



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ «ABBÈS LAGHROUR» DE KHENCHÉLA
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE



Département Sciences de la matière

N° de série :.....

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

Spécialité : Physique

Option : Physique des Matériaux

Synthèse, caractérisation et application d'oxyde pure et mélanges d'oxydes en couches minces

Réalisé par : - GHÉLANI Ouassila
- KSOURI Chafia

Membres de jury :

LECKMINE Farid MAA Examineur
HAMADI Fouzia MAA Examineur

Dirigé par : Dr. IAICHE Sabrina

Présenté le 01/07/2017

Remerciements

Nos remerciements vont en premier lieu à ALLAH, le tout puissant pour la volonté, le courage, la santé et la patience qu'il nous a donné durant toutes ces années d'études.

On tient infiniment d'abord à remercier Madame Sabrina LAICHE, Enseignante à l'Université Abbes Laghrour de KHENCHELA, qui nous a fait l'honneur d'encadrer ce mémoire, nous a accompagné dans la préparation de ce travail avec une grande assiduité ainsi qu'avec des qualités humaines remarquables.

On remercie tous les membres de mon jury de mémoire de Master M2,

On n'oublie pas de remercier chaleureusement nos parents qui nous ont toujours soutenues affectivement et moralement, ainsi que nos frères et sœurs pour leurs soutiens financiers tout au long de ce travail.

Nos remerciements vont également à nos collègues; à nos amis sans exception, et à tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin, par leurs conseils, leurs suggestions et par leurs encouragements à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

On dédie ce travail :

À mon père *Djamai* et ma mère *Naziha* pour leurs

affection et Amour

À ma sœur *Ouissam* À mes frères *Abd el haq, Ahmed,*

mohemed, et surtout mon chère Sèfe eddine

À ma grande mère *al kahla* À toutes ma *familles*

À mes collègues, À mes amis

À tous les étudiants de science de la matière

À tous ceux et celles qu'on aime de près comme de loin

Et à tous ceux qui me soutenu

Ouassila

Je dédie ce travail :

*À mes parents **Brahim et djemaa** pour leurs affections et amours*

*À mes frères **Nabil et Tarek**, et aussi leurs enfants : **Hadil ; Maroua,**
Omiema, Farah , Joujou et mes sœurs **Nouara et Firouz**
et surtout la petite fleur **Aroua***

*À toute ma famille surtout matente
Salima et son marrie mon oncle **Messaoud**
et oncle **Ali, Brahim et Mohamed***

*À mes collègues surtout **Wassifa; Dounia** et*

***Moufida** , À mes amies **Samiha; Miada** et surtout*

Hasna

*À tous les étudiants de science de la matière.
À tous ceux et celles que j'aime de près et de loin.*

Et à tous ceux qui m'ont soutenu et aide.

CHAFIA

Sommaire

Introduction générale	02
Références.....	05
Chapitre I Etude Bibliographique	//
I. Les oxydes transparents conducteurs (OTC)	08
I.1. Définition d'un matériau OTC	08
I.2. Structure de ZnO	08
I.3. Propriétés du ZnO	11
I.3.1. Propriétés optiques et luminescence	11
I.3.2. Propriétés électriques	12
I.3.3. Propriétés magnétiques	13
I.3.4. Propriétés cristallographiques	13
I.3.5. Propriétés électromécaniques du ZnO	15
I.3.6. Propriétés catalytiques du ZnO	16
I.4. Applications de l'oxyde de zinc en poudre et couches minces	16
I.4.1. Utilisation de poudres de ZnO	16
I.4.2. Utilisation de ZnO en couche mince	17
I.4.3. Les capteurs de gaz	18
I.5. Applications de ZnO	19
I.5.1. Applications optoélectroniques	19
I.5.2. Autres applications.....	20
II. L'aluminate de zinc ($ZnAl_2O_4$)	21
II.1. Structure de l'aluminate de zinc	22

II.2. Propriétés électriques de ZnAl ₂ O ₄	25
II.3. Absorption optique de ZnAl ₂ O ₄	27
II.4. Applications de ZnAl ₂ O ₄	30
III. Mélange (ZnO/ZnAl ₂ O ₄)	30
Références bibliographiques	36
Chapitre II. Techniques Expérimentales d'Elaboration et de Caractérisation	
II.1. Technique d'élaboration des nanostructures de d'oxyde de zinc (ZnO)	43
II.2. Technique du dépôt par pulvérisation chimique réactive "spray pyrolyse"	45
II.2.1. Principe de la technique.	45
II.2.2. Equipement de la technique	46
II.2.3. Procédure expérimentale	47
II.2.3.1 Choix du substrat du dépôt.....	47
II.2.3.2 Préparation des substrats.....	48
II.2.3.3 Préparation des solutions.....	49
II.2.3.4 Température du dépôt.....	49
II.2.4. Influence des paramètres de dépôts par spray sur les propriétés des films	49
II.2. 5. Modèles de dépôt par spray pyrolyse	52
II.2.6 Traitements thermiques	56
II.3. Techniques de caractérisation structurale, optique et morphologique	56
II.3.1. La diffraction des rayons X	57
II.3.1.1. Le principe	57
II.3.1. 2. Détermination des paramètres de maille	59
II.3.1.3 Détermination des contraintes et de la taille des grains	59
II.3.1.4. Le coefficient de texturation	60

II.3.1.5. Diffractomètre utilisé.....	61
II.3.2. Microscope électronique à balayage (MEB)	61
II.3.2.1. Principe	61
II.3.2.2 Fonctionnement du microscope électronique à balayage	62
II.3.3. Spectroscopie Raman	65
II.3.4. Spectrophotométrie UV-Visible	67
Références bibliographiques.....	70
III.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X, effet de la température du recuit sur la nature cristalline des phases.....	75
III.2 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB).....	85
III.3 Caractérisation par spectroscopie Raman.....	90
III.4 Caractérisation optique par spectroscopie UV-visible.....	93
Références bibliographiques.....	99

Introduction générale

L'élaboration de matériaux sous forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. Les matériaux élaborés sous forme de couches minces possèdent en particulier des propriétés physico-chimiques différentes de celles des matériaux massifs. L'étude des propriétés physiques des matériaux nano-structurés présente un grand intérêt pour les communautés scientifiques et industrielles. En effet, lorsque l'on diminue la taille des composants d'un objet jusqu'à l'échelle nanométrique, les propriétés physiques de ces objets s'en trouvent modifiées et même améliorées.

Durant les trois dernières décennies, Les oxydes semi-conducteurs en couches minces, et en particulier l'oxyde de Zinc ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherche. Le développement de ces matériaux est lié à leurs intéressantes propriétés physiques. L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur qui présente des propriétés électriques et optiques intéressantes. L'importance de l'énergie de liaison de son exciton (60 meV) et de la largeur de sa bande interdite (3,37 eV) fait de lui un bon candidat pour des applications dans différents secteurs technologiques, notamment, en optoélectronique [1-12]. Le ZnO est utilisé dans la réalisation d'électrodes transparentes, la détection de gaz, en photocatalyse et comme détecteurs ultraviolet ou diode laser émettant dans le bleu ou l'ultra violet, également en photovoltaïques pour la réalisation de cellules solaires ou de photopiles [13-18], comme matériau piézo-électrique pour les détecteurs mécaniques, dans des dispositifs à onde acoustique, en électronique tels que les redresseurs et les filtres....etc.

L'amélioration de propriétés des couches minces de ZnO, s'effectue couramment à travers un dopage. Parmi les différents dopants, l'aluminium (Al) améliore la conductivité et la transparence dans le visible des couches minces [19] afin d'obtenir des oxydes transparents conducteurs (TCO) qui sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. De plus, les propriétés optiques excellentes de ZnO et la possibilité d'ingénierie la largeur de la bande interdite.

Différents procédés technologiques peuvent être utilisés pour déposer le ZnO en couches minces [20-24]. On peut noter les méthodes chimiques et les méthodes physiques, dont les propriétés physiques du matériau sont fortement liées aux méthodes de préparation. Dans notre mémoire on utilise la technique spray pyrolyse qui est une technique simple, non encombrante et surtout peu coûteuse. Cette méthode présente l'avantage de produire des matériaux oxydes simples et complexes avec une bonne homogénéité de dépôt sur des surfaces qui peuvent être larges, présentant un aspect rugueux et une vitesse de dépôt considérable. Elle présente aussi l'avantage d'un bon contrôle du taux de dopage et ne nécessite pas d'équipement important comparé aux méthodes de dépôt sous vide. Tous cela a permis à cette méthode de montrer ses capacités à produire des dépôts de bonne qualité.

Dans notre travail du mémoire on fait aussi la synthèse d'un oxyde complexe de type spinelle en couches minces par voie chimique susceptible de présenter des propriétés optiques adéquates à l'emploi technologique, à caractériser ses propriétés physico-chimiques ainsi que son organisation structurale.

Le choix de notre composé d'étude s'est porté sur l'aluminate de zinc connu par la formule chimique $ZnAl_2O_4$ faisant parti de la famille des oxydes de métaux de transition qui possèdent d'intéressantes propriétés optiques et électriques. En couches minces, ces derniers trouvent des applications dans de nombreux dispositifs optoélectronique [25]. $ZnAl_2O_4$ est également d'un grand intérêt technologique grâce à sa combinaison de propriétés désirables; notamment une résistance mécanique et une stabilité thermique élevées, une faible température de frittage et de surface d'acidité, son hydrophobicité ainsi qu'une meilleure diffusion [26, 27]. Cette richesse en caractéristiques lui ouvre un grand champ d'utilisation comme, matériau de haute température, catalyseur, support de catalyseur, pigments céramiques et revêtement de contrôle optique et thermique pour engins spatiaux [28, 5]. Activés avec les ions de métaux de terre rare, les phosphores $ZnAl_2O_4$ peuvent représenter d'excellents dispositifs fluorescents grâce à leurs propriétés luminescentes uniques résultants de leurs stabilité et leurs hauts rendements d'émission quantiques [29, 30]. Un des problèmes majeurs au cours de la synthèse des oxydes ternaires spinelles, en particulier l'aluminate de zinc, est le comportement complexe de dissolution-précipitation et de transformation en raison duquel les paramètres de traitement, y compris la température et le temps de réaction, le choix et la concentration en précurseurs doivent être bien

contrôlées. La seconde complexité en est la taille-allure des particules obtenues lors de l'élaboration et leur étroite relation avec les différentes propriétés étudiées.

Ce travail est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre est consacré aux descriptions des propriétés structurales, optiques et électriques de l'oxyde de zinc, où une recherche bibliographique touchant les principales propriétés de l'oxyde de zinc a été apportée, il est relative aussi à une synthèse bibliographique sur l'aluminate de zinc, la structure cristalline du $ZnAl_2O_4$ et ses propriétés ainsi que le mélange $ZnO/ZnAl_2O_4$: ses propriétés et ses applications.

Le deuxième chapitre est entièrement consacré à la technique de croissance et aux différentes techniques de caractérisations structurales et physiques de nos échantillons. Nous y décrivons la technique de synthèse "spray pyrolyse". Les différentes techniques de caractérisation des propriétés morphologiques, structurales comme la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie Raman, la spectrophotométrie UV-Vis.

Dans le troisième chapitre on expose les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation utilisées et leurs discussions.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale où nous allons résumés les principaux résultats de ce travail.

Index des références bibliographiques :

Introduction générale

- [1] F.Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », mémoire de Magister en physique, univ-Mentouri- Constantine, (2010).
- [2] X.M. Zhang, W. Mai, Y. Zhang, Y. Ding, Z.L. Wang, Solid State Commun. 149 (2009)293.
- [3] T.F. Chung, L.B. Luo, Z.B. He, Y.H. Leung, I. Shafiq, Z.Q. Yao, S.T. Lee, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 233112..
- [4] R. He, R.K. Hocking, T. Tsuzuki, Mater. Chem. Phys. 132 (2012) 1035.
- [5] C. Xu, L. Cao, G. Su, W. Liu, X. Qu, Y. Yu, J. Alloys Compd. 497 (2010) 373.
- [6] M.G. Nair, M. Nirmala, K. Rekha, A. Anukaliani, Mater. Lett. 65 (2011) 1797.
- [7] Y. Caglar, A. Arslan, S. Ilican, E. Hur, S. Aksoy, M. Caglar, J. Alloys Compd. 574 (2013) 104.
- [8] Y.J. Li, K.M. Li, C.Y. Wang, C.I. Kuo, L.J. Chen, Sens. Actuators, B 161 (2012) 734.
- [9] M. Yang, T. Xie, L. Peng, Y. Zhao, D. Wang, Appl. Phys. A 89 (2007) 427.
- [10] T. Ghosh, M. Dutta, S. Mridha, D. Basak, J. Electrochem. Soc. 156 (2009) H285.
- [11] M.H. Mamat, M.Z. Sahdan, Z. Khusaimi, A.Z. Ahmed, S. Abdulah, M. Rusop, Opt. Mater. 32 (2010) 696.
- [12] S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Huo, Y. Lu, H. Shen. J Cryst Growth. 225 (2001) 110.
- [13] W.T. Yen, Y. C. Lin, J. H. Ke. Appl Surf Sci 257 (2010) 960.
- [14] F. Principato, G. Cannella, S. Lombardo, M. Foti, Solid-State Electronics 54 (2010)1284.

- [15] S. Salam, M. Islam, A. Akram, *Thin Solid Films* 529 (2013) 242.
- [16] J. H. Lee, C. Y. Chou, Z. Bi, C. F. Tsai, H. Wang, *Nanotechnology* 20 (2009) 395704. [17] G. Luka, T. A. Krajewski, B. S. Witkowski, G. Wisz, I. S. Virt, E. Guziewicz, M. Godlewski, *J. Mater. Sci. Mater. Electron* (2011) 22.
- [18] O. Lupan, S. Shishiyanu, V. Ursaki, H. Khallaf, L. Chow, T. Shishiyanu, V. Sontea, E. Monaco, S. Railean, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 1417.
- [19] X. R. Deng, H. Deng, M. Wei, J. J. Chen, *J. Mater. Sci. Mater. Electron* 23 (2012) 413.
- [20] H.S. Alsalman, M.J. Abdullah, *Superlattices Microstruct.* 60 (2013) 349.
- [21] Y. Belghazi, M.A. Aouaj, M. ElYadari, G. Schmerber, C.U. Bouillet, C. Leuvrey, S. Colis, M. Abd-lefdil, A. Berrada, A. Dinia, *J. Microelectron.* 40 (2009) 265.
- [22] A. Wang, Z. Zhong, C. Lu, L. Lv, X. Wang, B. Zhang, *Phys. B* 406 (2011) 1049.
- [23] M. Sharma, R.M. Mehra, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2527.
- [24] Y. Caglar, *J. Alloys Compd.* 560 (2013) 181.
- [25] K. Kumar, K. Ramamoorthy, P. M. Koinkar, R. Chandramohan, K. Sankaranarayanan, *Journal of Crystal Growth* 289 (2006) 405–407.
- [26] X. Tian, L. Wan, K. Pan, C. Tian, H. Fu, K. Shi *ZnAl₂O₄ thin films through the* , *Journal of Alloys and Compounds* (2009).
- [27] M. Zawadzki, *Solid State Sciences* 8 (2006) 14–18.
www.elsevier.com/locate/ssscie
- [28] Y. Wu, J. Du, K. Choy, L. L. Hench, J. Guo , *Thin Solid Films* 472 (2005) 150–156.
- [29] R. Ianõs, S. Borcãnescu, R. Lazãu , *Chemical Engineering Journal*, 240 (2014) 260–263.
- [30] X. Y. Chen, C. Ma , *Optical Materials* 32 (2010) 415–421.
- [31] M. García-Hipólito, C.D. Hernández-Pérez, O. Alvarez-Fregoso, E. Martínez, J. Guzmaan-Mendoza, C. Falcony , *Optical Materials* 22 (2003) 345–351.

Ce chapitre introductif se propose d'établir un aperçu sur l'état des connaissances de l'oxyde de zinc et l'aluminate de zinc. Après une présentation des deux oxydes et de leurs quelques-unes de leurs différentes propriétés notamment structurales, nous portons une attention aux nombreuses applications qui en découlent.

I. Les oxydes transparents conducteurs (OTC)

I.1. Définition d'un matériau OTC

Un excellent OTC est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croît avec l'épaisseur du film. Les OTC les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium [1]. Couramment, les oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors, fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue et la mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor qui lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction [1].

I.2. Structure de ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de Zincite. L'oxyde de zinc peut se présenter sous trois différentes formes cristallines: la structure Wurtzite hexagonale B4, cubique de Zinc blende B3 ou la structure cubique de sel gemme métastable B1 (Rocksalt, même structure que le chlorure de sodium) qui se forme à haute pression (10-15 GPa).

A température et pression ambiante, le ZnO cristallise suivant une structure Wurtzite avec une maille hexagonale suivant le groupe d'espace $P6_3mc$. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon la direction [0002] appelé également l'axe c. Les paramètres de la maille élémentaire sont $a = 0,32496$ nm, $c = 0,52042$ nm et $\beta = 120^\circ$ [2], avec un rapport de $c/a = 1,601$ qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a = 1,633$) (Figure I.1) [3]. Chaque atome de Zinc

(en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de type sp^3 .

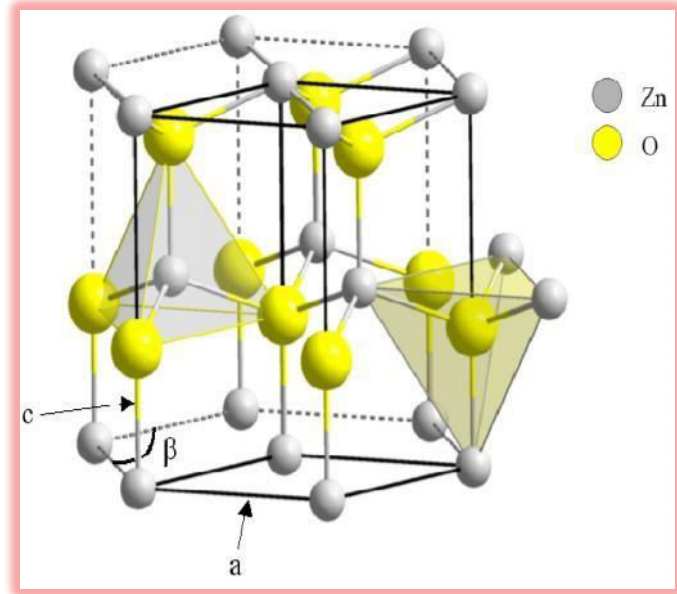


Figure I.1 Structure Wurtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de Zn et O

Ce pendant la liaison O-Zn possède également un caractère fortement ionique en raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène (1,65 pour le Zinc et 3,44 pour l'oxygène). De plus la structure Wurtzite est non centro-symétrique. Le ZnO cristallisé sous cette forme a la propriété d'être un matériau polaire suivant son axe c . La face zinc (Zn) est notée par convention (0001) ou (+ c) tandis que la face oxygène (O) est notée (000-1) ou (- c). Cette structure polaire du ZnO, liée à sa structure Wurtzite, entraîne l'apparition d'une polarisation macroscopique même en l'absence de déformation. Le ZnO possède ainsi une polarisation non nulle selon l'axe c , appelée polarisation spontanée, de valeur $-0,05 \text{ Cm}^{-2}$ [4].

Réseau	Hexagonal Wurtzite
Paramètres de maille	$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$ $c/a = 1,6019$
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} ; les plus proche voisins	Suivant l'axe c $d = 1,96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres $d = 1,98 \text{ \AA}$ Liaison covalente Zn neutre = $1,31 \text{ \AA}$ O neutre = $0,66 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison ionique $Zn^{2+} = 0,60 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique	$Zn^{2+} = 0,70 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$

Tableau I.1 Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO

Le tableau I.1 présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes du zinc et de l'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [5], laissant des espaces vides de rayon $0,95 \text{ \AA}$. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes du zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [6].

I.3. Propriétés du ZnO

I.3.1. Propriétés optiques et luminescence

Les propriétés optiques des couches minces dépendent fortement de la méthode d'élaboration, la qualité des couches, le traitement thermique appliqué, le type et la concentration du dopant.

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [7]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,70 et 2,20 suivant les auteurs [8, 9]. L'amélioration de la stœchiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [10, 11]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (transparent conductive oxide). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons; ce phénomène correspond à la luminescence.

En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stœchiométriques du ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [12] et des impuretés introduites par dopage.

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage.

Constante diélectrique	$\varepsilon_{//} = 8.7$ $\varepsilon_{\perp} = 7.8$
Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 90%

Tableau I.2 Quelques propriétés optiques de ZnO

I.3.2. Propriétés électriques

Le ZnO c'est un semi-conducteur dégénéré de type N, La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs libres (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant.

La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure). Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [13] annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est de 3,3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3,2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 eV.

Une conductivité élevée ($> 5,103 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$) est possible dans le ZnO de type N, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $\text{cm}^2/\text{V.S}$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{V.S}$.

Nous notons que ce matériau peut être comme semi-conducteur dont les porteurs majoritaires sont des trous (type P). La conductivité de type P a été obtenue pour la première fois en 2001 par Aoki et al [14].

I.3.3. Propriétés magnétiques

Les couches minces du ZnO dopé avec des métaux de transition, sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés “ Semi-conducteurs magnétiques dilués ” (DMS) [15]. En particulier, le but est d'obtenir un DMS ferromagnétique avec une température de Curie supérieure à l'ambiante

Les principaux dopants susceptibles d'améliorer les propriétés magnétiques du ZnO sont les métaux de transitions. Il a été montré que la plupart des métaux de transition peuvent être insérés dans la matrice du ZnO avec des teneurs importantes (5% à 40 % suivant l'ion inséré) [16].

Par exemple, l'incorporation du cobalt (Co) dans la matrice du ZnO par ablation laser, a montré un couplage ferromagnétique faible avec une température de Curie proche de l'ambiante alors que pour des couches dopées magnésium (Mn) un couplage antiferromagnétique fort a été mis en évidence [17].

I.3.4. Propriétés cristallographiques

ZnO est un semiconducteur d' **II-VI**, montre des effets piézoélectriques, et a un espace de bande dans la gamme UV proche (3.3 eV) à la température ambiante. La plupart du temps, les semi-conducteurs composés binaires d'II-VI de groupe ont la zinc-blende cubique ou la structure hexagonale de wurtzite. Bien que ZnO puisse former en wurtzite, blende de zinc, ou structures en cristal de rocksalt dans différentes conditions, sa seulement thermodynamiquement phase stable est la structure en cristal de wurtzite hexagonale. Ainsi, normalement, ZnO se cristallise en structure en cristal de wurtzite hexagonale où chaque atome de zinc est tetrahedrique coordonné à quatre atomes d'oxygène et dont les constantes de trellis et sont 3.24 Å et 5.2 Å, respectivement. Un diagramme schématique de la structure en cristal de wurtzite de ZnO est montré dans figure (I.2-a). La structure se compose de deux

sublattices hexagonal-fermer-emballés entrecroisés. La cellule d'unité de wurtzite, montrée dans Figure (I.2.b), contient quatre atomes, deux anions et deux cations. Le primitif vecteurs **A1, A2, A3** et les vecteurs **B1, B2, B3, B4** de base sont donnés comme suivant, où le paramètre de u est exprimé comme la longueur en esclavage ou la distance de proche-voisin s'est divisée près ($u=b/c=3/8$ pour le cristal idéal) : Vecteurs Primitifs [18]. Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace 6 cm^3 [19].

