



HAL
open science

Réponses transitoires de films de TiO₂, capteurs résistifs du gaz oxygène

R. Jérisian, J. Loup, Joël Gautron

► **To cite this version:**

R. Jérisian, J. Loup, Joël Gautron. Réponses transitoires de films de TiO₂, capteurs résistifs du gaz oxygène. *Journal de Physique III*, 1991, 1 (7), pp.1253-1265. 10.1051/jp3:1991186 . jpa-00248654

HAL Id: jpa-00248654

<https://hal.science/jpa-00248654v1>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

Classification
Physics Abstracts
86.30G — 07.20K

Réponses transitoires de films de TiO_2 , capteurs résistifs du gaz oxygène

R. Jérisian (*), J. P. Loup et J. Gautron

L.E.T.O., U.F.R. Sciences et Techniques, Parc de Grandmont, 37200 Tours, Cedex, France.
(*) Ecole Nationale Supérieure de Physique, Dom. Univ. de Saint Jérôme, 13397 Marseille Cedex 13, France

(Reçu le 3 octobre 1990, révisé le 18 février 1991, accepté le 11 mars 1991)

Résumé. — Nous analysons les réponses transitoires de capteurs résistifs de films de TiO_2 soumis à des changements de pression partielle d'oxygène. Cette analyse fait appel à la théorie de la diffusion et reste en accord avec l'étude du comportement statique de ces capteurs. Les temps de réponse mesurés décroissent avec l'incorporation de Pt ou la diminution de l'épaisseur du film.

Abstract. — We analyse the mechanisms of the transient response of TiO_2 -film EGO (Exhaust Gas Oxygen) sensors to partial oxygen pressure. This analysis, in agreement with the steady-state behaviour, is based upon the diffusion theory. Moreover, our results corroborate the decrease of the response time when Pt is incorporated to the film or when the thickness of the film is lessened.

1. Introduction.

L'application des capteurs rapides du gaz oxygène est essentiellement la régulation de la carburation automobile. L'intérêt alors de réaliser un mélange air/fuel, A/F, proche du mélange stœchiométrique est à la fois l'obtention d'un rendement élevé et l'amélioration de l'efficacité d'un pot catalytique trifonctionnel (TWC) [1]. Hamburg [2] a montré à ce propos que dans le cas de l'utilisation d'un tel pot, l'élimination de CO, d'hydrocarbures et de NO_x à la sortie du moteur, dépasse 90 % de la quantité produite à condition de se placer dans le rapport air/fuel stœchiométrique.

Afin d'améliorer la réponse d'un capteur, il faut pouvoir évaluer correctement sa constante de temps, soit en la situant par rapport à d'autres capteurs connus, soit en la mesurant après une excitation de forme déterminée. En pratique il faut utiliser les deux approches parce qu'il est difficile de connaître parfaitement la forme d'un échelon de pression partielle.

Cook [3] et Hamburg [2] ainsi que d'autres auteurs de la même équipe [4, 5] ont mesuré des constantes de temps de capteurs résistifs en TiO_2 sous forme de film et sous forme de fritté massif. Nous avons retenu quelques-unes des conclusions de leur étude :

— Les réponses sont plus rapides à température plus élevée.

— Les temps de réponse dépendent des valeurs initiale et finale du rapport A/F ; c'est-à-dire des pressions partielles d'oxygène (P_{O_2}) de chaque étape. La transition pauvre-riche (milieu oxydant vers milieu réducteur) est considérée comme plus rapide que la transition inverse.

— L'incorporation de Pt dans le matériau rend les réponses plus rapides.

— La réduction de l'épaisseur des films améliore également les temps de réponse.

Notre étude s'inscrit dans la compréhension des phénomènes dont ces auteurs font état. Dans un précédent travail [6] nous avons mesuré la résistance électrique de films de TiO_{2-x} et de frittés massifs (denses ou poreux) soumis, dans le domaine de température 600-850 °C, à un mélange gazeux de CO, CO_2 , O_2 et Ar. En état stationnaire, nous faisons varier la composition (A/F) du mélange ainsi que son débit ; l'atmosphère se trouvait ainsi d'autant plus éloignée de l'équilibre thermodynamique que le débit était plus important. Nous indiquerons les principaux points de notre analyse :

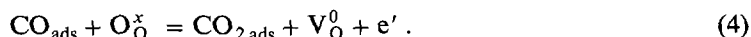
Les résultats expérimentaux ont été interprétés en faisant intervenir les défauts atomiques (lacunes d'oxygène ionisées une fois V_O^0 [6, 7, 9]) qui sont liées à la non-stœchiométrie de l'oxyde par la relation :

$$\frac{[V_O^0]}{[O_O^x]} = \frac{x}{2} \quad (1)$$

où $[O_O^x]$ indique la concentration des oxygènes en position normale dans le réseau en adoptant la notation de Kroöger. L'électroneutralité du solide impose que $[V_O^0] = [e']$ ($[e']$: concentration des électrons de volume dans la bande de conduction de l'oxyde) ce qui implique que la résistance R d'un échantillon de TiO_2 est donnée par [7] :

$$R = \frac{\alpha}{x} \quad (2)$$

où α est une constante positive. La valeur de x est déterminée par les réactions :



L'indice « ads » indique que les espèces sont adsorbées.

Nous avons montré que le comportement des capteurs résistifs de films de TiO_2 était différent suivant que le milieu était réducteur ou oxydant :

— En milieu oxydant à 600 °C la résistance suit la loi :

$$R = K \left(\frac{P_{O_2}^{1/2}}{P_{CO}} \right)^{1/2} \quad (5)$$

où K est une constante positive et P_{CO} la pression partielle du monoxyde de carbone ($P_{CO} \sim 10^{-2}$ atm ; $P_{O_2} \sim 10^{-2}$ atm avec $P_{O_2} > P_{CO}$ et $P_{CO_2} \sim 10^{-1}$ atm).

