

50.376
1971
N° d'ordre 258
48

50376
1971
48

THESE

présentée

A L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

pour obtenir

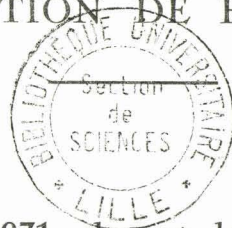
LE TITRE DE DOCTEUR TROISIÈME CYCLE

par

Michel GUELTON

Licencié ès-Sciences

ETUDE PAR RPE DES EFFETS ÉLECTRONIQUES LIÉS
A LA CHIMISORPTION DE H_2 ET O_2 SUR ZnO



soutenue le 25 juin 1971, devant la Commission d'examen.

MM. A. LEBRUN	Président
J.P. BEAUFILS	} Examineurs
J.P. BONNELLE	
F. JUILLET	Membre invité

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PROFESSEURS TITULAIRES

M.	ANGRAND Jean-Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M.	BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M.	BECART Maurice	I.U.T. de LILLE
M.	BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M.	BLAYS Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M.	BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M.	BOUCHON Pierre	Mathématiques
M.	BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M.	CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M.	CELET Paul	Géologie Générale
M.	CONSTANT Eugène	Electronique
M.	CORSIN Pierre	Paléobotanique
M.	DECUYPER Marcel	Mathématiques
M.	DEDECKER Paul	Mathématiques
M.	DEFRETIN René	Biologie Animale - Directeur de l'Institut de Biologie Maritime de Wimereux.
M.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	DURCHON Maurice	Biologie Animale
M.	FLATRES Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	FOURET René	Physique
M.	GABILLARD Robert	Electronique
M.	GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M.	GLACET Charles	Chimie Organique
M.	GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M.	GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M.	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique
M.	MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M.	POUZET Pierre	I.U.T. LILLE
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M.	TILLIEU Jacques	Physique

M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Animale
M.	WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M.	BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M.	DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M.	LEBRUN André	Electronique
M.	LINDER Robert	Biologie Végétale
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	PARREAU Michel	Mathématiques
M.	PRUDHOMME Rémy	Sciences Economiques et Sociales
M.	SAVARD Jean	Chimie Générale
M.	SCHALLER François	Biologie Animale
M.	SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLETT Jean	Physique
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique
M.	DERCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	LOMBARD Jacques	Sciences Economiques et Sociales
Melle	MARQUET Simone	Mathématiques
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M.	PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M.	VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés des fonctions)

M.	ADAM Michel	Sciences Economiques et Sociales
M.	ANDRE Charles	Sciences Economiques et Sociales
M.	AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M.	BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M.	BILLARD Jean	Physique
M.	BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BONNEMAN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M.	BRIDOUX Michel	I.U.T. BETHUNE
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CARREZ Christian	Calcul Numérique
M.	CHOQUET Marcel	I.U.T. LILLE
M.	CORDONNIER Vincent	Calcul Numérique
M.	CORTOIS Jean	Physique
M.	COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M.	DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées

M.	GRUSON Laurent	Mathématiques
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	HERMAN Maurice	Physique
M.	HUARD DE LA MARRE Pierre	Calcul Numérique
M.	JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M.	JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Melle	KOSMANN Yvette	Mathématiques
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M.	LANDAIS Jean	Chimie Organique
M.	LAURENT François	Automatique
M.	LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Melle	LEGRAND Solange	Mathématiques
M.	LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme	LEHMANN Josiane	Mathématiques
M.	LANTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M.	LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M.	LEROY Yves	I.U.T. LILLE
M.	LHENAFF René	Géographie et Aménagement Spatial
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique
M.	LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	MAES Serge	Physique
Mme	MAILLET Monique	Sciences Economiques et Sociales
M.	MAIZIERES Christian	Automatique
M.	MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M.	MESSELYN Jean	Physique
M.	MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M.	MONTEL Marc	Physique
M.	MONTUELLE Bernard	I.U.T. LILLE
M.	MUSSCHE Guy	Sciences Economiques et Sociales
M.	NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M.	OUZIAUX Roger	Sciences Appliquées
M.	PANET Marius	Electrotechniques
M.	PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M.	PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M.	PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M.	POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M.	RACZY Ladislas	Radioélectricité
Mme	RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SEGUIER Guy	I.U.T. BETHUNE
M.	SIMON Michel	Sciences Economiques et Sociales
M.	SMET Pierre	Physique
M.	SOMME Jean	Géographie et Aménagement Spatial
M.	THOMAS Daniel	Chimie Minérale Appliquée
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M.	TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M.	VANDORPE Bernard	Sciences Appliquées
M.	VILETTE Michel	I.U.T. BETHUNE
M.	WATERLOT	Géologie Générale
Mme	ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A mes Parents

A ma Femme

En hommage à

Monsieur Jean-Pierre BEAUFILS

Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, qui a suggéré cette étude et m'a initié aux théories et aux techniques utiles pour aborder le domaine complexe de la catalyse hétérogène.

En témoignage de ma profonde reconnaissance pour les encouragements et les conseils qu'il m'a prodigués.

A Monsieur Jean-Pierre BONNELLE

Maître Assistant à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, qui m'a apporté en dirigeant cette étude une aide morale et scientifique très appréciable.

Qu'il trouve ici, en plus de mes remerciements, l'expression de mon amitié sincère.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE et je remercie Monsieur le Professeur J.P. BEAUFILS de la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur A. LEBRUN qui a bien voulu présider le jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur J.P. BONNELLE de sa présence dans ce jury et de la constante attention qu'il a portée à ce travail.

Je suis extrêmement reconnaissant à Monsieur F. JUILLET, Maître de Recherches du C.N.R.S. à l'Institut de Catalyse de LYON, d'avoir bien voulu par sa présence nous faire bénéficier de sa grande compétence dans ce domaine de recherche.

Je tiens également à exprimer mon attachement à tous les membres du laboratoire afin qu'ils sachent combien il m'a été agréable de travailler dans le climat de camaraderie qui nous unit.

I - INTRODUCTION

--○○○○○○○○--

L'étude de l'oxyde de zinc est l'un des thèmes de recherche du Laboratoire de Catalyse de LILLE.

Ce choix peut être justifié par deux raisons principales : d'une part l'oxyde de zinc joue un rôle assez important en catalyse, d'autre part sa structure électronique semble bien connue et relativement simple. C'est pourquoi de nombreux auteurs l'ont choisi comme modèle pour étudier la théorie électronique de la catalyse (1).

Les principaux travaux accomplis dans ce laboratoire ont montré que cette simplicité théorique n'était qu'apparente :

- B. GRAS (2) a étudié l'activité catalytique de l'oxyde de zinc et le rôle des dopes dans la réaction de déshydrogénation de l'isopropanol. Ses résultats vérifient la théorie dans un domaine limité.

- J.P. BEAUFILS (3) a mis au point une cellule de mesure des potentiels de surface des catalyseurs. Il a étudié celui de l'oxyde de zinc en fonction de la température et de l'atmosphère en présence. Il a mis en évidence des phénomènes électroniques qui peuvent être reliés à la théorie, mais des phénomènes parasites ont empêché à cette époque une étude plus approfondie.

- J.P. BONNELLE (4) a étudié par gravimétrie la cinétique de la chimisorption simultanée d'hydrogène et d'oxygène sur l'oxyde de zinc. Il a vérifié le rôle essentiel de la barrière de potentiel, prévu par la théorie. La conductivité lui a donné également une bonne vérification de la théorie.

Il semble donc que la théorie électronique de la catalyse explique certains phénomènes mais pas la totalité. Cela pose le problème de sa généralité.

De plus , les vérifications expérimentales faites jusqu'à présent sont très limitées :

- on ne sait pas mesurer le potentiel de surface du catalyseur sous n'importe quelle atmosphère, en particulier lorsqu'on est en présence d'eau.

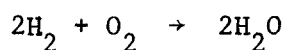
- la mesure de la conductivité ne donne pas de résultats facilement exploitables car elle est liée à de nombreux paramètres.

Cela pose le problème de la vérification quantitative de la théorie.

Ce sont les raisons principales qui nous ont amenés à nous intéresser à l'étude de l'oxyde de zinc par résonance paramagnétique électronique.

Nous avons également d'autres raisons, purement bibliographiques : KOKES (5), KASAI (6), SANCIER (7) par exemple, avaient déjà utilisé cette technique dans le cas de l'oxyde de zinc. Ces auteurs s'étaient intéressés surtout aux espèces paramagnétiques de surface sous pression réduite et observées à température ambiante après un traitement à haute température.

Cette façon d'opérer, en "trempant" le catalyseur, semble valable pour l'étude d'espèces paramagnétiques superficielles, mais elle ne nous apparaît plus satisfaisante lorsque nous nous intéressons aux phénomènes électroniques liés à la catalyse. En effet, dans la réaction que nous avons étudiée :



l'oxyde de zinc est inactif à température ambiante.

De plus, les phénomènes que nous observons sont rapides et aucune trempe n'est possible.

Dans ce travail, notre but est donc d'effectuer une étude quantitative des phénomènes électroniques liés à l'oxyde de zinc dans les conditions de température et de pression de la catalyse, afin de vérifier l'exactitude de la théorie électronique.

Le problème de la généralité de la théorie pourra être ensuite abordé dans nos travaux ultérieurs en introduisant des impuretés dans l'oxyde de zinc.

--oooOooo--

II - PARTIE EXPERIMENTALE

--00000000--

1° - OXYDE DE ZINC :

a) Préparation :

Nous utilisons le même mode de préparation que dans les travaux précédents (2, 3, 4). Nos mesures ont été faites sur ZnO BC8.

b) Stabilisation de l'oxyde de zinc :

Afin de se placer dans des conditions reproductibles, il est nécessaire, comme l'ont montré J.P. Beaufiles et J.P. Bonnelle, de chauffer l'oxyde de zinc à 430°C en présence d'oxygène sec pendant au moins 48 heures.

Lorsqu'on dépasse cette température, les phénomènes peuvent devenir plus complexes (frittage, évaporation de zinc).

Lorsqu'on n'atteint pas cette température, l'expérience montre qu'une grande partie de l'eau contenue dans l'oxyde de zinc n'a pas été évacuée. Dans ces conditions, la plupart des phénomènes décrits par la suite ne sont pas reproductibles.

Nous appellerons donc "stabilisation" le traitement défini ci-dessus et tous nos résultats concernent le catalyseur "stabilisé".

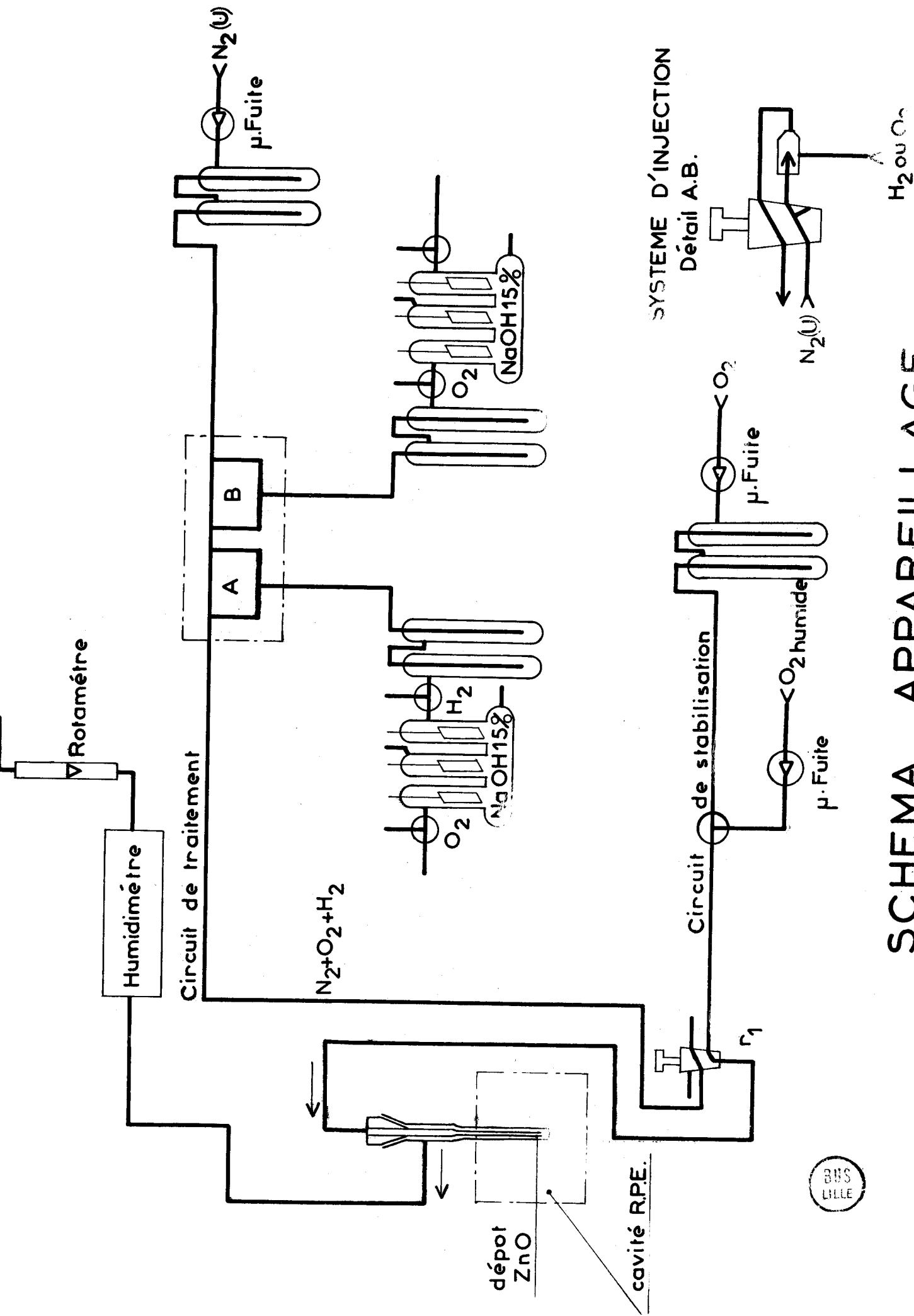
c) Traitement de l'oxyde de zinc : (fig. 1)

L'oxyde de zinc est soumis constamment à un courant gazeux pouvant être au choix :

- de l'oxygène pur (bouteille)
- de l'azote U (bouteille)
- de l'oxygène dans l'azote U
- de l'hydrogène dans l'azote U.

Les fractions molaires d'oxygène et d'hydrogène dans l'azote U, sont variables et ne dépassent pas quelques centièmes.

Le débit total, mesuré avec un rotamètre, est fixé au maximum à 6 litres par heure.