Zn : $0,0,0 ; 1/3, 2/3, 1/2$

O : $0,0,\mu ; 1/3, 2/3, \mu+1/2$ avec $\mu = 0,375$

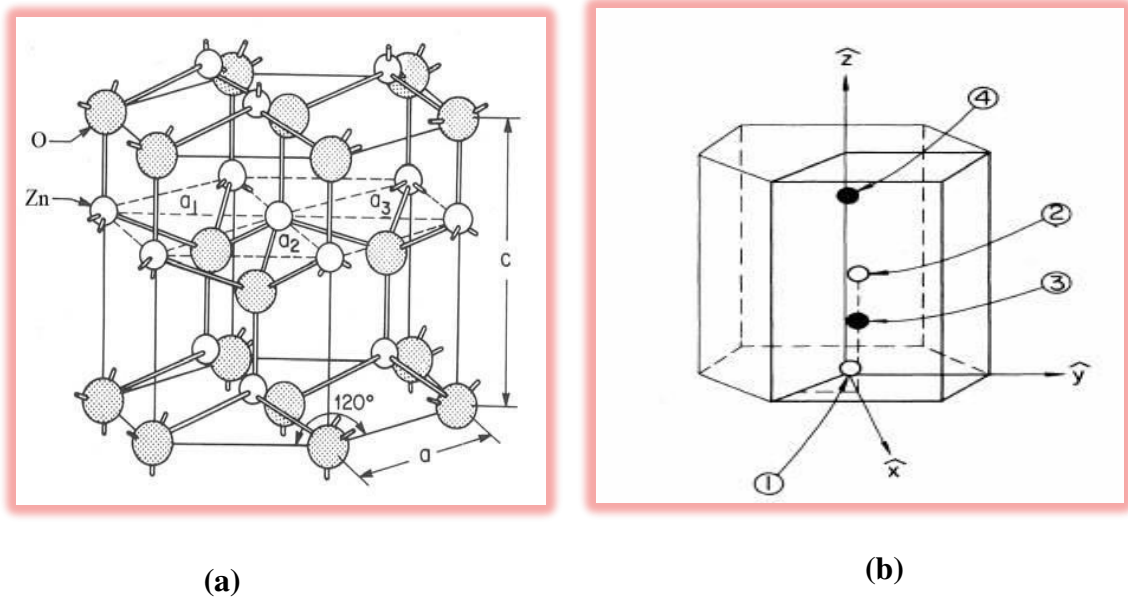


Figure I.2 *a-* le schéma diagramme schématique de la structure en cristal de wurtzite de ZnO. *b-* Structure hexagonale étroite avec quatre atomes de base

Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn ²⁺ : 0,70 Å Zn ²⁺ : 0,78 Å Zn ²⁺ : 0,60 Å	O ²⁻ : 1,32 Å (Pauling) [20] O ²⁻ : 1,24 Å (Goldsmith) [21] O ²⁻ : 1,38 Å (Shannon) [22]

Tableau I.3 Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO

I.3.5. Propriétés électromécaniques du ZnO

L'oxyde de zinc appartient à la classe des matériaux piézoélectriques. La piézoélectricité du ZnO tire son origine de sa structure cristalline. Cette dernière appartient au groupe de symétrie P6₃mc qui ne présente pas de centre de symétrie. Dans ce cas, les barycentres des charges positives et négatives de sa maille élémentaire ne se superposent pas. Un dipôle électrique apparaît ainsi à l'intérieur du cristal et il est modulable par l'application d'une contrainte mécanique (effet piézoélectrique direct). L'interaction de ce dipôle électrique avec un champ électrique extérieur peut aussi déformer le cristal (effet piézoélectrique inverse).

Le Tableau I.4 donne les valeurs des coefficients piézoélectriques **d₃₃** de quelques matériaux piézoélectriques :

Matériaux	Quartz	BaTiO ₃	PbTiO ₃	PZT	LiNbO ₃	ZnO
Coefficient piézoélectrique d₃₃ (10 ⁻¹² _{m/V})	2,3	190	120	140	6	12,4

Tableau I.4 Coefficients piézoélectriques de quelques matériaux

I.3.6. Propriétés catalytiques du ZnO

L'oxyde de zinc possède aussi des propriétés catalytiques, notamment avec des réactions d'oxydation et de déshydrogénation. En particulier, ses poudres en suspension dans l'eau sont un catalyseur pour les réactions : de l'oxydation de l'oxygène en ozone, de l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, de la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [23] et aussi de l'oxydation des phénols [24].

Ces propriétés catalytiques dépendent essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin qui agit sur son énergie de surface, et du dopage du semi-conducteur [25].

I.4. Applications de l'oxyde de Zinc en poudre et en couches minces

I.4.1. Utilisation de poudres de ZnO

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5% permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30% améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [26]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [27]. Enfin, ce

composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

I.4.2. Utilisation de ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [28], l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [29], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [30]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [31]. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [32]. Nanto et al. [33] montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [34,35].

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [36] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. [37] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des

couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [38]. Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité.

I.4.3. Les capteurs de gaz

Les oxydes métalliques tels que le SnO₂ [39], l'In₂O₃ [40] ou le ZnO [41] sont des semi-conducteurs à grand gap dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H₂...) va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique, alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Le seuil de détection, la reproductibilité, la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface. On citera à titre d'exemple quelques références bibliographiques relatives à l'utilisation de couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection de quelques gaz, comme par exemple le dioxyde d'azote [42] ou du monoxyde de carbone [43, 44], et bien d'autres d'hydrogène. Le capteur détectait à la température ambiante les concentrations d'hydrogène au-dessous de 10ppm dans le N₂. En exposant le capteur à l'air ou à l'O₂, la conductivité était récupérée à 95% après 20s. D'autres chercheurs ont également développé un autre capteur destiné à la détection de l'hydrogène (H₂), fabriqué à base de nano-tiges ZnO enrobées de platine (Pt) [45].

D'autres chercheurs ont utilisé pour détecter le H₂, une couche épaisse de nanoparticules ZnO dopé Co (3%), trempé dans le Pt [46]. La sensibilité observée jusqu'à une température fonctionnelle de 125°C était entre 10 et 1000 ppm de H₂. D'autres capteurs destinés pour la détection de l'O₂, le NO₂, et le NH₃ ont été également conçus [47,48]. Pour détecter l'éthanol gazeux, un capteur à base de nanofils ZnO a été fabriqué avec la technologie de microsystème électromécanique (MEMS). Ce capteur a montré une bonne sensibilité et une réponse rapide jusqu'à la température de 300°C [49]. Un autre capteur à base de ZnO fabriqué dans un flux d'Argon (Ar) à partir des structures ZnO

tétrapodes a montré une excellente détection à l'éthanol, avec un temps de réponse très court [50]. Yang et al. [51] ont conçu un capteur à base des nanoparticules ZnO pour détecter les molécules gazeuses du Co et de l'O₂. Le principe était basé sur le fait que la molécule du Cobalt (Co) augmente le nombre d'électrons sur la surface de ZnO et mène, par conséquent, à une augmentation de la photoconductivité, alors que celle de l'oxygène (O₂) peut capturer des électrons directement sur la surface et baisser la concentration des porteurs de charge dans la bande de conduction du ZnO et mène, par conséquent, à une réduction de la photoconductivité.

Un capteur de glucose à base de nano-tiges ZnO a été également développé [52]. Le principe ici est basé sur le fait que le glucose oxydase (GO_x) chargé négativement est immobilisé sur le ZnO chargé positivement par les forces électrostatiques. Pour un potentiel appliqué égal à + 0,8 V sur une électrode de référence d'Ag/AgCl, le bio-détecteur en glucose montre une réponse linéaire entre 0,01 et 3,45 mM. La limite pratique de détection observée était égale à 0,01 mM, avec un temps de réponse inférieur à 5s.

I.5. Applications de ZnO

I.5.1. Applications optoélectroniques

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important a été développé dans les domaines des applications des semi-conducteurs à large bande interdite tel que le ZnO en optoélectronique. Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets, détecteur à gaz et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autres part, le développement de lasers bleus et UV permet de réduire la longueur d'onde du faisceau émis, et donc le stockage de données en grande densité [53].

I.5.2. Autres applications

L'utilisation de ZnO s'est en revanche accrue dans certains domaines d'applications tels les transducteurs piézo-électriques, les guides d'onde optiques, les media acousto-optiques, les capteurs à gaz, les varistances.

Les couches minces de ZnO ont montré aussi de très bonnes propriétés piézo-électriques qui leur permettent d'être utilisées dans les dispositifs à ondes acoustiques de surface SAW (surface acoustic wave) [54-56], des capteurs et micro capteurs à couplage thermomécanique. Ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [57].

Le ZnO possède d'autres propriétés intéressantes pour les applications technologiques, tel que l'absorption de surface, en effet la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface d'où son application autant que capteur d'humidité [58] ou chimique [59]. Nanto et al [60] ont montré que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

Les propriétés physiques de ZnO (large bande interdite et grande énergie de liaison (60 meV) en font aussi un candidat idéal pour la réalisation de diodes électroluminescentes émettant jusque dans l'UV à température ambiante.

Le ZnO possède la particularité aussi d'absorber le rayonnement ultra violet tout en étant transparent à la lumière visible, d'où son application comme couche de protection anti UV. D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [61] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. [62] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques.

Le ZnO a été utilisé aussi comme un photocatalyseur qui est utilisé dans le domaine du traitement de l'eau, de l'air et de la désodorisation, mais aussi comme agent antibactérien et trouve une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées. Il est aussi employé dans la décoloration d'effluents aqueux

colorés (industries textiles), l'élimination des odeurs et le revêtement auto-nettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments).

II. L'aluminate de zinc ($ZnAl_2O_4$)

L'aluminate de zinc ($ZnAl_2O_4$), une espèce minérale d'origine naturelle connu sous le nom commun de la gahnite (d'après Johan Gottlieb Gahn 1745-1818, minéralogiste suédois) ou également le spinelle de zinc, est un membre de la famille des spineless, largement utilisé comme matériau à haute température, catalyseur, support de catalyseur, revêtement optique pour engins spatiaux et émergeant comme l'un des meilleurs semi-conducteurs composés à large bande (3,8 eV) pour les applications optoélectroniques UV. Dans ce travail, l'oxyde de spinelle est synthétisé par une réaction chimique simple. Les oxydes spinelles représentent un très grand groupe de matériaux apparentés structurellement [8]. La plupart sont cubiques, de structure basée sur l'empilement $3C$ et les deux types de cavités, octaédrique et tétraédrique, sont occupés à la fois, mais partiellement. Du point de vue structural, les ions oxygène forment très approximativement un assemblage du type cubique compact à faces centrées, les cations occupant des sites octaédriques et tétraédriques de ces assemblages. Cette particularité de la structure explique des propriétés telles que l'isotropie optique, l'absence de clivage, les propriétés magnétiques et électriques, par exemple [9, 10]. En raison de leurs caractéristiques chimiques et leur résistance à l'irradiation, Les composés à structure spinelle sont de bons candidats comme matrice de stockage et incinération pour les actinides mineurs (Curium, par exemple). Or, les céramiques sont des matériaux complexes vis-à-vis de leur comportement sous irradiation. D'un point de vue fondamental, les structures spinelles constituent un bon système pour analyser la richesse des interactions ion covalentes présentes dans les céramiques et due à l'influence de la chimie des éléments qui les composent tout en conservant des polyèdres de coordination et des topologies simples [11]. En général, les oxydes sont la base de plusieurs matériaux fonctionnels et intelligents 'smart'. La synthèse et la fabrication de dispositifs en utilisant les oxydes fonctionnels ont récemment attiré beaucoup d'attention parce que les propriétés physiques de ces matériaux peuvent être réglés. En effet, par la variation du rapport des cations aux anions ou le dopage avec des atomes d'impuretés, les propriétés électriques, optiques, magnétiques et chimiques peuvent être modérées [12].

II.1. Structure de l'aluminate de zinc

Le spinelle normal $ZnAl_2O_4$ est un exemple typique, de la formule générale $(A)[B]_2O_4$, où A et B sont des ions divalents et trivalents, respectivement. L'aluminate de zinc se cristallise dans le système cubique, dans l'espace de groupe $Fd\bar{3}m$. La maille unitaire de la structure cristalline spinelle comporte 32 anions O^{2-} disposé en un sous-réseau de bravais cubique à faces centrées (*cf*c). A l'intérieur de ce réseau d'anions, les cations ont 64 interstices sites tétraédriques (A) et 32 octaédriques [B], dont 8 sites tétraédriques et 16 octaédriques seulement sont occupés par les cations A^{2+} et B^{3+} , respectivement [17, 18, 19, 20]. Les choix conventionnels pour l'origine de la maille unitaire dans les spinelles sont soit à la position du site de cation-A ou bien à celle de lacune octaédrique reportés par Sickafus et al (1999) [21], c'est la plus petite maille cubique multiple qui peut décrire la structure. Elle contient 8 groupes formulaires de type AB_2O_4 . Puisque la maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes AB_2O_4 et elle n'est pas commode pour décrire la structure [18]. La figure II.1 représente la maille élémentaire de la structure spinelle de paramètre a divisée, selon son paramètre, en 8 cubes appelés octants d'arêtes $a/2$. Les anions oxygènes sont positionnés de la même dans tous les octants : ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a\sqrt{3}/4$ le long de la direction [111]. Les sites B occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes d'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant de quatre des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a/4$. Les petits cubes sont également contenus dans la partie arrière de la maille unitaire de la figure II.1. La structure spinelle peut être formulé chimiquement par : $(A^{2+})[B^{3+}]_2O_4$, AB_2O_4 ou $AO.B_2O_3$.

Les coordonnées des anions d'oxygène à chaque équipoint ne sont pas spéciaux : ils varient en fonction d'un seul paramètre, le paramètre de position d'anions, u . Selon le rapport de rayon atomique des cations A/B , le sous-réseau d'anions se dilate ou se contracte en faisant varier u jusqu'à ce que le volume des cavités tétraédriques et octaédriques correspond au rayon des cations constitutifs. Comme u augmente de sa valeur idéale, les anions se déplacent le long de la direction [111] à partir des tétraèdres vers les cubes contenant des sites B occupés (coordonnées de cations tétraédriques), ce qui augmente le volume de chaque site tétraédrique, alors que les sites octaédriques deviennent de façon correspondante plus petits. Pour un arrangement parfait cubique à faces centrées, la valeur du paramètre d'anions vaut u

= $3/8$ si l'origine de la maille unitaire est pris sur un site de cation-A ou égal à $u = 1/4$ si l'origine est aux coordonnées octaédriques (0,125, 0,125, 0,125) [17].

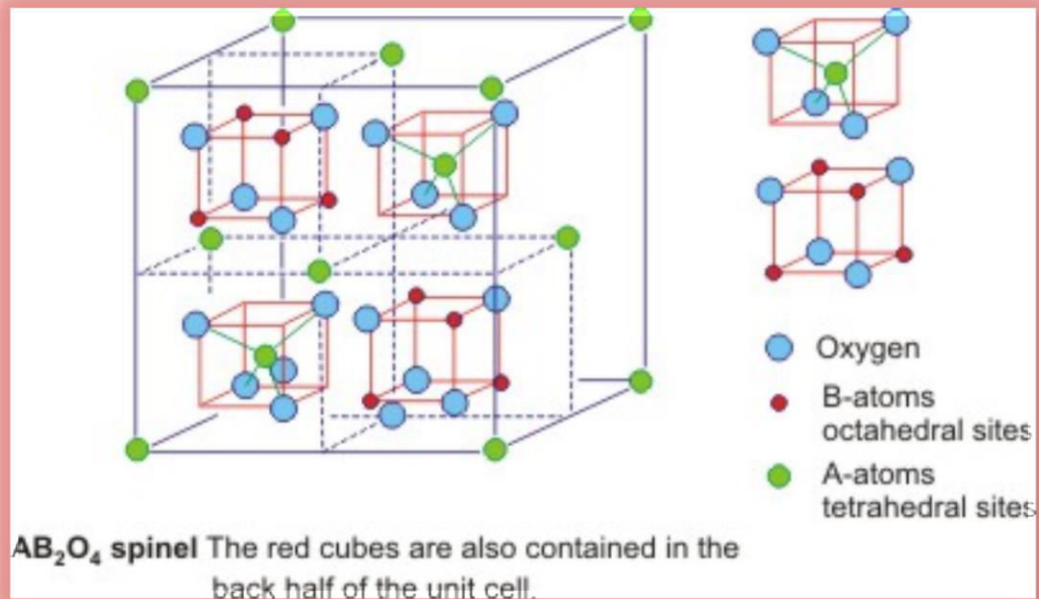


Figure II.1 Schéma de la maille élémentaire de la structure spinelle AB₂O₄ (ou ZnAl₂O₄)

La figure II.2 de deux octants adjacents montre le paramètre d'anion u et les positions des anions et cations dans la maille élémentaire. La position idéale des anions n'est jamais presque réalisée, et la valeur de u pour la majorité des spinelles connus est située entre 0,375 et 0,385 [18]. Les distances entre les cations de métal (Zn, Al) en sites tétraédriques et octaédriques et les anions de l'oxygène pour la gahnite pure, non dopée, (M-O) sont égales à 1,953 et 1,913 (Å), respectivement.

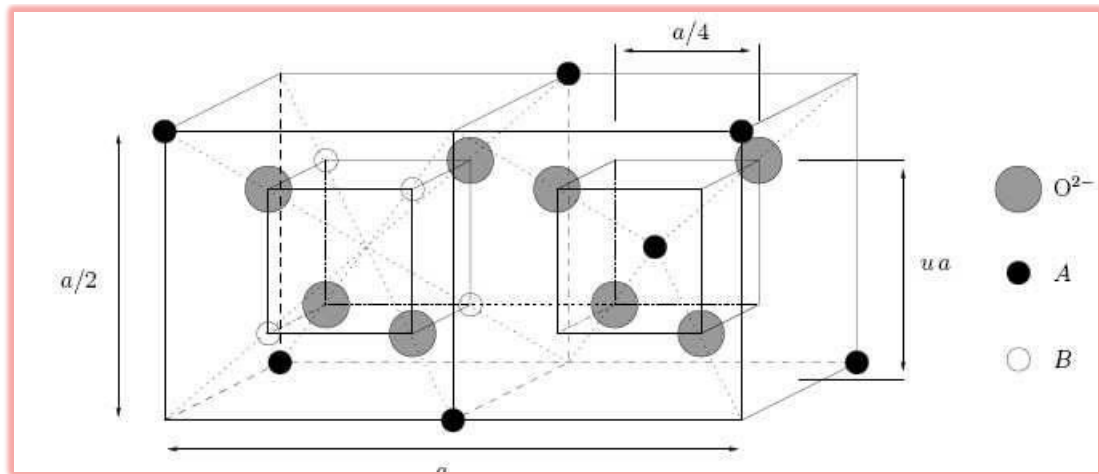


Figure II.2 Deux cubes adjacents de la maille élémentaire de la structure spinelle AB_2O_4 et le paramètre d'anion u

La représentation en trois dimensions $3D$ de la structure spinelle AB_2O_4 est illustrée sur la figure .II.3. Les tétraèdres partagent des sommets avec les octaèdres alors que les octaèdres partagent des arêtes entre eux. Les tétraèdres, sites de coordinance [4], occupent les interstices, figure .II.4. Les octaèdres sont liés entre eux par des arêtes et forment des chaînes alors que les tétraèdres sont isolés les uns des autres. La figure II.5 est une vue en fil des sites de coordinance [6], soit les octaèdres. Des rubans d'octaèdres formants des empilements croisés et décalés entre une couche et la suivante sont montrés sur cette figure.

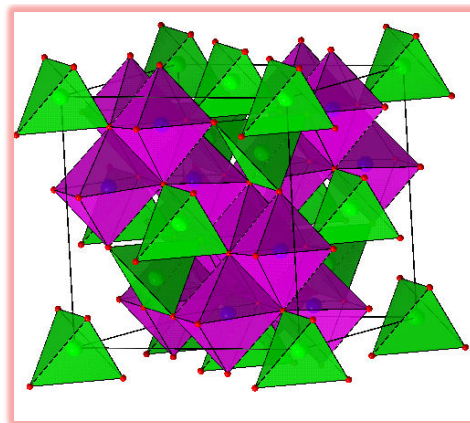


Figure II.3 Structure spinelle, $ZnAl_2O_4$ représentation en 3D

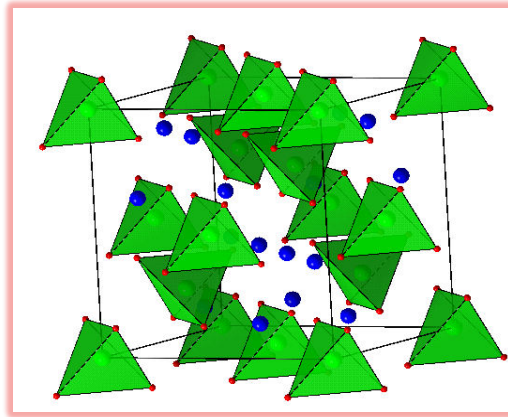


Figure II.4 Sites tétraédriques des cations (en vert) Zn^{2+} dans $ZnAl_2O_4$ vue en 3D

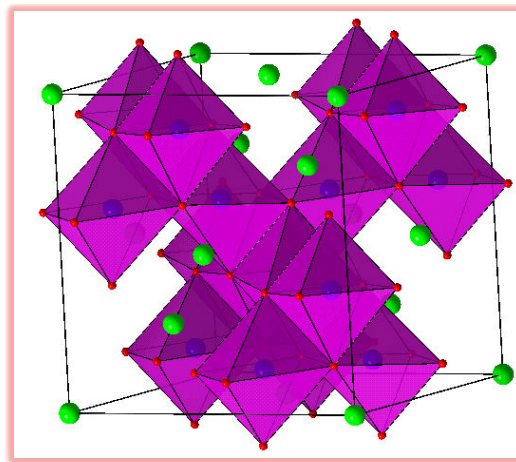


Figure II.5 Sites octaédriques des cations (en rouge) Al^{3+} dans $ZnAl_2O_4$ vue en 3D

II.2. Propriétés électriques de $ZnAl_2O_4$

Le désordre dans la configuration électronique est responsable de l'existence des états électroniques localisés à l'intérieur du matériau. Parce que les porteurs de charges sont localisés, la technique employant le courant alternatif est souvent utilisée pour sonder leurs comportements et la conductivité $\sigma_{a. c.}$ est alors mesurer [24]. Muhammad Abdul Jamel et al ont étudiés la conductivité de nanoparticules d'aluminate de zinc dans un intervalle de température entre 30 et 120 °C [25]. A toutes les températures, la conductivité $\sigma_{a. c.}$ de $ZnAl_2O_4$ devient plus importante avec l'augmentation de la fréquence. Dans un matériau diélectrique, il n'y a pas de porteurs de charges libres et, par conséquent, il ne peut y avoir de conduction de courant continu (d. c. conduction) par le moyens de la mobilité des charges

libres. La conduction *d. c.* est à travers un mécanisme de saut entre des charges entre des états électroniques bien définis. Dans lequel, les électrons subissent des sauts d'un site à l'autre entre états liés. La mécanique de saut est supportée par l'augmentation de la fréquence et la conductivité *a. c.* augmente à des fréquences plus élevées.

Même si le matériau est diélectriquement idéal et n'a pas de porteurs de charges libres, il peut contenir une petite concentration de ces charges et la conductivité mesurée découle de deux facteurs, à savoir la conduction *a. c.* et la conduction *d. c.*. La conductivité totale et $\sigma_{a. c}$ sont dépendants de la fréquence angulaire ω du signal appliqué. Comme on l'a signalé la $\sigma_{a. c}(\omega)_{totale}$ augmente considérablement avec la fréquence, alors la contribution de la $\sigma_{a. d}$ est négligeable dans les l'aluminate d e zinc. En plus, la fréquence est liée à $\sigma_{a. c}$ est le coefficient de proportionnalité est le facteur s , ce paramètre est indépendant de la température après calcul dans le spécimen $ZnAl_2O_4$. En général, le paramètre s peut jeter la lumière sur deux mécanismes de conduction distincts (*QMT*) et (*CBH*). Dans le premier mécanisme, la conduction peut être à travers un tunnel quantique (quantum mechanical tunneling) (*QMT*) des porteurs de charges à travers des barrières de séparation de sites localisés et dans un tel cas, le paramètre s est indépendant de la température [26]. Le second mécanisme de conduction, est à travers la corrélation de saut dans la même barrière (correlated barrier hopping) (*CBH*). En (*CBH*), s diminue avec l'augmentation de la température. Le (*QMT*) est le mécanisme possible de $\sigma_{a. c}$ de l'aluminate de zinc. L'absorption de l'énergie de chauffage ou thermique augmente la mobilité des électrons prenant part à la hopping conduction.

La permittivité électrique qui est une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donnée à un champ électrique appliqué est liée à la polarisabilité électrique des molécules ou atomes constituant le matériau. Elle intervient dans de nombreux domaines, notamment dans l'étude de la propagation des ondes électromagnétiques.