— En milieu réducteur ($P_{O_2} < P_{CO}/20$; $P_{O_2} < P_{CO_2}/100$ avec $P_{CO_2} \sim 10^{-1}$ atm) cette résistance est contrôlée par le couple CO/CO_2 (réaction 4) qui fixe la non-stœchiométrie en volume de l'oxyde et par les traces de l'oxygène qui se chimisorbe sur les sites S de surface selon la réaction :



où e'_s représente un électron de conduction de surface. Cet équilibre (6) qui fixe le taux θ de recouvrement des sites, notamment aux joints de grains de l'oxyde polycristallin, conduit à 600 °C, dans le domaine de $P_{O_2} \sim 10^{-3}$ à 10^{-4} atm, à la loi :

$$R = K' \left(\frac{1 - \theta}{\theta} \right) P_{O_2}^{1/2} \quad (7)$$

avec
$$\theta = \frac{[O_{ads}^-]}{N_s}$$

où K' est une constante positive et N_s la densité superficielle des sites.

Nous avons voulu identifier les mécanismes qui régissent les réponses transitoires des capteurs résistifs de films de TiO₂, retrouver les résultats de Cook et Hamburg et montrer que les conclusions de cette étude sont complémentaires de celles relatives à l'étude de ces capteurs en régime stationnaire.

2. Expérimentation.

Nous avons utilisé trois types d'échantillons en TiO₂.

— des couches épaisses (25 μm) d'un facteur géométrique $g = 1\,800\text{ cm}^{-1}$ ($R = \rho g$ avec $g = L/\ell a$; L : distance entre électrodes, ℓ : largeur, a : épaisseur de la couche) de forme rectangulaire sur substrat d'alumine obtenues par sérigraphie (TiO₂-SF);

— des couches épaisses identiques aux précédentes avec incorporation de platine (TiO₂-SF + Pt);

— des couches minces (1 μm) d'un facteur géométrique d'environ $30\,000\text{ cm}^{-1}$ obtenues par pulvérisation cathodique radiofréquence (TiO₂-PU).

Les couches épaisses ont été réalisées par la société SFERNICE de Nice, suivant un procédé propre, à partir de la poudre de TiO₂ élaborée par nos soins.

Les couches SFERNICE vues au microscope électronique par balayage sont, comme une poudre, constituées d'agglomérats nettement différenciés les uns des autres de diamètre moyen égal à 0,8 μm, contenant des grains plus petits de diamètre moyen 0,2 μm. Le rayon moyen des pores est de 0,3 μm. Les couches pulvérisées sont formées de pavés juxtaposés de diamètre 0,2 μm comprenant eux-mêmes de très petits grains de diamètre moyen de 0,1 μm. Ces derniers échantillons présentent la plus grande surface spécifique.

Les échantillons sont placés dans un four étanche comme indiqué à la figure 1. A proximité du capteur résistif nous avons placé une sonde de zircone stabilisée à la chaux (ZrO₂) qui nous a servi de référence. Une centrale de contrôleurs de débit commandée par ordinateur nous a permis de réaliser les différents mélanges gazeux et provoquer des variations brutales de P_{O_2} . Dans nos mélanges, dont la composition est contrôlée par chromatographie gazeuse le monoxyde de carbone joue le rôle de carburant et l'oxygène celui de comburant. Tous les mélanges sont dilués dans de l'argon pour éviter les explosions lors de l'étude. Nous appellerons R_{fg} le rapport des volumes initiaux de CO/O₂ remplaçant le rapport A/F. Les volumes mis en jeu dépendent du débit des gaz (débit le plus utilisé : $D = 300\text{ cm}^3/\text{min}$).

L'étude des temps de réponse menée à 830 °C (ou 600 °C) s'effectue en appliquant un échelon de pression partielle de deux façons différentes :

— La première consiste à établir une $P_{O_2} = 10^{-16}$ atm à l'aide d'un mélange CO + CO₂ et ensuite à superposer une quantité de O₂ qui ramène à $P_{O_2} = 10^{-2}$ atm. Pour la transition symétrique la P_{O_2} de départ est imposée par un mélange Ar + O₂. A 600 °C il faut remplacer 10^{-16} atm par 10^{-23} atm.