SCHEMA APPAREILLAGE

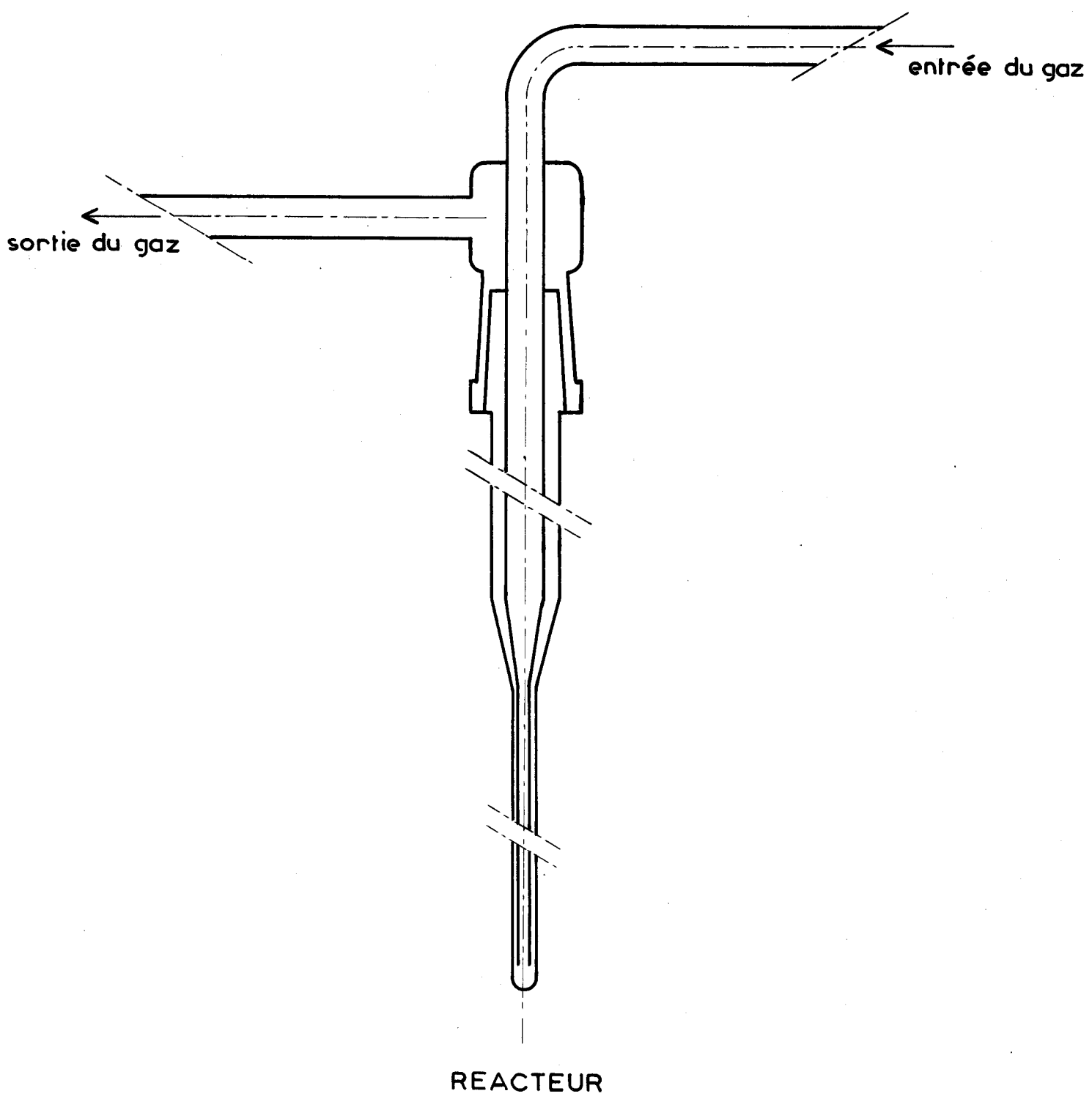


Fig. 2

L'oxygène et l'hydrogène entraînés par l'azote U sont produits par électrolyse d'une solution de soude à 15 %. La mesure des intensités des courants servant à les produire permet le calcul des microdébits, donc des pressions partielles de ces gaz.

Les intensités des courants d'électrolyse peuvent varier indépendamment l'une de l'autre de 0 à 500 mA, (soit de 0 à 210 cm³/h pour H₂ et de 0 à 105 cm³/h pour O₂).

Chaque circuit gazeux traverse deux pièges garnis d'anneaux de verre refroidis à - 79°C (mélange de carboglace et d'acétone).

L'oxyde de zinc est déposé sur les parois internes d'un réacteur en quartz (figure 2) sous forme d'une pâte obtenue en le broyant avec quelques gouttes de tétrachlorure de carbone. Après évaporation de ce dernier, le catalyseur reste collé dans le réacteur qui peut alors être connecté aux circuits gazeux.

d) Utilisation du montage :

La stabilisation de l'oxyde de zinc (II₁b) est réalisée dans le réacteur à l'aide d'un petit four en "Thermocoax" alimenté avec une tension convenable. Pendant la stabilisation, le robinet r₁ est dans la position indiquée par la figure 1.

Le traitement de l'oxyde de zinc (II₁c) a lieu directement dans la cavité R.P.E. grâce au système à température variable Varian V 4557 (II₂a). Le robinet r₁ permet de passer instantanément du circuit de stabilisation au circuit de traitement.

Les systèmes d'injection A et B permettent de court-circuiter les circuits d'oxygène et d'hydrogène.

Une dérivation sur le circuit de stabilisation permet l'introduction d'oxygène ou d'azote humides (bouteilles).

La teneur en eau du gaz sortant est contrôlée à l'aide d'un humidimètre (Bell Howell 26303 ME).

Tout l'appareillage décrit ci-dessus est installé sur une grille mobile afin de pouvoir introduire le réacteur dans l'entrefer de l'électroaimant de R.P.E. sans être obligé d'interrompre le circuit gazeux. Le réacteur peut ainsi être placé de façon très précise dans le plan horizontal.

2° - GENERALITES SUR LES MESURES DE R.P.E. :

a) Appareillage :

Le spectromètre utilisé est le Varian V 4502. Nous avons effectué nos mesures avec la cavité double V 4532. Le signal relatif à l'échantillon inconnu (noté i) est modulé à 100 kHz ; celui relatif à l'échantillon connu (noté c) (strong pitch Varian) est modulé à 400 Hz. (Figure 3).

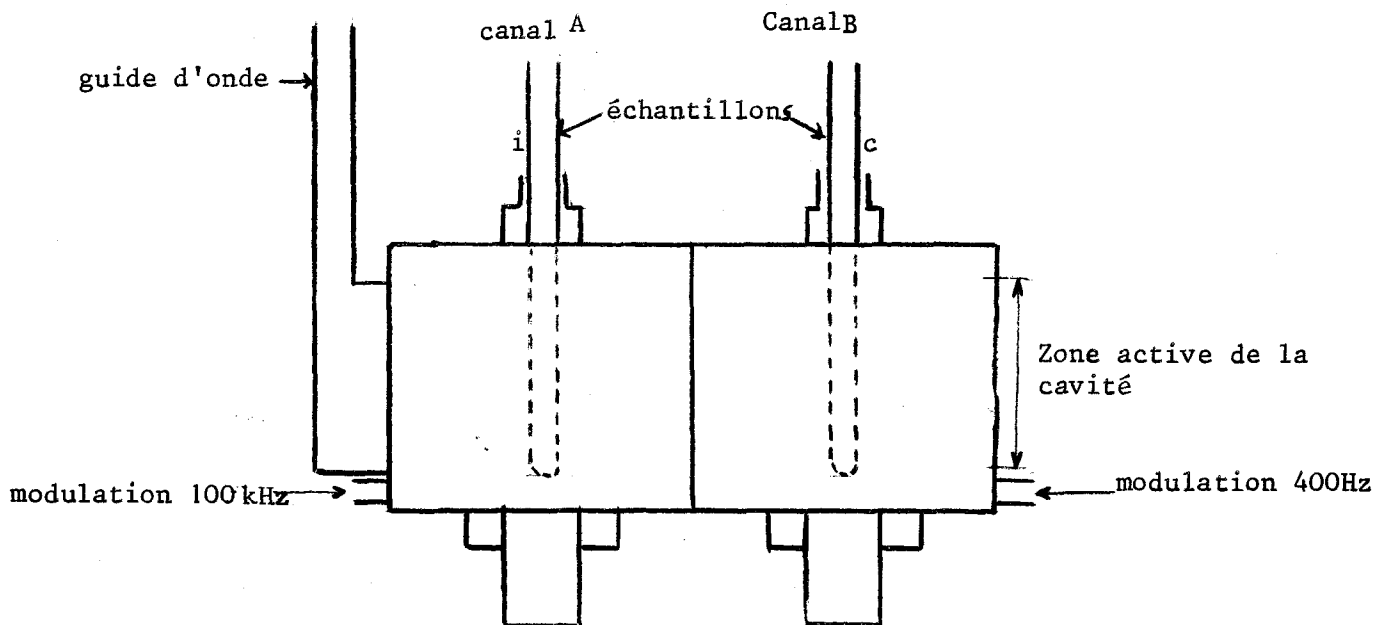


FIGURE 3

L'appareil est équipé du système à température variable V 4557, qui permet de fixer la température de l'échantillon entre -196°C et 300°C dans la cavité de R.P.E. elle-même.

Nous avons remplacé le support fixe du pont hyperfréquences par un système susceptible d'abaisser ou de relever la cavité d'une quinzaine de centimètres, ceci afin de pouvoir stabiliser ou traiter l'échantillon en dehors de la cavité à des températures supérieures à 300°C .

b) Mesures :

L'utilisation d'une cavité double permet la mesure précise du facteur g , le contrôle du coefficient de qualité de la cavité, et surtout une mesure relative assez précise du nombre de spins contenus dans l'échantillon.

α) Mesure du facteur g :

La fréquence du klystron variant légèrement avec les réglages, il n'est pas possible avec une cavité simple de calculer précisément le facteur g_i d'un échantillon inconnu en le remplaçant par un échantillon de facteur g_c connu.

Par contre, la cavité double permet d'enregistrer en même temps les deux signaux, qui correspondent donc à la même fréquence ν du klystron.

Nous pouvons donc écrire :

$$h\nu = g_i \beta B_i = g_c \beta B_c$$

(β : magnéton de Bohr

B : induction magnétique)

d'où
$$g_i = g_c \frac{B_c}{B_i} \approx g_c \left(1 - \frac{\Delta B}{B_c}\right)$$

si
$$\Delta B = B_i - B_c \text{ est petit devant } B_c$$

Nous avons utilisé comme référence : $g_c = 2,0018$ (strong pitch Varian).

β) Contrôle du coefficient de qualité de la cavité :

Lors d'une série de mesures, le signal de l'échantillon de référence doit rester constant. S'il n'en est pas ainsi, cela signifie que le coefficient de qualité Q de la cavité a évolué.

Une diminution de Q par exemple se traduit par une diminution relative identique des signaux détectés pour l'échantillon de mesure et pour l'échantillon de référence.

On peut donc ainsi corriger les variations éventuelles de Q.

Une autre façon de contrôler le coefficient de qualité de la cavité repose sur la relation théorique qui relie Q au courant de déséquilibre du pont hyperfréquence I_f reçu par le détecteur : SETAKA (18) a montré en effet que $\Delta \left(\frac{1}{Q}\right)$ doit varier proportionnellement à $\Delta (I_f)$.

Nous avons vérifié expérimentalement cette proportionnalité (figure 4).

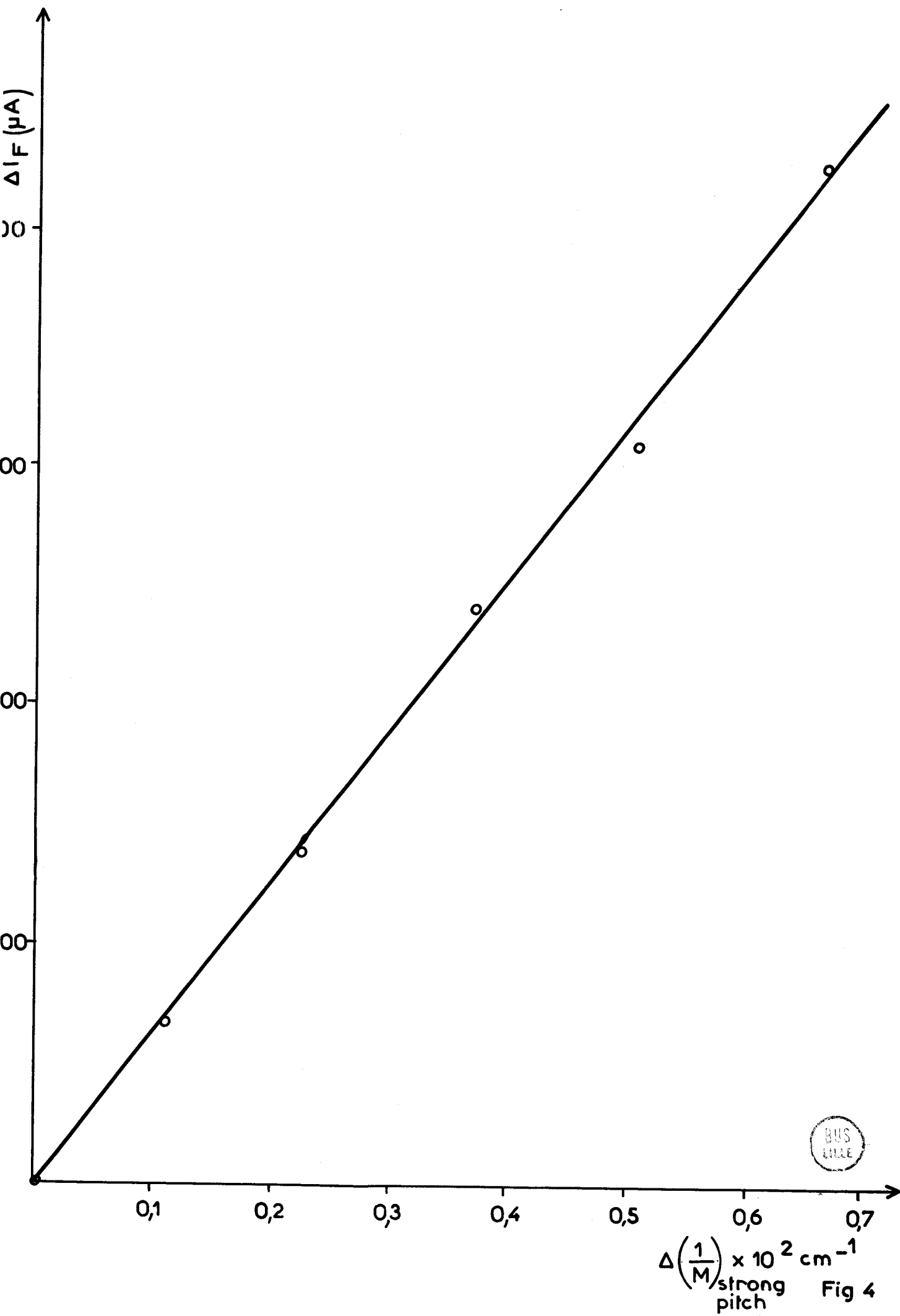
γ) Mesures relatives des nombres de spins :

Nous avons comparé les échantillons d'oxyde de zinc avec le "strong pitch Varian".

Ce dernier ayant été étalonné par Varian, les mesures relatives deviennent des mesures absolues.

L'utilisation de la cavité double permet d'atteindre une bonne précision sur ces mesures en permuttant les échantillons.

L'échantillon connu et l'échantillon inconnu sont placés tout d'abord comme sur la figure 3.



Les canaux A et B sont modulés respectivement à 100 kHz et à 400 Hz ; α_A et α_B sont des constantes liées à ces fréquences de modulation ainsi qu'à leurs amplitudes.

β est un facteur dépendant de l'ajustement du pont hyperfréquences, il peut changer légèrement lorsqu'on permute les échantillons.

G_{cA} , G_{cB} , G_{iA} , G_{iB} correspondent aux gains des amplificateurs de sortie des canaux A et B contenant les échantillons c ou i.

* M_{cA} , M_{cB} , M_{iA} , M_{iB} sont les premiers moments des signaux dérivés enregistrés. Ils sont proportionnels aux nombres de spins vus dans la zone active de la cavité, soit N_c et N_i pour les deux échantillons considérés.

Nous pouvons alors écrire :

$$N_i = \frac{M_{iA} \alpha_A \beta_1}{G_{iA}} \quad N_c = \frac{M_{cB} \alpha_B \beta_1}{G_{cB}}$$

d'où
$$\frac{N_i}{N_c} = \frac{M_{iA} \alpha_A G_{cB}}{M_{cB} \alpha_B G_{iA}}$$

Après permutation des échantillons (i dans B et c dans A), nous pouvons écrire :

$$N_c = \frac{M_{cA} \alpha_A \beta_2}{G_{cA}} \quad N_i = \frac{M_{iB} \alpha_B \beta_2}{G_{iB}}$$

d'où
$$\frac{N_i}{N_c} = \frac{M_{iB} \alpha_B G_{cA}}{M_{cA} \alpha_A G_{iB}}$$

Comme nous n'avons rien changé aux modulations au cours des deux mesures, il vient :

$$N_i = \left(\frac{M_{iB} M_{iA} G_{cA} G_{cB}}{M_{cB} M_{cA} G_{iA} G_{iB}} \right)^{1/2} N_c$$

La connaissance de N_c donne directement N_i par simple lecture des gains de sortie et par les calculs des premiers moments des signaux.

* Le premier moment d'une courbe $y = f(x)$ est défini par $M = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx$

Si la primitive de $f(x)$ est une fonction paire $F(x)$, on peut montrer que :

$$M = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx = - \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) dx$$

L'échantillon connu ("strong pitch") est constitué par de la suie déposée sur KCl ; c'est un échantillon homogène de longueur grande devant la hauteur active de la cavité.