La permittivité diélectrique de $ZnAl_2O_4$ exhibe une dispersion dans la région à basses fréquences, une polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner peut être la raison de ce phénomène [25]. Chaque grain du la pastille étudiée pouvait être possédant des caractéristiques cristallines parfaites donc ayant une faible résistivité électrique que les joins de grains (JG). Ceci est exactement le modèle présenté dans la théorie de Koop's. La polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner existe dans les joins de grains, autours des grains, par accumulation de charges dans ces régions de haute résistance. Ce type de

polarisation existe dans tout les matériaux polycristallins condensés qui sont hétérogènes dans leurs composition (Pohl 1978). Avec l'augmentation de la température, les charges acquièrent une plus grande mobilité en résultat de l'activation thermique et cela peut engendrer un plus grande accumulation de charges dans les (JG), parce que les joints de grains ont une plus faible conductivité électrique. La grande accumulation de charges aux températures élevées dans les (JG) entraine la raison de l'augmentation de la permittivité diélectrique.

Il a été observé que la permittivité diélectrique de l'aluminate de zinc est plus petite que celle de d'autres membres de la famille des spinelles. La ferrite de zinc et de manganèse ont de plus importantes valeurs de permittivité diélectriques. l'aluminate de zinc possède des dimensions cristallines inférieure aux ferrites. Plus la dimension est petite, moins est la séparation de charge électrique dans les cristaux quand un champ électrique est appliqué. La composante de la polarisation diélectrique dans la gahnite est plus faible comparée aux ferrites.

II.3. Absorption optique de $ZnAl_2O_4$

L'absorption optique pour les transitions des électrons dans les semi-conducteurs (SC) a comme procédés principaux ; les transitions inter-bandes (absorption fondamentales) et les transitions à travers les impuretés et les défauts du réseau [34]. Quand le semi-conducteur est illuminé, les électrons absorbent les photons et subissent des transitions vers les niveaux élevées. Si l'énergie de la lumière incidente ($h\nu$) est supérieure à celle du gap optique du matériau ($h\nu > E_g$), alors les électrons de la bande de valencesont excités dans la bande de conduction. L'absorption optique résultante à partir de telles transitions bande à bande est connue sous le nom de l'absorption fondamentale. La limite de l'absorption fondamentale est déterminée par le gap optique du semi-conducteur.

Le pourcentage de la lumière incidente absorbée par un semi-conducteur particulier dépend de la probabilité de transition des électrons entre les bandes de valence et de conduction. Cette probabilité dépend fortement de la structure de bandes du SC.

L'évaluation des dispersions optiques et des autres constantes optiques des semi-conducteurs sont d'une importance considérable pour les applications dans les dispositifs optiques intégrés tel que les commutateurs, les filtres et les modulateurs, etc., où l'indice de réfraction du matériau est le paramètre clé pour la conception du dispositif.

La largeur de la bande interdite optique de l'aluminate de zinc polycristallin est entre 3,8-3,9 eV [35, 36]. Les propriétés optiques (l'énergie du gap optique E_g , le coefficient d'absorption α , l'indice de réfraction n etc.) des matériaux en couches dépendent énormément de leurs moyens de déposition. Moins est la rugosité de la surface, moins la lumière est dispersée et plus sera la transmission des photons d'énergie inférieure à E_g . L'énergie du gap direct de 3,84 eV a été observée dans des nanoparticules de $ZnAl_2O_4$ préparés par sol gel à combustion, ce qui est légèrement supérieure à celle reportée pour ce même composé dans son état massif suggérant un décalage vers le bleu (blue shift) qui peut être attribuer au confinement quantique due à la petite taille des particules préparées de l'aluminate de zinc [30]. Généralement, les valeurs d' E_g des semi-conducteurs nano-dimensionnés augmentent avec la diminution de la taille de particule. Dans le cas des semi-conducteurs tel que l'aluminate ou la galleite ($ZnGa_2O_4$) de zinc, les nanoparticules ne possèdent pas une bande de conduction consistante en une pléthore de niveaux d'énergie mais ils ont des niveaux d'énergie explicites et spécifiques. Dû à cette quantification, l'énergie du gap optique des semi-conducteurs nano-clusturés (amas) (boîtes quantiques : *quantum dots*) augmente par un taux inversement lié à la taille de cristallites [37]. Ce phénomène, comme cela été indiqué, est expérimentalement manifesté par un déplacement vers le bleu du front d'absorption quand la taille de particules diminue.

La transmittance de la lumière au niveau des courtes longueurs d'ondes inférieures à 520 nm se produit quand le film n'est pas uniforme, par exemple quand il y a des trous (*pinholes*) dans le film. La nature du substrat, la taille des grains et les traitements thermiques jouent également des rôles importants sur la transmittance optique. Lorsque le film est soumis à un traitement thermique, les propriétés optiques sont entièrement augmentées. L'augmentation de la transmittance est due à une augmentation de la taille des cristallites du film et elle peut affecter la largeur de la bande interdite. En effet, R. Chandramohan et al. ont enregistré une augmentation de la transmittance optique (de 50 à 80 % dans la région visible) et du gap optique direct (de 3,48 à 3,61 eV) des couches minces $ZnAl_2O_4$ avec l'augmentation de la température de recuit (de 0 à 400°C pendant 1 heure sous air)[38]. L'élévation de l'énergie E_g peut être attribuée à la faible teneur en oxygène de la surface des films après traitement thermique. L'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k des films $ZnAl_2O_4$ ont connus une certaine variation avec l'application du recuit thermique, tel que le montre les graphes de la figure II.6, indiquant

un changement rapide de l'énergie d'absorption des films non recuits [38]. En général, l'indice de réfraction du ZnO en couches minces diminue à plus de régime de longueur d'onde notamment après l'incorporation de l'Al dans la matrice de ZnO. La corrélation entre la variation de l'énergie du gap optique et le taux de dopage en Al des couches de ZnO, peut être attribuée à l'accroissement Burstein-Moss de l'énergie du gap E_g avec l'augmentation de la concentration des porteurs dans les semi-conducteurs [39].

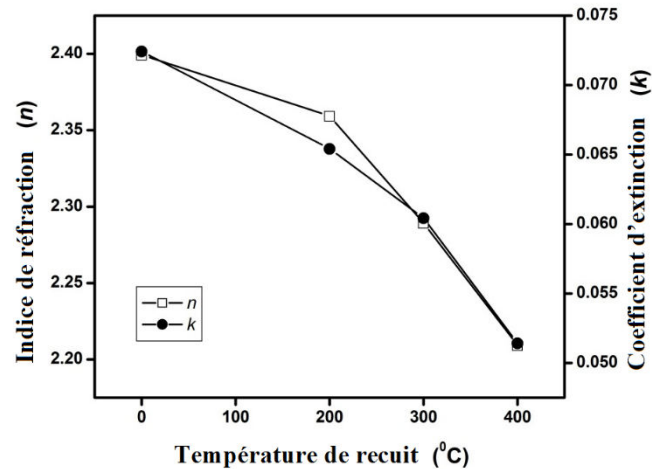


Figure II.6 L'indice de réfraction et coefficient d'extinction des films minces $ZnAl_2O_4$ en fonction de la variation des températures de recuit thermique [38]

Les spinelles $ZnAl_2O_4$ et $MgAl_2O_4$ sont similaires : le gap optique de $ZnAl_2O_4$ est seulement entre 3,8-3,9 eV alors que celui de $MgAl_2O_4$ est 7,8 eV [36]. Zn^{2+} est un ion de métal de transition typique de configuration électronique $3d^{10}$. Malgré le rayon ionique similaire de Zn^{2+} (74 pm, nombre de coordination (CN) = 4) et Mg^{2+} (71 pm, CN = 4) et leur état de valence identique, le cristal et/ou la structure électronique d'un matériau change généralement de façon significative à cause de l'affinité entre le premier (Zn, Mg) et le second métal (Al) ou lorsqu'une substitution se produit entre Zn^{2+} et Mg^{2+} , un exemple typique est le système Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 : Mg_2SiO_4 . Cela implique que Zn^{2+} joue un rôle particulier dans le cristal et les changements de la structure électronique de ces systèmes.

II.4 Applications de $ZnAl_2O_4$

L'aluminate de zinc $ZnAl_2O_4$, est un composé semi-conducteur de large bande optique bien connu ($E_g=3.8$ eV) utilisé dans des dispositifs photoélectroniques UV, des revêtements antithermiques pour les vaisseaux spatiaux et comme un matériau céramique, ainsi qu'un catalyseur .

Il peut être utilisé comme conducteur transparent, en catalyse, support de catalyseur, la déshydratation, déshydrogénation, travaillant à haute température et un revêtement optique.

Il est aussi utilisé pour préparer des films minces de d'autres oxydes mixtes, en raison de la difficulté à contrôler le processus et la vitesse des réaction rapides.

Très récemment, les résultats de l'étude de Suárez-Franco et al. (2013) suggèrent que l'aluminate de zinc en nanostructures ou massif a un grand potentiel d'être utilisé dans les implants dentaires, les cavités orales et dans le domaine de l'ingénierie des tissus (de types individuels) par les applications médicales de substitutions [63]. L'étude a été menée dans le but d'investiguer l'effet de morphologie des surfaces des films minces de l'AZn, préparés par spray pyrolyse et des pastilles par réaction chimique de co-précipitation, sur l'adhésion *in vitro* des cellules de matériaux, leurs fiabilité et leurs interactions avec les cellules ostéoplastiques. Effectivement, la biocompatibilité et l'attachement *in vitro* des cellules ostéoplastiques à ceux biocéramiques de la gahnite ont été d'une très grande réponse et que les propriétés morphologiques améliorent la fiabilité / prolifération des couches minces en comparaison avec l'état massif du spinel de zinc jusqu'à 60 à 80 %.

III. Mélange ($ZnO/ZnAl_2O_4$)

Les systèmes nano-composites $ZnO/ZnAl_2O_4$ ou $ZnO/CuO/ZnAl_2O_4$ sont énergétiquement favorables, surtout la seconde hétérojonction, à séparer les paires photo-générées e^- et h^+ . La séparation efficace des paires e^- et h^+ est considérée comme le facteur clé pour les activités photo-catalytiques élevées [43]. Récemment, Yin et al. [45] et Mortazavi et al. [46] ont rapporté que le dopage par de petites quantités de divers métaux (métaux nobles) ou d'oxydes métalliques dans les matériaux détecteurs de gaz à base d'oxyde peut améliorer la sensibilité de gaz en raison de l'activité catalytique des additifs. A ce titre, il est estimé que le composite $ZnO/ZnAl_2O_4$ serait prometteur pour l'amélioration

de propriétés de détection de gaz compte tenu des effets synergiques entre l'un l'autre et la propriété catalytique de $ZnAl_2O_4$ [47]. Kwon et al. [48] ont également indiqué que le ZnO dopé par 4,0% en poids d' Al_2O_3 est très sensible et sélectif de gaz de triméthylamine ; Yu et al. [49] ont constaté que le ZnO/Zn_2SnO_4 présente des propriétés de détection plus élevées aux CO_2 et H_2 que ZnO ou Zn_2SnO_4 seuls. Le développement d'oxydes composites est une alternative aux inconvénients tels que la température de fonctionnement élevée, la mauvaise stabilité à long terme et/ou une mauvaise sélectivité qui limitent l'application des semi-conducteurs les plus utilisés dans la détection de gaz (SnO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 et ZnO).

Les capteurs de gaz sont basés sur des oxydes métalliques semi-conducteurs qui changent leur résistance électrique en présence de gaz sensibles à détecter. Quand le gaz R est réducteur (CO_2 , NH_3 , H_2S , H_2O ...etc.) une réaction d'oxydo-réduction avec les espèces d'oxygènes ino-sorbées se produit selon :



L'interaction d'un gaz réducteur R avec la surface de l'élément sensible se traduit par la formation d'une espèce oxydée de type RO qui désorbe en cédant un électron à la bande de conduction du détecteur. Ce mécanisme d'adsorption-désorption du gaz induit une augmentation du nombre de porteurs majoritaires, ce qui conduit à une chute brutale de la résistivité électrique du capteur générant un signal permettant la quantification de la concentration du gaz détecté [50]. Inversement, en présence de gaz oxydants tel que NO_2 ou O_3 , l'interaction peut s'écrire selon les réactions suivantes :



Dans ce cas le nombre de porteurs diminue conduisant à une diminution de la conductivité électrique [50].

Le tableau. I.5 regroupe quelques types de gaz détectés par les oxydes métalliques (ZnO et $ZnAl_2O_4$) ou le système du mélange d'oxydes $ZnO/ZnAl_2O_4$.

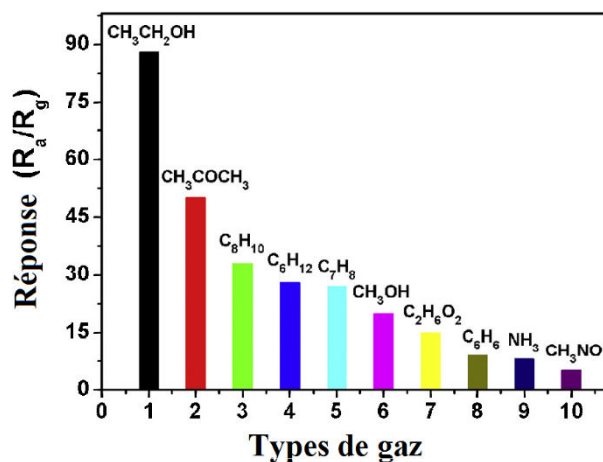
Guan et al ont étudié le pouvoir catalytique du système $ZnO/ZnAl_2O_4$ [47]. Les réponses au gaz sont mesurées par l'observation du changement de la résistance du capteur dans différents gaz. La valeur de la réponse du gaz est désignée par $S = R_a/R_g$, où R_a est la résistance du capteur dans l'air (résistance de base) et R_g est celle dans l'environnement du gaz. Le temps nécessaire pour que la résistance du capteur change de R_a à $R_a - 90\%$ ($R_a - R_g$) est le temps de réponse après que le trajet du gaz est introduit au senseur. Et le temps prie

par le capteur pour que R_g change vers $R_a + 90\%$ ($R_a - R_g$) est définie par le temps de recouvrement après que l'air soit réintroduit. Soit les courbes enregistrées R_d/R_g en fonction de la concentration de l'éthanol en ppm. Le composite ZnO/ZnAl₂O₄, calciné à 1000°C, exhibe une plus grande réponse à l'éthanol que l'acétone et beaucoup plus grande qu'à l'éthanédiol, le benzène et NH₃ pour la même concentration de 500 ppm, voir la figure 1.7. ZnAl₂O₄ agit en tant que catalyseur pour accélérer la réaction et les comportements de recouvrement dans la détection de l'éthanol.

Capteur	Gaz	Température de détection (°C)	Concentrations détectées	Réf
ZnO/ZnAl ₂ O ₄ (en pastille)	Ethanol (CH ₃ CH ₂ OH)	240	40 ppm	[47]
ZnAl ₂ O ₄ (en poudre)	Ozone (O ₃)	25		[51]
ZnAl ₂ O ₄ et Zn-Al-Ga (composite)	NO ₂ , NO _x			[52]
ZnAl ₂ O ₄ (en poudre)	H ₂ O, CO	200-420		[53]
ZnO/ZnAl ₂ O ₄ (en poudre)	Ammoniac (NH ₃)	250-750		[54]
ZnO (nanoparticules)	H ₂ , NO ₂	Ambiante		[55]
ZnO (nanoparticules)	NO ₂ , NH ₃	Ambiante		[56]
ZnO	O ₃	25	2500 ppb	[57]
ZnO (nanoparticules)	NH ₃	30	50-90 ppm	[58]

Tableau. I.5 Quelques types de gaz détectés par (ZnO et ZnAl₂O₄) ou ZnO/ZnAl₂O₄

Zaho et al. entreprennent le mécanisme de l'ozonation par le catalyseur ZnAl₂O₄ [51] par l'ajout de 0,2 g du catalyseur à 200 ml de 300 mg/l d'une solution aqueuse de phénol (eau contaminée) agitée ensuite exposée à l'ozone. Pour comparaison, les expériences d'ozonation seule (sans le catalyseur) et d'adsorption sur le catalyseur (sans O₃) sont réalisées sous les mêmes conditions. La courbe de dégradation du phénol C/C_0 en fonction du temps (jusqu'à 60 min) a été enregistrée en ozonation. Pour la première fois, il a démontré qu'en présence de ZnAl₂O₄, l'ozone se transforme en de très actifs radicaux hydroxyles, cette transformation est responsable de la catalyse. Ces radicaux d'hydroxyle ensuite réagissent avec le phénol dans une solution conduisant à l'amélioration de

**Figure II.7 Sélectivité de ZnO/ZnAl₂O₄-1000°C à 500 ppm de vapeurs [47]**

l'élimination du phénol. Les groupes d'hydroxyle à la surface et l'eau chimisorbée du catalyseur agissent en tant que sites catalytiques actifs pour la génération de groupes d'hydroxyle. Ce résultat promouvoie une large application à l'ozonation catalytique dans le traitement des eaux.

A partir des calculs théoriques de Xiang et al. sur GAZ, l'énergie d'adsorption pour l'adsorption de NO₂ à la surface est plus élevée que pour les molécules (H₂O, O₂, CH₄, CO₂ et N₂) ce qui renvoi à ce que la stabilité d'adsorption de NO₂ est plus importante. L'enthalpie de la réaction de NO₂ avec CH₄ en présence d'O₂ est plus grande qu'en son absence. Le travail révèle que l'adsorption d'O₂ réduit l'enthalpie de la réaction et cause une plus faible température envers la réaction catalytique sélective (SCR) [52].

Le système $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ est utilisé comme catalyseur [67, 68, 69], senseurs de gaz polluants, toxiques et combustibles [69], support adsorbant pour la remédiation environnementale et la dégradation des déchets des matériaux biologiques, dans la décolorisation des polluants textiles ; tels que le méthyle orange (MO) et le bleu de méthylène (MB) sous irradiations UV où le mélange d'oxydes exhibe une meilleure performance catalytique que le ZnO seul.

$\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ peut être utilisé en tant qu'anode des batteries d'ion-Li [44]. ZnO seul n'est pas un bon matériau d'anode pour les batteries à ion-Li, car il exhibe une pauvre cyclabilité électrochimique-Li. Cependant, quand il est mélangé avec un dérivé spinelle tel $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ sa performance peut être améliorée.

*Index des références bibliographiques :**Premier Chapitre*

- [1] F.Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », mémoire de Magister en physique, univ-Mentouri- Constantine, (2010)
- [2] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, J. Cryst. Growth 627.
- [3] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phy, 31 (1998) 71.
- [4] Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.J. Zhang, Optical Materails, 26 (2004) 23.
- [5] B.J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, Thin soild films, 366 (2000) 107.
- [6] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Se Solid State Commun., 103 (1997) 459.
- [7] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voiget, App. Phys. Lett., 68 (1996) 403
- [8] M. Lu, A. H. Kitai, and P. Mascher, J. Lumin., 54 (1992) 35.
- [9] A. Moustaghfir, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de l'Université Blaise Pascal (2006) 15.
- [10] X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z. Sun, B.K. Tay, J.W. Chai, Mater. Sci. Semicon. Proc. 4 (2001) 617-620
- [11] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Opt. Mat. 13 (1999) 239-247.
- [12] R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Mailly, P. Gall-Borrut, A. Foucaran, Thin Solid Films 473 (2005) 49-53
- [13] V. Srikant, D.R. Clarke, J. App. Phys., 83 (1998) 5447.
- [14] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, physica statussolidi b, 229, 2, 911 (2001).

- [15] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali, *Thin Solid Films* 517 (2009) 1572-1576.
- [16] K-C. Kim, E-K. Kim, Y-S Kim, *Superlattices and Microstructures*.Vol. 42 (2007) 246–250.
- [17] Y. Zheng, J.C. Bouilliard, D. Demaille, Y. Bernard, J.F. Petroff, *J. Cryst. Growth* 274 (2005) 156
- [18] S. Shenlei, *EXCITON RELATED OPTICAL PROPERTIES OF ZnO*. Thèse de doctorat, (2006).
- [19] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, *Euro. Polym. J*, 38 (2002) 1349.
- [20] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (1927) 765.
- [21] V. M. Goldshmidt, *Chem. Ber.*, 60 (1927) 1263.
- [22] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32 (1974) 751.
- [23] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, *Journal of the American Chemical Society*, 75 (1953) 2850.
- [24] M.C. Markham, M.C. Hanan, S.W. Evans., *Journal of the American Chemical Society*, 76(1954) 820.
- [25] G.C. Bond, *Heterogeneous catalysis, Principles and Applications*, second edition Oxford Scientific Publications (1987).
- [26] M. Link, *Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I* (2006).
- [27] K-C. Kim, E-K. Kim, Y-S Kim, *Superlattices and Microstructures*.Vol. 42, 246–250(2007)
- [28] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Baldereschi, *Phys.Rev.*, **B 50** (1994), 10715.
- [29] T.J. Bukowski, K. McCarthy, F. McCarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, *Intergrated Ferroelectrics*, **17** (1997) 339.

- [30] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, and H. Shen, *J.App.Phys.*, **85** (1999) 2595.
- [31] H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, *IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **48** 1 (2001) 249.
- [32] J. Muller, S. Weissenrieder, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **349** (1994) 380.
- [33] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, *J. Mater. Sc.*, **29**(1994) 6529.
- [34] F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki. *J. App. Phys.*, **94** (2003) 7768.
- [35] J.F. Guillemoles, A. Lussou, P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, *Advanced Material*, **6** (1994) 379.
- [36] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2** (1999) 418.
- [37] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, *Mat. Sci. Eng.*, **B75** (2000) 190.
- [38] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto, *Thin Solid Films*, **451-452** (2004)212.
- [39] M. C. Jeong, B.Y. Oh, O.H. Nam, T. Kim, J.M. Myoung, *Nanotechnology*, **17** (2006)526.
- [40] J. A. Rodriguez, T. Jirsak, J. Dvorak, S. Sambasivan, D. Fischer, *J. Phys. Chem. B* **104**(2000) 319.
- [41] J. X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L. Vayssieres, *Nanotechnology*, **17** (2006) 4995.
- [42] Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **15** (2003) 432.
- [43] M. Lahmani, C. Bréchnignac, P. Houdy, *Les nanosciences : Nanomatériaux et nanochimies*, Vol. 2, Éditions Bélin, Paris (2006).
- [44] H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, S. J. Pearton, J. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 243503.

- [45] L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, L. F. Voss, S. J. Pearton, H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, J. Jun, J. Lin, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 222106.
- [46] C. S. Rout, A. R. Raju, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, Solid State Commun. **138** (2006)136.
- [47] Z. Fan, D. Wang, P. C. Chang, W. Y. Tseng, J. G. Lu., Appl. Phys. Lett. **85** (2004)5923.
- [48] Z. Fan, J. G. Lu, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 123510.
- [49] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 3654.
- [50] C. Xiangfeng, J. Dongli, A. B. Djurisic, Y. H. Leung, Chem. Phys. Lett. **401** (2005)426.
- [51] M. Yang, D. Wang, L. Peng, Q. Zhao, Y. Lin, X. Wei, Sensors and Actuators B **117**(2006) 80–85.
- [52] A. Wei, X. Sun, J. Wang, Y. Lei, X. Cai, C. Li, Z. Dong, W. Huang, Appl. Phys. Lett.**89** (2006) 123902.
- [53] Z. Sofiani, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nano particules en couches minces à base de ZnO (2007) Thèse doctorat.
- [54] Y. Lu, N. W. Emanetoglu, Y. Cheng, ed. by C. Jagadish, S.J. Pearton (2006) 443-489.
- [55] B. Drafts, Sensors 17 (October), (2000)68.
- [56] J. W. Grate, S. J. Martin, R.W. White, Analyt Chem. 65 (1993)987.
- [57] H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, 48 1 (2001) 249.
- [58] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, L. Luo, Applied Surface Science, 242 (2005) 212.
- [59] J. Muller, S. Weissenrieder, Fresenius J. Anal. Chem., 349 (1994) 380.