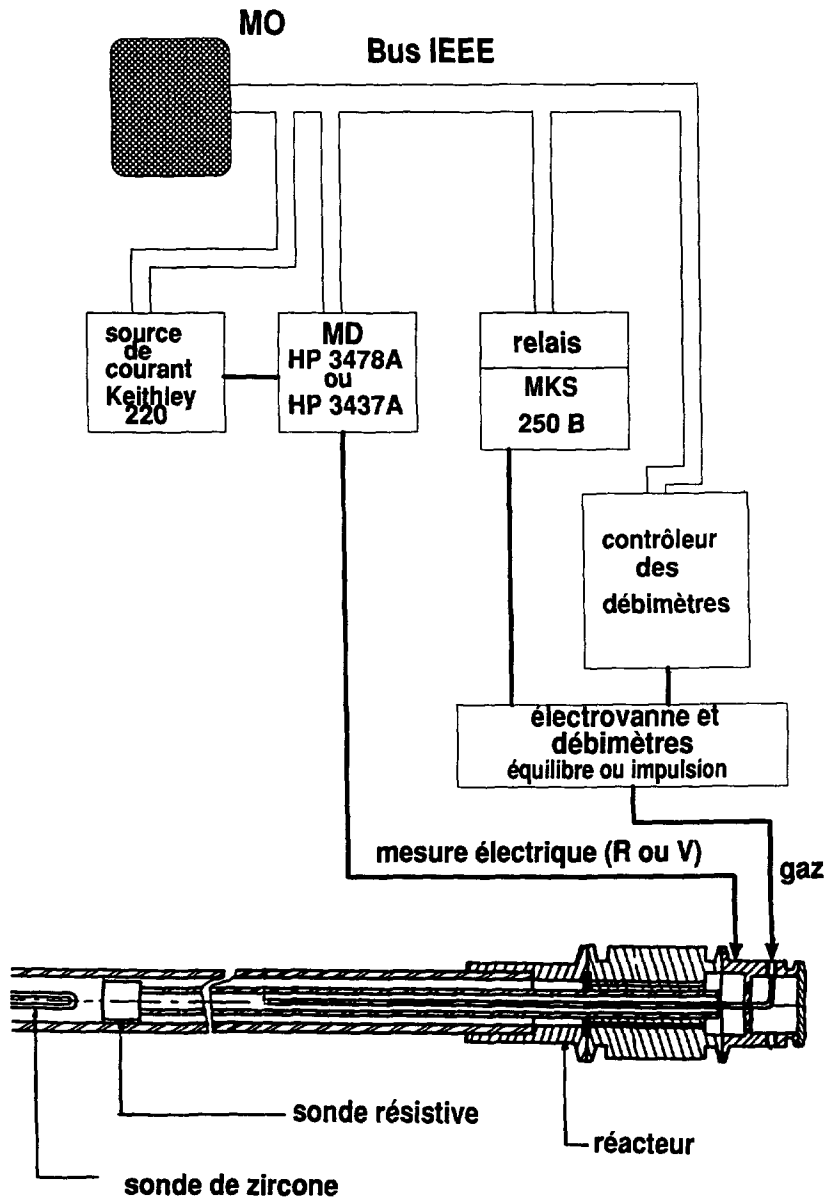


Fig. 1. — Montage expérimental.

[Experimental setup.]

— La seconde et pour une transition pauvre-riche consiste à établir un $R_{fg} = 1,7$ et ensuite à superposer une modulation d'amplitude égale à 0,3 unités de R_{fg} . Pour la transition symétrique le point de départ devient $R_{fg} = 2$ (vers $R_{fg} = 1,7$).

La première méthode a produit moins de dispersion que la seconde ; elle a donc été retenue pour une étude comparative des différents types de capteur.

3. Résultats et discussion.

La réponse type obtenue lors d'une transition, pauvre-riche dans le cas de la figure 2, est caractérisée par différents temps dont la définition a déjà été donnée par Cook [3] :

— t_0 est le délai nécessaire à la modification du mélange gazeux pour arriver jusqu'au capteur en partant de l'endroit où elle est produite. Ce temps semble être lié à la géométrie du dispositif de test, à la température et à la vitesse linéaire de transport du gaz.

— t_{LS} est le temps entre ce qui est considéré comme le début de la réponse et l'obtention d'environ 50 % de la valeur finale ($0 \rightarrow V_S$).

— t_{LR} est le temps nécessaire pour passer de 33 % à 66 % de la réponse finale ($V_1 \rightarrow V_2$). Le temps équivalent relatif à une transition riche-pauvre sera noté t_{RL} .

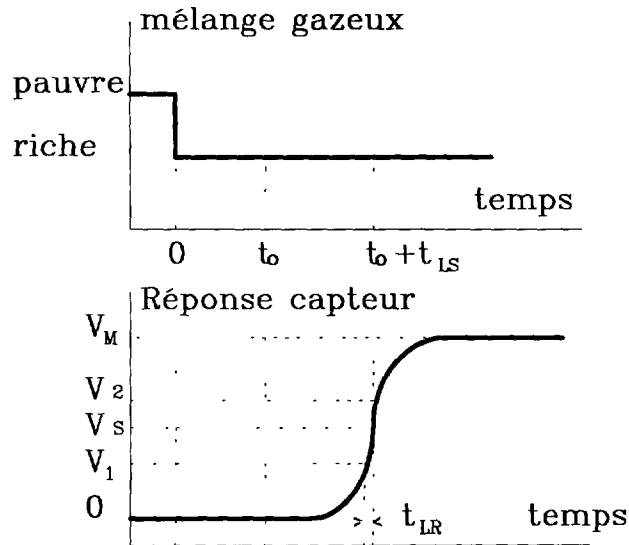


Fig. 2. — Définition des temps de réponse (transition pauvre-riche) $V_S = 0,5 V_M$; $V_1 = 0,33 V_M$; $V_2 = 0,66 V_M$.

[Definition of response times (transition lean-rich) $V_S = 0.5 V_M$; $V_1 = 0.33 V_M$; $V_2 = 0.66 V_M$.]

Nous présentons à la figure 3 les réponses à un échelon de réduction, à 600 °C, concernant quatre échantillons : TiO₂-SF, TiO₂-SF + Pt, TiO₂-PU et ZrO₂. Nous confirmons la diminution du temps de réponse avec la réduction de l'épaisseur de la couche et l'incorporation de Pt.

Aux figures 4 et 5 nous donnons respectivement la réponse de TiO₂-SF + Pt, à 830 °C, à un échelon oxydant de R_{fg} et ensuite réducteur. La réponse de la sonde de zirconie est ajoutée pour comparaison. Nous confirmons ainsi le fait que la transition pauvre-riche est plus rapide que la transition inverse. A ce propos la résistance de TiO_{2-x} varie comme $1/x$ d'où :

$$\frac{dR}{dx} \propto \frac{1}{x^2}. \quad (8)$$

Il s'ensuit que pour un même apport d'oxygène la variation de R est plus importante lorsque x est faible (atmosphère oxydante) que lorsque l'écart à la stœchiométrie x est grand (atmosphère réductrice).