N_c a été étalonné par Varian, par comparaison avec différents échantillons connus (D P P H, Mn^{2+}) : un centimètre de "strong pitch" contient $3 \cdot 10^{15}$ spins.

N_i sera donc mesuré en nombre de spins par cm, si nous utilisons de la même façon un tube rempli d'oxyde de zinc.

3° - ETALONNAGE DU NOMBRE DE SPINS DE L'OXYDE DE ZINC :

L'oxyde de zinc étudié présente un signal intense à $g = 1,958$. Nous nous proposons d'évaluer le nombre absolu de spins responsables de ce signal.

a) Influence de la température :

Les mesures du premier moment du signal du 'strongpitch' étant effectuées à température ambiante (le système à température variable n'agit que sur l'échantillon de mesure), il est nécessaire de tenir compte de la variation du paramagnétisme avec la température dans le calcul du nombre de spins de l'oxyde de zinc lorsque celui-ci est soumis à une température variable.

Nous admettrons que sa susceptibilité magnétique varie en $\frac{1^*}{T}$ dans le domaine étudié et nous corrigerons dans ce sens les valeurs des nombres de spins obtenues.

Cette correction est admise le plus souvent (8) ; néanmoins nous en donnerons une justification théorique par la suite (p. 15).

L'élévation de température fait d'autre part chuter légèrement le coefficient de qualité Q. En toute rigueur, il faut en tenir compte.

b) Mesures absolues en cours de traitement :

Pour obtenir une mesure absolue correcte, il est nécessaire de rapporter la valeur N_i par centimètre calculée précédemment ($II_{2b\gamma}$) à la quantité de catalyseur soumise à la résonance.

Une telle détermination risque d'être imprécise si nous opérons directement (nous ne savons pas exactement quelle quantité de catalyseur participe effectivement à la résonance).

Nous avons donc utilisé une astuce reposant essentiellement sur la constatation suivante : l'oxyde de zinc non stabilisé broyé dans CCl_4 présente un

* Loi de Curie

signal R.P.E. important et stable dans le temps à température ambiante. Nous opérons alors en deux temps :

- Premier temps : Nous mesurons à température ambiante T_0 le $(N_i)_0$ de l'oxyde de zinc non stabilisé emplissant un tube de quartz de section connue. Nous mesurons en même temps sa masse volumique apparente (il s'agit d'une poudre).

Cette mesure fournit donc $(N_i)_0$ en nombre de spins par cm^3 ou par gramme de catalyseur.

- Deuxième temps : Nous déposons l'oxyde de zinc non stabilisé dans le réacteur comme nous l'avons décrit précédemment (II₁c).

La mesure du premier moment M_0 du signal observé, à température ambiante T_0 , correspond donc à $(N_i)_0$ spins/ cm^3 puisque $(N_i)_0$ est stable dans le temps.

En cours de traitement, à la température T , les mesures absolues peuvent être obtenues en écrivant, pour tenir compte de l'influence de T :

$$(N_i)_0 \text{ spins/cm}^3 = M'_0(T) = \frac{M_0 T_0 G}{T G_0} \times \frac{Q}{Q_0}$$

G et G_0 sont les gains de l'amplificateur de sortie aux températures T et T_0 .
 Q et Q_0 sont proportionnels aux premiers moments du signal du "strong pitch" aux températures T et T_0 .

À la température T , si le signal observé a pour premier moment M , le nombre de spins vaudra donc :

$$N_i \text{ spins/cm}^3 = \frac{M}{M'_0} \times (N_i)_0$$

c) Influence de la saturation :

Avant d'effectuer des mesures quantitatives, il est indispensable de se placer dans des conditions de puissance hyperfréquence telles que ni l'échantillon de mesure, ni l'échantillon de référence ne soient saturés.

Nous avons tracé les courbes de saturation à 20°C et à -180°C pour le signal à $g = 1,958$ de ZnO (figure 5, a et b).

Le calcul de $M_{1,958}$ est très simple car la largeur de la raie ne varie pas. Dans ce cas, $M_{1,958}$ est proportionnel à l'amplitude du signal.

Nous avons multiplié les amplitudes mesurées à -180°C par $\frac{93}{293}$ pour les ramener à 20°C .

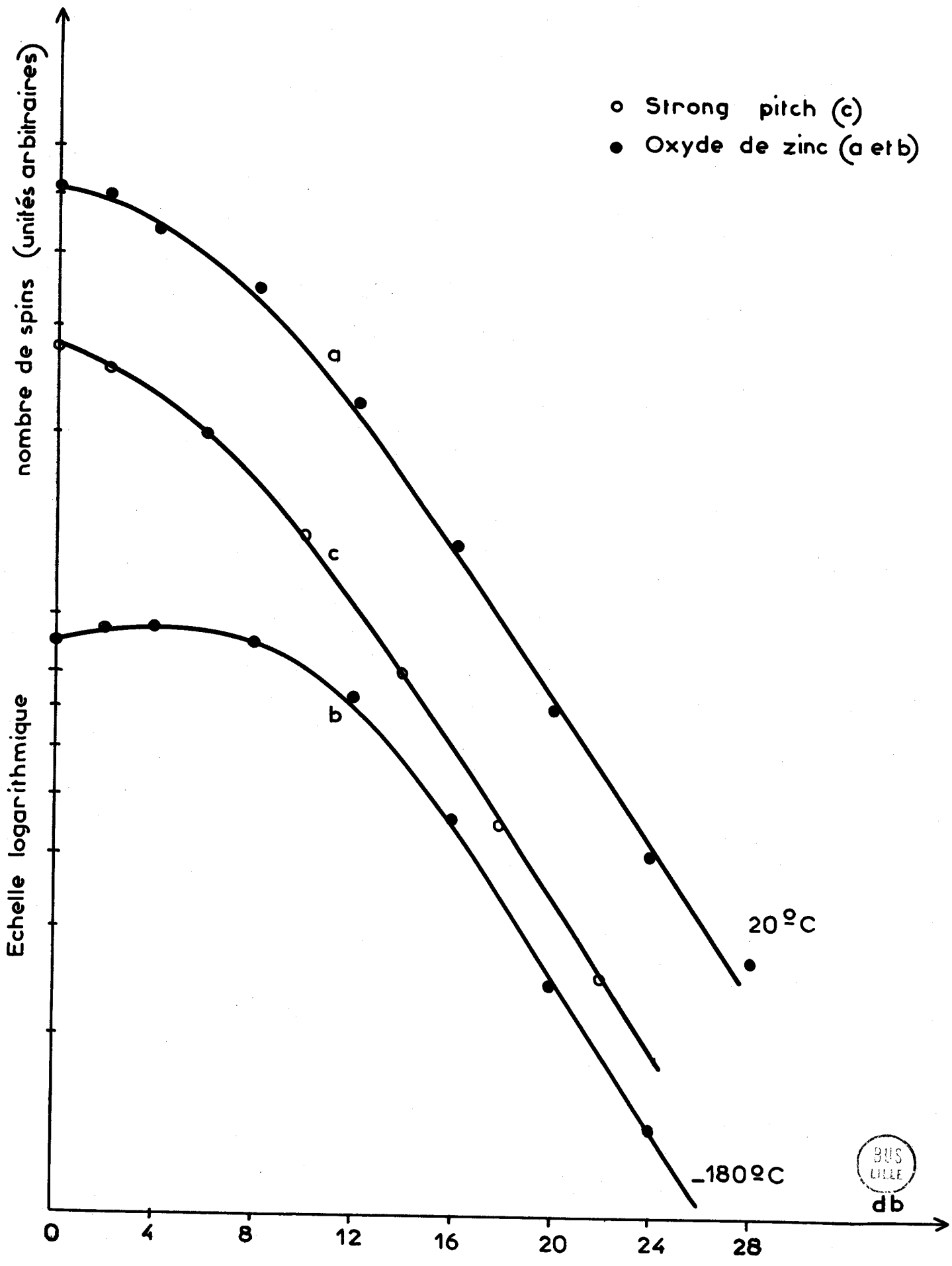


Fig 5



La figure 5 a nous montre qu'à 20°C on peut utiliser une atténuation de puissance de 6 db, alors qu'à - 180°C il faut atténuer à 12 db (figure 5b).

Nous avons tracé également la courbe de saturation pour le signal du strong pitch à 20°C (figure 5c). Nous constatons qu'une atténuation de 6 db permet d'effectuer sans erreur appréciable due à la saturation, les mesures relatives du nombre de spins contenus dans ZnO par rapport au strong pitch.

--oooOooo--

III - NATURE DU SIGNAL

--=00000000--

Nature du signal à $g = 1,958$ de l'oxyde de zinc.

1° - BIBLIOGRAPHIE :

Le spectre de R.P.E. de ZnO au voisinage de $g = 1,96$ a été très étudié dans différentes conditions. SANCIER (9) a donné récemment un tableau récapitulatif des observations et des interprétations des différents auteurs (figure 6).

Il apparaît d'après ce tableau, que le signal observé peut être attribué indifféremment :

- aux électrons de conduction de l'oxyde de zinc (b, l)
- aux électrons encore liés aux donneurs (b, c, d, j)
- à des vacances d'oxygène ou centres F (a, e, g, h, i, k).
- à des donneurs ionisés (ex : Zn_i^+) (f, g)

Bien que les différentes interprétations ne soient pas prouvées de manière irréfutable dans certains cas, il semble que l'oxyde de zinc peut donner un signal de R.P.E. vers $g = 1,96$ de nature différente, selon le mode de préparation et les traitements qu'il a subis.

Dans notre cas, nous allons chercher quelle est l'hypothèse la plus probable compte tenu de tous les faits expérimentaux.

2° - FORME DU SIGNAL :

Le pic est d'allure lorentzienne à toutes températures (figure 7).

Cela permet un calcul simplifié des premiers moments M.

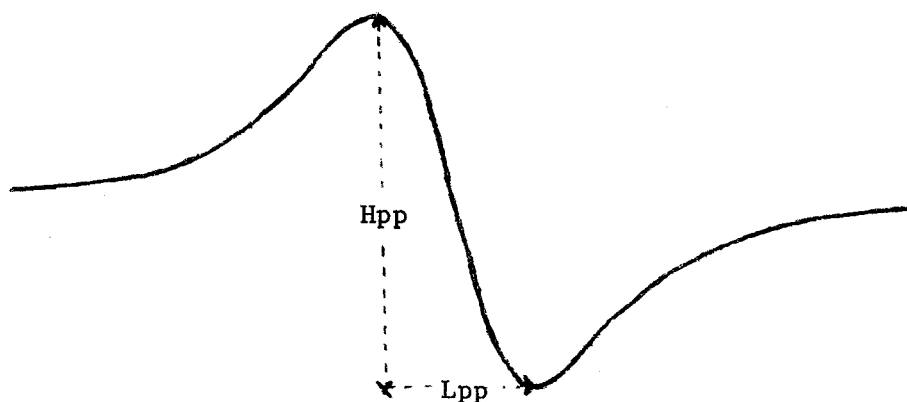
Le calcul montre (16) que pour un signal lorentzien dérivé,

$$M = \frac{2\pi}{3^{1/2}} H_{pp} (L_{pp})^2$$

FIGURE 6

Prétraitement	g	Attribution	Références
a) 1175° K -air	g// 1,956 g⊥ 1,957	Vacances d'ions oxygènes	(6)
b) id.	g// 1,956 g⊥ 1,955	Electrons libres soit dans la bande de conduc- tion, soit dans une bande de donneurs	(8)
c) 1250° K -air	1,957	Donneurs en surface et dans le réseau	(10)
d) aucun	1,957	Donneurs dans le réseau	(10)
e) 1200° K -air puis 1125° K -air	1,9555 1,9580	Ions oxygènes en position interstitielle Défauts d'oxygènes	(11)
f) 775° K -vide	1,9567	Zn _i ⁺ interstitiel	(12)
g) 775° K -vide puis O ₂ ou T B H P	1,9660 1,9620	Zn _i ⁺ Vacances d'ions oxygènes	(12)
h) 775° K -O ₂ , vide	1,9607	Vacances d'ions oxygènes	(12)
i) 775° K -vide puis O ₂ , NO etc...	1,957 1,961	id. e)	(13)
j) 1425 ° K - vide - Zn	1,957	Electrons liés aux donneurs	(14)
k) aucun - air	1,9539	Centres F	(15)
l) 575° K - vide, O ₂	1,9564 et 1,9600	Electrons de conduction	(9)

FIGURE 7



En application de cela, la détermination du premier moment M de la raie et par suite du nombre de spins N , se fera :

- par la mesure de H_{pp} lorsque L_{pp} ne varie pas (ce qui est pratiquement toujours le cas à température constante).

- par le calcul de $H_{pp} (L_{pp})^2$ si L_{pp} varie.

Du point de vue physique, un signal de R.P.E. de forme lorentzienne dans un solide signifie que l'interaction d'échange entre les spins est importante. Cet argument ne permet d'éliminer aucune hypothèse.

3° - VARIATION DE N AVEC LA TEMPERATURE :

La variation du signal en fonction de la température a été observée sous N_2U dans un domaine allant de $300^\circ C$ à $-180^\circ C$.

Les mesures ont été faites sur l'oxyde de zinc d'abord stabilisé puis laissé 3h30 à $300^\circ C$ sous courant d'azote (jusqu'à stabilité du signal). La variation du signal peut alors être représentée par la courbe de la figure 8 entre $300^\circ C$ et $-180^\circ C$; cette courbe est réversible.

On constate que le nombre de spins croît avec la température. L'hypothèse des donneurs non ionisés doit donc être rejetée.

On peut admettre qu'à basse température (inférieure à $-60^\circ C$), les phénomènes électroniques superficiels n'interviennent pas ; par conséquent, la pente de 0,015 eV mesurée dans ce domaine correspond bien à des phénomènes électroniques internes.

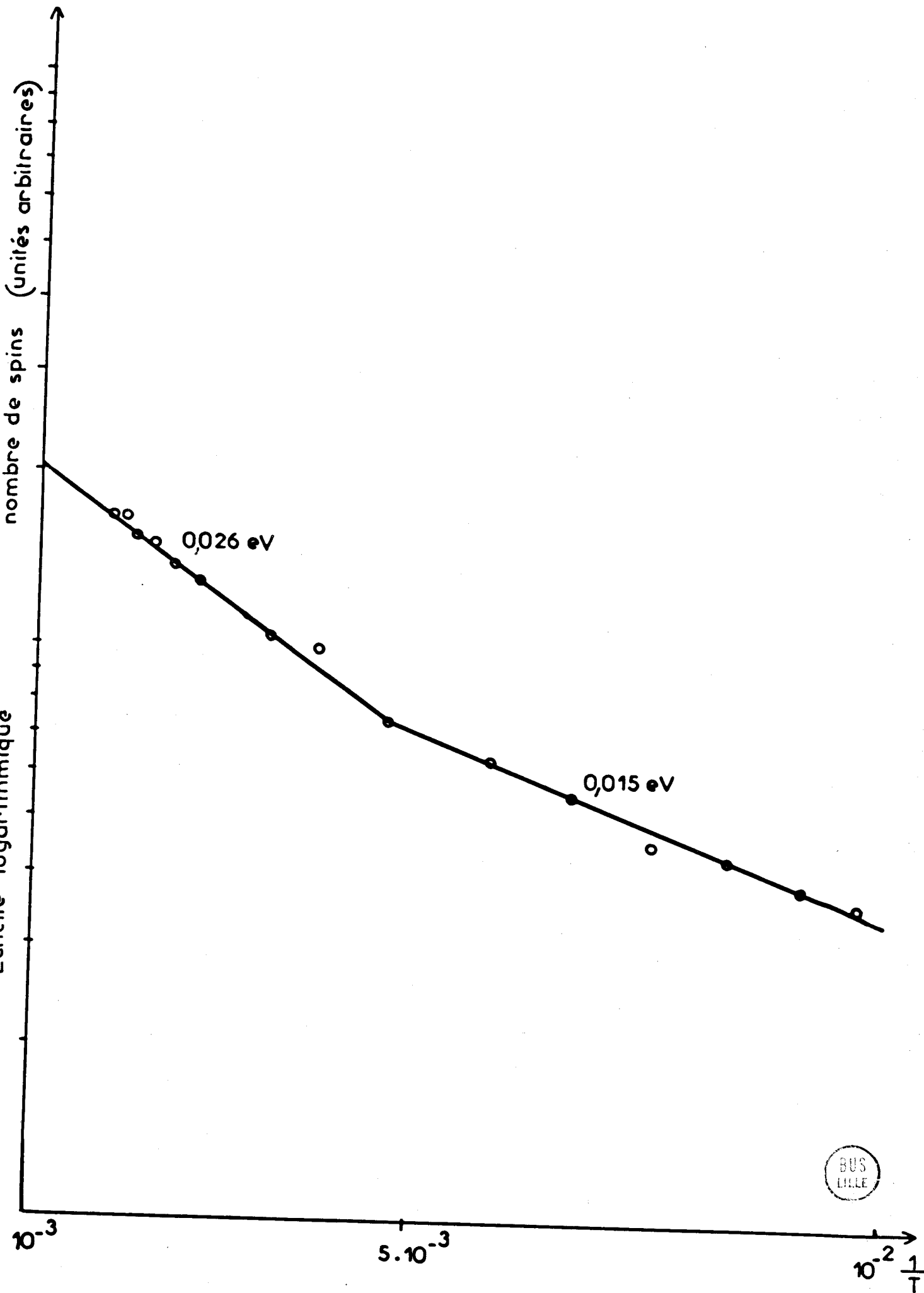
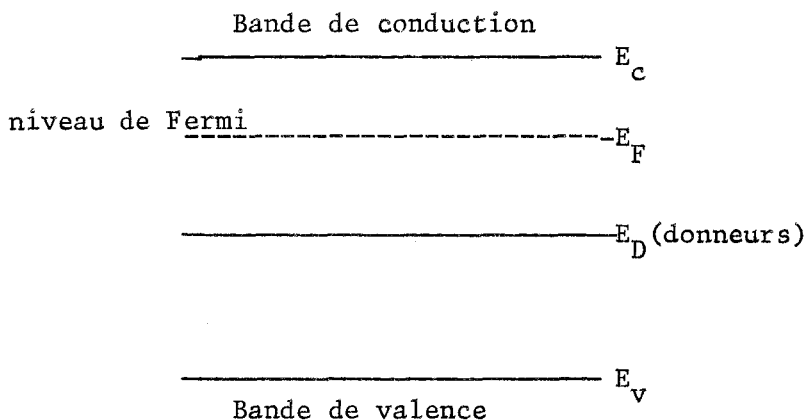