- [60] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, *J. Mater. Sc.*, 29 (1994) 6529.
- [61] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (1999) 418.
- [62] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, *Mat. Sci. Eng.*, B75 190 (2000).
- [63] J. L. Suárez-Franco, M. García-Hipólito, M. Á. Surárez-Rosales, J. A. Fernández-Pedrero, O. Álvarez-Fregoso, J. A. Juárez-Islas, and M. A. Álvarez-Pérez, ‘‘Effects of Surface Morphology of ZnAl₂O₄ Ceramic Materials on Osteoblastic Cells Responses’’, *Journal of Nanomaterials*, Vol (2013) Article ID 361249,7
- [64] E. Soulié, M. Drifford, P. Rigny, ‘‘Resonance Paramagnetique Electronique Du Manganese Divalent dans ZnAl₂O₄’’, *Solid State Communications*, 12 (1973) 345-349.
- [65] K. W. Bazey, ‘‘Ferromagnetic Exchange Coupling in The Spinel Lattice’’, *Solid State Communications*, 4 (1966) 541-544.
- [66] N. J. Van der Laag, M. D. Snela, P.C.M.M. Magusin, G. de With, *Journal of European Ceramic Society*, 24 (2004) 2417.
- [67] J. Grabowska, ‘‘Growth and Characterization of ZnO and Related Nanostructures’’, *A thesis for the degree of Doctor of Physics*, Dublin City University (2007) 2.
- [68] J. Popović, E. Tkalčec, B. Gržeta, ‘‘Inverse spinel structure of Co-doped gahnite’’, *American Mineralogist*, 94 (2009) 771–776.
- [69] K. Belakroum. ‘‘Magnétisme et Structure Dans le Système Spinelle Cu_yCr_yZr_{2-y}Se₄ (1,00≤y≤1,30) : Frustration et Comportement Verre de Spin’’, *Thèse de Doctorat en Physique*, Université Mentouri-Constantine (2009).
- [70] A. Le Nestour, ‘‘Corrélation structure – propriétés d’absorption UV- Vis- IR associée aux états de valence du cuivre dans des oxydes à base de zinc de type spinelles et Wurtzite’’, *Thèse de Doctorat*, Université Bordeaux 1 (2006).
- [71] Y. Wu, J. Du, K. L. Choy, L. L. Hench, J. Guo, ‘‘Formation of interconnected microstructural al ZnAl₂O₄ Films Prepared by Sol–gel Method’’, *Thin Solid Films*, 472 (2005) 150–156.
- [72] K.E. Sickafus, J.M. Wills, ‘‘The structure of spinel’’, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (1999) 3279–3292.

- [73] Y. Wu, J. Du, K. Choy, L. L. Hench, J. Guo, ‘‘Formation of interconnected microstructural ZnAl₂O₄ films prepared by sol–gel method’’, *Thin Solid Films*, 472 (2005) 150–156.
- [74] X. Y. Chen, C. Ma, ‘‘Spherical porous ZnAl₂O₄:Eu³⁺ phosphors: PEG-assisted hydrothermal growth and photoluminescence’’, *Optical Materials*, 32 (2010) 415–421.
- [75] J. P. Roucau et M-C. N-Dutrioux, ‘‘Propriétés physico-chimiques (K1) Article : Propriétés physiques des composés minéraux’’, (2010) 82.
- [76] B. Lavina, B. Cesare, A. M. Álvarez—Valero, H. Uchida, R. T. Downs, A. Koneva, and P. Dera, ‘‘Closure temperatures of intracrystalline ordering in anatectic and metamorphic hercynite, Fe²⁺Al₂O₄’’, *American Mineralogist*, 94 (2009) 657–665.
- [77] H.St.C. O’Neill, W.A. Dollase, ‘‘Crystal structures and cation distributions in simple spinels from powder XRD structural refinements: MgCr₂O₄, ZnCr₂O₄, Fe₃O₄, and the temperature dependence of the cation distribution in ZnAl₂O₄’’, *Physics and Chemistry of Minerals*, 20(1994) 541–555.
- [78] N. Basavaraju, K. R. Priolkar, D. Gourier, S. K. Sharma, A. Bessière and B. Viana, ‘‘Importance of inversion disorder in visible light induced persistent luminescence in Cr³⁺ doped AB₂O₄ (A = Zn or Mg and B = Ga or Al)’’, arXiv : 1412.8310v1 [*Cond-mat.mtrl-sci*], 24 Dec (2014), DOI : 10.1039/b000000x

Ce chapitre décrit les conditions expérimentales selon lequel ce travail de mémoire s'est déroulé. La première partie aborde les conditions de dépôt et de traitements thermiques des films ZnO/ZnAl₂O₄ par la méthode de spray pyrolyse. La seconde partie est relative aux méthodes de caractérisation employées surtout pour l'identification structurale de nos spécimens.

Nous portons notre attention sur les méthodes d'élaboration, parmi les plus utilisées, pour l'obtention de ce système sous forme de couches minces. Nous développerons ensuite le procédé de dépôt par spray ultrasonique, qui sera utilisé ultérieurement pour réaliser les échantillons dont repose notre étude.

II.1 Technique d'élaboration des nanostructures de l'oxyde de zinc (ZnO)

La réalisation des couches minces et les nanostructures du ZnO haute qualité nécessitant la maîtrise et le contrôle de leur élaboration. Le choix d'une méthode de dépôt fait intervenir plusieurs critères: la nature du matériau à déposer, la vitesse du dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitées, les contraintes imposées par le substrat (dégazage sous vide, température maximale,...etc.), la stœchiométrie désirée, la qualité cristalline et la densité des dépôts, l'adhérence du dépôt sur le substrat enfin, la reproductibilité et le coût de la réalisation.

Il existe de nombreuses techniques de synthèse des nanostructures du ZnO qui sont divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD" (*Eng. Physical Vapor Deposition*), l'ablation laser, l'épitaxie par jet moléculaire "MBE" [1-5] et la pulvérisation Cathodique "*Sputtering*" [6, 7]. Les méthodes chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution. La figure II.1 résume le classement de toutes ces méthodes. Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (*Chemical Vapor Deposition CVD*) [8, 9] et l'épitaxie à couche atomique (*Atomic Layer Epitaxy ALE*) [10], tandis que les méthodes du spray pyrolyse [11], du sol-gel [12], emploient des solutions comme précurseurs.

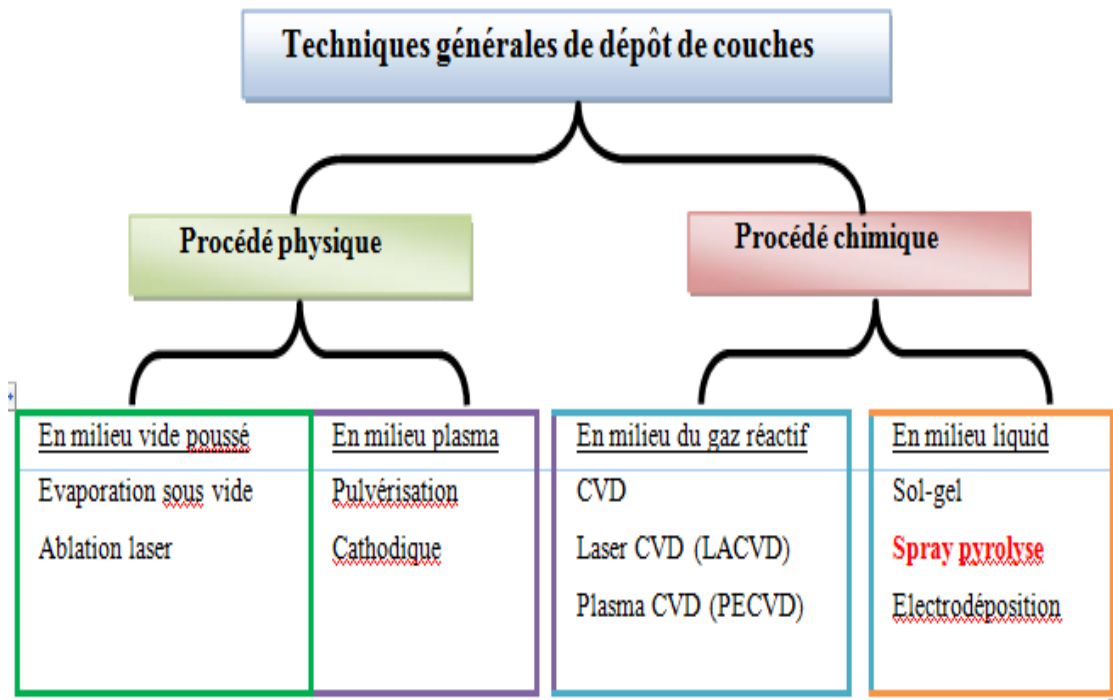


Figure II.1 des différentes techniques des dépôts du ZnO : dépôt physique et dépôt chimique

Dans cette étude, nous avons retenu une méthode par voie chimique qui est le spray pyrolyse. Le choix de cette méthode d'élaboration repose sur les raisons suivantes :

- C'est une méthode attractive pour le dépôt des films avec une bonne uniformité et sur une large surface
- C'est une technique simple et peut coûteuse
- C'est une méthode développée pour les dépôts des oxydes conducteurs et les applications des cellules solaires : L'aspect rugueux des couches obtenues par cette méthode permet de piéger la lumière

II.2. Technique du dépôt par pulvérisation chimique réactive "spray pyrolyse"

II.2.1 Principe de la technique

La figure II.2 représente le principe de la technique du dépôt par pulvérisation chimique réactive "spray pyrolyse". Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés [13-15]. L'expérience peut être réalisée à l'air [16], et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr [17].

Cette méthode basée sur le transfert de la chaleur et de la masse [18], dans des conditions instables, génère le déplacement des gouttelettes vers le substrat. Ces phénomènes ont, comme conséquences, des changements de la taille et de la composition de gouttelette, ce qui affecte le substrat.

La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit:

- (1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne
- (2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat

Dans la pulvérisation chimique réactive, le matériau source est utilisé sous forme liquide. De fines gouttelettes contenant les espèces à déposer sont obtenues par nébulisation ou pulvérisation, d'une solution liquide.

L'aérosol formé est ensuite transporté par un gaz vecteur jusqu'à proximité du substrat. Selon la température de ce dernier, plusieurs modes de décomposition de la solution source sont possibles. Un dépôt CVD classique se produit lorsque la température du substrat permet l'évaporation du solvant et la diffusion des vapeurs de précurseur vers le substrat pour produire à son contact une réaction en phase hétérogène.

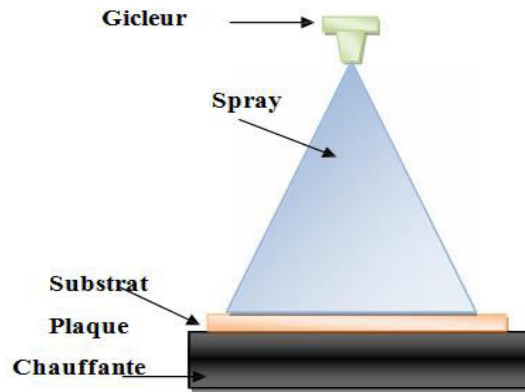


Figure II.2 Schéma du principe de la technique du dépôt par pulvérisation chimique réactive "spray pyrolyse"

II.2.2 Equipement de la technique

L'équipement de la technique spray utilisé dans le cadre de notre travail est schématisé sur la figure II.3. L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur (ou pulvérisateur ou gicleur), d'un réchauffeur du substrat, d'un contrôleur de la température et d'un générateur de pression. Ce système est placé sous une hotte de façon à minimiser au maximum la fuite des gaz pouvant se dégager pendant les dépôts.

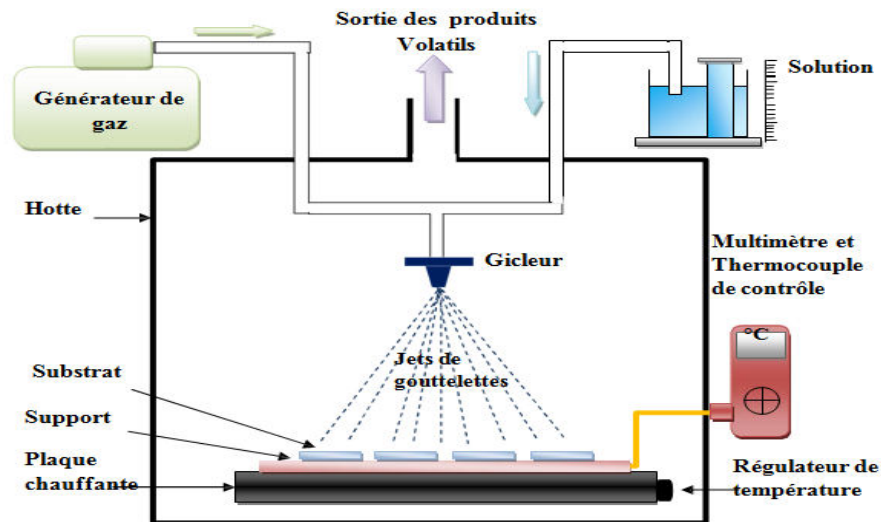


Figure II.3 Schéma de la technique de pulvérisation spray pyrolyse

Cette technique a été montée au «*Laboratoire de Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques*» (LASPI²A) de l'université Abbes Laghrou de Khenchela. Les principaux aspects de ce système sont :

Pulvérisateur (ou Gicleur) : Le pulvérisateur est un atomiseur pneumatique en lucite qui est une matière en plastique résistante aux attaques chimiques provoquées par les solutions utilisées. Le gicleur comprend deux canaux, l'un pour la solution et l'autre pour le gaz (air, azote, ...), qui se joignent à l'extrémité inférieure du gicleur, assurant ainsi la pulvérisation de la solution sur les substrats. Il est placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance du bec au substrat.

Système de chauffage : constitué d'une plaque portée à quelques millimètres au-dessus d'une résistance bobinée à l'intérieur d'un bloc d'argile et insérée dans une cuvette métallique. Elle est munie d'un système de régulation qui minimise les différences de température à l'équilibre provoquées par la solution pulvérisée et le flux du gaz porteur ayant le rôle de chauffer le substrat jusqu'à la température de formation du composé.

Thermocouple de contrôle : Le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple Nickel-Chrome-Nickel, placé sur la plaque chauffante et relié à un thermomètre (AMPROBE 38XR-A) permettant la lecture directe de la température. Il nous est également la possibilité de détecter d'une manière relative la température du substrat au cours de la pulvérisation.

Générateur du gaz : permet de transformer la solution au niveau du gicleur jusqu'au substrat. La conduite du gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer.

II.2.3 Procédure expérimentale

Avant de procéder au dépôt, un travail préliminaire de préparation et d'optimisation de chaque élément du système a été mené.

II.2.3.1 Choix du substrat du dépôt

La réalisation des couches du mélange d'oxydes ZnO et ZnAl₂O₄ sera effectuée sur des substrats en verre (*BIROSLIDE*), le choix du verre comme substrat du dépôt a été fait en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [19], $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [20], de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, et pour des raisons

économiques, on peut espérer améliorer les couches (meilleure adhérence, bonne structure et une meilleure activité piézoélectrique) avec des substrats monocristallins. D'autre part les substrats en verre s'adaptent bien pour la caractérisation optique.

II.2.3.2 Préparation des substrats

Le dépôt du système $ZnO/ZnAl_2O_4$ s'effectuera sur des substrats de verre de 1,33 mm d'épaisseur environ. Les substrats sont découpés par un stylo à pointe en diamant de surface carrée de $(25 \times 25 \text{ mm}^2)$. La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état de la surface du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'œil, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et son uniformité (épaisseur constante). Ces substrats sont nettoyés suivant les étapes suivantes :

- Nettoyage avec détergent
- Rinçage avec l'eau distillée
- Puis les substrats sont passés au bain ultrason de type Branson Yamato 3200 suivi respectivement par 15 min dans l'eau distillée, 20 min dans l'acétone et 15 min dans l'éthanol
- Rinçage avec l'eau distillée
- Et enfin, séchage avec un jet d'azote



Figure II.4 Dispositif à ultrason de type Branson Yamato 3200

II.2.3.3 Préparation des solutions

La composition de la solution est déterminée par les réactifs dissouts dans le dissolvant (solution de départ) selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactives.

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant.

II.2.3.4 Température du dépôt

La technique de spray pyrolyse est parmi les méthodes chimiques qui exigent des températures élevées pour la réalisation de la décomposition des solutions utilisées arrivant sur des substrats chauffés et converti en oxyde de zinc par la formation des produits intermédiaires.

II.2.4 Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des films

L'impact des gouttelettes sur le substrat conduit à la formation de structure sous forme de disque qui subit une décomposition thermique. La forme et la taille du disque dépendent du volume de la gouttelette, la température du substrat...etc.

Cette section présente l'influence des principaux paramètres du spray pyrolyse sur les propriétés des couches déposées.

a. Influence de la température du substrat

Le spray pyrolyse engendre beaucoup de processus qui apparaissent simultanément ou séquentiellement. Les plus importants de ces derniers sont: la génération et le transport d'aérosol, évaporation du solvant, impact de gouttelette et sa propagation sur le substrat et la décomposition du précurseur. La température de dépôt est impliquée dans tous les processus susmentionnés, à l'exception dans la génération d'aérosol. En conséquence, la température de surface de substrat est le paramètre principal qui détermine la morphologie et les propriétés de la couche déposée. En augmentant la température, la morphologie de la couche peut changer d'une structure fissurée à une structure poreuse. En effet, dans beaucoup

d'études, la température de dépôt a été apportée comme le paramètre le plus important du spray pyrolyse.

Les propriétés des couches déposées peuvent être variées et par conséquent contrôlées par la variation de la température du substrat. Par exemple les propriétés optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc et de sulfure de zinc sont influencées par la variation de la température du substrat [21].

Les couches déposées à partir d'une solution aqueuse d'acétate de zinc à une température du substrat de 490°C, ont présenté la plus faible résistivité électrique due à l'amélioration de leur cristallinité. Cependant les couches déposées à 420°C ont montré la plus haute transmission (90-95%) dans le visible.

Mirzapour et al [22] ont étudié la variation des propriétés physiques des couches minces d'oxyde d'indium dopées au fluor en fonction de la température de dépôt, la concentration du dopant, le flux d'air et l'épaisseur du film. Ils ont trouvé que la température du substrat a une influence remarquable sur la structure des couches et que le degré de la croissance préférentielle suivant l'orientation (200) augmente avec l'épaisseur de la couche.

b. Influence de la solution du précurseur

La solution du précurseur est la deuxième variable importante du processus de dépôt par spray .le solvant, le type de sel, la concentration du sel, et les additifs influencent les propriétés physiques et chimiques de la solution du précurseur .par conséquent , la structure et les propriétés d'un film déposé peuvent être modifiée en changeant la composition de la solution du précurseur .

Chen et al [23], ont montré que la morphologie des couches minces peut être considérablement modifiée en ajoutant des additifs à la solution du précurseur. La structure du film TiO_2 déposé, changeait d'une structure avec fissures en une structure réticulaire sans fissures après l'introduction de l'acide acétique dans la solution du précurseur. Le changement de la morphologie a été attribué à la modification de la chimie de la solution du précurseur.

Des films poreux de SnO_2 et $\text{SnO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ont été préparés en utilisant la technique de dépôt de spray électrostatique [24, 25]. Ces films ont été employés dans les détecteurs à hydrogène. La taille des grains dans ces films poreux était dans

la gamme de 1 à 10 μ m. Il a été observé que la taille des grains augmente avec une concentration plus élevée du précurseur dans le solvant d'éthanol.

Caillaud et al [26] ont étudié l'influence de pH de la solution sur le dépôt des couches minces par spray. Ils ont trouvé que le taux de croissance dépend du pH. Le taux était seulement significatif si $3,5 < \text{pH} < 4,3$, dans cette gamme de pH les précurseurs vaporisés sont les complexes d'acétate de zinc. La formation des sels basiques, des composés d'adsorption, ou des précipités a ralenti la croissance au pH élevé. Au faible pH, la quantité d'acétate de zinc et le taux de croissance diminuent jusqu'à ce que plus de dépôt ne se produit.

Des couches minces de SnO₂ pour des applications de détecteurs à gaz ont été également préparées par spray pyrolyse en utilisant deux solutions de précurseur l'une organique et l'autre inorganique [27]. Des couches lisses mais pas très uniformes ont été obtenus en utilisant une solution de (NH₄)₂SnCl₆ dans l'eau. D'autre part, les couches déposées à partir d'une solution de (CH₃COO)₂SnCl₂ dans l'éthylacetate présentent un caractère uniforme mais avec des surfaces relativement rugueuses. Des propriétés électriques appropriées ont été mesurées sur les films obtenus à partir de la solution organique. La sensibilité dépend de la température de dépôt et du type de la solution du précurseur utilisée. Les meilleurs résultats ont été réalisés par le spray de la solution du précurseur organique sur un substrat chauffé à environ 300°C.

Il a été aussi trouvé que les couches obtenues par spray d'une solution d'un composé hydraté présentent un taux de dépôt et une résistivité meilleure par comparaison à celle obtenues par spray d'une solution d'un composé non hydraté [28]. Cette différence a été expliquée par le fait que les gouttelettes venant d'un composé hydraté nécessitent plus d'énergie thermique pour qu'elles se décomposent et former ainsi le matériau en question. Par conséquent les auteurs ont conclu que la présence des molécules d'eau influe sur la cinétique de la réaction.

Kim et al [29], ont étudié l'influence des aditifs sur les propriétés des films de MgO déposés par spray pyrolyse électrostatique. Un grand nombre de particules séparées ont été observées sur la surface des films MgO quand le tétrahydrofurane pur (THF) a été employé comme solvant. Cependant, des films MgO lisses sans particules ont été déposés en ajoutant l'alcool butylique ou l'alcool d'octyl au THF.

Les auteurs proposent que les alcools empêchent efficacement la nucléation du MgO résultant de la vaporisation des gouttelettes.

II.2.5 Modèles de dépôt par spray pyrolyse

Seulement des modèles très simples du mécanisme de dépôt par spray ont été développés jusqu'à maintenant. Il y a trop de processus qui se produisent séquentiellement ou simultanément pendant la formation de film par spray pyrolyse. Ceux-ci incluent l'atomisation de la solution du précurseur. Le transport et l'évaporation de gouttelettes, la diffusion sur le substrat, le séchage et la décomposition du sel de précurseur. La bonne compréhension de ces processus aidera à améliorer la qualité des films. Le dépôt des couches minces par spray pyrolyse peut être divisé en trois étapes principales : Atomisation de la solution du précurseur, transport de l'aérosol résultant, et la décomposition du précurseur sur le substrat.

a. Atomisation de la solution des précurseurs

De manière générale, l'atomisation désigne l'action de séparer un corps en gouttelettes ou en particules. Ce phénomène intervient dans de nombreux domaines et procédés industriels tels que l'injection de carburant dans les chaudières industrielles, les fours, les moteurs à combustion interne ou les peintures, et présente une importance capitale. La structure des jets est essentielle pour permettre à ces systèmes d'atteindre des performances maximales.

L'atomisation d'un liquide, plus précisément, est l'opération qui correspond au passage d'un volume continu de liquide à un ensemble de gouttes caractérisé par une distribution de tailles et de vitesses.

Dans le cadre de la pulvérisation général, il s'agit de fragmenter les solutions en fines gouttelettes de manière à obtenir un nuage de gouttes permettant une répartition et une efficacité optimales des traitements appliqués (figure II.5)

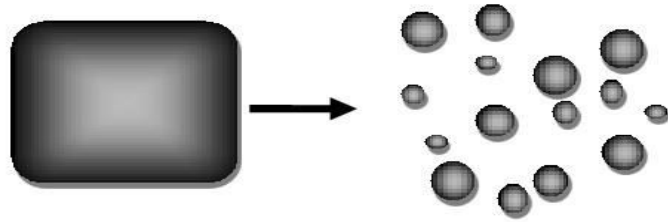


Figure II.5 Fragmentation d'un liquide

L'atomisation des liquides a été étudiée durant plusieurs années. La clé est de comprendre la base du processus d'atomisation. En particulier, il est important de connaître quel type d'atomiseur est le plus adapté pour telle application et de quelle façon la performance de l'atomiseur est affectée par les variations des propriétés du liquide et les conditions opératoires. Les atomiseurs à jet d'air, ultrasonique, et électrostatique sont normalement utilisés dans le dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse.