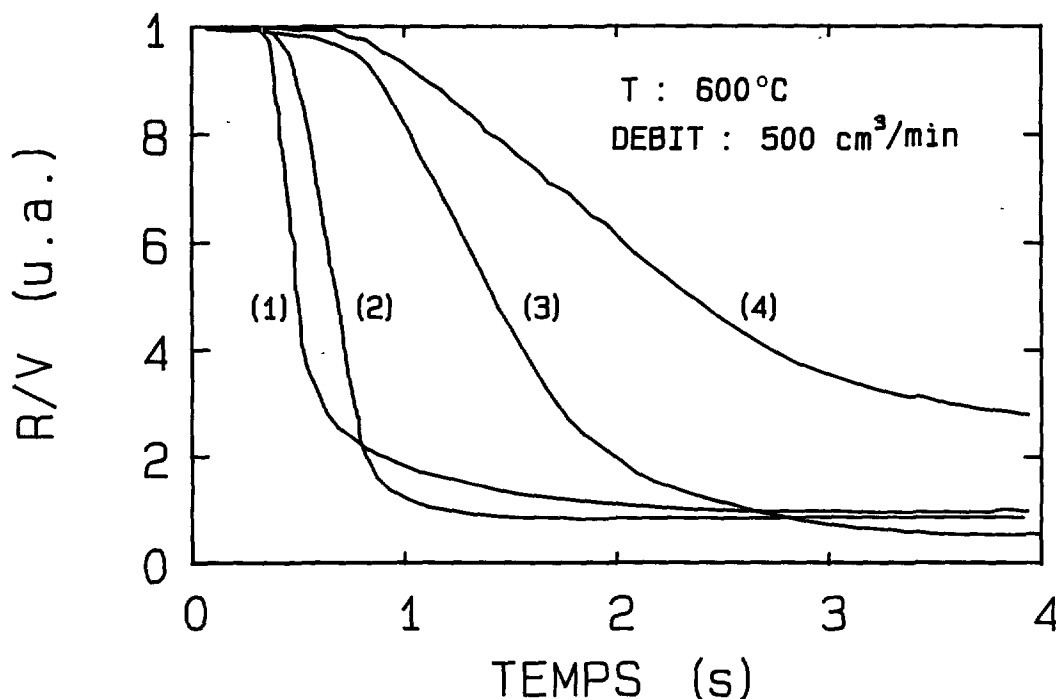


Fig. 3. — Réponses de quatre capteurs à un échelon de CO à 600 °C. (1) TiO₂-SF + Pt; (2) TiO₂-PU; (3) ZrO₂; (4) TiO₂-SF. Atmosphère de départ : P_{O₂} = 10⁻² atm dans de l'argon. Débit : 500 cm³/min.

[Responses of four sensors to a step change in P_{CO} at 600 °C. (1) TiO₂-SF + Pt; (2) TiO₂-PU; (3) ZrO₂; (4) TiO₂-SF. Initial partial pressure : P_{O₂} = 10⁻² atm in argon. Total flow 500 cm³/min.]

Nous présentons tableau I les différents temps relevés lors de l'étude de ces transitoires ; entre parenthèses les temps relatifs à une modulation de R_{fig}. Nous remarquons que :

— A 600 et 830 °C, il y a diminution du temps de réponse avec l'incorporation du platine comme catalyseur dans les films « TiO₂-SF » car les réactions de surface solide-gaz sont accélérées.

— A 600 °C, quatre temps de réponse concernant les films « TiO₂-SF + PT » et « TiO₂-PU » ont une valeur identique de 0,150 s (voir encadré du tableau) ; ce temps de réponse est indépendant de l'épaisseur des films et du diamètre des grains. Il caractérise donc, soit des réactions de surface gaz-solide, soit le temps de montée des échelons gazeux.

— A 830 °C pour les échelons d'oxygène les couches de TiO₂-PU présentent des temps de réponse plus faibles que les couches de TiO₂-SF + Pt qui sont plus épaisses ; l'interprétation devra donc mettre en jeu la diffusion de l'oxygène dans les couches.

3.1 THÉORIE DE LA DIFFUSION CHIMIQUE DE L'OXYGÈNE DANS LES COUCHES ET MESURE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION. — Les cinétiques d'évolution des composés non stœchiométriques présentant un gradient de composition (par exemple dans la direction z orthogonale à l'échantillon ayant la forme d'une plaquette) peuvent être caractérisées par un coefficient de diffusion chimique D de l'oxygène ; la diffusion de l'oxygène s'effectuant au travers des grains

Tableau I.

Températures	600 °C		830 °C	
	t_{RL}	t_{LR}	t_{RL}	t_{LR}
Echantillons	Ctes de temps en s		Ctes de temps en s	
	échelon d'O ₂ sur CO + CO ₂	échelon de CO sur O ₂ + Ar	échelon d'O ₂ sur CO + CO ₂	échelon de CO sur O ₂ + Ar
TiO ₂ -SF	7	1,5	2,5	0,450
TiO ₂ -SF + Pt	0,150	0,150	0,100 (0,100) R_{fg}	0,050 (0,025) R_{fg}
TiO ₂ -PU	0,150	0,150	0,030	0,030
ZrO ₂	0,250	0,550	0,150 (0,020) R_{fg}	0,450 (0,060) R_{fg}

Les temps de réponse minimum des sondes résistives sont encadrés.