Fig 8

Nous pouvons alors interpréter cette pente comme l'ionisation de donneurs D contenus dans le semiconducteur dans le cas d'un diagramme de bandes d'énergies de la forme (fig. 9) :

FIGURE 9



Le nombre d'électrons de conduction (ou le nombre de donneurs ionisés) vaut alors :

$$\sqrt{N_D N_C} \exp^{-1/2 \left(\frac{E_C - E_D}{kT} \right)} \quad (17)$$

N_D est la concentration des donneurs considérés.

N_C est la densité d'états dans le bas de la bande de conduction.

Cela signifierait donc que le signal de R.P.E. serait dû soit aux électrons de conduction, soit aux donneurs ionisés, et que $E_C - E_D \approx 0,03$ eV.

Cette hypothèse est en bon accord avec ce qui est admis couramment, c'est-à-dire qu'il existe dans l'oxyde de zinc des donneurs Zn_i (zinc interstitiel) tels que :

$$E_C - E_{Zn_i} \approx 0,05 \text{ eV} \quad (18) \quad (19)$$

Par contre la variation de N à haute température est plus difficile à interpréter. En effet, par la suite nous déterminerons la position du niveau de Fermi à 300°C (chapitre V) :

$$E_C - E_F \approx 0,27 \text{ eV}$$

dans ce domaine de températures, tous les donneurs D sont donc ionisés et N devrait rester constant (semiconducteur extrinsèque).

Il est probable que la variation observée est due à des phénomènes électroniques superficiels, qui deviennent très importants à haute température, comme nous le verrons par la suite.

4° - VARIATION DU COEFFICIENT DE QUALITE DE LA CAVITE-:

L'étude en fonction de la température nous permet de supposer que le signal observé correspond :

- soit aux électrons de conduction
- soit aux donneurs ionisés Zn_i^+ (zincintersticiel ionisé).

Nous allons essayer de préciser ce point en étudiant la variation du coefficient de qualité Q de la cavité lorsque N varie à 300°C en présence d'un mélange H_2/O_2 de composition variable (l'étude détaillée de ce phénomène sera abordée dans le chapitre V).

On sait en effet que lorsque la conductivité σ de l'échantillon varie, la variation des pertes diélectriques entraîne une variation de Q :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_\epsilon}$$

Q_0 : coefficient de qualité de la cavité seule

Q_ϵ : coefficient lié aux pertes diélectriques dues à la présence de l'échantillon.

La théorie prévoit alors que $\Delta(\frac{1}{Q})$ varie proportionnellement à $\Delta\sigma$, (18), ou comme la conductivité σ est proportionnelle au nombre d'électrons libres n :

$$\Delta \left(\frac{1}{Q} \right) \sim \Delta n$$

D'autre part, lorsque Q varie nous avons déjà signalé que le courant de déséquilibre du pont hyperfréquences I_f reçu par le détecteur varie linéairement avec $\Delta \left(\frac{1}{Q} \right)$ ($II_2 b \beta$).

Nous vérifions alors que ΔI_f varie linéairement avec N (figure 10) ; nous montrons donc qu'il existe une relation linéaire entre le nombre de spins N et le nombre d'électrons de conduction.

Dans les conditions expérimentales choisies, la variation du nombre de spins est certainement due à des phénomènes de surface. L'hypothèse des électrons libres est donc celle qui rend le mieux compte de l'ensemble des résultats.

Remarques :

1) La semiconductivité de l'oxyde de zinc nous oblige à tenir compte d'un éventuel effet de peau.

Un calcul rapide nous montre que l'épaisseur de peau δ est très grande vis-à-vis de la dimension des grains mesurée par microscopie électronique (20) :

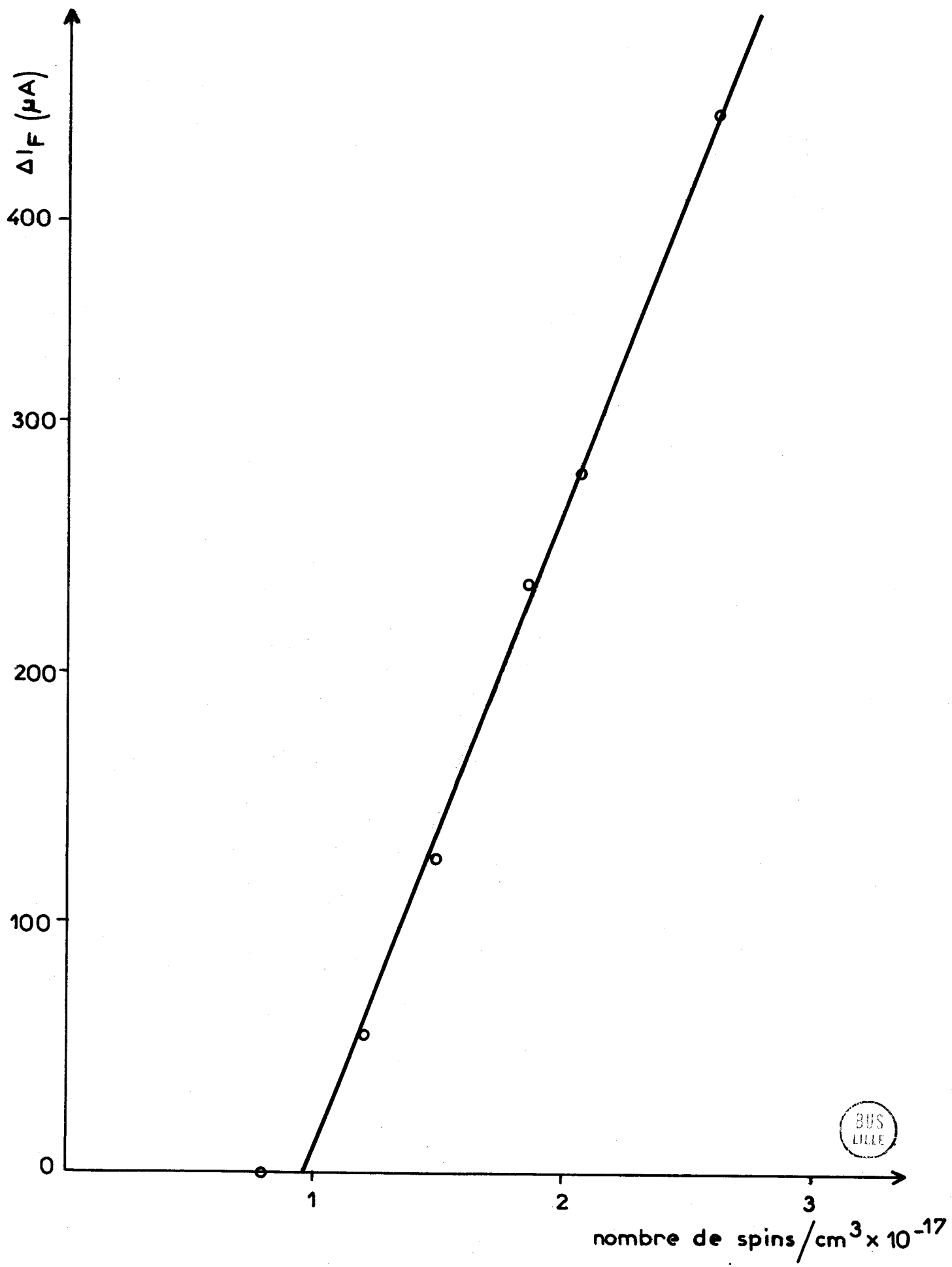


Fig 10

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi\mu\sigma f}} \approx 5 \text{ microns}$$

avec $\sigma \approx 10^6 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$

$$\mu \approx 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ (perméabilité du vide)}$$

$$f \approx 10^{10} \text{ Hz}$$

L'effet de peau est donc négligeable.

2) Nous avons admis (II₂b) que le paramagnétisme variait en $\frac{1}{T}$; or, si cela est bien démontré pour des spins localisés (théorie de Langevin), il semble que cela ne soit pas le cas pour des électrons de conduction (paramagnétisme de Pauli des métaux).

Néanmoins, dans le cas d'un semiconducteur on peut montrer que le paramagnétisme peut varier effectivement en $\frac{1}{T}$:

Le moment magnétique mesuré peut s'écrire : (17)

$$M = \mu_0 (n_+ - n_-)$$

où $n_+ = \int_0^\infty \frac{1}{2} N(E) f(E - \mu_0 B) dE$

et $n_- = \int_0^\infty \frac{1}{2} N(E) f(E + \mu_0 B) dE$

$\mu_0 B$ est la perturbation d'énergie due au spin de l'électron (moment magnétique μ_0 plongé dans une induction B).

$N(E)$ est la densité d'états (divisés également en spin $^+$ et en spin $^-$).

$$f(E) = \frac{1}{\exp \frac{E - E_F}{kT} + 1} \quad \text{distribution de Fermi-Dirac}$$

d'où $M = \mu_0 \int_{E_c}^\infty \frac{1}{2} \{f(E - \mu_0 B) - f(E + \mu_0 B)\} N(E) dE$

ou $M \approx \mu_0^2 B \int_{E_c}^\infty \left(-\frac{df}{dE}\right) N(E) dE$

d'autre part, si

$$\frac{E - E_F}{kT} \gg 1 \quad (E - E_F = 2 kT \text{ correspond approximativement à une erreur de 10\%}).$$

$$f(E) \approx \exp\left[-\frac{E - E_F}{kT}\right] \quad \text{distribution de Boltzmann}$$

$$M \approx \frac{\mu_0^2 B}{kT} \int_{E_c}^{\infty} \exp\left[-\frac{E - E_F}{kT}\right] N(E) dE$$

Or, le nombre d'électrons de conduction n vaut :

$$n = \int_{E_c}^{\infty} N(E) f(E) dE = \int_{E_c}^{\infty} \exp\left[-\frac{E - E_F}{kT}\right] N(E) dE$$

d'où $M = \frac{\mu_0^2 B n}{kT}$, ce qui correspond bien à une variation du signal R.P.E. en $\frac{1}{T}$.

La validité de cette loi repose sur l'approximation

$$E - E_F > 2kT$$

Etant donné que le niveau de Fermi est toujours dans la bande interdite, cette condition est nécessairement vérifiée si

$E_c - E_F > 2kT$, qui est toujours vérifiée sauf à très basse température.

--oooOooo--

IV - ETUDE DES ELECTRONS DE CONDUCTION EN
FONCTION DE LA TEMPERATURE
SOUS ATMOSPHERE D'OXYGENE ET D'AZOTE

--0000000--

Le travail exposé dans ce chapitre est surtout une vérification de certains résultats obtenus par d'autres auteurs utilisant des techniques de mesure autres que la R.P.E.. Nous n'insisterons donc pas sur les développements expérimentaux et théoriques que l'on peut donner à ces phénomènes.

1° - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SOUS OXYGENE : (de 20°C à 300°C) (fig. 11)

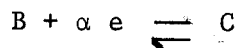
Immédiatement après stabilisation (A) le signal à $g = 1,958$ est très faible, mais il augmente assez rapidement en fonction du temps.

Lorsqu'il est relativement stable (D), après trois heures d'attente, nous effectuons une montée en température jusqu'à 300°C (DEC).

Une redescente rapide à 20°C nous redonne un signal faible semblable à celui de départ (CA) ; une nouvelle attente de trois heures (AD), suivie d'une augmentation de la température redonne une courbe semblable à (DEC).

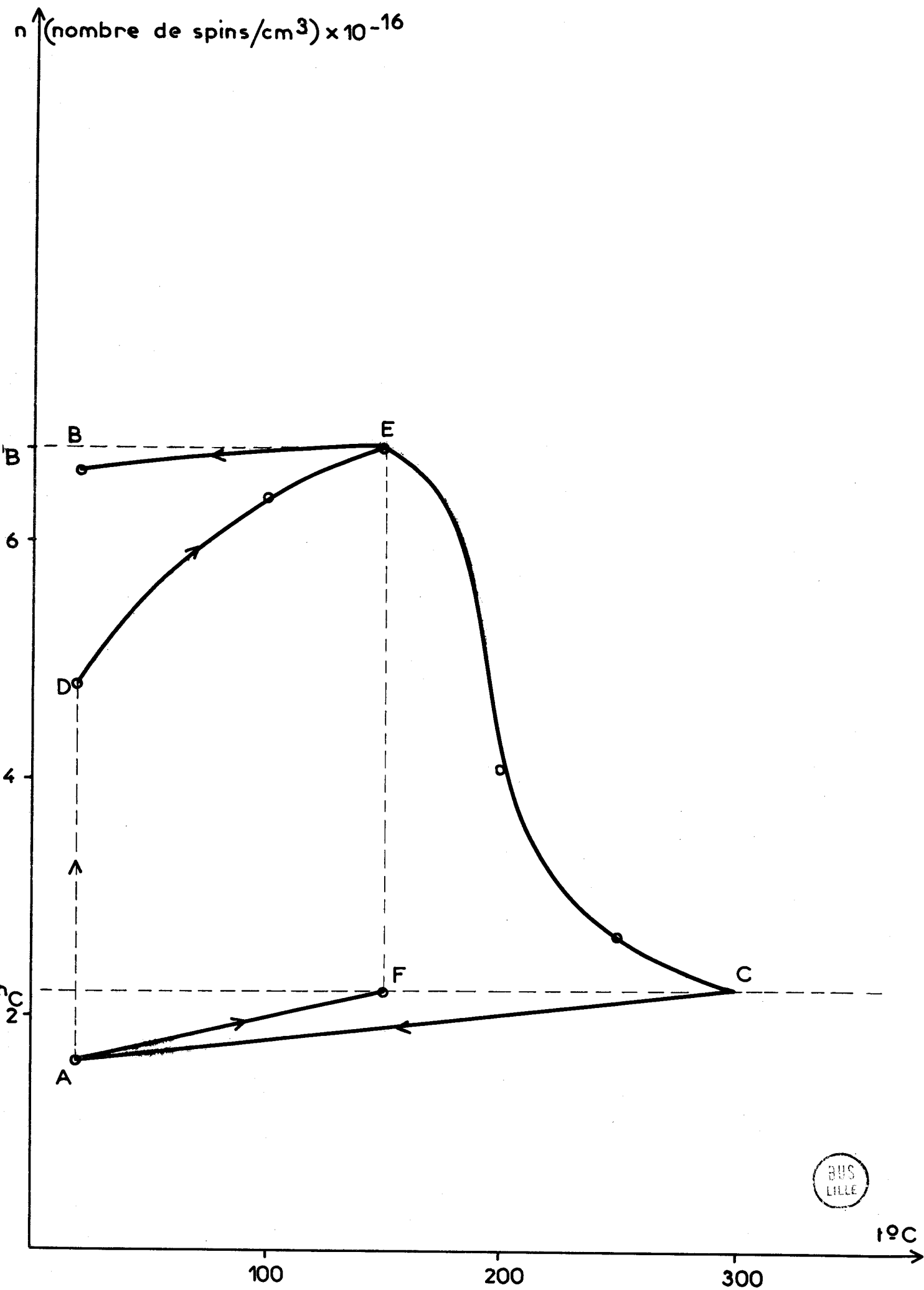
Une remontée à 150°C (AF), (FE) montre que l'on rejoint pratiquement la courbe (EC) beaucoup plus rapidement qu'à 20°C. Un retour à 20°C (EB) montre alors que n reste approximativement constant.