Nombreux études ont été menées sur le mécanisme de l'atomisation des liquides. Rizkalla et Lefebvre [30], ont examiné l'influence des propriétés des liquides sur les caractéristiques du spray utilisant un atomiseur à jet d'air. Lampkin [31] a présenté des résultats concernant l'utilisation de l'atomiseur à jet d'air dans une installation de spray pyrolyse. Récemment une théorie de l'atomisation ultrasonique a été publiée [32]. Ganan-Calvo et al [33,34], ont étudié l'atomisation électrostatique des liquides et ils ont déduits des lois pour la taille de gouttelettes à partir d'un modèle théorique du transport de charge.

Comparée à d'autre technique, la technique de spray électrostatique a été employée récemment pour le dépôt en couches minces, tandis que l'atomisation d'un liquide au moyen d'un champ électrique a été étudiée depuis plusieurs années. La recherche sur le dépôt par spray électrostatique a commencé par l'étude de Rayleigh sur la stabilité d'une gouttelette chargée isolée [35]. L'atomisation électrostatique du liquide a été rapportée pour la première fois par Zeleny [36]. Grace et Marjijnissen [37] ont publié une revue sur ce type d'atomisation Selon les paramètres du spray divers modes de pulvérisation sont obtenus, conduisant ainsi à de différentes distributions de la taille des gouttelettes. Cloupeau et al [38] ont proposé une classification de ces modes. Le jet conique et le multi-jet sont les modes les plus importants pour le dépôt par spray. En mode de jet conique, le

liquide est tordu au bout du bec de tube sous une forme conique (cône de Taylor). Ce cône est prolongé à son apex par jet permanent de très faible diamètre. Le jet émet habituellement des gouttelettes chargées et mono- dispersées. L'augmentation du champ électrique, provoque une division du jet formant ainsi un mode multi - jet où le nombre de jets augmente avec la tension appliquée (figure II.6).

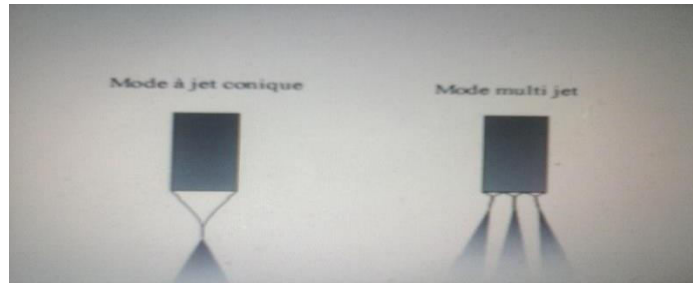


Figure II.6 Mode à jet conique et multi-jet [39]

b. Transport d'aérosol

Les gouttelettes transportées dans l'aérosol sont éventuellement évaporées. Sears et al ont étudié le mécanisme de croissance de films SnO₂ [40]. Les forces qui déterminent la trajectoire des gouttelettes et leur évaporation ont été examinées et un modèle de croissance de film a été proposé. Ce modèle tient en compte l'influence des forces de gravitation, électrique, thermo-phorétique et forces de Stocks. Par exemple, à une température de surface de 350°C et un gradient thermique de 500°C /cm, la force thermo-phorétique est égale à la force de gravitation pour une gouttelette de 2µm de diamètre. Les forces thermo-phorétiques gardent la plupart des gouttelettes loin de la surface dans le procédé de spray non- électrostatique. Cependant, la plupart des aérosols contiennent beaucoup de gouttelettes dont le diamètre est sensiblement plus grand que 2 µm. Ce modèle a surestimé le rôle des forces thermo-phorétiques. En plus, on a conclu que le film se dépose à partir de la vapeur des gouttelettes passant très près du substrat chaud en quelque sorte comme le dépôt chimique en phase vapeur poudreux. Les gouttelettes qui heurtent le substrat forment un dépôt poudreux (figure II.7). Cependant, la propagation des gouttelettes sur le substrat, qui contribue d'une manière significative à la croissance de film a été négligée. Dans le procédé de spray pyrolyse, il est souhaitable que la plupart des gouttelettes heurtent le substrat et s'étalent et contribuent à la croissance du film.

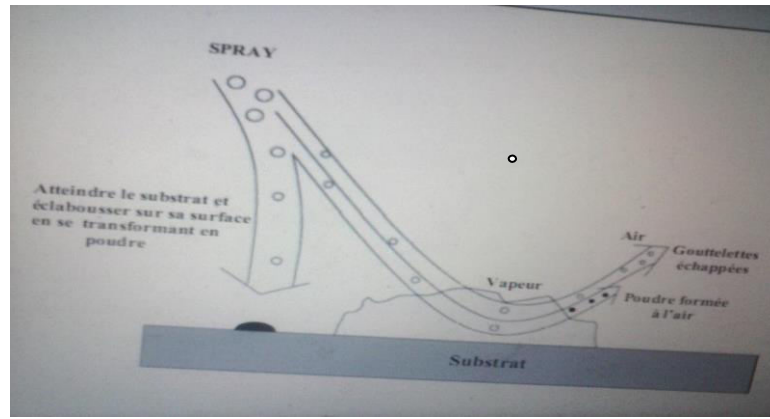


Figure II.7 Transport d'aérosol [39]

Yu et Liao [41], ont développé un modèle décrivant l'évaporation des gouttelettes de l'aérosol avant la formation d'une croûte solide. Le transfert de masse, du moment, de la température en dehors et autour de la gouttelette aussi bien que les effets de précipitation du précurseur ont été pris en considération. Les interactions entre les gouttelettes ont été ignorées.

Lenggoro et Al ont étudié la production de poudre par spray pyrolyse en utilisant un réacteur d'aérosol à écoulement laminaire à gradient de température [42]. Ils ont présenté des résultats de calculs concernant le taux d'évaporation et le changement de la concentration du précurseur dans les gouttelettes. Les résultats de la simulation numérique étaient en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les simulations ont indiqué que les particules solides peuvent être formées quand :

- La température du réacteur est basse et constante.
- Ou distribuée d'une façon non homogène, quand la concentration de la solution du précurseur est élevée et le débit du gaz porteur est bas.

Oh et Kim [43], ont étudié le comportement d'une gouttelette évaporée dans un domaine non isotherme. Une solution alcoolique du tétraéthoxyde de titane a été pulvérisée par un nébuliseur ultrasonique. L'azote a été employé en tant que gaz porteur. Les profils d'écoulement et de température du gaz porteur ont été calculés ensuite le mouvement et l'évaporation des gouttelettes ont été numériquement simulés. Des mesures du rendement de dépôt et de la distribution d'épaisseur du film ont été comparées aux trajectoires calculées des particules. Les comparaisons ont prouvé que le rendement de dépôt et la surface revêtue augmentent avec la quantité de la

solution pulvérisée et le débit du gaz porteur mais diminuent avec la distance bec-substrat.

c. Décomposition du précurseur

Plusieurs processus se produisent simultanément quand une gouttelette atteint sur la surface du substrat : évaporation du solvant résiduel, diffusion de la gouttelette, et décomposition du sel. Beaucoup de modèles existent pour la décomposition d'un précurseur. La plupart des auteurs proposent que seulement un procédé du genre CVD donne des films de qualité par spray.

Chen et al [44], ont étudié les corrélations entre la morphologie de film et les paramètres de dépôt. Les films ont été déposés en utilisant le procédé de spray à jet conique. Il a été conclu que la morphologie du film déposé par ESD est déterminé par taille des gouttelettes, la température de dépôt, le taux de gouttelettes qui s'étalent sur le substrat, et la chimie de la solution, La température de substrat à été indiquée comme le paramètre le plus important. La concentration de la solution du précurseur a une faible influence sur la morphologie du film.

II.2.6 Traitements thermiques

L'étape final mais cruciale dans la synthèse des spécimens est le recuit thermique qui est un chauffage à une température donnée T_{rec} pendant un temps donné. Le recuit passe par un cycle ; d'une montée en température de 20 °C/min à la température de recuit (on va la désignée par T_{rec} dans notre rédaction) pendant un temps t (palier) est enfin un refroidissement à la température ambiante (le refroidissement peut être contrôlé et lent ou bien rapide par une trempe). Les recuits de nos films entre 450 et 650°C pendant 02-h ont été effectués dans un four classique de type *Protherm*.

Le cycle de chauffage, pour tous les essais est comme suit :

- Montée en température à vitesse de 20 °C / min jusqu'à 700 °C
- Maintient à la température de recuit pendant 01 heure
- Refroidissement rapide à l'air

II.3. Techniques de caractérisation structurale, optique et morphologique

Dans ce paragraphe nous allons rappeler brièvement le fonctionnement des différents moyens de caractérisation mis en œuvre, à savoir, la diffraction des rayons X (**DRX**), pour la caractérisation structurale, l'orientation cristallographique et la détermination de la taille moyenne des grains. Pour l'étude des états de surface,

nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB), et la spectrophotométrie (UV-VIS), et aussi spectroscopie (Raman) pour la détermination de la transmittance, l'énergie de gap, l'épaisseur...

Nous détaillerons les montages des techniques auxquelles nous avons eu recours pour caractériser notre matériau.

II.3.1. La diffraction des rayons X

II.3.1.1. Principe

La structure cristalline des couches a été analysée par diffraction des rayons X (DRX). Cette méthode, applicable principalement aux matériaux cristallisés (en poudres, monocristallins ou polycristallins), a pour but de préciser la structure des matériaux, de mesurer les paramètres de maille, la taille des cristallites, et la statistique d'orientation des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte du réseau. Un matériau polycristallin est composé d'une multitude de grains (domaines cristallisés considérés comme des monocristaux), eux-mêmes constitués d'empilements de plans cristallins. Ces plans sont définis par leurs indices de Miller (hkl), caractérisant l'orientation du réseau par rapport à la maille cristalline élémentaire, et par leur distance interréticulaire d_{hkl} . Cette distance peut être mesurée par diffraction des rayons X par le biais de la loi de Bragg : (figure II.8)

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \quad (\text{II.1})$$

Avec :

d_{hkl} : Distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant deux plans consécutifs d'indice (hkl).

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié également appelé demi-angle de déviation en géométrie dite θ - 2θ ou diffraction symétrique).

n : Ordre de la réflexion.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X. du même ordre de grandeur que les distances sondées.

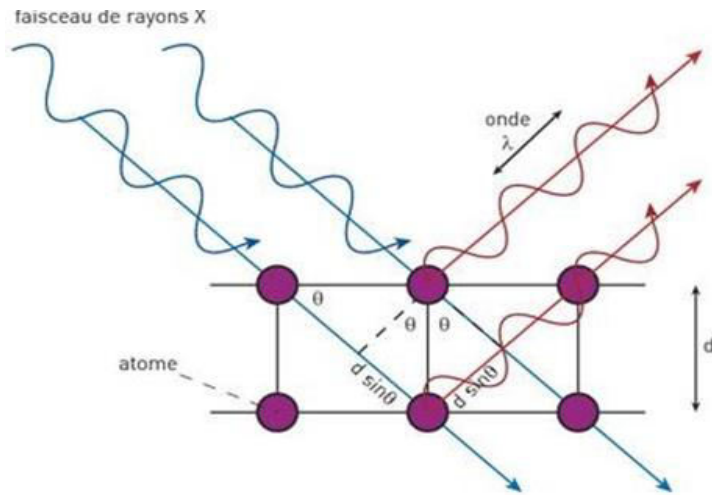


Figure II.8 Schéma du principe de la diffraction des rayons X

Le spectre est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. L'étude du spectre permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macros et micro-contraintes et la présence d'une texture.

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille.

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser (l'échantillon est en autour de l'axe du diffractomètre permet de faire varier l'angle d'incidence θ entre la surface et la source fixe), et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et en enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme (Figure II.9) Ce type

d'appareillage permet, de par son principe de fonctionnement, de ne sonder que les grains dont les plans sont parallèles à la surface de l'échantillon.

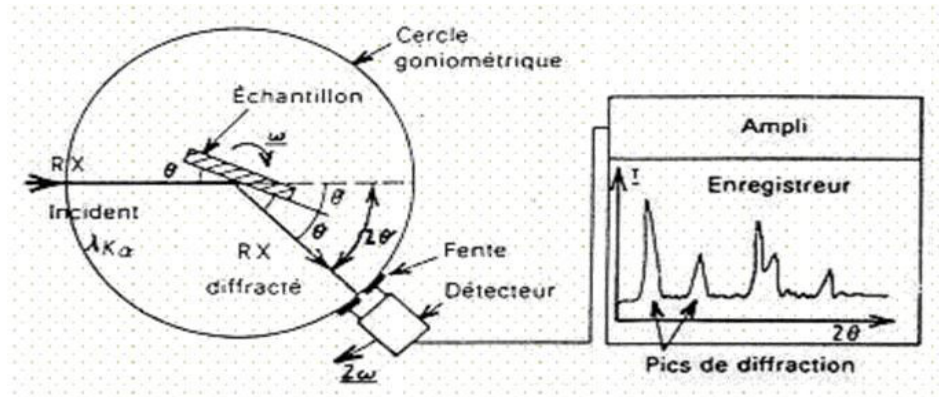


Figure II.9 Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X

II.3.1.2. Détermination des paramètres de maille

Les distances interréticulaires des différentes familles de plan d_{hkl} sont calculées au moyen de la relation de Bragg :

La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille. Dans le cas de ZnO (maille hexagonale), la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+l^2)+l^2\frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{II.2})$$

a et c étant les paramètres de maille.

II.3.1.3. Détermination des contraintes et de la taille des grains.

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. Si le paramètre de maille c_0 pour un cristal de ZnO en l'absence de contraintes devient c sous l'effet des contraintes, alors les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [45, 46] :

$$\sigma = 2C_{12} - \left(\frac{(C_{11}+C_{12}) C_{33}^{couche}}{C_{13}} \right) e_{zz} \quad (\text{II.3})$$

$$\text{Avec } C_{33}^{\text{couche}} = \frac{0,99C_{33}^{\text{cristal}}}{(1-e_{zz})^4}; \quad e_{zz} = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{13} et C_{33} apparaissant dans ces formules ont pour valeurs respectivement 209,7 ; 121,1 ; 105,1 et 210,9 GPa [47].

La mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet de déterminer la taille des grains en utilisant la formule de Scherrer [48] :

$$D = \frac{(0,9\lambda)}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.4})$$

D désigne la taille des cristallites en Å, β la largeur à mi-hauteur exprimée en radian et θ la position angulaire du pic de diffraction considéré.

II.3.1.4. Le coefficient de texturation

L'orientation des cristaux et les directions privilégiées de croissance peuvent également être déduites du diffractogramme. Elles sont quantifiées par le biais du coefficient de texture des différents pics qui est donné par la formule de Barret-Massalski [49].

$$T_c(hkl) = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}} \quad (\text{II.5})$$

Avec : $T_c(hkl)$ est le coefficient de texture de la raie (hkl) , $I(hkl)$: intensité de la raie (hkl) , $I_0(hkl)$: intensité de référence de la raie (hkl) et N : nombre de pics considérés.

II.3.1.5. Diffractomètre utilisé

Dans notre travail nous avons utilisé un diffractomètre de types Bruker AXS D8 ADVANCE (figure II.10) Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiations $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde de $1,5418\text{\AA}$, avec une tension d'accélération de 30 keV et un courant de 40 mA.

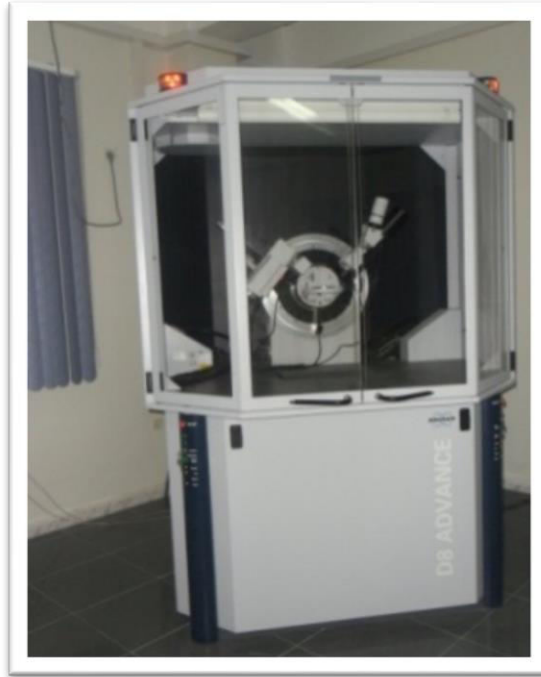


Fig. II.10 Diffractomètre de rayons X type D08 ADVANCE

II.3.2. Le microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de l'échantillon à analyser, de son mode de cristallisation, d'estimer parfois les tailles des cristallites qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale.

II.3.2.1. Principe

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau.

Les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réémission d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau.

La figure ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

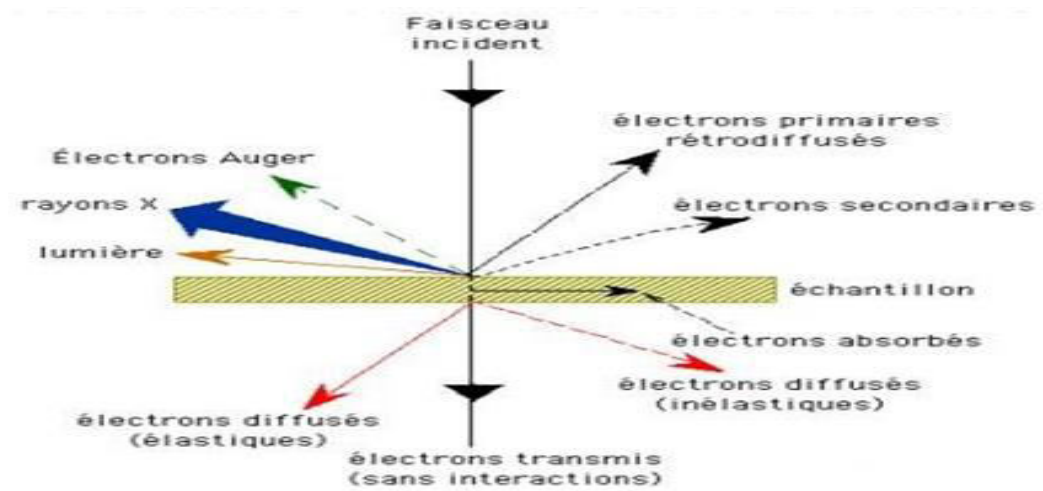


Figure II.11 L'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon

II.3.2. Fonctionnement du microscope électronique à balayage

En principe un microscope électronique à balayage possède 3 détecteurs : un d'électrons secondaires, un d'électrons rétro-diffusés et un de photons de rayons X. (Figure II.12).

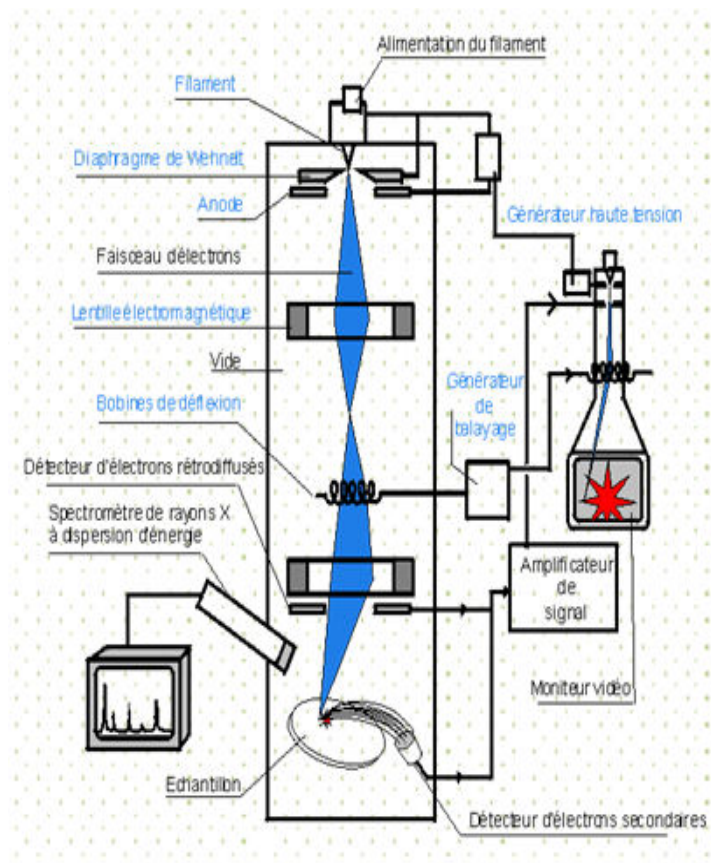


Figure II.12 Fonctionnement du microscope électronique à balayage

a- Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

De part leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

b- Les électrons rétrodiffusés

Les électrons rétro-diffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

Du fait de leur forte énergie, les électrons rétro-diffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure.

Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétro-diffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

c- Les Rayons X (ou photons X)

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X.

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon.

d- La formation de l'image

Dans un microscope électronique à balayage, l'image est obtenue séquentiellement

point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique. Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine le grandissement.

II.3.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman comme méthode d'analyse présente plusieurs avantages. C'est une méthode non destructrice qui permet de caractériser l'ordre à courte moyenne ou grande distance. Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues et de natures différentes : identification des phases ou des composés chimiques, la caractérisation des matériaux, la détermination de la structure moléculaire, l'étude des systèmes amorphes et cristallins. Ses performances sont particulièrement remarquables. Il s'agit d'une méthode spectroscopique dotée d'une bonne résolution (un micron) pour l'identification et la caractérisation des composés ou des phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également inégale. Elle est sensible aux petites structures (identification des systèmes amorphes, analyses des couches très minces pour lesquelles les méthodes de diffraction sont parfois difficiles à réaliser). Cette technique va donc être un complément des analyses de diffraction par des rayons X qui ne peuvent détecter que des phases cristallines.

La spectroscopie Raman consiste en l'observation du rayonnement diffusé par effet Raman par un matériau. L'effet Raman est un phénomène de diffusion inélastique de la lumière prédit en 1923 par Skemal et observé par Raman en 1928 [50]. Lorsqu'on éclaire un échantillon avec une lumière monochromatique de fréquence ω_0 , une partie de cette lumière est diffusée par cet échantillon. Si on analyse cette dernière à l'aide d'un spectromètre (Figure II.13), on remarquera, des deux cotés de la raie de la diffusion Rayleigh à ω_0 , des raies de diffusion Raman de très faibles intensités (raies Stokes du côté des basses fréquences et anti-Stokes du côté des hautes fréquences).

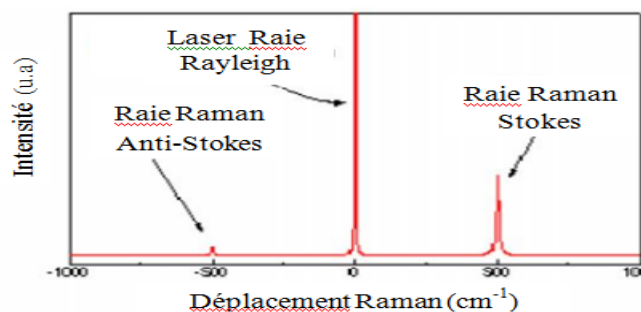


Figure II.13 Spectre de diffusion Raman : raie Rayleigh centrée à 0 cm⁻¹ et raies Raman

La modulation de la polarisabilité des molécules constituant l'échantillon est à l'origine de la diffusion Raman. Cette modulation est due à leurs mouvements de vibration ou de rotation induits par l'agitation thermique.

L'analyse des écarts énergétiques entre le rayonnement incident et le rayonnement diffusé par effet Raman permet de remonter à certaines propriétés structurales du matériau étudié. En effet, la spectroscopie Raman est utilisée pour déterminer les niveaux vibrationnels des cristaux qui sont directement liés à l'état de leurs structures cristallographiques. Le positionnement des raies Raman (la position relative des raies Raman et Rayleigh) ne dépend pas de la fréquence du rayonnement incident mais uniquement de la substance étudiée. Cependant l'effet Raman dépend de la polarisation de la lumière incidente et de l'orientation des cristaux du matériau étudié.