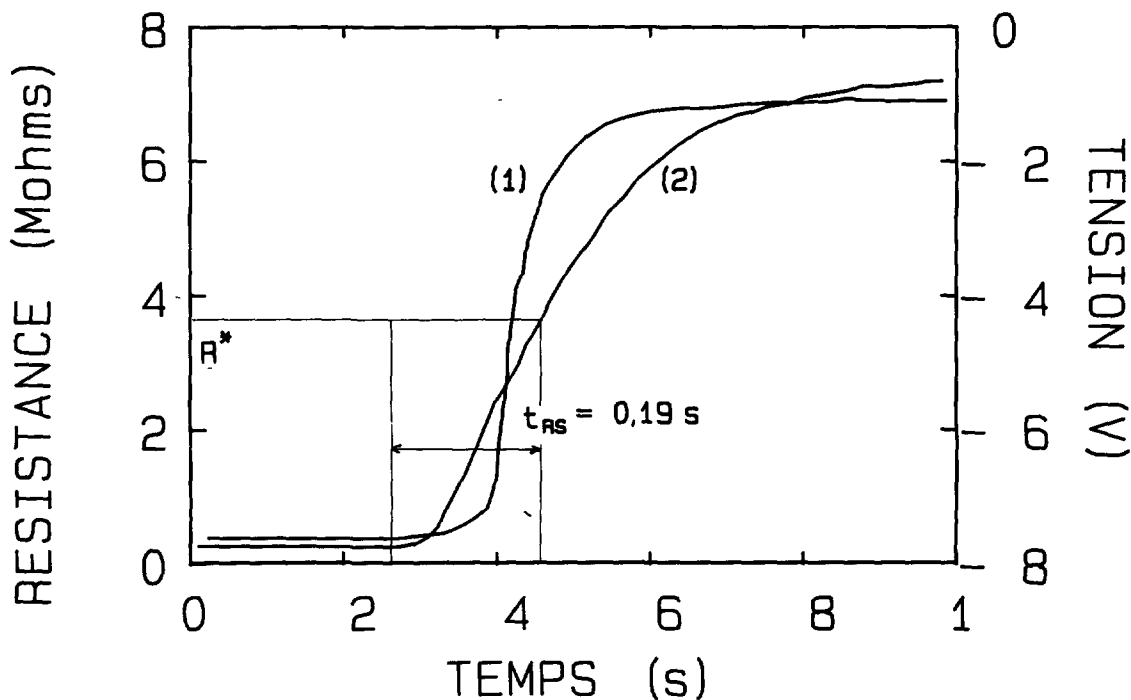


Fig. 4. — Réponse de ZrO₂; (1) et TiO₂-SF + Pt; (2) à un échelon de R_{fg} . Transition riche-pauvre à 830 °C. Débit : 300 cm³/min.

[Response of ZrO₂; (1) and TiO₂-SF + Pt; (2) to a step change of R_{fg} . Rich-lean transition at 830 °C. Total flow : 300 cm³/min.]

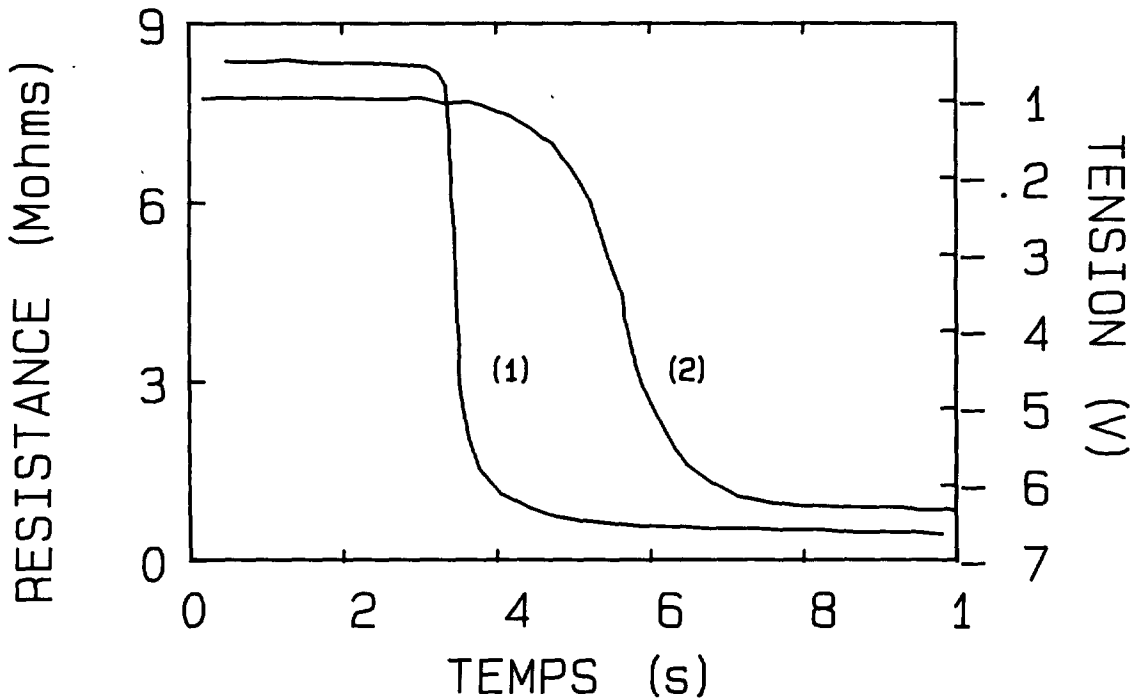


Fig. 5. — Réponse de $\text{TiO}_2\text{-SF} + \text{Pt}$; (1) et ZrO_2 ; (2) à un échelon de R_{ig} . Transition pauvre-riche à 830°C . Débit : $300\text{ cm}^3/\text{min}$.

[Response of $\text{TiO}_2\text{-SF} + \text{Pt}$; (1) and ZrO_2 ; (2) to a step change of R_{ig} . Lean-rich transition at 830°C . Total flow : $300\text{ cm}^3/\text{min}$.]

crystallins par l'intermédiaire des défauts atomiques. La deuxième loi de Fick permet de caractériser l'écart à la stœchiométrie d'un composé à l'instant t :

$$\frac{\delta x}{\delta t} = D \frac{\delta^2 x}{\delta z^2}. \quad (9)$$

Le coefficient de diffusion chimique D est en effet indépendant de x jusqu'à des valeurs de x aussi élevées que 2×10^{-3} [7]. Dans nos expériences la valeur la plus grande de x est de l'ordre de 10^{-3} à 830°C et pour $P_{\text{O}_2} = 10^{-16}\text{ atm}$; l'usage de la deuxième loi de Fick est donc justifié. L'intégration [7] de l'équation différentielle dans le cas de l'échantillon en couche (une face perméable et l'autre imperméable) d'épaisseur a , donne la relation (10) :

$$\log \left(1 - \frac{x^* - x_0}{x_1 - x_0} \right) = -0,09 - \frac{\pi^2 Dt}{9,2 a^2}. \quad (10)$$

Cette équation reste valable si :

$$\frac{Dt}{a^2} > = 0,15$$

avec :

- x_0 et x_1 les valeurs de x respectivement à $t = 0$ et $t = \infty$.
- $x^*(t) = \frac{1}{a} \int_0^a x(z, t) dz$, valeur moyenne de l'écart à la stœchiométrie à l'instant t .

