossouw, M., Thackeray, M., Div. Mater. Sci. & Tech., CSIR, Pretoria, South Africa, Private Communication, (1982)				
Evs: Orthorhombic    S.G.: Pmm (62)				
a: 9.9720(20)    b: 2.8508(7)    c: 4.4708(8)				
A:    B:    C:    Z: 4    C:    pp:				
Ref: Ibid.				
Dx: 4.88    Dm:    SS/FOM: F30=200(.004,37)				
wt:    mol:    ox:    Sign:    2V:				
Ref:				
Colors: Brown-black				
Prepared by the reaction of the spinels, LiMn2O4 or Li2Mn4O9, with 2.5M H2SO4 at 95 C for 24 hours. The product was washed with water and dried at 200 C. (The spinel precursors were prepared by solid state reaction of Li2CO3 and MnCO3 in air at 750 C and 400 C respectively). Validated by Rietveld structure refinements using both X-ray and neutron diffraction data. Ramsdellite, MnO2 type. Cryptomelane group, related structures subgroup. C.D. Cell: a=4.471, b=9.972, c=2.851, a/b=0.4770, c/b=0.3042, S.G.=Pmm (62). SI used as internal standard. PSC: oP12. Additional powder pattern references: Thackeray, M. et al., Electrochim. Acta, 38 1259 (1993). Mwt: 86.94. Volume[CO]: 119.44.				
1.7288	<1	1 1 2,	5 0 1	
1.6778	1	4 1 1		
1.6469	57	2 1 2		
1.6173	31	4 0 2		
1.5620	1	8 0 0		
1.5327	4	3 1 2		
1.4781	22	5 1 1		
1.4745	<1	6 0 1		
1.4717	1	1 0 3		
1.4253	20	0 2 0		
1.4201	2	2 0 3		

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.3898	25	8 1 0	1.1896	1	7 1 1	1.0239	1	1 2 3
1.8458	8	3 0 3	1.1879	3	6 1 2	1.0158	4	2 1 4
1.3440	7	1 2 1	1.1864	2	5 0 3	1.0087	2	4 0 4
1.3206	2	0 1 3	1.1585	2	4 1 3	1.0060	1	2 2 3
1.3077	12	1 1 3	1.1332	1	8 0 1			
1.3043	<1	2 2 1	1.1217	<1	3 2 2			
1.2825	4	7 0 1	1.1176	4	0 0 4			
1.2711	1	2 1 3	1.1098	<1	1 0 4			
1.2574	1	4 0 3	1.0997	<1	5 2 1			
1.2450	8	3 2 1	1.0835	<1	8 1 0			
1.2177	4	4 2 0	1.0798	2	5 1 3			
1.2184	3	3 1 3	1.0782	<1	6 0 3			
1.2018	2	0 2 2	1.0693	14	4 2 2			
1.1949	2	4 2 1	1.0376	3	8 0 2			
1.1715	2	8 0 0	1.0342	1	1 1 4			

Strong lines: 4.04/X 1.65/6 2.44/5 2.56/5 2.14/3 1.62/3 2.33/3 1.37/9

						d A	Int.	h k l
MnO						5.1	20	0 2 0
Manganese Oxide						4.39	100	1 0 0
						4.12	100	1 1 0
						3.34	20	1 2 0
						2.469	100	0 2 1
						Rsd: Lambda: Filter: d-sp:		
Cutoff: Int: I/Icor:						2.069	35	0 5 0
Ref: Cowley, Walkley, Nature (London), 161 173 (1948)						1.740	50	2 0 1
Sys: Orthorhombic S.G.:						1.620	50	1 6 0
a: 4.42 b: 10.4 c: 2.93 A: 0.4250 C: 0.2721						1.575	95	1 5 1
A: B: C: Z: mp:						1.495	20	0 7 0
Ref: Ibid.						1.300	20	0 8 0
Dx: Dx: SS/FDM: F13=1(.237,58)						1.270	95	2 2 1
wt: twB: ey: Sign: ZV:								
Ref:								
Wt: 70.84. Volume[CO]: 130.09.								

Strong lines: 4.39/K 4.12/K 2.47/K 2.35/S 1.74/S 1.62/S 2.07/A 1.58/A

	d Å	Int.	h k l
spinel-MnO 2	4.22	1	
Manganese Oxide	2.42	65	1 0 0
	2.22	2	0 0 2
Akhtenskite, syn	2.13	95	1 0 1
	1.64	100	1 0 2
Rad: MoKα1      Lambda: 0.7093      Filter: Mono.      d-sp: Guinier	1.40	40	1 1 0
Cutoff:      Int: Densitometer      I/I <sub>0</sub> : 1.60	1.265	2	1 0 3
Ref: Visser, J., Technisch Physische Dienst, Delft, The Netherlands, ICDD	1.212	5	2 0 0
Grant-in-Aid, (1978)	1.185	4	1 1 2
	1.170	1	2 0 1
Sys: Hexagonal      S.G.: P63/mmc (194)	1.113	2	0 0 4
a: 2.80      b:      c: 4.45      A:      C: 1.5893	1.065	12	2 0 2
A:      B:      C:      Z: 1      mp:	1.011	3	1 0 4
Ref: de Wolff, P., Chimia, 32 257 (1978)	0.916	3	2 1 0
Dx: 4.78      Dn: 4.00      SS/FOM: F15-62(.014,17)	0.871	2	1 1 4
sat:      rwB:      ey:      Sign:      2V:	0.847	6	2 1 2
Ref:			
<p>Color: Black                      The reflection at d=4.22 is weak and very broad. It is caused by a partial order in the Mn-distribution. For full explanation see: de Wolff, P., Chimia, 32 257 (1978); where the difference between D<sub>calc</sub> and D<sub>exp</sub> is also explained. All reflections broadened, broadening increases with l. Fe2M type. PSC: hP3. Mwt: 86.94. Volume[CD]: 30.21.</p>			