Cette méthode est de plus en plus utilisée dans la caractérisation des semi-conducteurs car elle est sensible à la structure cristalline. Par exemple, différentes orientations cristallines donnent de légers décalages Raman. De plus, certaines orientations d'un cristal peuvent être déterminées étant donné que les phonons optiques transverses peuvent être réactivés par les dommages et les imperfections structurales.



Figure II.14 Spectrophotomètre Raman

II.3.4. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le principe du spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV Visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence, et enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [51].

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) et les indices optiques. Les courbes de transmission et d'absorption des couches minces étudiées sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, UV-Vis de type UV-3101 PC-SHIMADZU, dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma de la figure II.15. Piloté par ordinateur, il peut effectuer un balayage entre 300 nm et 800 nm. Le traitement des specters s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.

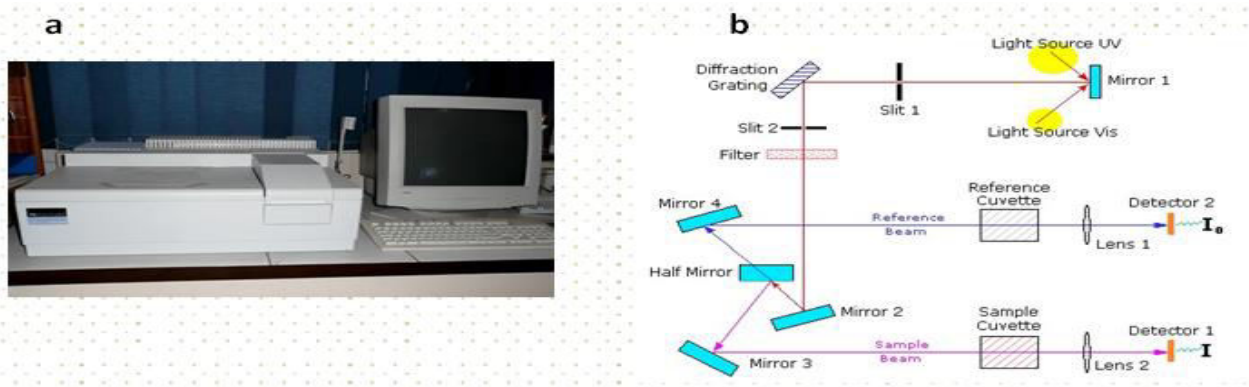


Figure II.15 Photographie (a), Représentation schématique (b) du spectrophotomètre UV-Visible

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance (%) est définie comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente [52].

En exploitant ces courbes, on peut calculer l'épaisseur des films ainsi que certaines caractéristiques optiques de la couche mince de ZnO : seuil d'absorption optique, coefficient d'absorption ou absorbance, largeur de queue de la bande de valence et l'indice de réfraction [53,54].

La caractérisation optique consiste à la détermination des principales grandeurs optiques : l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction, le gap optique et l'énergie d'Urbach [55].

Dans le cas où la couche est épaisse d'une part est lisse d'autre part, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche; il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences avec des minimums et des maximums en fonction de la longueur d'onde. La figure II.16 illustre un spectre de transmission d'une couche du ZnO et ses enveloppes maximales et minimales. Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maximums consécutifs, et T_{Max1} et T_{Max2} , les transmissions respectives, T_{min} la transmission du minimum qui se trouve entre les deux; l'épaisseur de la couche est

déterminée en utilisant la méthode de Swanepoel [56-58] suivant la relation :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{II.6})$$

n_1 et n_2 sont les indices de réfraction de la couche pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 ;

les indices n_1 et n_2 sont déterminées par les relations :

$$n_{1,2} = \sqrt{N + \sqrt{(N^2 - n_s)}} \quad (\text{II.7})$$

Où :

$$N = 2 n_s \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max} T_{min}} + \frac{n_s^2}{2} + \frac{1}{2} \quad (\text{II.8})$$

n_s est l'indice de réfraction du substrat de verre. Pour calculer n , il faut obtenir les valeurs de T_{max} et T_{min} à différentes longueurs d'onde λ .

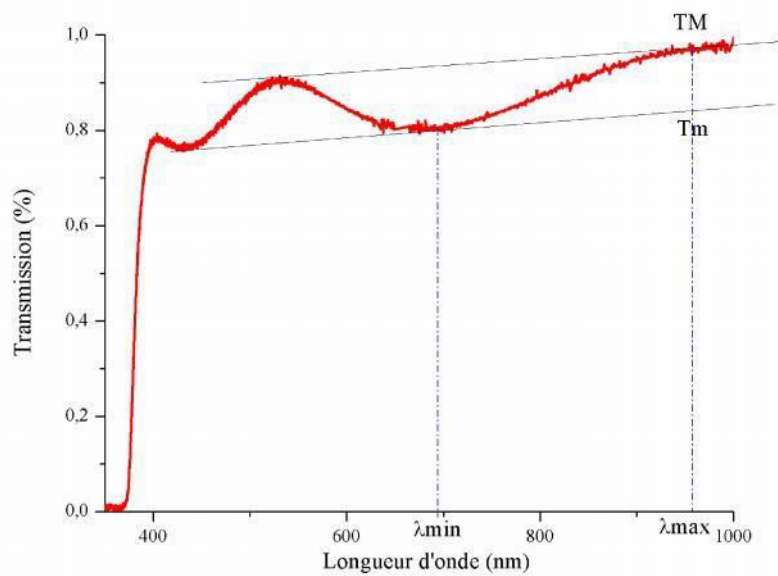


Figure II.16 Le spectre de transmission d'une couche mince du ZnO et ses enveloppes maximales et minimales

L'absorption fondamentale, qui correspond à l'excitation électronique de la bande de valence à la bande de conduction peut être utilisée pour déterminer la nature et la valeur de la bande interdite d'un semi-conducteur. La théorie développée pour les transitions optiques dans les semi-conducteurs, le coefficient d'absorption ($\alpha = 2,3026 A/d$) est une fonction de l'énergie des photons incidents $h\nu$ et de la bande interdite E_g donné par la loi Tauc [59,60] :

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.9})$$

Pour déterminer E_g , il faut donc tracer $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ et l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe détermine la valeur de l'énergie de gap E_g . Les mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre UV-VIS-IR.

Les spectres de transmission UV/visible des dépôts ont été réalisés au sein de notre laboratoire (**LASPI²A**) de l'université de Khenchela sur un spectrophotomètre de type SpectroScan 80D ainsi qu'au laboratoire des « **Couches Minces et Interfaces** » (**LCMI**) de l'Université Mentouri I de Constantine.

*Index des références bibliographiques :**Deuxième Chapitre*

- [1] D. C. Oh, T. Suzuki, J. J. Kim, H. Makino, T. Hanada, M. W. Cho, T. Yao, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 032909.
- [2] Y. Chen, D. Bagnall, Z. Zhu, T. Sekiuchi, K.-t. Park, K. Hiraga, T. Yao, S. Koyama, M. Shen et T. Goto. Journal of Crystal Growth 181.1–2 (1997) 165–169.
- [3] Y. Chen, D. M Bagnall, H.-j. Koh, K.-t. Park, K. Hiraga, Z. Zhu et T. Yao. Journal of Applied Physics 84.7 (1998) 3912–3918.
- [4] Ü. Özgür, Y I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç. Journal of Applied Physics, 98 (2005) 1-103,
- [5] P Fons, K Iwata, S Niki, A Yamada et K Matsubara. Journal of Crystal Growth 201-202.0(1999) 627-632.
- [6] Y. Segawa, A. Ohtomo, M. Kawasaki, H. Koinuma, Z. K Tang, P. Yu et G. K. L Wong. en. physica status solidi (b) 202.2 (2001) 669–672.
- [7] D.K. Hwang, S.-H. Kang, J.-H. Lim, E.-J. Yang, J.-Y. Oh, J.-H. Yang, S.-J. Park, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 222101.
- [8] G. Galli et J. E Coker. Applied Physics Letters 16.11 (1970), 439–441.
- [9] S. K Tikku, C. K Lau et K. M Lakin. Applied Physics Letters 36.4 (1980) 318–320.
- [10] D. C. Oh, T. Suzuki, J. J. Kim, H. Makino, T. Hanada, M. W. Cho, T. Yao, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 032909.
- [11] J. De. Merchant, M. Cocivera, Chem. Mater. 7 (1995) 1742
- [12] Z. B. Shao, C. Y. Wang, S.D. Geng, X.D. Sun, S.J. Geng, J. Mater. Process. Technol. 178 (2006) 247.
- [13] F. Caillaud, A. Smith & J-F. Baumard, Jour. Of Europ. Ceram. Societ. 9 (1992) 447-452.
- [14] I. Wuled Lenggoro, Takeshi Hata, Ferry Iskandar, Mellisa M. Lunden and K. Okuyama, Journal of Material Research, 15 (3), 733-743 (2000).

- [15] I. Wuled Lenggoro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, *Jpn.J.Appl.Phys.* Vol.37(1998)pp.L288–L290.
- [16] David Vaufrey, *Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques*, Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 ; le 09/07/2003.
- [17] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-
- [18] M. Robles, J. Taguena- Martinez, J.A. del Rio, *Thin solid films* 293 (1997) 320-326.
- [19] B.L. Zhu, X.H. Sun, X.Z. Zhao, F.H. Su, G.H. Li; X.G. Wu, J. Wu, R. Wu, J. Liu, *Vacuum* 82 (2008) 495-500.
- [20] J.H. Jou, M.Y. Han, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 4333-4336.
- [21] H.HAfify, S.A.Naser, and S.E Demian, *J.Mater.Sci: Materials in Electronics*, 2(3), (1991)152.
- [22] S.Mirzapour, S.M.Rozati, M.G.Takwale, B.R.Marathe, and V.G. Bhide, *J.Mater.Sci*, 29 (3), (1994) 700.
- [23] C.H.Chen,E.M.Kelder and J.Schoonman,*J.Eur.Ceram.Soc*,18, (1998)1439.
- [24] H.Gourari, H.Lambreras, R.Van. Landschoot and J. Shoonman, *Sensors and Actuators*, B 47 (1-3) (1998)189.
- [25] H.Gourari, .H.Lambreras, R.Van. Landschoot and J. Shoonman, *Sensors and Actuators*, B 48 (1-3) (1998)365.
- [26] F.Cauillau, A.Smith, and J.F.Baumard.*J.Amer. ceram. Soc.*, 76 (4), (1993) 998.
- [27] H.Pin, L. Treitinger, and L.Vite, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19 (3), (1980)513.
- [28] V.Vasu and A.Subrahmanyam, *Thin Solid,Films*, (193)(1-2), (1990) 973.

- [29] S. Kim, K.H. Choi, J.H. Eun, H.J. Kim, and C.S. Hwang, *Thin Solid Films*, 377, (2000)694.
- [30] A. A. Rizkalla and A.H.Lefebvre, *J.Eng.Power*, 97 (2), (1975) 173.
- [31] C.M. Lampkin, *Prog.Cryst.Growth charact.Mater*, 1(4), (1979) 405.
- [32] R.Rajan, and A.B.Pandit, *Ultrasonics*, 39 (4), (2001)235.
- [33] A.M.Ganan-Calvo, J.Davila, and A.Barrero, *J. Aerosol Sci.*, 28 (2), (1997) 249.
- [34] C.Pantano, A.M.Ganan-Calvo, and A.Barrero, *J. Aerosol Sci.*, 25 (6), (1997) 1065.
- [35] F. R.S. Rayleigh, *Phil. Mag*, 14, (1882)184.
- [36] J. Zeleny, *Phys. Rev*, 3 (2), (1914) 69.
- [37] J.M. Grace and J.C.M. Marijnissen, *J. Aerosol Sci.*, 25 (6), (1994) 1005.
- [38] M. Cloupeau and B. Prunet- Foch, *J. Electrostatics*, 25(2), (1990)165.
- [39] A Mosbah, *Thèse de doctorat, Université de Constantine*, (2009).
- [40] W.M. Sears and M.A. Gee, *Thin Solid Films*, 165(1), (1988) 265.
- [41] H .F. Yu and W. H .Liao, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 41(8-9), (1998) 933.
- [42] I.Wuled Lenggoro, T. Hata, F. Iskander, M. M. Lunden and K.Okuyama, *Journal of Material Research*, 15 (3), (2000) 733-743.
- [43] E. K. Oh and S.G. Kim, *J. Aerosol Sci.*, 27(8), (1996)1143.
- [44] C.H.Chen, E.M.Kelder, P.J.J.M.Vander Put, and J.Schoonman, *J.Mater, Chem.*, 6(5) (1996)765.
- [45] L. Li, L. Fang, X.M. Chen, J. Liu, F.F. Yang, Q.J. Li, G.B. Liu, S.J. Feng, *Physica E* 41,169–174(2008).
- [46] W. Walter, S. Chu, *Materials Letter*, 55, 67(2002).

- [47] T.B. Bateman, Applied Physics, 33 (11), 3309(1962).
- [48] P. Scherrer, Göttinger Nachr, 2, 98(1918).
- [49] C. Barret, T.B. Massalski, Structure of Metals, Pergamon, Oxford, (1980).
- [50] D.A. "Long, The Raman effect : a unified treatment of the theory of scattering by molecules", John Wiley and Sons Ltd. Chichester (2002).
- [51] Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, Edit. Frank A. Settle, Edit. Prentice Hall, U.S.A, (1997).
- [52] R. JURGEN MEYER-ARENDET, Introduction to Classical and Modern Optics, Fourth edition, Published by Prentice-Hall Inc, (1995).
- [53] F. Ynineb, Thèse de magister Université de Constantine, (2009).
- [54] G. Huertas, Thèse de doctorat, université de Bordeaux, (2006).
- [55] A.Moustaghfir, Thèse de doctorat, université Blaise Pascal, (2004).
- [56] R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci. Instrum. 17 (1984) 896–903.
- [57] J C Manificier, J Gasiot, J P Fillard. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 9 (1976) 1002.
- [58] J.I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1971.
- [59] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Phys. Stat. Sol. 15 (1966) 627-637.
- [60] F. Urbach, Phys. Rev. 92 (1953) 1324.

III.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X, effet de la température du recuit sur la nature cristalline des phases

La discussion qui va s'en suivre sera relative à l'évolution de la nature des phases obtenues (entre amorphisme et mélange d'oxydes $ZnO/ZnAl_2O_4$) en fonction de la température du recuit pour les spécimens déposés à partir de deux solutions différentes par leurs compositions des sels de métaux de zinc et d'aluminium. Les films obtenus sont notés par la notation DC_j ($j = 1, 2, 3$ et 4) sur les figures d'analyse DRX représentatives des résultats qui vont suivre.

Après un recuit à $450^\circ C - 2h$, selon le spectre DRX de la figure (III.1), on ne note aucune signature cristalline relative surtout à l'oxyde de zinc en phase unique, qui se cristallise à basse température, ni à l'aluminate de zinc. Ce qui nous amène à conclure que la matière est amorphe ne présentant pas d'ordre cristallin.

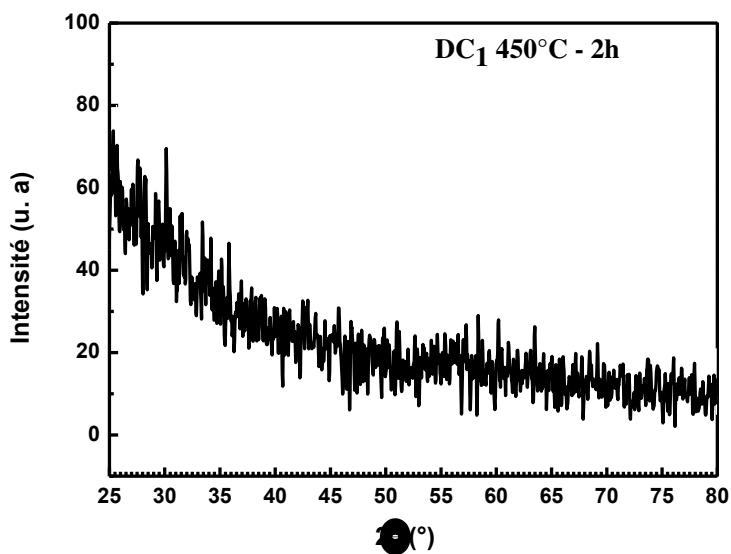


Figure III.1 Spectre DRX du film préparé à la basse température de chauffage du substrat de $450^\circ C$ et recuit à $450^\circ C - 2h$

(E. Muhammad Abdul Jamal et al 2008) ont fait chauffer leur gel contenant les nitrates de zinc et d'aluminium hydratés à $180^\circ C$ jusqu'à la formation d'une fine poudre [1]. Cette dernière analysée par DRX n'a donnée aucune signature cristalline de l'aluminate de zinc mais correspondait à une phase intermédiaire formée à $180^\circ C$. Ce composé serait une mixture des hydroxydes de zinc et d'aluminium, aucune structure cubique n'a été détectée.

(Lou et al 2004) ont également constaté l'état amorphe de leurs spécimens sans recuit thermique lors de leur synthèse des couches minces de la gahnite par SPC avec les sels de nitrates [2].

La température de chauffage du substrat de 450°C utilisée lors du dépôt de $ZnAl_2O_4$ dans notre travail est relativement basse (comparativement à la bibliographie). Avec cette température, le premier objectif était de réussir la synthèse de notre deuxième oxyde qui est le spinelle, dans le mélange $ZnO/ZnAl_2O_4$, et ensuite analyser l'effet de la condition du traitement thermique sur sa formation et sa croissance en présence de l'oxyde de zinc pour essayer de statuer le mécanisme de leur formation.

Selon [3, 1] les dépôts aux températures de substrats de 300 et 450°C présentent quelques fissures. Par l'augmentation de la température de substrat entre (500-550°C), les fissures disparaissent et relativement un matériau plus dense est obtenu. Ces défauts de surface ou inconvénients peuvent être expliqués, parce qu'à hautes températures de substrats, les radicaux déposés sont caractérisés par une grande énergie cinétique en surface, qui leur permet une meilleure accommodation et conséquemment produit un meilleur traité et matériau compact.

A 500°C déjà, la cristallisation des 2 composés est notée par la présence des pics sur le diffractogramme reporté sur la figure (III.2) correspondants aux plans (220), (311), (400), (422), (511), (440), (620) et (633) pour la phase $ZnAl_2O_4$ conformément à la carte JCPDS 01-073-1961 et (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201) et (202) pour le ZnO selon la carte JCPDS 00-036-1451.

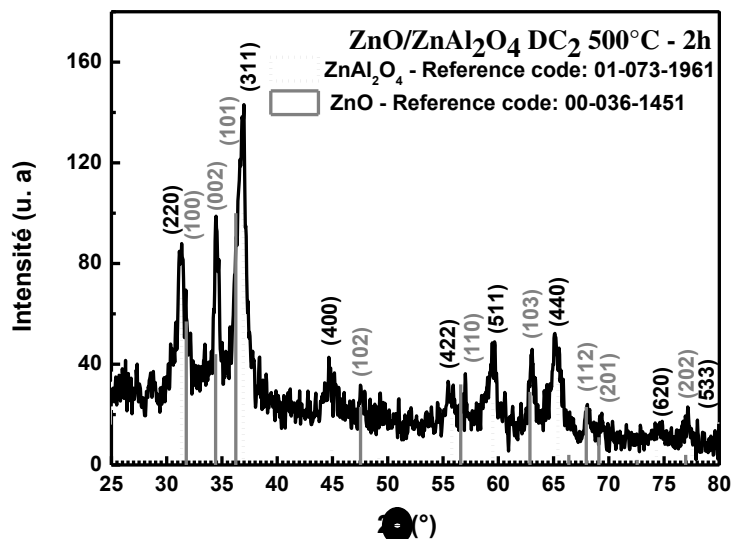


Figure III.2 DRX du film pulvérisé et recuit à 500°C-2h : système ZnO/ZnAl₂O₄

L'évolution de l'intensité des pics les plus diffractant surtout celui du plan (002) de la phase ZnO et (311) pour ZnAl₂O₄ est plus importante quand on applique un traitement thermique à la température 550°C durant 2 heures au film mince, se reporter à la figure (III.3). Une séparation des pics positionnés à 31,734 et 36,298° des plans (100) et (101) du ZnO commence également à s'observer.

Le spectre de diffraction indiqué sur la figure (III.4) ; de la couche mince recuite à 650°C-2h comporte des pics nettement plus distincts des phases ZnO et ZnAl₂O₄, ce qui peut être caractéristique du bon ordre cristallin de ces phases. A 650°C, la séparation des pics de la phase ZnO correspondant les plans (100) et (101). On note aussi l'augmentation de l'intensité des pics de diffraction, notamment des plans (002) et (102) pour le ZnO et (311) et (220) pour ZnAl₂O₄. L'accentuation de l'intensité après le recuit à 650°C reflète la meilleure cristallinité des deux oxydes en question entre les différents recuits appliqués aux dépôts entre 500 et 650°C pendant 2h. Quand les cristallites sont petites comme il est noté dans ce cas de traitement, elles conduisent à de grandes réflexions, et les variations dans l'espacement du réseau, dû à la contrainte de ce dernier, provoquent des élargissements des pics de diffraction comme indiqué par Warren et al. (1969)[4, 5].

Le recuit thermique est un traitement important dans l'élaboration des matériaux, qui peut avoir plusieurs objectifs ; dont l'homogénéisation de la microstructure du composé final à côté de l'apport énergétique des réactions chimiques entrant dans la formation du spinelle. Fan et al. rapportent clairement que des températures de recuit souhaitables ou des fenêtres de températures de recuit sont nécessaires pour contrôler les réactions de croissance des oxydes spinelles, dont l'AZ, soit par le mélange de poudres solides ou le contact d'un oxyde solide et une phase vapeur ou liquide [6]. La morphologie du produit final de l'aluminate de zinc ($ZnAl_2O_4$) d'où son application dépend de la température du recuit [6]. La qualité cristalline et les propriétés d'expansion thermiques des couches $ZnAl_2O_4$ tendent généralement à changer et à s'améliorer à haute température [7]. Il a été reporté que les conditions du processus du recuit comme la température et l'atmosphère du chauffage peuvent avoir des effets significatifs sur les propriétés microstructurales [7], optiques telles que la photoluminescence dans certain processus d'élaboration (comme l'émission UV par l'augmentation de la cristallisation) [8, 9] (et l'émission verte causée par la diffusion de l'hydrogène vers l'extérieure au cours du recuit à haute température ~ 700 °C: l'hydrogène peut passiver les centres de recombinaison radiative donnant lieu à l'émission verte) [10], électriques [11], diélectriques et magnétiques du ZnO [7, 12]. Le recuit peut également améliorer la substitution cationique, la cristallinité et les propriétés physiques des nanoparticules de la ferrite ($Zn_{1-x}Mg_xFe_2O_4$) [13].

En enchainant une série de recuits thermiques sur plusieurs dépôts issus de la solution employée, allant de 500 à 650°C, on met en évidence la formation de l'aluminate de zinc sous forme de dépôt couche mince ainsi que le rôle prépondérant du traitement thermique. Notre analyse dans les travaux futurs sera centrée en premier lieu sur l'optimisation de la température de chauffage comme facteur essentiel dans l'élaboration de l'AZ en présence du ZnO.