Dans le cas d'un cylindre de grande hauteur (hauteur \gg diamètre) la loi de Fick conduit [7] à la relation (11) :

$$\log \left(1 - \frac{x^* - x_0}{x_1 - x_0} \right) = -0,16 - 2,13 \frac{Dt}{R^2} \quad (11)$$

si $\frac{Dt}{R^2} > 0,1$ (R : rayon du cylindre)

et
$$x^*(t) = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R 2 \pi r x(r, t) dr. \quad (12)$$

Des mesures de conduction électrique effectuées sur un cristal de rutile cylindrique, dont l'axe C est confondu avec l'axe du cylindre, ont permis la mesure du coefficient de diffusion chimique de l'oxygène [7] ce qui a conduit à la relation (3) :

$$D \text{ (cm}^2/\text{s)} = (2,6 \pm 0,1) 10^{-3} \exp \left(- \frac{9\,200 \mp 500 \text{ cal}}{BT} \right) \quad (13)$$

où $B = Cte$ moléculaire des gaz parfaits ($B = 1,99 \text{ cal/K}$).

3.2 CALCUL DU TEMPS DE DIFFUSION DANS LES PLAQUETTES DE TiO_{2-x} à 830 °C. — En raison de la structure rutile, la diffusion de l'oxygène s'effectue plus vite dans le plan (a, b) que selon l'axe C ((a, b) est le plan perpendiculaire à l'axe C). Lorsqu'un échantillon est constitué de grains distribués de manière aléatoire, l'oxygène diffuse essentiellement selon les plans (a, b) avec le coefficient indiqué par (13).

3.2.1 Echelon d'oxydation.

Oxydation d'une couche : A l'aide de l'expression (1) calculons le temps nécessaire pour que la résistance coplanaire d'une couche atteigne la valeur R^* lors d'une impulsion d'oxygène. Nous pouvons considérer les lignes de courant comme parallèles au plan du substrat bien que les électrodes soient situées d'un même côté de la couche ; en effet la distance (L) entre les électrodes est très grande devant l'épaisseur (a) de la couche ($L/a > 400$). Il s'ensuit que la valeur mesurée de R^* ($R^* = \alpha/x^*$) caractérise bien l'écart moyen à la stœchiométrie x^* , d'où :

$$\log \left\{ 1 - \frac{x^* - x_0}{x_1 - x_0} \right\} = \log \left\{ 1 - \frac{(R_0/R^*) - 1}{(R_0/R_1) - 1} \right\} = -0,09 - \frac{\pi^2 Dt}{9,2 a^2}. \quad (14)$$

Les résistances R_0 , R_1 et R^* correspondent respectivement à la résistance de départ, finale et la résistance moyenne au cours du temps.

En posant $R^* = \frac{R_0 + R_1}{2}$ il vient alors :

$$t_{RS} = \frac{-a^2 0,09 + \log (R_0/(R_0 + R_1))}{D} \frac{1}{1,07} \quad (15)$$

avec $D(830 \text{ °C}) = 4,08 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Les valeurs des résistances R_0 et R_1 peuvent être obtenues pour les couches SFERNICE en se reportant à la figure 6 ayant eu connaissance des pressions partielles de départ et finale :

$$\begin{aligned} R_0(P_{O_2} = 2 \times 10^{-16} \text{ atm}) &= 10^4 \Omega \\ R_1(P_{O_2} = 10^{-2} \text{ atm}) &= 10^7 \Omega. \end{aligned}$$