On peut interpréter ces résultats en considérant qu'il existe en surface un équilibre entre deux espèces oxygènes B et C chargées différemment :



C est stable à haute température tandis que B est stable à basse température. La température d'inversion se trouve vers 200°C.

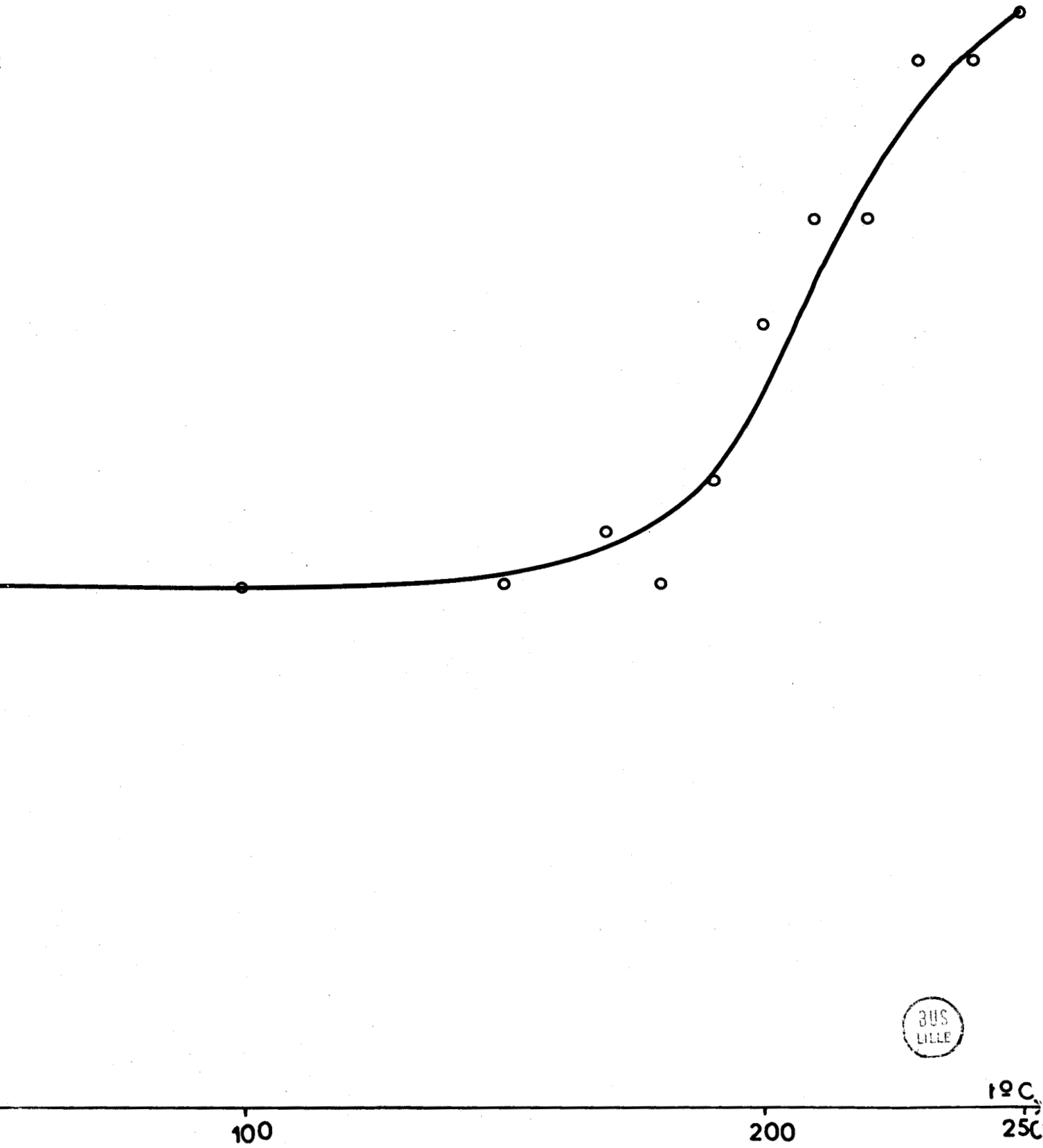
Cet équilibre est lent à basse température, ce qui explique les phénomènes cinétiques (AD) et (FE) observés, ainsi que (DE).



BUS
LILLE

Fig 11

$\Delta e / O_2$



BUS
LILLE

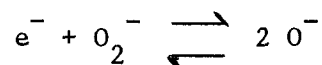
Fig 12

Cette hypothèse concorde avec les travaux de nombreux auteurs qui considèrent qu'à haute température (200°C à 350°C), on est en présence de l'espèce superficielle O^- (21) (22), alors qu'à basse température on est en présence de O_2^- .

Nos résultats sont comparables à ceux obtenus par Chon et Pajarès (23) qui ont étudié l'oxyde de zinc par effet Hall (figure 12) : le rapport $\Delta e/O_2$ représente la décroissance du nombre d'électrons divisée par le nombre de molécules O_2 chimisorbées correspondant.

D'autre part, il faut signaler que Sancier (22) a attribué à O_2^- un signal R.P.E. à $g = 2,010$ observé à température ambiante. Nous ne l'observons pas ; cela est dû vraisemblablement à une relaxation de ce signal beaucoup plus importante dans notre cas. (Nous travaillons, contrairement à cet auteur, avec un recouvrement important de la surface en oxygène).

En conclusion, il semble donc très probable que l'on ait l'équilibre :



Remarques :

1) Les valeurs absolues de n indiquées sur la figure 11 ne sont qu'indicatives car elles sont moins bien définies que celles données dans le chapitre V ; elles dépendent fortement de la durée de stabilisation. Néanmoins, on peut tirer un argument supplémentaire en faveur de l'existence d'une espèce oxygène chargée à basse température : le nombre n_B d'électrons sous oxygène à 150°C est bien inférieur à la valeur de n à 150°C sous azote. Le manque de précision sur les valeurs absolues ne permet malheureusement pas de faire un bilan.

2) Une étude cinétique des phénomènes représentés par (AD) et (FE) (figure 11), nous a montré que les vitesses dépendaient fortement :

- de la stabilisation : un oxyde de zinc mal stabilisé présente des phénomènes cinétiques beaucoup plus rapides.

- de la teneur en eau de l'oxygène utilisé : avec de l'oxygène contenant plus de 1000 ppm d'eau, la remontée à 150°C est très rapide.

Ces phénomènes sont difficiles à interpréter de manière satisfaisante. Ils suggèrent néanmoins une interaction entre l'espèce O^- et l'eau.

(nombre de spins/cm³) x 10⁻¹⁷

5

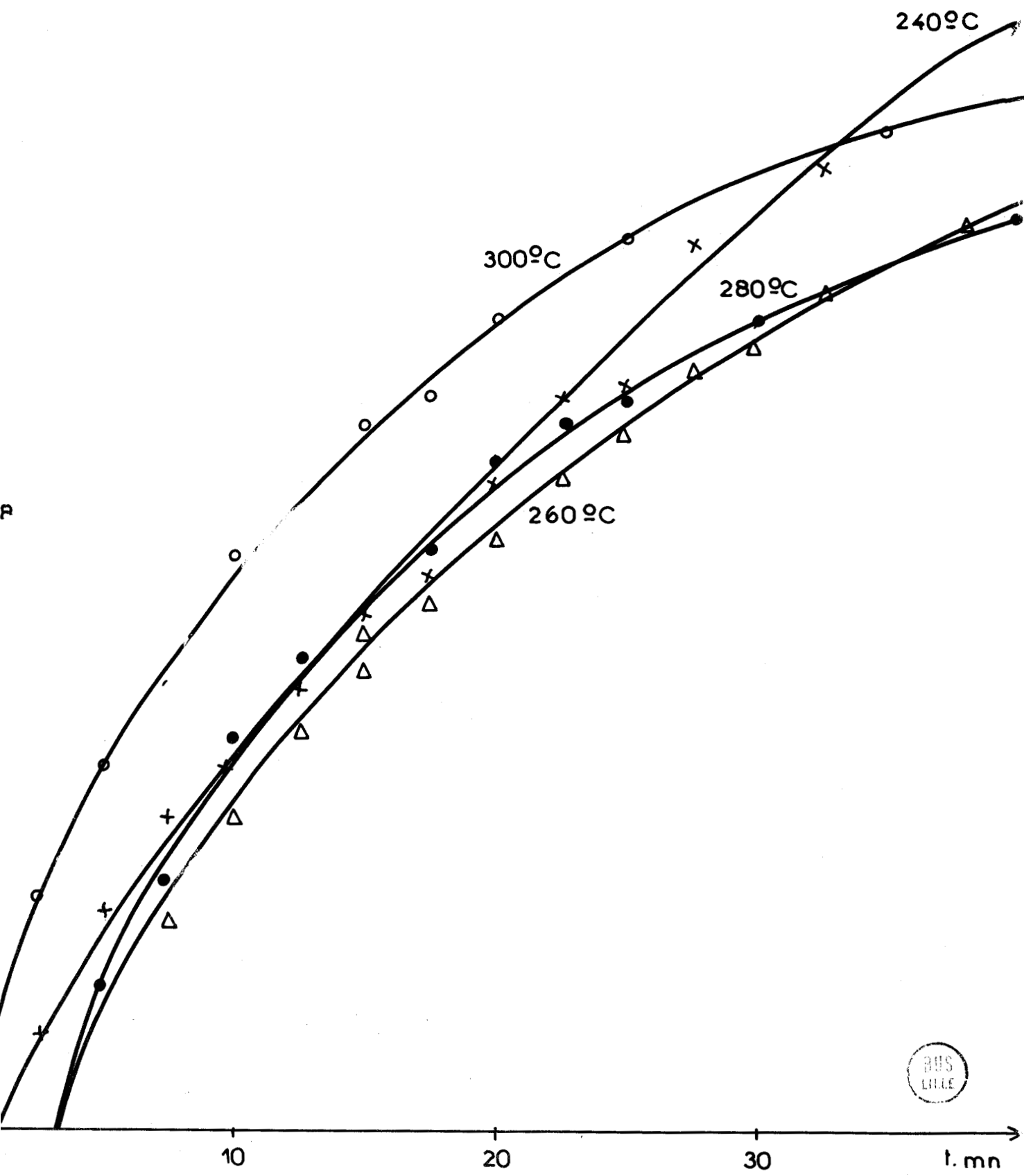


Fig. 13

(nombre de spins/cm³) x 10⁻¹⁷

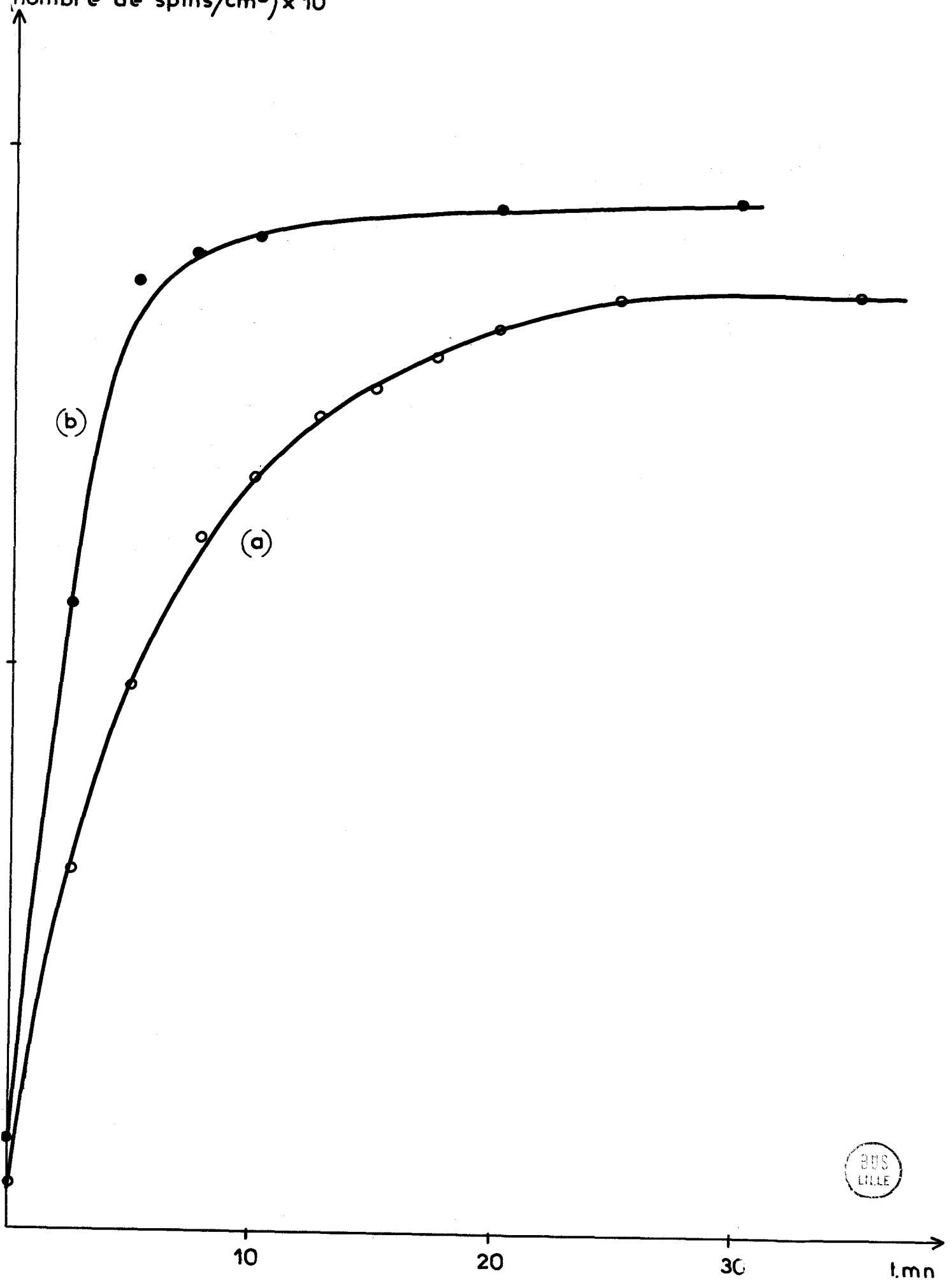


Fig 14

2° - INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE A TEMPERATURE FIXE :

A 300°C sous oxygène après stabilisation, le nombre d'électrons n_{O_2} est faible et stable.

Si nous remplaçons l'oxygène par l'azote U, n se met à croître rapidement.

Ce phénomène a déjà été observé avec ZnO par conductivité (25) (24). Un phénomène semblable a été constaté également avec NiO, (26).

Nous avons étudié la variation de n à 300°C, 280°C, 260°C et 240°C, en fonction du temps.

La figure (13) représente la cinétique de ces phénomènes.

Entre 300°C et 260°C, les courbes sont pratiquement confondues. A 240°C, la courbe est légèrement différente ; cet écart peut être attribué à la proximité du changement de domaine remarqué ci-dessus ($2 O^- \rightarrow O_2^- + e$).

Entre 300°C et 260°C, l'énergie d'activation de la cinétique étudiée apparaît donc très faible.

D'autre part, nous constatons ici encore une influence énorme de l'eau ; la figure 14 représente les variations de n à 300°C tout d'abord après une stabilisation moins poussée que précédemment (courbe a), puis après introduction d'oxygène humide (courbe b).