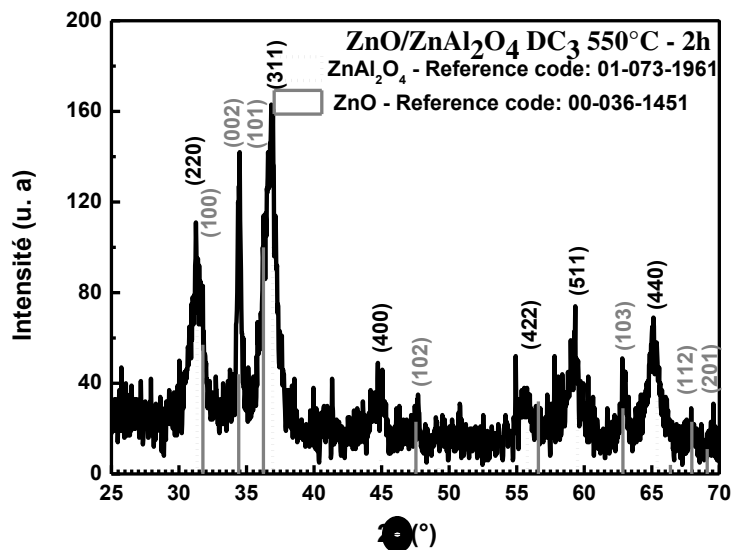


Figure III.3 DRX du film obtenu par pyrolyse d'aérosol recuit à 550°C-2h :
 ZnAl₂O₄+ZnO

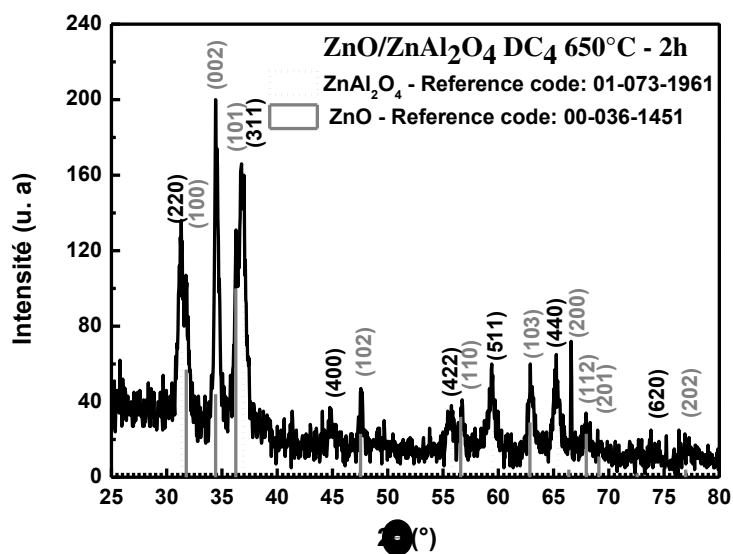


Figure III.4 Spectre DRX de la couche recuite à 650°C-2h : mélange ZnAl₂O₄et
 ZnO

La superposition des différents diffractogrammes correspondants aux couches minces recuites à 450, 500, 550 et 650°C est reportée sur la figure (III.5). Le système d'oxydes ZnO / ZnAl₂O₄ a été successivement et facilement obtenu à partir des pulvérisations, à très basse température de chauffage de substrat égale à T_{cs} = 450°C durant 3h1/2, d'une solution à base de sels hydratés source de zinc et d'aluminium qui ne signifie pas la formation simultanée des deux oxydes et reste à vérifier. Aucune autre phase n'a été détectée témoignant de la pureté cristalline de notre système d'oxydes synthétisé.

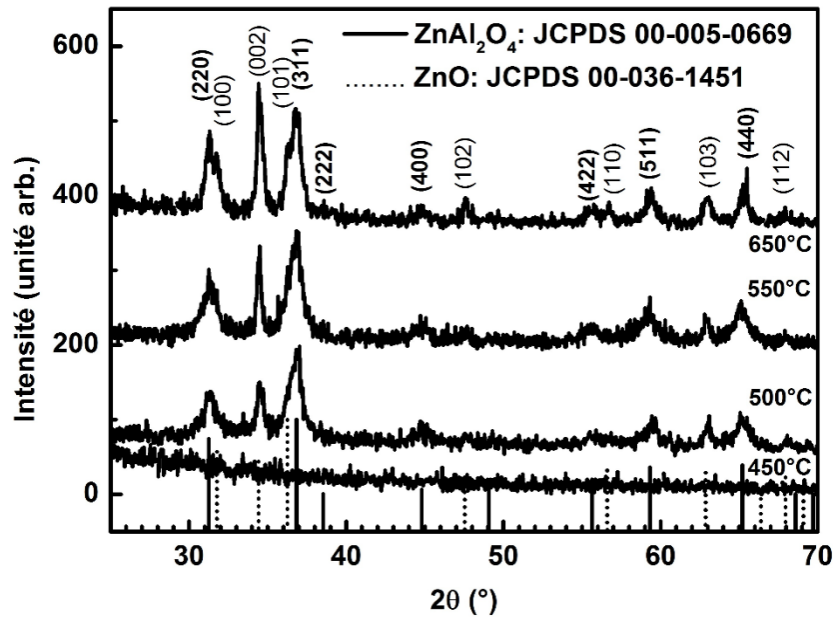


Figure III.5 Superpositions des spectres DRX des couches minces pulvérisées et recuites à 450, 500, 550 et 650°C - 2h : mélange de phases ZnAl₂O₄ et ZnO

L'information sur la taille des cristallites (D) des films a été obtenue à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à l'aide de la formule Scherrer [14]:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta_{(hkl)} \cos \theta_{(hkl)}}, \quad (\text{III.1})$$

où λ , $\theta_{(hkl)}$ et $\beta_{(hkl)}$ sont, respectivement, la longueur d'onde des rayons X (0,15418 nm), l'angle de diffraction de Bragg et la largeur de ligne à mi-hauteur.

La taille des cristallites des films ZnO a été calculée à partir de la largeur intégrale et la position du pic (002) et du pic (311) pour la phase ZnAl₂O₄.

Les constantes de la maille peuvent être calculées en utilisant les formules :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4(h^2 + k^2 + hk)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}, \quad (III.2) \quad d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}} \quad (III.3)$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (III.4)$$

où a , et c sont les constantes de réseau et d_{hkl} est la distance interréticulaire.

Le tableau III. 1 regroupe le résultat des différents paramètres structuraux des films ZnO / ZnAl₂O₄ obtenus à partir de la DRX.

Tableau III.1 Différents paramètres structuraux de ZnO/ZnAl₂O₄

Température de recuit	paramètre	ZnO			ZnAl ₂ O ₄	
		(100)	(002)	(101)	(220)	(311)
500°C	FWHM	/	0,443	0,549	0,852	0,756
	Height	/	57,457	31,220	44,993	99,905
	I (%)		100,0	54,3	45,0	100,0
	D, nm		19			11
	a, nm		0,325			0,808
	c, nm		0,519			
	550°C	sigma	0,027	0,138	0,296	0,420
FWHM		0,065	0,326	0,698	0,990	0,850
Height		15,316	96,157	29,325	58,468	113,245
I (%)		15,9	100,0	30,5	51,6	100,0
D, nm			26			10
a, nm			0,326			0,809
c, nm			0,520			
650°C	FWHM	0,442	0,446	0,320	0,538	0,728
	Height	51,609	142,451	60,359	84,778	126,534
	I (%)	36,2	100,0	42,3	67,0	100,0
	D, nm		19			12
	a, nm		0,325			0,809
	c, nm		0,519			

Quand le recuit augmente de 500 à 550°C la structure wurtzite devient la plus parfaite parmi les autres échantillons Ceci est supporté par la variation de FWHM du pic (002) du ZnO de 0,443 à 0,326 [15, 16, 17, 18]. A la température de recuit (550°C), on observe que le paramètre cristallin c est en parfait accord avec sa valeur standard ($c_0 = c_{massif} = 0,52069$ nm). Choppali et al. ont trouvé un résultat similaire, une diminution de FWHM avec l'accroissement de la température de recuit, ils suggèrent qu'il y a une orientation préférentielle des cristallites le long du plan (002) qui devient tout à fait distincte à 1000°C [19]. Cela montre que les couches de ZnO dans ZnO/ZnAl₂O₄ ont une orientation préférentielle suivant le plan (002) le long de l'axe c donc les cristallites sont orientées préférentiellement suivant ce plan, mais cette orientation est plus intense pour un recuit à 550°C. Letaieur et al. ont observé très peu de variations pour $T_{rec} < 750$ °C (entre 300 et 750°C) dans les films ZnO dopés par l'Al, tandis que la taille des grains augmente de façon significative au-dessus de 800 °C qui peut être induite par le développement (*repening*) d'Ostwald ; la diffusion de l'oxyde de zinc devient significative à des températures supérieures à 800 °C et permet la formation de grains plus gros. L'énergie de surface se trouve être la plus faible pour le cristal dans le cas d'une orientation (002). Lorsque la température augmente, les atomes ont suffisamment d'énergie pour diffuser et occuper une position normale dans le réseau, ce qui a pour conséquence une augmentation de la cristallinité et de la taille des grains qui composent la couche. Par conséquent, il est supposé (Čehet al. 10) que dans le premier stade de traitement thermique du ZnO des centres (embryons) cristallins nucléés, coalescent entre eux et croissent en des gros grains [20]. ZnO devient progressivement presque un monocristal parfait par la coalescence successive. Il est désordonné seulement près de l'interface avec le substrat à cause du désaccord du paramètre de maille entre la phase qui croît et le verre (*misfit or mismatch*), tel il a été le cas entre le film ZnO et le substrat Al₂O₃ en raison du désaccord du paramètre de réseau aussi grand que 18% [20]. La nucléation des cristaux ZnAl₂O₄ avec la structure de type spinelle peut se produire avec plusieurs orientations [20].

Le film ZnO qui a la valeur de c la plus proche de la poudre ZnO est recuit à 550°C comparativement à 500 et 650°C. Il est reporté selon la littérature que l'augmentation de la cristallinité et de la taille des grains dans une couche mince de ZnO est suivie d'une diminution des contraintes [18].

A 550°C, on remarque que le paramètre a du film est de 0,326 nm alors qu'il est de 0,325 nm quand $T_{\text{rec}} = 500$ ou 650°C. Malevu et al. ont noté une réduction générale des deux paramètres cristallins a et c (avec un ordre de précision de 0,02 nm) par estimation au premier ordre de réflexion ($n = 1$) du plan (100) de leurs couches ZnO quand la température de recuit augmente de 25 à 600°C (par variation de 200°C)[8], Ivetic et al. ont observé la même allure de variation des constantes de maille de ZnO : Mg avec l'élévation de la température de recuit appliquée de 700 à 1100°C [21] ce qui correspond à celle de notre variation de a et c pour les recuits entre 550 et 650°C. Dans le dernier cas, cité comme particulier, la diminution des paramètres cristallins a été attribuée à la variation dans la nature et la concentration des imperfections natives qui cause leur compression [22]. Les nanostructures de ZnO peuvent typiquement avoir un certain nombre de défauts tels que des lacunes d'oxygène, des perturbations de réseau, etc. En raison du recuit ces défauts sont supprimés et la maille se contracte. Les liaisons pendantes sur la surface du ZnO interagissent avec des ions oxygène de l'atmosphère et en raison de l'attraction électrostatique, cela conduit à un réseau qui est légèrement contracté [8, 22, 23].

La variation de la taille des particules ZnO dans les films ZnO/ZnAl₂O₄ en fonction de la température de recuit augmente de 19 à 26 nm (quand on passe du recuit de 500 à 550°C) puis 19 nm pour le recuit de 650°C. Zak et al. ont enregistré une augmentation de la taille des particules du ZnO en fonction de la température de recuit entre 600 et 750°C par microscopie électronique en transmission (MET), leurs tailles estimées par DRX variaient de ~25%, un paramètre a qui ne change pas et une réduction de c [24]. Ils ont attribué le changement du paramètre de réseau à la variation de la taille des particules et des effets de taille quantique.

La phase ZnAl₂O₄ dans le film recuit à 650°C est de meilleure qualité du cristal que les autres films. En effet, FWHM du pic (311) varie de 0,850 (550°C) à 0,728, valeur la plus faible, quand le recuit appliqué devient 650°C. Aussi la position du pic (311) est décalé en direction des angles inférieures (engendrant une augmentation de la distance interréticulaire d_{hkl} entre les plans (hkl)) au fur et à mesure que la constante du réseau ' a ' augmente).

La légère augmentation du paramètre cristallin de l'AZ de 0,808 nm quand le recuit est de 500°C à 0,809 nm quand il devient 550 et 650°C peut être expliquée à l'aide de désordre de surface dans les nanoparticules [25 174]. Les nanoparticules de surface jouent un rôle important dans la

détermination des propriétés physiques du réseau en raison de grand rapport surface-volume. Le désordre de la surface dans les nanoparticules est dû à l'annihilation de liaisons chimiques et des lacunes d'oxygène à différents sous-réseaux sur la surface [25]. Avec la diminution de la taille des nanoparticules (D de l'AZ entre 12 et 10 nm), un tel désordre de surface devient plus prononcée [25, 24, 26]. Toutefois, pour les nanoparticules recuites, les cellules unitaires à terminaison de surface s'achèvent après l'obtention de l' O_2 atmosphérique au cours du processus de recuit et réduisent les contraintes superficielles. Par conséquent, l'augmentation du paramètre de maille des nanoparticules recuites est due au désordre de surface qui est réduit [25]. D'autant plus, qu'avec la diminution de la taille des nanoparticules, plus d'atomes se trouvent sur la surface qu'au centre des nanoparticules en raison du grand rapport de surface au volume des petites nanoparticules. Dorsey et al. supposent que la contrainte de film est en grande partie le résultat de la perte de l'oxygène des films NiZn non recuits ainsi que Thang et al. dans les couches minces $CoFe_2O_4$ pendant le dépôt par (PLD) [27, 28]. La contrainte de compression produit un champ d'anisotropie magnétique plane (de l'ordre de 1.000 à 3.500 Oe) en fonction de la pression d' O_2 , (ce qui est cohérent avec les résultats de contrainte de diffraction des rayons X de leurs mesures) sur les films de la ferrite NiZn non recuits, lors du dépôt [27]. Les films de la ferrite NiZn (PLD) qui croient à $700^\circ C$ présentent le plus haut degré de qualité cristalline et les valeurs d'aimantation de saturation près du massif (les valeurs les plus faibles) (i.e., - 5000 G). A basse pression O_2 (<75 mTorr) les films, qui croient à $700^\circ C$, sont sous une contrainte de compression significative. Le stress diminue lorsque les films NiZn croient dans des pressions d' O_2 plus élevées, mais la qualité cristalline et la morphologie de surface se détériorent. D'une manière générale, les traitements thermiques après dépôt sont des moyens très efficaces pour réduire les contraintes internes de matériaux élaborés sous forme de couches minces, en raison de la formation d'une phase cristalline plus large [9, 18].

III.2 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

La topographie du film mince recuit à 450°C-2h, non reportée, est en accord avec le résultat de l'analyse de diffraction des rayons X du même spécimen (figure (III.1)). Aucun ordre cristallin de la matière n'apparaît à la surface de l'échantillon. Quant à la morphologie de la surface de deux exemples des spécimens du mélange mixte ZnO + ZnAl₂O₄ en couches minces, on a reporté des micrographies du film recuit à la température de 550°C pendant 2h avec différents grossissements, voir les figures (III.6) et (III.7) et du film recuit à la température de 600°C pendant 2h, se reporter à la figure (III.8). Les figures relatives au film mince recuit à 550°C montrent une surface d'un dépôt très dense néanmoins quelques fissures apparaissent sur la couche, figure III.6. Le scan haute résolution des micrographies MEB, figure III.7 à l'échelle 100 nm que les grains de formes hexagonale sont nanométriques de l'ordre de 100 nm ou moins. A la température de recuit de 550 °C, le film s'est bien cristallisé, avec des joints de grains importants ou bien marqués qui apparaissent sur la surface, comme le montre la figure III.7.

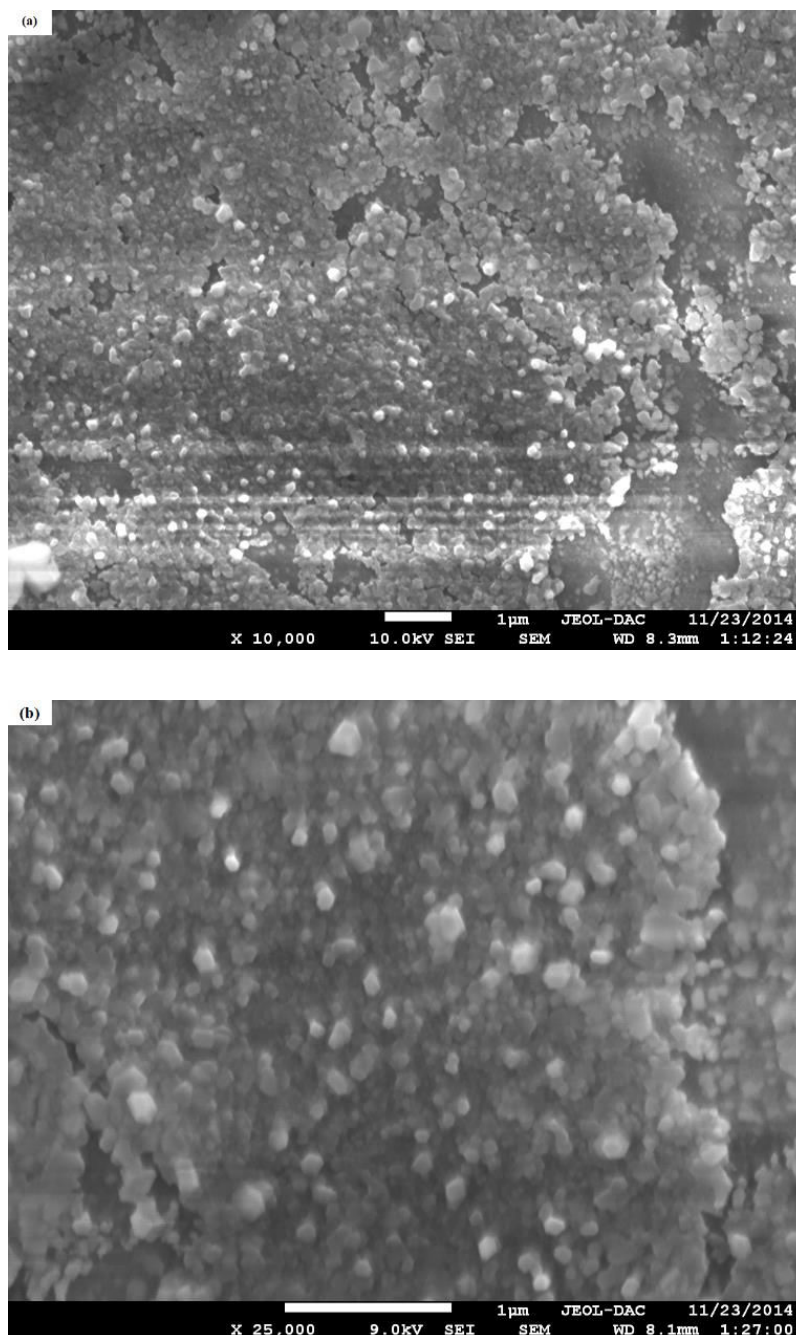


Figure III.6 Micrographies MEB du film mince recuit à la température de 550°C pendant 2h à différents grossissements ;le grossissement en $\times 25000$ (b) et plus grand que pour $\times 10000$ (a)

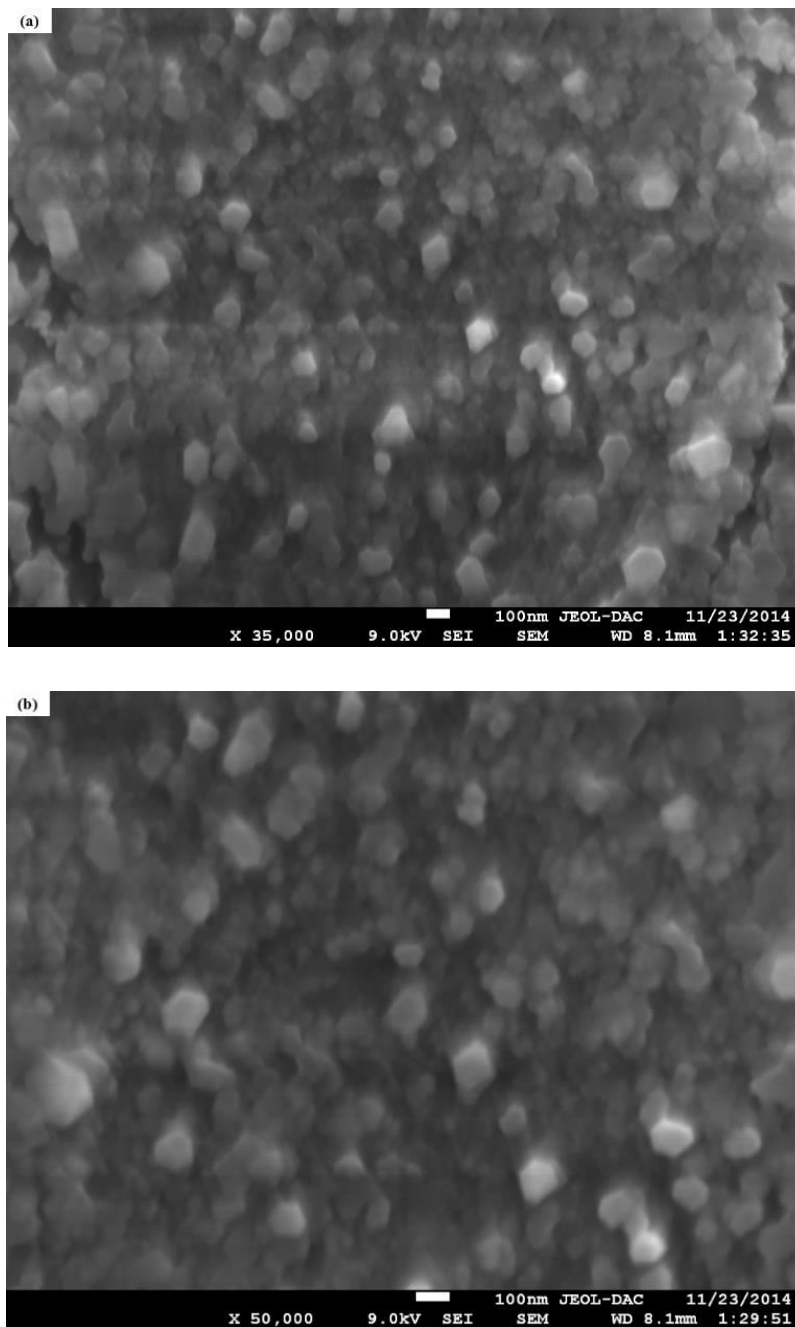


Figure III.7 Micrographies MEB du film mince recuit à la température de 550°C pendant 2h à différents grossissements ;le grossissement en $\times 50000$ (b) et plus grand que pour $\times 35000$ (a)

La figure III.8 est les canhaute résolution MEB obtenu à un grossissement $\times 78929$. La figure III.8 montre, en effet une image MEB de la surface des couches minces $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ obtenue sur substrat de verre par pyrolyse d'aérosol à 450°C et suivi d'un recuit à 600°C . La figure reflète que la surface de la couche mince de $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ est entièrement couverte par des grains en forme de nano-tiges et des grains rectangulaires qui semble presque arrondis, quand ils sont petits, distribués sur toute la surface du substrat.

La morphologie du film $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ se compose de nano-tiges ramifiées bien définies émergents perpendiculairement à la surface du film. L'image révèle que ces nano-grains ou nano-fil (nano-tiges) sont uniformes et issues principalement dans la direction perpendiculaire de la surface du film. Peu de nano-tiges peuvent être vu également de plus en plus horizontalement à la surface du film. Les nano-tiges observées sont orientés ou croient de manière aléatoire avec l'orientation verticale préférée [8]. Certaines fonctionnalités hexagonales en forme nano-tiges peuvent être vu, ce qui implique la présence de la structure cristalline de wurtzite ZnO . L'existence de la phase cubique (ZnAl_2O_4) est identifiée clairement, des cristal lites de forme cubique sont observées, comme il a été également mise en évidence par DRX. Les nano-tiges ont des dimensions de 20 à 100 nm de diamètre et de 0,2 à 0,5 μm de longueur. Les fissures disparaissent à cette température de recuit.

Il est très important de noter que le spinelle ZnAl_2O_4 se forme à haute température $>900^\circ\text{C}$ et que la bonne cristallisation des deux phases ZnO et ZnAl_2O_4 est visualisée par l'analyse de surface. Hou et al ont observé à partir de la topographie de leurs spécimens que la surface du film commence à Paine à se cristallisé pour former l'aluminate de zinc (en phase unique), à la température de recuit de 800°C -0,5h (avec la présence de quelques fissures) et qu'en dessous de cette température ; pratiquement à basse température de 700°C le film avait une lisse surface [29]. Les grains dans les films du travail de Hou croient avec l'augmentation de recuit pour atteindre des tailles voisines des nôtres (à 550°C) après un recuit à 1000 et 1100°C . Le résultat d'obtention des couches minces $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ à des recuits thermiques faibles et une température de chauffage du substrat (T_{cs}) de 450°C , soit une température réelle à la surface du substrat ou température du substrat (T_{s}) inférieure d'environ $\sim 350^\circ\text{C}$ en employant une technique chimique peu couteuse est performant.