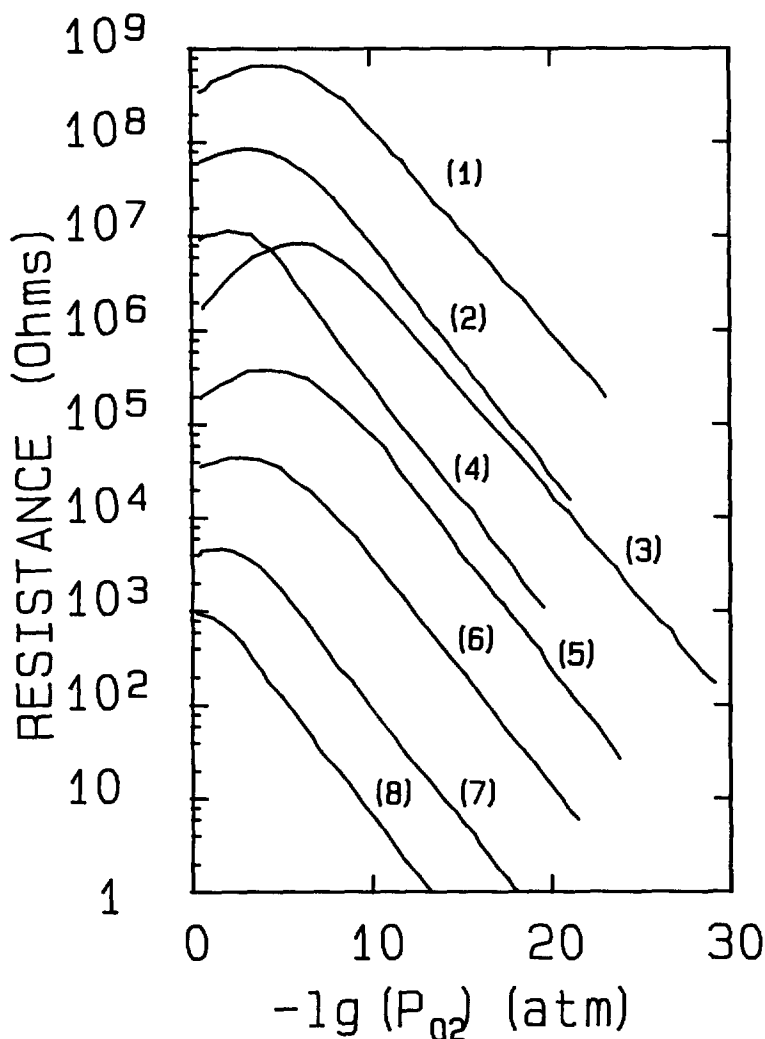


Fig. 6. — Réseau de caractéristiques : résistance en fonction de P_{O_2} (atm) en équilibre thermodynamique (mélange $CO + CO_2$ ou $O_2 + Ar$). Isothermes d'après Logothetis [8] ($g = 1 \text{ cm}^{-1}$) : 3, 5, 6, 7 et 8. Nos résultats sur TiO_2 -SF ($g = 1\ 800 \text{ cm}^{-1}$) : 1, 2 et 4. (1) 600 °C ; (2) 700 °C ; (3) 500 °C ; (4) 830 °C ; (5) 600 °C ; (6) 700 °C ; (7) 850 °C et (8) 1 000 °C.

[Dependence of resistance of TiO_2 ceramics and TiO_2 -films on oxygen partial pressure for various temperatures (mixtures $CO + CO_2$ or $O_2 + Ar$). Logothetis isothermes [8] ($g = 1 \text{ cm}^{-1}$) : 3, 5, 6, 7 and 8. Our results for TiO_2 -SF ($g = 1\ 800 \text{ cm}^{-1}$) : 1, 2 and 4. (1) 600 °C ; (2) 700 °C ; (3) 500 °C ; (4) 830 °C ; (5) 600 °C ; (6) 700 °C ; (7) 850 °C et (8) 1 000 °C.]

Remarque : La figure 6 donnant la résistance de TiO_2 en fonction de la pression partielle d'oxygène à l'équilibre thermodynamique a été obtenue en utilisant le réseau de caractéristiques produit par Logothetis [8] et en intercalant celles que nous avons obtenues sur nos échantillons en couche épaisse (SF : courbes 1, 2 et 4).

La formule (15) donne par conséquent pour les couches SFERNICE ($a = 25 \mu\text{m}$) : $t_{RS} = 400 \text{ ms}$. Cette valeur calculée est deux fois plus grande que le temps de réponse observé t_{RS} ($t_{RS} \neq 2 t_{RL}$ (voir ci-dessous) et $t_{RL} = 100 \text{ ms}$ (Tab. I)).

Reprenons le calcul dans le cas d'un échelon R_{fg} (Fig. 4) avec $R_0 = 0,3 \text{ M}\Omega$ et $R_1 = 8,4 \text{ M}\Omega$. Ces valeurs introduites dans l'expression (15) permettent d'obtenir : $t_{RS} = 200 \text{ ms}$. Effectivement, la valeur de $R^* = (8,4 + 0,3)/2 \text{ M}\Omega$ est atteinte (Fig. 4) au bout de 190 ms. Notons qu'en échelon R_{fg} , $t_{RL} = 100 \text{ ms}$ (Tab. I).

En conclusion les temps de diffusion calculés, au travers des couches épaisses TiO₂-SF + Pt, sont de l'ordre de grandeur des temps de réponse observés.

Oxydation des grains ou agglomérats : Reprenons le même type de calcul pour les grains ou agglomérats qui constituent une couche. La diffusion dans un grain sphérique, de rayon R , monocristallin, n'a pas de symétrie sphérique car elle s'effectue essentiellement selon les plans (a, b). Nous pouvons donc estimer le temps de diffusion à l'aide de l'équation (12) valable pour un cylindre de même rayon R :

$$t_{RS} = \frac{-R^2 0,16 + \log(R_0/(R_0 + R_1))}{D} \frac{1}{2,13} \quad (16)$$

nous avons posé $R^* = (R_0 + R_1)/2$.

Dans le cas d'un échelon de R_{fg} et pour les agglomérats qui constituent les couches épaisses ($R = 0,4 \mu\text{m}$) : $t_{RS} = 3 \times 10^{-2} \text{ ms}$. Cette durée est très inférieure aux temps de réponse observés, aussi pouvons-nous en conclure que la diffusion dans les grains ou agglomérats n'est pas le facteur limitatif. C'est alors la diffusion au travers de l'épaisseur de la couche TiO₂-SF + Pt qui limite le temps de réponse.

La diminution de l'épaisseur ($a = 1 \mu\text{m}$) avec les couches « pulvérisées » permet donc de diminuer le temps de réponse observé : $t_{RL} = 30 \text{ ms}$ et l'expression (15) conduit pour $R_0 = 10^4 \Omega$ et $R_1 = 10^7 \Omega$ à : $t_{RS} = 0,6 \text{ ms}$.

Dans le cas des couches « pulvérisées » nous concluons donc que le facteur limitatif n'est plus l'épaisseur de la couche ; ce peut être le temps de réaction du gaz avec l'oxyde ou le temps de montée de l'échelon d'oxygène lui-même. Nous voyons également qu'une grande surface spécifique de l'oxyde associée à un faible diamètre des grains est sans effet sur la durée de diffusion mais elle permet d'activer les échanges gaz-solide.

3.2.2 Echelon de réduction. — Nous avons remarqué que les temps de réponse t_{LR} des couches TiO₂-SF + Pt et TiO₂-PU sont du même ordre de grandeur (30 ms) ; c'est-à-dire indépendants de l'épaisseur des couches respectivement 25 et $1 \mu\text{m}$ (Tab. I). Nous pouvons en conclure que le temps de réponse n'est pas limité par le temps de diffusion de l'oxygène dans les couches mais par la durée du front de montée de l'impulsion ou plus probablement par le temps de réaction de l'interface solide-gaz.