L'interprétation de ces cinétiques n'est pas aisée ; en effet, BONNELLE avait constaté par gravimétrie à 300°C qu'il n'y avait aucune variation de masse mesurable lorsqu'on remplaçait l'oxygène par l'azote U. Cela signifie qu'il n'y a pratiquement pas de désorption d'oxygène (la microbalance utilisée permet de détecter une variation de $5 \cdot 10^{16}$ molécules d'oxygène par cm^3 d'oxyde de zinc, ce qui est de l'ordre de grandeur de l'effet attendu). Ce phénomène ne semble d'ailleurs pas limité à l'oxyde de zinc : dans le cas de NiO signalé ci-dessus (25), les auteurs n'ont constaté aucune trace d'oxygène désorbé dans des conditions expérimentales assez voisines des nôtres. Nous pouvons donc supposer dans notre cas que la concentration superficielle en O^- diminue sans que le recouvrement total de la surface en oxygène varie.

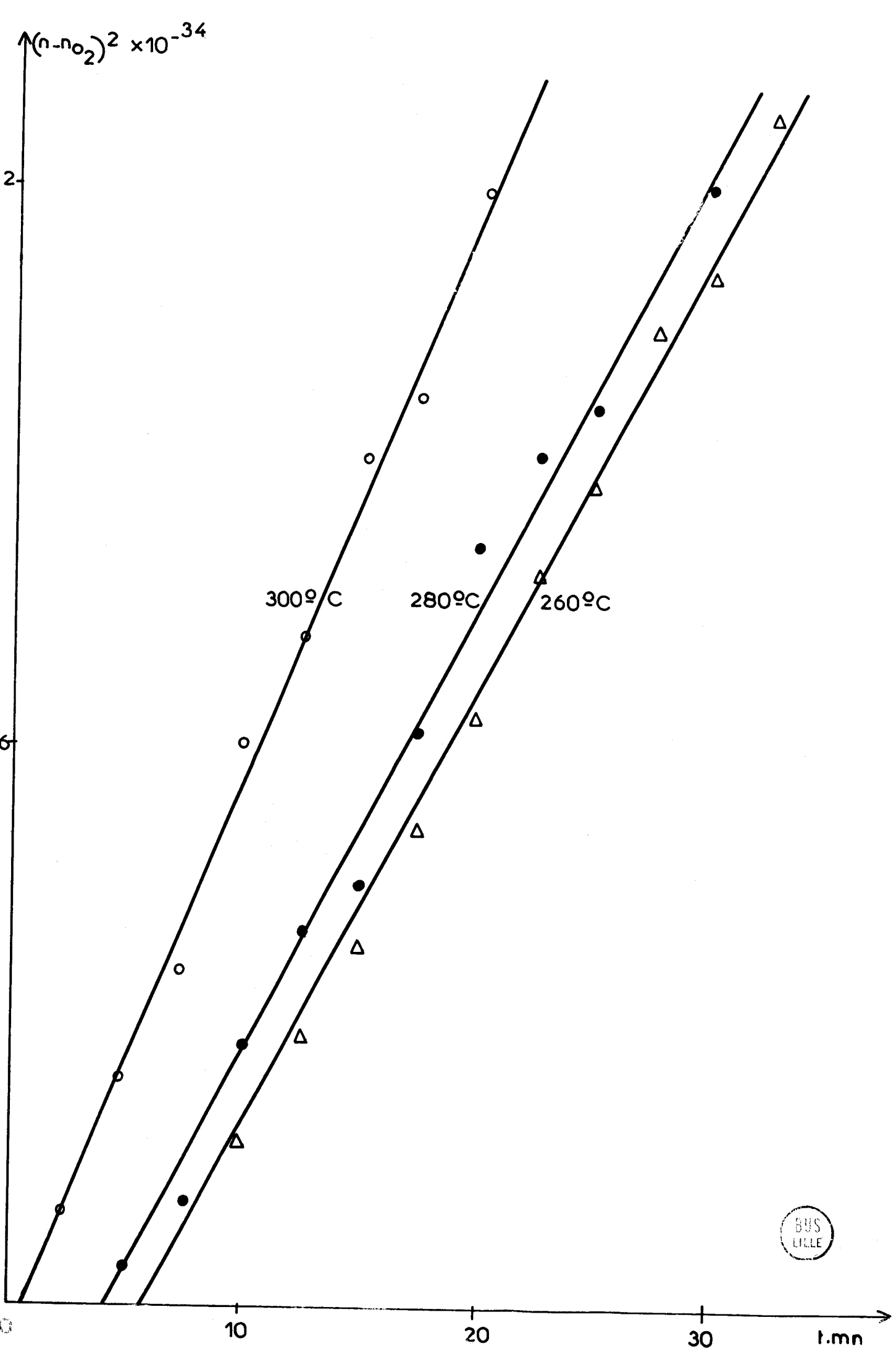
Cette variation est liée à la présence d'eau en surface.

On peut donc postuler une interaction entre O^- et une espèce superficielle liée à l'eau.

De plus, cette variation est liée à la stabilisation, donc à l'eau contenue vraisemblablement dans le réseau cristallin de l'oxyde de zinc.

Une analyse systématique des courbes obtenues montre que la loi que l'on vérifie le mieux est du type $(n - n_{O_2})^2 = kt$ (figure 15).

Une loi de ce type correspond le plus souvent à une diffusion en régime parabolique.



Tous ces arguments nous font penser que cette cinétique peut être due à la diffusion vers la surface d'espèces X liées à l'eau contenue dans le solide. (Ces espèces réagiraient avec O^- en libérant un électron).

La cinétique d'évolution de n serait alors liée à la vitesse de diffusion de X vers la surface si nous supposons que l'interaction avec O^- est très rapide.

Pour rendre compte de la loi parabolique observée expérimentalement, il faut alors supposer que la vitesse de diffusion est inversement proportionnelle au nombre d'espèces X ayant diffusé.

Ce point est très difficile à justifier théoriquement car il faut ici faire des hypothèses sur la nature de l'espèce X et sur la perturbation qu'elle apporte dans le diagramme de bandes de l'oxyde de zinc.

De telles hypothèses nécessitent une connaissance très poussée de l'oxyde de zinc ; nous allons tenter de l'ébaucher dans le chapitre suivant.

--oooOooo--

V - ETUDE DE LA VARIATION DU NOMBRE
D'ELECTRONS DE CONDUCTION
DANS DES CONDITIONS CATALYTIQUES

--oooOooo--

Ce chapitre comporte une étude quantitative des phénomènes électroniques liés à la chimisorption simultanée d'oxygène et d'hydrogène sur l'oxyde de zinc.

BONNELLE (4) a montré que le mélange $H_2 + \frac{1}{2} O_2$ s'adsorbait fortement et stoechiométriquement sur l'oxyde de zinc alors que O_2 ou H_2 seuls étaient très peu adsorbés.

Il a expliqué ce phénomène par le couplage entre les espèces chimisorbées liées au donneur H_2 et à l'accepteur O_2 , par l'intermédiaire de la barrière de potentiel.

Malheureusement, la mesure directe de cette dernière par la technique des potentiels de contact n'est pas possible à cause des effets dipolaires provoqués par l'eau formée ; d'autre part, la mesure de conductivité ne permet pas non plus une détermination quantitative de ce paramètre.

La mesure par R.P.E. du nombre d'électrons de conduction en fonction des pressions partielles d'oxygène et d'hydrogène va nous permettre par contre d'approcher théoriquement les variations de la barrière de potentiel.

1° - DESCRIPTION DES PHENOMENES :

Nous avons choisi de travailler à 300°C pour ne pas avoir à tenir compte de l'existence de l'espèce O_2^- , qui se trouve en proportion notable à plus basse température.

En effet, les phénomènes décrits ci-dessous ne s'observent plus à 150°C, et semblent donc être liés à l'existence de l'espèce O^- .

A 300°C, nous constatons que lorsque les pressions d'oxygène (P_{O_2}) et d'hydrogène (P_{H_2}) varient, le nombre d'électrons de conduction n varie.

Nous mettons en évidence une propriété remarquable de ce phénomène : pour deux valeurs P_{O_2} et P'_{O_2} différentes associées respectivement à deux valeurs

P_{H_2} et P'_{H_2} différentes mais telles que $\frac{P_{O_2}}{P_{H_2}} = \frac{P'_{O_2}}{P'_{H_2}}$, nous observons la même valeur de n .

Nous en concluons que n ne dépend que du rapport $\frac{P_{O_2}}{P_{H_2}}$ (dans un domaine où ce rapport varie d'un facteur 100).

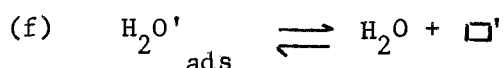
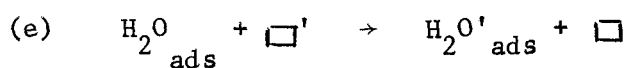
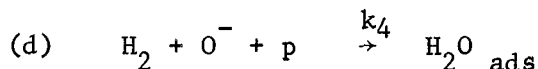
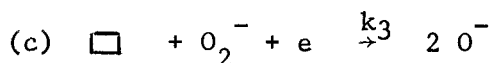
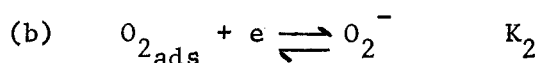
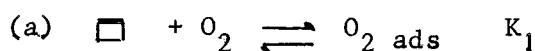
Si nous portons alors n en fonction du logarithme décimal du rapport $\frac{P_{O_2}}{P_{H_2}}$, nous obtenons une courbe qui s'écarte notablement d'une droite vers les faibles valeurs de $\frac{P_{O_2}}{P_{H_2}}$ (figure 16).

La valeur de n_{O_2} sous oxygène seul (dans l'azote U) est très faible et ne dépend que très légèrement de P_{O_2} ; n_{O_2} varie également avec la durée de la stabilisation toutefois sa valeur reste toujours inférieure à $5 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$.

La valeur de n_{H_2} sous hydrogène seul (dans l'azote U) est difficile à déterminer de façon précise car la plupart du temps nous constatons un début de réduction de l'oxyde de zinc, qui s'accompagne d'une chute vertigineuse du coefficient de qualité de la cavité. Si nous n'attendons pas trop longtemps et si la pression partielle d'hydrogène n'est pas trop importante, il est possible d'estimer la valeur de n_{H_2} (n_{H_2} est voisin de $3,5 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$).

2° - INTERPRETATION THEORIQUE :

Un mécanisme probable, compte tenu de ce que nous avons constaté expérimentalement et bibliographiquement, peut s'écrire :



Remarques :

1) La réaction (d) fait intervenir un "trou" (p). Un tel mécanisme a déjà été proposé par LEE (27).

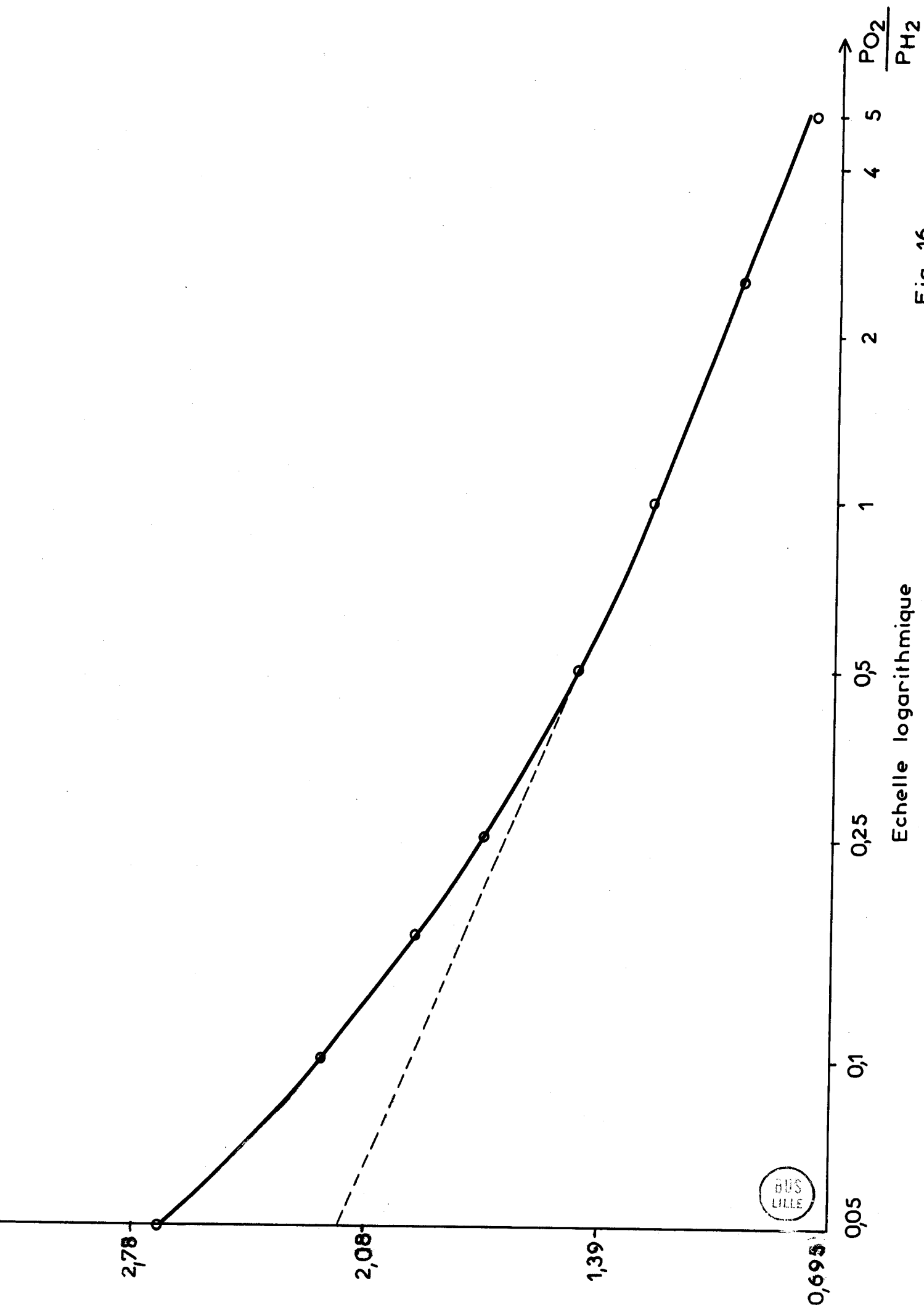
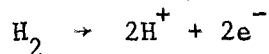


Fig. 16

Nous pouvons écrire également $H_2 + O^- \rightarrow H_2O + e^-$, mais les développements théoriques deviennent alors moins cohérents avec les résultats cinétiques de BONNELLE.

2) La réaction (d) peut s'écrire aussi selon le mécanisme admis précédemment par BEAUFILS (28) :



Ce mécanisme ne semble pas rendre compte de la nécessité apparente de l'existence de l'espèce O^- pour l'observation du phénomène ; néanmoins ce point est encore discutable et fait l'objet actuellement d'une étude plus approfondie.

3) \square et \square' représentent des sites différents ; les réactions (e) et (f) permettent la libération des sites \square car expérimentalement, nous ne constatons pas de blocage de la surface par manque de sites. La discussion sur les sites est complexe et par la suite, les variations du recouvrement seront supposées négligeables devant les variations de l'énergie d'activation de la chimisorption ionique (barrière de potentiel).

De ce mécanisme, nous tirons en appliquant le principe de l'état stationnaire à l'espèce superficielle O^- :

$$k_3 (O_2^-) (e)_S (\square) = k_4 P_{H_2} (O^-) (p)_S$$

$(e)_S$ est la concentration superficielle en électrons libres.

$(p)_S$ est la concentration superficielle en trous libres.

(\square) est la concentration superficielle en sites vacants.

En remplaçant (O_2^-) par sa valeur $K_1 K_2 P_{O_2} (e)_S (\square)$ issue de (a) et (b), nous obtenons :

$$(O^-) = \frac{k_3}{k_4} K_1 K_2 \frac{P_{O_2}}{P_{H_2}} \frac{(e)_S^2}{(p)_S} (\square)^2 \quad (A)$$

La théorie de la barrière de potentiel (29) nous permet d'écrire :

$$(e)_S = (e)_O \exp \left[- \frac{eV_S}{kT} \right]$$

$$(p)_S = (p)_O \exp \left[+ \frac{eV_S}{kT} \right]$$

où $(e)_O$ et $(p)_O$ sont les concentrations en électrons libres et en trous libres dans la zone du cristal où les effets de surface ne se font plus sentir (bandes plates).

eV_S est la perturbation superficielle des bandes d'énergie provoquée par l'existence de la charge superficielle q_S (dans notre mécanisme, nous supposons que q_S n'est constituée que d'espèces O^-) (fig. 17).