Strong lines: 1.64/x 2.42/7 1.40/4 2.13/4 1.07/1 0.85/1 1.21/1 1.19/1

## Résumé

La prise en compte de la protection de l'environnement, des économies d'énergie, comme le contrôle de la qualité de l'air domestique, ont provoqué un effort considérable de recherche sur les capteurs de gaz. Durant les années 60, avec les travaux de Seiyama et collaborateurs, puis Taguchi, est arrivée la production commerciale de masse d'un capteur à base de dioxyde d'étain semi-conducteur (structure tétragonale).

Malheureusement, ce type de capteur réagit non seulement à son gaz cible, mais aussi à un grand nombre d'autres gaz, d'où un manque crucial de sélectivité. C'est pourquoi on introduit dans la composition de la couche mince d'autres oxydes, et/ou des catalyseurs, qui améliorent la sélectivité et la sensibilité à un seul gaz.

D'après les travaux de Nomura et collaborateurs, l'ajout de manganèse augmente la sélectivité, la sensibilité à l'hydrogène.

La première partie de ce travail a concerné la fabrication de couches minces à base de dioxyde d'étain par spray électrostatique assisté par pyrolyse (ESD). La caractérisation structurale et morphologique a permis de sélectionner les paramètres de fabrication afin d'obtenir des couches minces d'oxyde mixte d'étain  $\text{SnO}_2$  (tétragonal) et de manganèse  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (cubique) de structure poreuse, avec une répartition homogène de l'étain et de manganèse.

La seconde partie, qui concerne la caractérisation électrique sous gaz a permis de montrer que les couches d'oxyde mixte d'étain et de manganèse de composition molaire 10/1 présente une bonne sensibilité et sélectivité à l'hydrogène, et ceci indépendamment de la nature des électrodes (Pd, Pt, Au). Les autres compositions présentent une sensibilité très faible ou nulle. Tous les échantillons de la composition 10/1 présentent un comportement plus ou moins éloigné du comportement ohmique, montrant l'effet du gaz au niveau de l'électrode. L'étude des diagrammes d'impédance a permis de trouver un schéma équivalent unique pour toute composition de couche ou nature d'électrode:  $R(RC)$ , avec une capacité constante, compte tenu des erreurs expérimentales, pour un échantillon donné, quelles que soient la température ou la concentration de gaz appliquées, et une résistance obéissant à un comportement d'Arrhénius. Ceci nous permet de dire que cette capacité correspond à la capacité géométrique de l'échantillon et la résistance à l'effet volumique de la couche mince.

Mots-clés: capteur – oxyde d'étain – diagrammes d'impédance – hydrogène – sensibilité

## Abstract

The consideration of the environmental protection, energy savings, as the domestic air quality, induced many works on gas sensors. During the sixty years, with Seiyama and collaborators works, then Taguchi works, arrived the mass commercial production of a semi-conductor tin oxide based gas sensor (tetragonal).

Unfortunately, this type of sensors reacts not only to its target gas, but also to many other gases, inducing a crucial lack of selectivity. Therefore the introduction of the metal oxides and / or catalysts to the tin oxide layer improves the selectivity and the sensitivity to a single gas.

From Nomura and collaborators works, the addition of manganese increases the selectivity and the sensitivity to hydrogen.

The first part of this work concerns the elaboration of tin oxide based layers by electrostatic spray deposition (ESD). The structural and morphological characterization allowed us to select the fabrication parameters to obtain tin oxide (tetragonal  $\text{SnO}_2$ ) or tin and manganese mixed oxide (cubic  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) porous structured layers, with an homogeneous distribution of tin and manganese.

The second part concerns the electrical characterization under gases. The 10/1 (molar composition) of mixed oxide layers present good sensitivity and selectivity to hydrogen, independently of the electrode nature (Pd, Pt, Au). The other composition layers show a weak or zero sensitivity. All the 10/1 layers present a behaviour more or less different from the ohmic behaviour, showing the gas effect at the electrode. The impedance diagram studies allowed us to find an unique equivalent circuit  $R(RC)$  for all the layer composition or electrode nature. The capacitance is constant, taking into account the experimental errors, for one sample, for all the studied temperature or gas concentration, the resistance follows an Arrhenius behaviour. We can conclude that this capacitance is the geometrical capacitance of the sample and the resistance is the bulk resistance of the layer.

Keywords: sensor – tin oxide – impedance diagrams – hydrogen - sensitivity