Ce point de vue est confirmé par les calculs suivants qui conduisent à des temps calculés inférieurs aux temps de réponse observés. Les valeurs de R_0 et R_1 étant inversés par rapport au cas de l'échelon d'oxygène : $R_0 = 10^7 \Omega$ et $R_1 = 10^4 \Omega$ le temps de diffusion qui correspond à $R^* = R_0 - 50\% (R_0 - R_1)$ ne peut être calculé à l'aide de la relation (14). En effet la condition de validité n'est pas satisfaite. Afin de la satisfaire nous prendrons :

$$R^* = R_0 - 99,9\% (R_0 - R_1).$$

Il vient alors : $t/a^2 = 4,8 \times 10^3 \text{ s cm}^{-2}$, ce qui conduit pour les couches « pulvérisées » ($a = 1 \mu\text{m}$) à $t = 0,05 \text{ ms}$. Cette valeur est très inférieure au temps de réponse observé ($t_{LR} = 30 \text{ ms}$, Tab. I). Un calcul analogue peut être fait pour les couches SFERNICE dans les conditions d'un échelon R_{fg} (Fig. 5). Nous calculons t/a^2 à l'aide de la formule (14) compte tenu des valeurs initiale et finale des résistances observées : $R_0 = 8,4 \text{ M}\Omega$ et $R_1 = 0,3 \text{ M}\Omega$:

$$R^* = R_0 - 98\% (R_0 - R_1) = 0,46 \text{ M}\Omega ; \quad t/a^2 = 7,4 \times 10^3 \text{ s cm}^{-2}$$

Pour les couches épaisses $\text{TiO}_2\text{-SF} + \text{Pt}$ ($a = 25 \mu\text{m}$) il est alors obtenu $t = 50 \text{ ms}$. Cette valeur est aussi trop faible devant la valeur expérimentale de 200 ms.

4. Conclusion.

Des calculs précédents nous retiendrons que à $830 \text{ }^\circ\text{C}$:

— lors d'un échelon d'oxydation des couches de $\text{TiO}_2\text{-SF} + \text{Pt}$ le facteur limitatif des temps de réponse est le temps de diffusion dans la couche ;

— lors d'un échelon de réduction pour les couches $\text{TiO}_2\text{-SF} + \text{Pt}$ ou des deux types d'échelon pour les couches $\text{TiO}_2\text{-PU}$, qui sont beaucoup plus minces que les précédentes, c'est probablement le temps de réaction de l'interface solide-gaz qui limite le temps de réponse. Une grande surface spécifique de l'oxyde ou la présence de platine permet d'activer les échanges solide-gaz et d'obtenir un temps de réaction inférieur ou égal à 30 ms. Ces réactions sont activées à haute température comme d'ailleurs la diffusion de l'oxygène ce qui explique l'obtention de temps de réponse plus courts à température plus élevée.

Si nous comparons ces résultats aux conclusions citées en introduction à savoir qu'en milieu oxydant la résistance du capteur est contrôlée par la non-stœchiométrie en volume et en milieu réducteur par la chimisorption d'oxygène en surface nous remarquerons de fortes convergences. En effet la tentative d'oxydation doit augmenter la résistance de l'échantillon sur tout le volume pour que celle-ci change globalement d'où le contrôle par le volume. Par contre en ce qui concerne l'échelon de réduction, le temps de réponse est contrôlé par la chimisorption en surface des traces d'oxygène, car cette étape est plus lente que la diffusion en volume. Nous retiendrons donc qu'il n'y a pas contradiction mais au contraire complémentarité entre les résultats obtenus d'une part par l'étude statique et d'autre part dynamique des capteurs résistifs.

Enfin les observations des auteurs cités en introduction ont eu leur explication au cours de l'exposé.

Bibliographie

- [1] GANDHI H. S., OTTO K., PIKEN A. G. et SHELEF M., « Sulfate formation : catalyst and gas-phase composition effects in pulsators and comparison of three-way with oxidation catalyst », *Environment. Sci. Technol.* **11** n 2 (1977) 170-174.
- [2] HAMBURG D. R., COOK J. A., KAISER W. J. et LOGOTHETIS E. M., « An engine-dynamometer study of the A/F compatibility between a three-way catalyst and an exhaust gas oxygen sensor », SAE paper n 830986 (1984).
- [3] COOK J. A., HAMBURG D. R., KAISER W. J. et LOGOTHETIS E. M., « Engine dynamometer Study of the transient response of ZrO_2 and TiO_2 exhaust gas oxygen sensors », SAE paper n 830985 (1984).
- [4] KAISER W. J. et LOGOTHETIS E. M., « Exhaust gas oxygen sensors based on TiO_2 films », SAE paper n 830167 (1984) p. 1640-1647.
- [5] ESPER M. J., LOGOTHETIS E. M. et CHU J. C., « Titania exhaust gas sensor for automotive applications », SAE paper n 790140 (1980) p. 1-9.
- [6] JERISIAN R., « Comportement de frittés et de films d'oxyde de titane en présence de mélanges gazeux $\text{CO-CO}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$ hors équilibre thermodynamique ; mise au point de capteurs résistifs pour la régulation de combustions », Thèse de Doctorat d'Etat Sci. Phys., Tours (1990) 208 p.
- [7] BAUMARD J. F., « Défauts et propriétés électriques du rutile pur ou dopé à haute température ($1\ 200 \text{ K}$ - $1\ 800 \text{ K}$) », Thèse de Doctorat d'Etat Sci. Phys., Orléans (1977) 99 p.

- [8] LOGOTHETIS E. M., « Resistive-type exhaust gas sensors », Proc. of the 8th Automotive Mat. Conf., Michigan (1979), Pd by Am. Ceram. Soc., p. 281-301.
- [9] MARUCO J. F., GAUTRON J. et LEMASSON P., « Thermogravimetric and electrical study of non-stoichiometric titanium dioxide TiO_{2-x} between 800 and 1 100 °C », *J. Phys. Chem. Solids* **42** (1981) 363-367.