L'équation (A) s'écrit alors :

$$q_S = C \frac{P_{O_2}}{P_{H_2}} \exp \left(- \frac{3 eV_S}{kT} \right) (\square)^2 \quad (A')$$

Il existe d'autre part une relation entre q_S et V_S que nous pouvons obtenir en intégrant l'équation de POISSON :

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

$\rho(x)$ est la charge d'espace variable en fonction de la distance x par rapport à la surface. L'oxyde de zinc étant un semiconducteur de type n et la charge d'espace étant supposée d'appauvrissement, nous pouvons écrire en négligeant les trous qui sont proportion très faible devant les électrons :

$$\rho(x) = |e| (D - (e(x)))$$

D est la concentration des donneurs, que nous supposons totalement ionisés (chapitre III).

$(e(x))$ est la concentration en électrons libres variable avec x .

En bandes plates $(e(x)) = D \exp \left(- \frac{eV(x)}{kT} \right)$

d'où $\rho(x) = |e| D (1 - \exp \left(- \frac{eV(x)}{kT} \right))$

L'intégration de (B) entre l'infini et x nous donne :

$$\left(\frac{dV}{dx} \right)^2 = \frac{2 kTD}{\epsilon} \left(\frac{eV}{kT} + \exp \left(- \frac{eV}{kT} \right) - 1 \right)$$

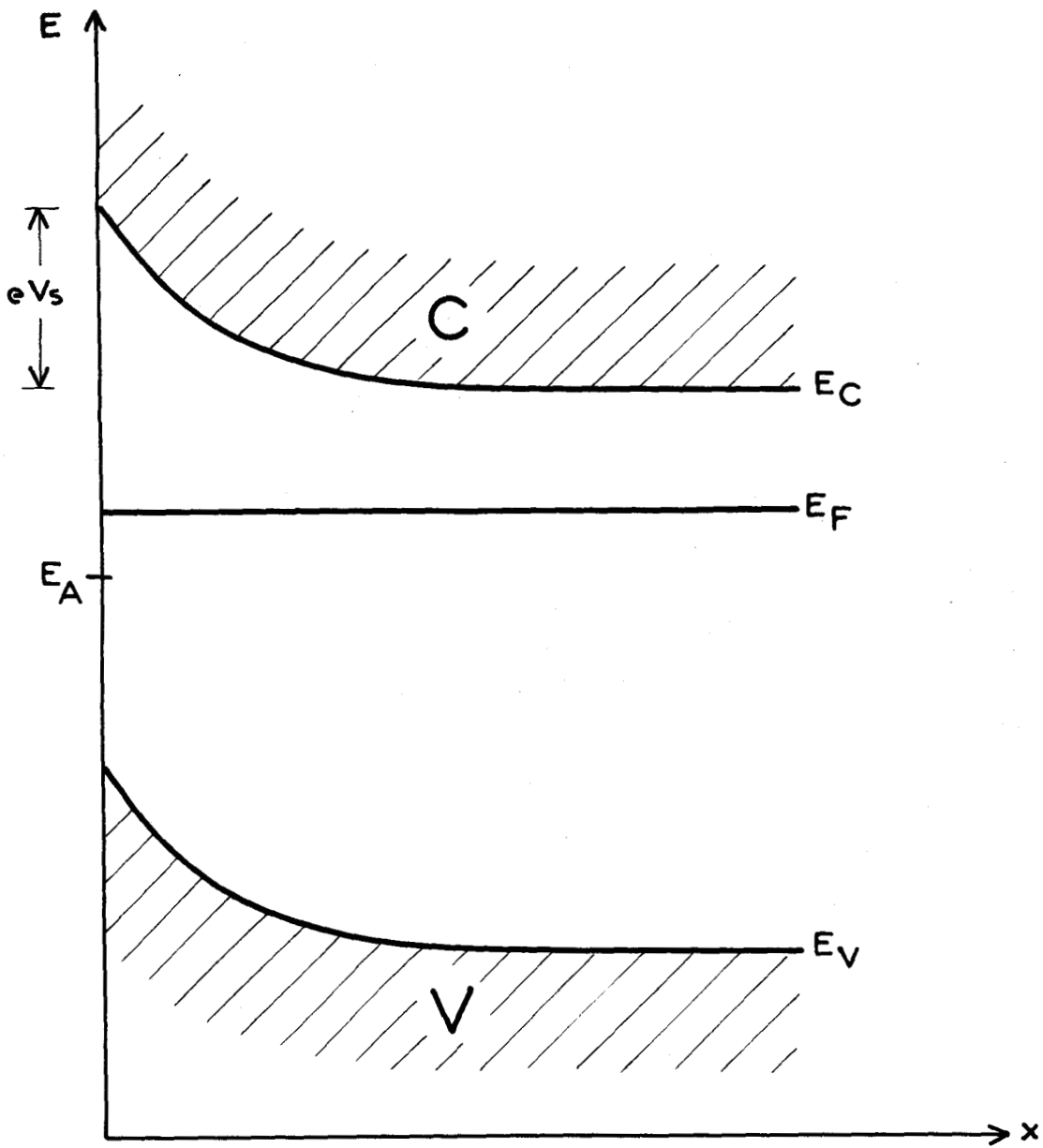
D'autre part, la condition de neutralité électrique de l'ensemble s'écrit :

$$q_S |e| = \int_0^\infty \rho(x) dx = \int_0^\infty - \epsilon \frac{d^2V}{dx^2} dx = \epsilon \left(\frac{dV}{dx} \right)_S$$

(nous exprimons q_S en nombre de charges par unité de surface)

Nous tirons donc :

$$q_S^2 = \frac{2\epsilon kT}{e^2} D \left(\frac{eV_S}{kT} + \exp \left(- \frac{eV_S}{kT} \right) - 1 \right)$$



eV_s = Hauteur de la barrière de potentiel

E_C = Bas de la bande de conduction

E_F = Niveau de FERMI

E_V = Haut de la bande de valence

E_A = Niveau superficiel accepteur



Lorsque $\frac{eV_S}{kT}$ devient supérieur à 2, nous pouvons négliger $\exp\left(-\frac{eV_S}{kT}\right)$ devant 1 :

$$q_S^2 \approx \frac{2\epsilon D}{|e|} \left(|V_S| - \frac{kT}{|e|} \right) \quad (B')$$

Remarque :

Cette équation nous montre qu'une variation de q_S assez petite se traduit par une variation plus importante de $|V_S|$.

La combinaison des équations (A') et (B') nous donne une relation du type :

$$\frac{\sqrt{|V_S| - \frac{kT}{|e|}}}{(\square)^2} \exp\left(\frac{3eV_S}{kT}\right) = C' \frac{P_{O_2}}{P_{H_2}}$$

En négligeant la variation du facteur préexponentiel devant $e^{\frac{3eV_S}{kT}}$ (nous supposons que le nombre de sites, ainsi que $\sqrt{|V_S| - \frac{kT}{|e|}}$ varient très peu par rapport à $\exp\left(\frac{3eV_S}{kT}\right)$), nous obtenons :

$$|V_S| = \frac{kT}{3|e|} \log \frac{P_{O_2}}{P_{H_2}} + C'' \quad (C)$$

Les mesures de R.P.E. nous donnent le nombre d'électrons de conduction n par unité de volume.

Lorsque $q_S = 0$, le nombre d'électrons de conduction n_0 est égal à la concentration du donneur D .

Lorsque q_S est différent de zéro, nous pouvons écrire :

$$n_0 - n = a q_S \quad (D)$$

a est l'aire volumique de l'oxyde de zinc.

En combinant (D), (C) et (B'), nous obtenons :

$$(n_0 - n)^2 = \frac{2 kT \epsilon a^2 D}{3e^2} \log \frac{P_{O_2}}{P_{H_2}} + C_1 \quad (E)$$

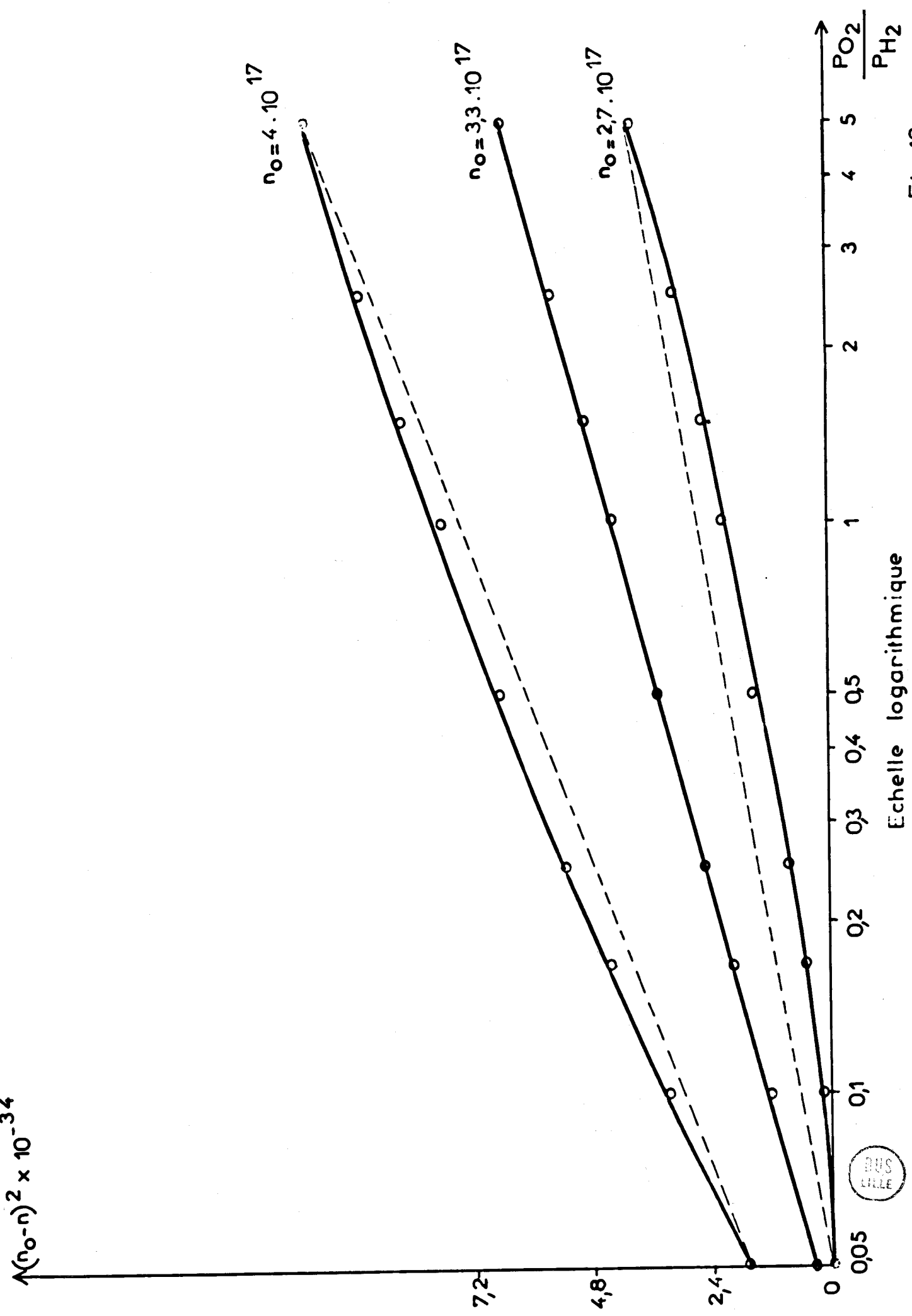


Fig. 18

3° - CONFRONTATION DE LA THEORIE AVEC LES MESURES :

Il ne manque, pour vérifier l'expression théorique (E) que la valeur expérimentale de n_o .

Nous pouvons néanmoins, en utilisant une méthode d'essais et d'erreurs, déterminer une valeur approximative de n_o qui permet d'aligner les points expérimentaux de la figure 16.

La figure 18 montre les courbes obtenues pour différentes valeurs de n_o . Les points s'alignent bien pour n_o voisin de $3,3 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$. Avec cette valeur de n_o et puisque dans notre hypothèse $D = n_o$, nous pouvons calculer la valeur numérique théorique de la pente (la valeur de a mesurée par la méthode B.E.T. vaut $16 \text{ m}^2/\text{cm}^3$; nous admettons pour la constante diélectrique ϵ une valeur voisine de $10 \epsilon_o$, qui est citée par de nombreux auteurs (30)).

Nous calculons la pente théorique : $4 \cdot 10^{33} \text{ spins}^2/\text{cm}^6$ alors que la pente mesurée vaut $3 \cdot 10^{34} \text{ spins}^2/\text{cm}^6$.

L'écart constaté entre ces deux valeurs ne peut être dû :

- ni aux incertitudes sur les mesures absolues (estimées environ à 50%)
- ni à l'incertitude sur la détermination graphique de n_o .

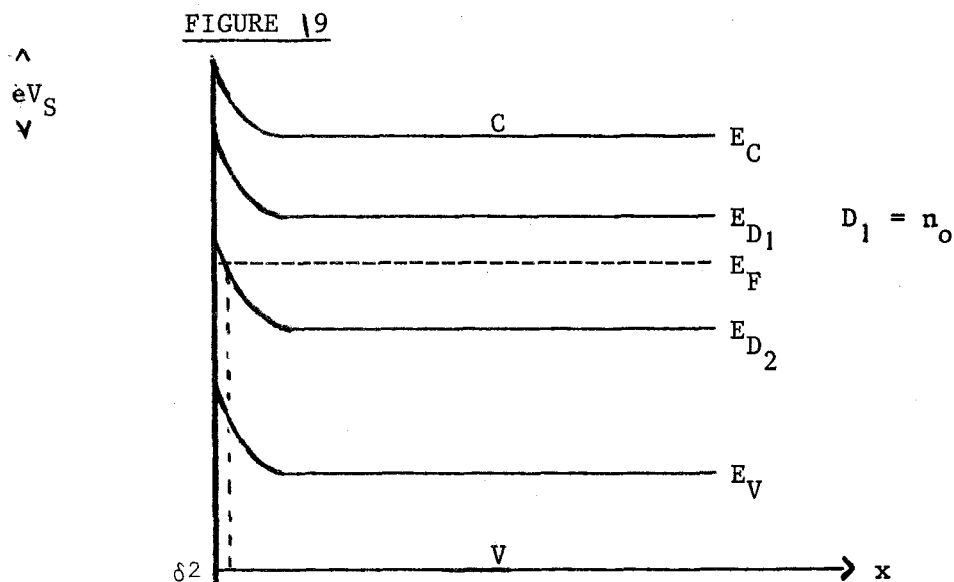
Il faut donc envisager une autre explication.

4° - HYPOTHESE DE L'EXISTENCE D'UN SECOND DONNEUR PARTIELLEMENT IONISE :

Afin de rendre l'étude précédente plus cohérente, nous pouvons supposer qu'il existe dans notre oxyde de zinc un second niveau donneur. Ce donneur pourrait d'ailleurs être lié à l'espèce X évoquée dans le chapitre précédent.

Cette hypothèse s'appuie d'autre part sur des études de non-stoechiométrie qui sont en cours (31).

Le diagramme de bandes d'énergies serait alors de la forme :



Pratiquement, le donneur D_2 ne serait donc ionisé qu'au voisinage de la surface ($x < \delta_2$).

Le calcul montre que l'équation (E) devient dans ce cas (appendice) :

$$(n_o - n)^2 = \frac{2 kT \epsilon a^2}{3 e^2 \alpha^2} (n_o + D_2) \text{Log} \frac{P_{O_2}}{P_{H_2}} + C'_1$$

D_2 est la concentration du second donneur.

α est un facteur numérique introduit pour tenir compte du fait que la charge superficielle q_s est plus importante que précédemment pour une même valeur de n .

Nous tirons de nos mesures :

$$\frac{1}{\alpha^2} \left(1 + \frac{D_2}{n_o}\right) \approx 7,5$$

Comme α est nécessairement supérieur à 1, nous en déduisons que D_2 est de beaucoup supérieur à n_o .

NB : L'évaluation de α a été possible grâce aux mesures de non stoechiométrie faites par ALLUARD (31), ce qui a permis d'évaluer D_2 (environ $6 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$).

5° - CALCUL DE V_S :

Dans l'hypothèse où le niveau D_2 est suffisamment profond ($\frac{E_F - E_{D_2}}{kT} \gg 2$) l'expression de V_S est :

$$|V_S| = \frac{|e| q_s^2}{2\epsilon(n_o + D_2)} + \frac{D_2}{|e| (n_o + D_2)} (E_F - E_{D_2})$$

Nous vérifions ainsi que l'approximation faite dans l'intégration de l'équation de POISSON est cohérente ($\frac{eV_S}{kT} \gg 2$).

Cette expression permet le calcul de V_S ; à titre indicatif, sous oxygène (n très faible), nous obtenons (en considérant que $n_o \ll D_2$) :

$$|V_S| \approx 0,15 + \frac{E_F - E_{D_2}}{|e|}$$

Volt

6° - DETERMINATION DE E_F :

La mesure de n_o nous donne la possibilité de déterminer la position du niveau de Fermi à 300°C puisque n_o correspond uniquement au premier donneur qui est totalement ionisé et qu'en bandes plates le second donneur n'intervient pas. Nous pouvons écrire (17) :

$$n_o = N_c \exp \left[- \frac{E_c - E_F}{kT} \right]$$

N_c est la densité d'états dans le bas de la bande de conduction.

Lorsque $n_o = N_c$, le niveau de Fermi rejoint le bas de la bande de conduction et le semiconducteur est dit "dégénéré".

La valeur de N_c à 300°K vaut $3 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ (22) ; comme N_c est proportionnel à $T^{3/2}$, à 573°K $N_c \approx 8 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ et $E_c - E_F \approx 0,27$ eV.

Comme le premier niveau donneur est beaucoup plus près de la bande de conduction ($E_c - E_{D_1} \approx 0,03$ eV), l'hypothèse de l'ionisation totale de ce niveau est cohérente.

7° - RESUME DES DIFFERENTES ESTIMATIONS ET DISCUSSION :

Nous pouvons tracer un diagramme approximatif des niveaux d'énergie.

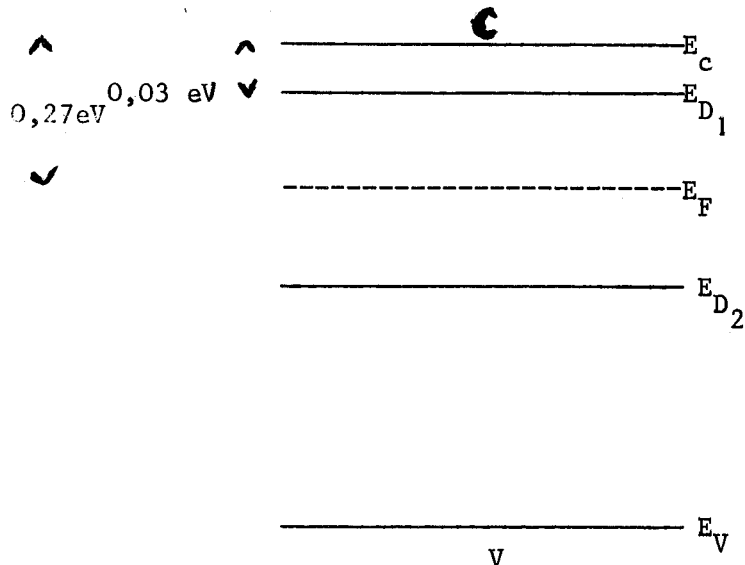


FIGURE 20

Pour déterminer de façon précise E_{D_2} , il faudrait connaître la valeur absolue de V_S , par exemple sous oxygène à 300°C ; nous ne pouvons donc déterminer E_{D_2} qu'approximativement en tenant compte de la cohérence du modèle.

En effet, lorsque n est voisin de n_o , le second niveau donneur doit cesser d'intervenir. Comme tous nos points expérimentaux sont dans le domaine où le se-

cond donneur intervient, il faut nécessairement que $E_F - E_{D_2}$ ne soit pas trop grand sinon le relèvement du niveau E_{D_2} en surface ne lui permettra pas d'atteindre le niveau de Fermi. Lorsque D_2 n'intervient pas, V_S est donné par la relation :

$$|V_S| = \frac{|e| q_S^2}{2 \epsilon n_o} + \frac{kT}{|e|}$$

En supposant arbitrairement que nous ne sommes plus très loin de la limite d'intervention de D_2 lorsque $n_o - n$ vaut $0,5 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$, nous pouvons ainsi estimer $E_F - E_{D_2}$ à environ 0,1 eV (ce qui correspond au minimum acceptable pour l'approximation $\frac{E_F - E_{D_2}}{kT} \geq 2$) ; cela donnerait une valeur de V_S sous oxygène à 300°C de l'ordre de 0,25 V.

Ces résultats sont évidemment très approximatifs car ils sont liés à l'imprécision sur les mesures absolues des nombres de spins ; cela peut expliquer la valeur un peu faible trouvée (une sous estimation des mesures absolues de l'ordre de 50 % est très plausible ; dans ce cas on voit que V_S est également sous estimé, de même que le rapport $\frac{D_2}{n_o}$).

--oooOooo--

C O N C L U S I O N

--ooo0ooo--

Notre étude de l'oxyde de zinc par R.P.E. débouche donc sur une méthode de contrôle originale de la variation de la barrière de potentiel à la surface du solide en présence d'un mélange $O_2 - H_2$.

Elle nous a permis d'autre part de vérifier l'existence d'autres phénomènes complexes qui avaient été déjà observés grâce à des techniques différentes. Ces phénomènes sont vraisemblablement liés à la présence d'impuretés en relation étroite avec l'eau contenue dans l'oxyde de zinc.

Nous pouvons donc espérer pouvoir utiliser cette méthode d'approche des interactions électroniques entre le solide et l'adsorbat pour étudier de manière très fine l'influence de l'addition d'impuretés dans l'oxyde de zinc ; cela devrait nous permettre, en dernier lieu, de relier l'activité de l'oxyde de zinc à la théorie électronique de la catalyse.

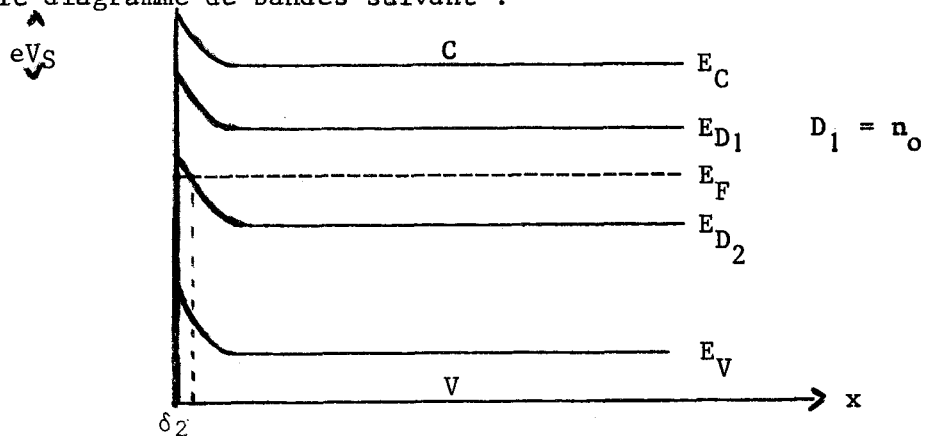
--ooo0ooo--

A P P E N D I C E

--ooo0ooo--

1° - INTEGRATION DE L'EQUATION DE POISSON DANS L'HYPOTHESE DE L'EXISTENCE D'UN NIVEAU DONNEUR SUPPLEMENTAIRE SOUS LE NIVEAU DE FERMI :

Nous admettons le diagramme de bandes suivant :



Pratiquement, le donneur D_1 est totalement ionisé tandis que le donneur D_2 ne l'est qu'au voisinage de la surface (pour $x < \delta_2$).

La charge d'espace s'écrit ici :

$$\rho(x) = |e| \left[D_1 \left(1 - \exp \left(- \frac{eV(x)}{kT} \right) \right) + D_2 \left(1 - \frac{1}{1 + \exp \left(\frac{E_{D2} + eV(x) - E_F}{kT} \right)} \right) \right]$$

(Nous appliquons toujours la statistique de Boltzmann pour le premier niveau donneur, mais nous devons utiliser celle de Fermi-Dirac pour le second niveau car il coupe le niveau de Fermi).

L'équation de POISSON s'intègre comme dans le cas où $D_2 = 0$ (ρ) (le terme supplémentaire s'intègre par parties).

On obtient ainsi :

$$q_S^2 = \frac{2 \epsilon D_1 kT}{e^2} \left(\frac{eV_S}{kT} + \exp \left(- \frac{eV_S}{kT} \right) - 1 \right) + \dots$$

$$\dots + \frac{2 \epsilon D_2 kT}{e^2} \left(\frac{1}{\frac{E_{D_2} - E_F}{kT}} \frac{eV_S}{kT} + \text{Log} \frac{\exp\left(-\frac{eV_S}{kT}\right) + \exp\left(\frac{E_{D_2} - E_F}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{E_{D_2} - E_F}{kT}\right)} \right)$$

Nous faisons alors les hypothèses suivantes :

• $\exp\left(\frac{E_{D_2} - E_F}{kT}\right) \ll 1$. Cela signifie que le niveau D_2 est relativement profond ($\frac{E_F - E_{D_2}}{kT} \geq 2$).

• $\exp\left(-\frac{eV_S}{kT}\right) \ll \exp\left(\frac{E_{D_2} - E_F}{kT}\right)$. Cela arrive pratiquement dès que $2 \ll \frac{eV_S - (E_F - E_{D_2})}{kT}$.

L'expression se simplifie alors et l'on obtient :

$$q_S^2 = \frac{2 \epsilon (D_1 + D_2)}{|e|} |V_S| + \frac{2 \epsilon D_2}{e^2} (E_{D_2} - E_F)$$

2° - RELATION ENTRE n et q_S :

Nous devons maintenant exprimer la conservation globale des électrons :

$$n_o - n = a \left[q_S - \int_0^{\delta_2} (D_2 - D_2(x)) dx \right]$$

n_o et a ont la même signification que précédemment.

L'intégrale $I = \int_0^{\delta_2} (D_2 - D_2(x)) dx$ tient compte du surplus d'électrons

provenant de l'ionisation du second donneur et qui contribue à l'accroissement de q_S .

Plus q_S sera grand, plus $|V_S|$ sera grand et plus l'ionisation de D_2 sera importante ; I est donc une fonction croissante de q_S .

Nous poserons en première approximation :

$$I = \lambda q_S \text{ avec } 0 < \lambda < 1$$

nous obtenons donc l'équation :

$$n_o - n = a q_S (1 - \lambda)$$

pour simplifier l'écriture nous posons : $1 - \lambda = \frac{1}{\alpha}$ et la relation entre n et $\text{Log} \frac{P_{O_2}}{P_{H_2}}$ s'obtient comme précédemment :

$$(n_o - n)^2 = \frac{2 \epsilon kT a^2}{3 e^2 \alpha^2} (D_1 + D_2) \text{Log} \frac{P_{O_2}}{P_{H_2}} + C_1$$

$$\text{avec } D_1 = n_o$$

--ooo0ooo--

B I B L I O G R A P H I E

--=00000000=--

- (1) T. WOLKENSTEIN
Théorie électronique de la catalyse sur les semiconducteurs.
- (2) B. GRAS
Thèse, Lille 1965.
- (3) J.P. BEAUFILS
Thèse, Lille 1964.
- (4) J.P. BONNELLE
Thèse, Lille 1969.
- (5) R.J. KOKES
J. Phys. Chem. 66 (1962) 99.
- (6) P.H. KASAI
Phys. Rev. 130 (1963) 989.
- (7) K.M. SANCIER
J. of Catalysis 5 (1966) 314.
- (8) K.A. MULLER, J. SCHNEIDER
Phys. Letters 4 (1963) 288.
- (9) K.M. SANCIER
Surface Sci. 21 (1970) 1.
- (10) G.H. GEISLER, G.L. SIMMONS
Phys. Letters 11 (1964) 111.
- (11) D. HAHN, R. NINK; D. SEVERIN
Phys. Kondens. Materie 5 (1966) 371.
- (12) M. CODELL, H. GISSER, J. WEISBERG, R.D. IYENGAR
J. Phys. Chem. 72 (1968) 2460.
- (13) R.D. IYENGAR, V.V. SUBBA RAO, A.C. ZETTLEMOYER
Surface Sci. 13 (1969) 251.
- (14) J. SCHNEIDER, A. RAUBER
Z. Naturforsch 16 a (1961) 713.

- (15) R.B. LAL, G.M. ARNETT
J. Phys. Soc. Japan 21 (1966) 2743.
- (16) C.P. POOLE
Electron spin resonance, p. 799.
- (17) J.M. ZIMAN
Principles of the theory of solids, p. 286.
- (18) M. SETAKA, K.M. SANCIER, T. KWAN
J. of Catalysis 16 (1970) 44.
- (19) A.R. HUTSON
Phys. Rev. 108 (1957) 222.
- (20) L. PONSOLLE
Thèse, Lille 1962.
- (21) H. CHON, C.D. PRATER
Discussion Faraday Soc. 68 (1966) 17.
- (22) K.M. SANCIER
J. of Catalysis 9 (1967) 331.
- (23) H. CHON, J. PAJARES
J. of Catalysis 14 (1969) 257.
- (24) J.P. BONNELLE
Communication privée.
- (25) H. SALTSBURG, D.P. SNOWDEN
J. Phys. Chem. 68 (1964) 2734.
- (26) H. SALTSBURG, D.P. SNOWDEN, M.C. GARRISON
J. Phys. Chem. 68 (1964) 3765.
- (27) V.J. LEE
J. of Catalysis 17 (1970) 178.
- (28) J.P. BEAUFILS
C.R. Acad. Sc. Paris 263 (1966) 7.
- (29) P. AIGRAIN, C. DUGAS
Z. Electrochem 56 (1952) 363.
- (30) G. HEILAND, E. MOLLWO, F. STOCKMANN
Solid State Physics 8 (1959) 195.
- (31) B. ALLUARD
Diplome d'Etudes Approfondies - Chimie Physique, Lille 1970.

TABLE DES MATIERES

--ooo0ooo--

	Pages
I - INTRODUCTION	1
II - PARTIE EXPERIMENTALE	3
1° - OXYDE DE ZINC :	
a) Préparation	
b) Stabilisation	
c) Traitement	
d) Utilisation du montage	
2° - GENERALITES SUR LES MESURES DE R.P.E.	5
a) Appareillage	
b) Mesures	
α) Mesures du facteur g	
β) Contrôle du coefficient de qualité de la cavité	
γ) Mesures relatives des nombres de spins	
3° - ETALONNAGE DU NOMBRE DE SPINS N CONTENUS DANS L'OXYDE DE ZINC :	8
a) Influence de la température	
b) Mesures absolues en cours de traitement	
c) Influence de la saturation	
III - NATURE DU SIGNAL	11
1° - BIBLIOGRAPHIE	
2° - FORME DU SIGNAL	
3° - VARIATION DE N AVEC LA TEMPERATURE	
4° - VARIATION DU COEFFICIENT DE QUALITE DE LA CAVITE	

IV - ETUDE DES ELECTRONS DE CONDUCTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE SOUS ATMOS- PHERE D'OXYGENE ET D'AZOTE	17
---	----

1° - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SOUS OXYGENE

2° - INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE A TEMPERATURE FIXE

V - ETUDE DE LA VARIATION DU NOMBRE D'ELECTRONS DE CONDUCTION DANS DES CONDITIONS CATALY- TIQUES	21
--	----

1°) DESCRIPTION DES PHENOMENES

2°) INTERPRETATION THEORIQUE

3°) CONFRONTATION DE LA THEORIE AVEC LES MESURES

4°) HYPOTHESE DE L'EXISTENCE D'UN SECOND DONNEUR PARTIELLEMENT IONISE

5°) CALCUL DE V_S

6°) DETERMINATION DE E_F

7°) RESUME DES DIFFERENTES ESTIMATIONS ET DISCUSSION

CONCLUSION	30
------------	----

APPENDICE	31
-----------	----

BIBLIOGRAPHIE	
---------------	--