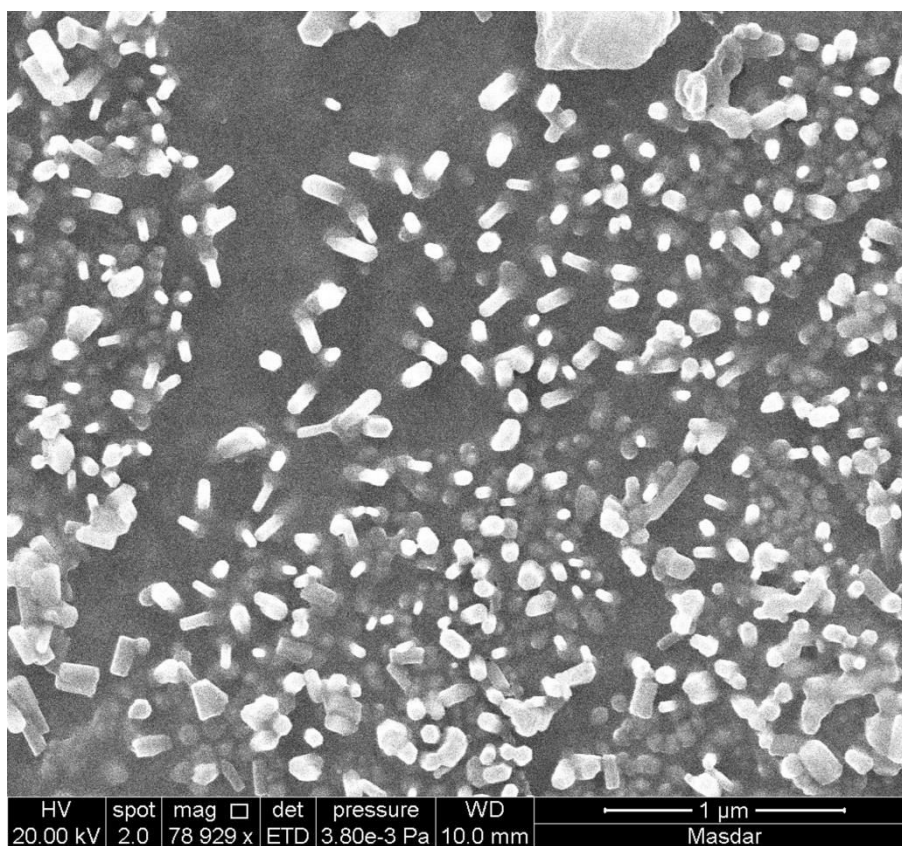


Figure III.8 Image MEB à haute résolution obtenue sur le film mince $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ obtenu sur substrat de verre par pyrolyse d'aérosol à 450°C et suivi d'un recuit à 600°C -2h

III.3 Caractérisation par spectroscopie Raman

Les différents spectres Raman du verre et des films ZnO/ZnAl₂O₄ traités à 500 et 650°C ont été reportés sur les figures III.9, III.10 et III.11 respectivement. Pour comparaison, les deux principaux modes de vibration du verre présents sur le spectre de la figure III.9 sont à prendre en considération.

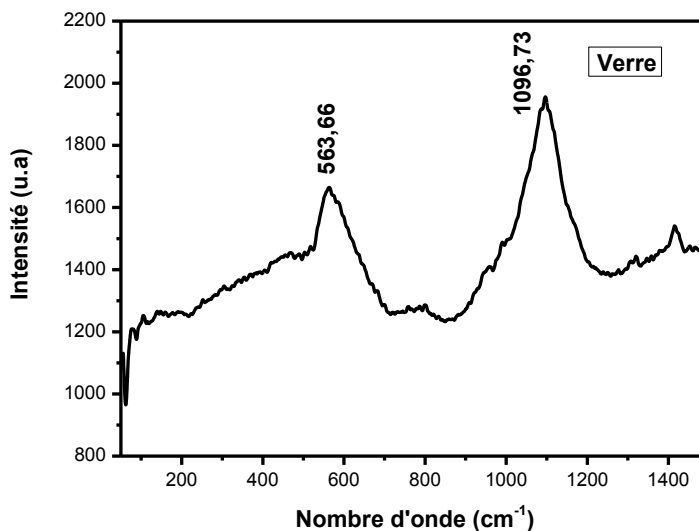


Figure III.9 Spectre Raman du substrat en verre (SiO₂)

L'analyse par spectroscopie Raman des couches minces traitées à 500 et 650°C rejoint et converge très bien avec l'analyse ou les résultats de la diffraction des rayons X. Sur la figure III.10 relative au film mince recuit à 500°C pendant 2h, on note la présence de quelques modes de vibration correspondants aux deux phases ZnO et ZnAl₂O₄. Néanmoins, on ne constate pas la présence du pic d'intensité la plus forte positionné à 438 ou 437 cm⁻¹ de l'oxyde ZnO et correspondant au mode de phonon nano polaire E_{High}^2 , associé avec l'oxygène [30]. On peut également signaler que les pics relatifs à l'oxyde ZnAl₂O₄ sont peu intenses.

Concernant le dépôt traité à plus haute température 650°C, le système ZnO_ZnAl₂O₄ d'une grande pureté est mis en évidence selon le spectre de la figure III. 11. La phase complexe ZnAl₂O₄ qui se forme à haute température est plus stable et fait sa présence par des modes

plus nombreux qu'à 500°C également le mode de vibration ZnO à 437 cm⁻¹ est enregistré suggérant la stabilité de ce dernier oxyde.

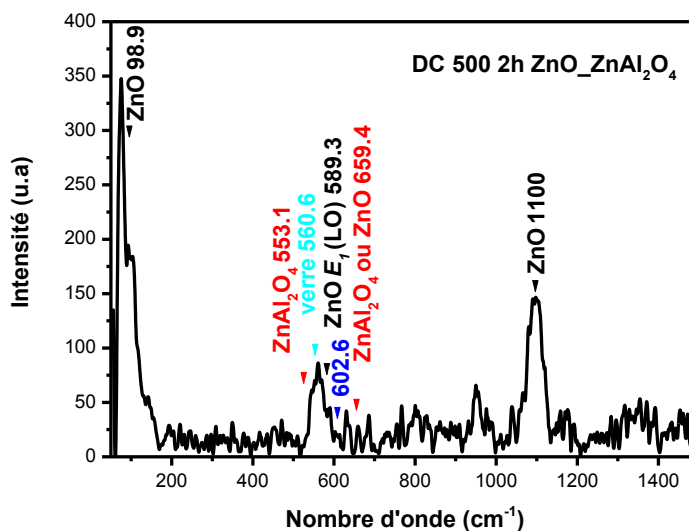


Figure III.10 Spectre Raman du film mince recuit à 500°C – 2h : ZnO_ZnAl₂O₄

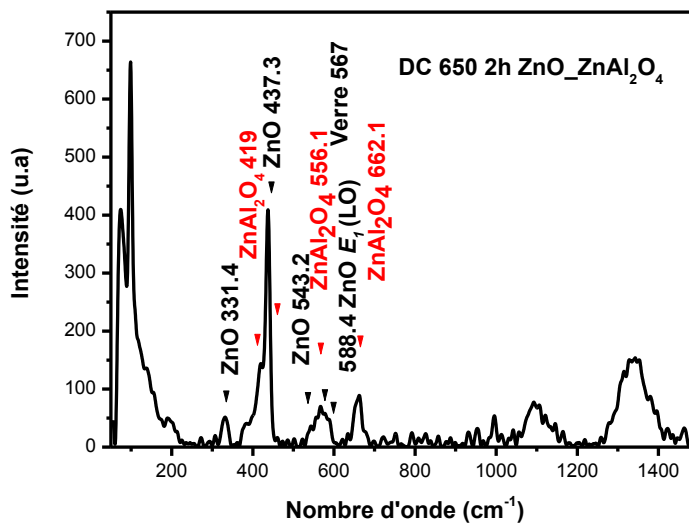


Figure III.11 Spectre Raman du film mince recuit à 650°C – 2h : ZnO_ZnAl₂O₄

Le tableau III.2 comporte les principaux nombres d'ondes de l'aluminat de zinc.

Tableau III.2 Principaux nombres d'ondes caractéristiques de l'oxyde ternaire (AZ) et intrusions

Nombred'onde cm ⁻¹	Vibration fondamentale/Oxyde	Température de recuit	Référence
655, 550 et 490 1410 et 1101 3199 3438 et 1636	groupes AlO ₆ du ZnAl ₂ O ₄ vC=O modes de vibration du métal attaché aux groupes d'hydroxyles δ _{OH} (H ₂ O)	450, 500 et 600°C-2h (<i>evaporation-induced self- assemblymethod</i>) : couches minces et poudre	[2]
675, 574 1627	ZnAl ₂ O ₄ (δ _{OH})	900°C-2h : nano-poudres	[75]
696 ou 700 670 à 500	unités AlO ₄ unités AlO ₆	ZnO : Al 700°C-4h méthode : état solide	[177]

v : vibration d'allongement, δ : vibration de déformation

III.4 Caractérisation optique par spectroscopie UV-visible

Les caractérisations optiques sont basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-visible. La spectrométrie UV/visible permet également l'analyse de routine de films minces destinés à des applications en optiques ou en microélectronique (estimation du gap de films semi-conducteurs, des pertes optiques par diffusion ou absorption d'un dépôt,...). Exemples d'utilisation de la technique :

- Mesure précise de l'épaisseur et des indices réel et complexe du dépôt de couches minces optiques déposées sur substrat transparent (mesure en transmission) ou non (mesure en réflexion) par l'exploitation des franges d'interférence produites par les réflexions multiples aux interfaces film/air et film/substrat.
- Obtention de la courbe de dispersion d'indice en fonction de la longueur d'onde pour des couches suffisamment épaisses et/ou présentant un indice suffisamment élevé grâce au nombre et à l'intensité des franges d'interférence.

La spectrométrie UV/visible est donc complémentaire à d'autres méthodes de mesure optique de l'épaisseur et de l'indice de réfraction telles que l'ellipsométrie.

Les spectres de transmission optique des films minces de $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ déposés sur des substrats de verre ont été enregistré en fonction de la longueur d'onde dans la gamme 190-1800 nm (soit en énergie : 6,525-0,688 eV) et sont présentés sur la figure III.12. La courbe solide dans la figure III.12 correspond à la courbe ajustée (simulée) et le cercle fermé représente les données expérimentales. Les figures révèlent un bon ajustement raisonnable aux données expérimentales.. Tous les films $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ sont transparents dans les régions visible (400-800 nm) et le proche infra-rouge (800-1500 nm) présentent une transmission moyenne qui augmente avec la température du recuit d'environ 60 à 75 % pour les couches traitées à 550 et 650°C [31, 32], figure III.12a. La fenêtre de la température de recuits entre 500 et 550°C n'entraîne pas une variation sur la transparence des films ; ce qui peut être due à leurs épaisseurs relatives pas autant que sur les shifts vers le rouge (*redshift*) des limites d'absorption. Entre 600 et 550°C, l'épaisseur des dépôts croît, ce qui en réduit donc la transmission [33]. La chute de la transmission pour les longueurs d'ondes autour de 380 nm, correspond à l'absorption intrinsèque dans ZnO due aux transitions d'électrons entre la bande de valence et la bande de conduction ($\text{O}_{2p} \rightarrow \text{Zn}_{3d}$) [34, 35]. La limite d'absorption est observée avec une pente inférieure et un épaulement de l'absorption

à environ 320 nm, la position du gap ou de la fente dans le proche UV est associée au bord d'absorption dans ZnAl_2O_4 , voir la figure III.12b. Les seuils d'absorption de ZnO et ZnAl_2O_4 connaissent des décalages vers les grandes et faibles longueurs d'ondes avec la variation de la température de recuit appliqué, corrélativement aux changements des énergies de la bande interdite. Cela peut être dû à des changements dans leurs morphologies, la taille (réduction qui engendre une diminution d' E_g) des particules et les microstructures de surface [36].

La figure III.3.13 reflète la détermination du gap optique des couches minces ZnO/ ZnAl_2O_4 déposées sur des substrats de verre.

La détermination du gap optique E_g est basée sur le modèle proposé par Tauc [36, 37], où E_g est relié au coefficient d'absorption par :

$$\alpha(\nu) = \frac{\alpha_0 (h\nu - E_{opt})^n}{h\nu} \quad (\text{III.5})$$

Où $\alpha(\nu)$ est le coefficient d'absorption, α_0 est une constante, n un constant qui dépend du mécanisme de transition d'électron (transition directe ou transition indirecte) et dépendant selon que la transition est autorisée ou interdite.

Les valeurs de n pour les transitions directes permises, indirectes permises et directes interdites sont $n = 1/2, 2,$ et $2/3$, respectivement. La valeur de E_{opt} et n peuvent être déterminées en traçant une relation entre $(\alpha h\nu)^{1/n}$ et $h\nu$ comme le montre la figure III.13. A partir de la figure III.13, il peut être constaté que le n est égal à $1/2$, ce qui est le trait du comportement de la transition directe autorisée dans tous les échantillons étudiés [7, 9]. Corrélativement à la variation des paramètres cristallins entre les recuits à 550 et 650°C que ce soit ' c ' du ZnO ou ' a ' du spinelle qui se rapproche de celles des poudres ZnO (0,5026 nm) et ZnAl_2O_4 (0,805 nm), la taille des cristallites augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur d du film ZnO/ ZnAl_2O_4 . Cette modification du réseau cristallin a pour origine la coalescence de cristallites plus petites et la diminution des joints de grains.

Les valeurs de l'énergie de la bande interdite de ZnO est en parfait accord avec celles déjà annoncée par d'autres auteurs ($E_g = 3,24 \pm 0,10$ eV) [18] et restent proches de celle de ZnO massif 3,3 eV [38]. La technique USP peut prouver ses performances en comparaison aux techniques de dépôt physique (E_g entre 0,23 et 0,32 eV par PLD) [18]. La largeur de la bande interdite optique de l'aluminate de zinc poly cristallin est entre 3,8-3,9 eV [39], les

valeurs du gap de l'AZ dans nos films sont très proches de cette gamme d'énergie. A hautes températures de recuit (>600°C) le gap est légèrement en dessus et à 550°C il est un peu inférieur.

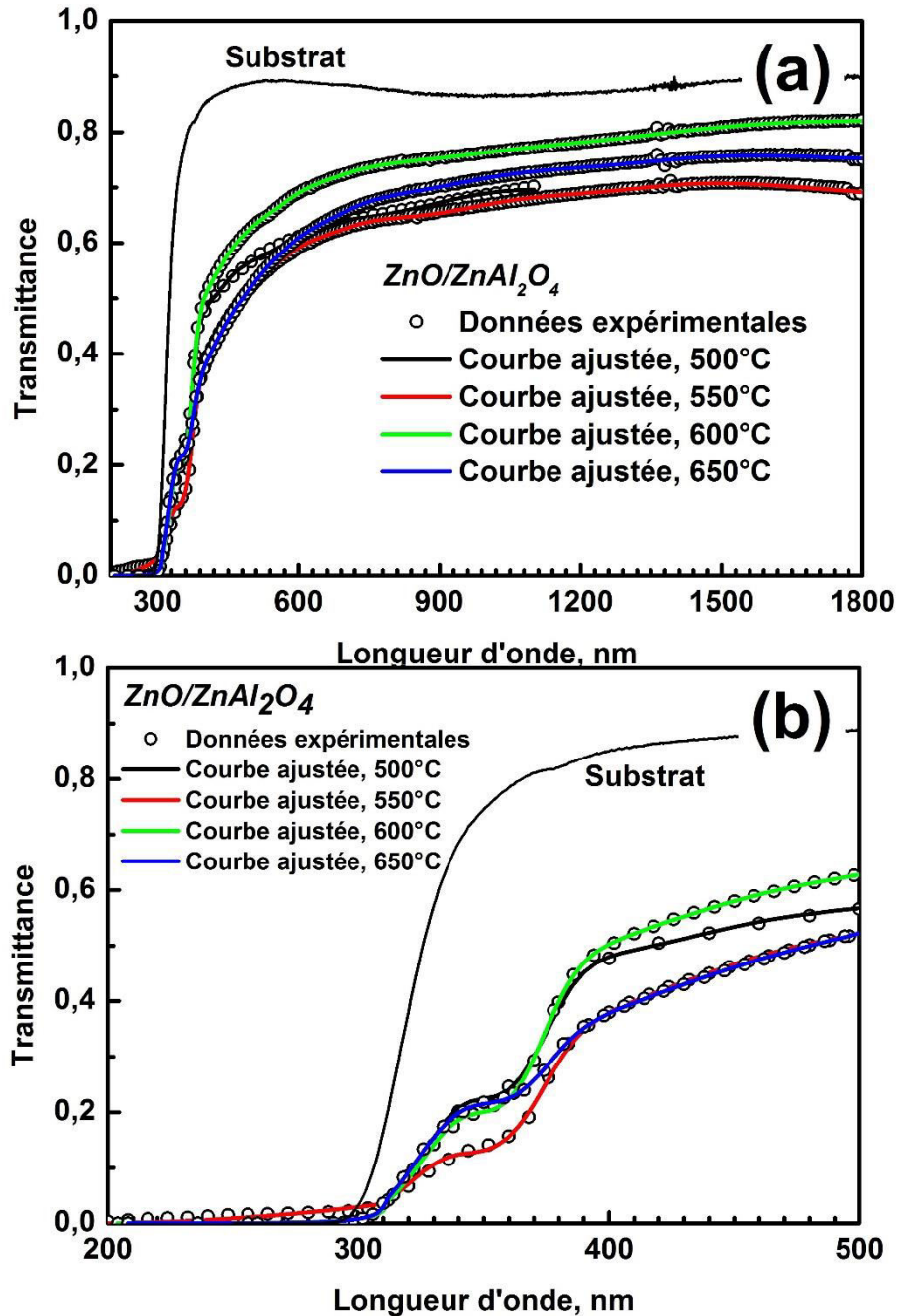


Figure III.12 Spectres de transmittance (expérimental et théorique) des couches minces ZnO/ZnAl₂O₄ déposées sur des substrats de verre

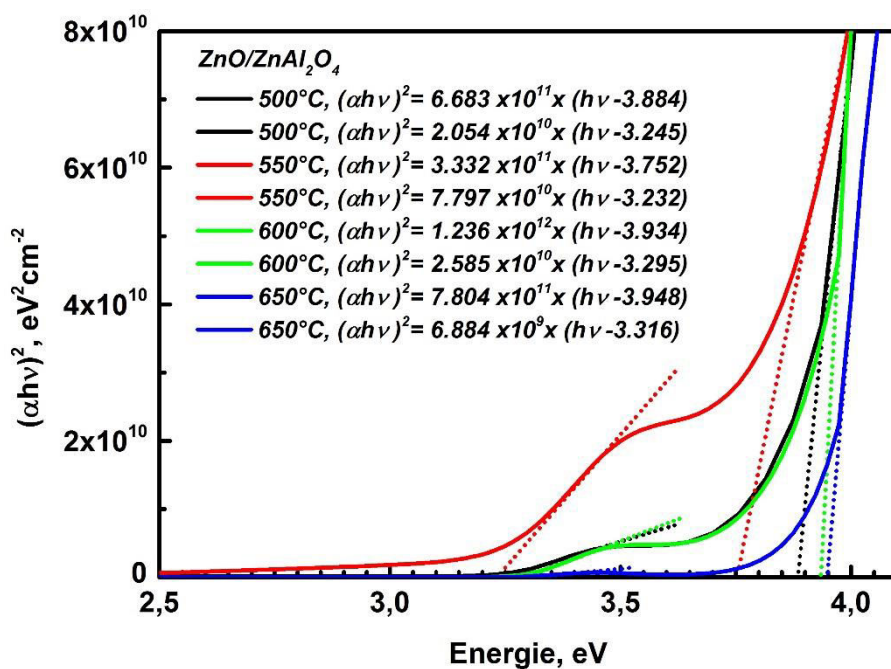


Figure III.13 Détermination du gap optique des couches minces ZnO/ZnAl₂O₄ déposées sur des substrats de verre

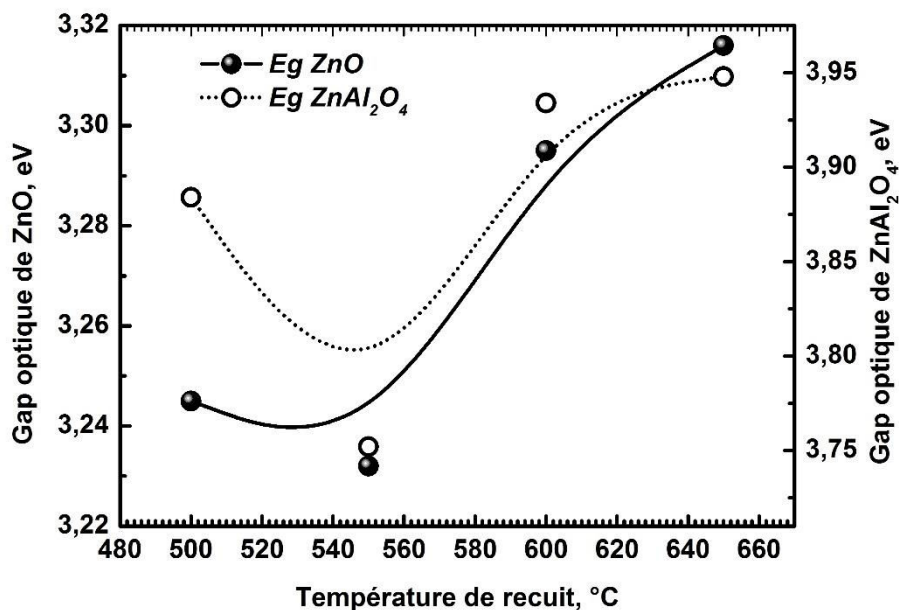


Figure III.14 Variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la température de recuit

Tableau III.3 Paramètres de dispersion des films

ZnO/ZnAl ₂ O ₄ T, recuit	épaisseur, (nm)	E_g , (eV)
500°C	377	ZnO : 3,245
		ZnAl ₂ O ₄ : 3,884
550°C	371	ZnO : 3,232
		ZnAl ₂ O ₄ : 3,752
600°C	357	ZnO : 3,295
		ZnAl ₂ O ₄ : 3,934
650°C	330	ZnO : 3,316
		ZnAl ₂ O ₄ : 3,948

La figure III.15 montre la variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la température de recuit. Pour chaque phase on remarque que les gaps connaissent un shift vers les faibles valeurs d'énergie soit vers le rouge (*red-shift*) quand T_{rec} passe de 500 à 550°C, puis progressivement vers les grandes valeurs correspondant à un shift vers le bleu (*bleu-shift*) quand T_{rec} est entre 550 et 650°C, on va essayer d'expliquer ces changements en corrélation avec l'étude microstructurale comme suit ;

La réduction de la valeur du gap de ZnO de 3,245 à 3,232 eV est une variation de moins de 2% dans l'intervalle et est à l'intérieur de l'incertitude de mesure. La diminution d' E_g est due également d'une part à réduction de la densité d'état de charge, un résultat similaire a été reporté par Letailleur et al. dans les couches ZnO : Al et d'une autre part à l'agglomération de l'Al, qui pouvait se trouver dans la structure du ZnO, au fur et à mesure que le recuit augmente jusqu'à 550°C conduisant à la formation de ZnAl₂O₄, [9], la faible variation rend peut être cette hypothèse assez légère. Le shift vers le rouge peut être expliqué également par la formation de défauts d'O₂. Seulement, le faible shift (~2%) ne peut pas être attribuée

de manière fiable à des effets liés aux défauts tels que la désorption d'O₂ (la formation des lacunes d'O₂ et interstitiels d'O₂)[16], car il est à l'intérieur de l'incertitude de mesure selon Malevu et al. [8].

Entre 500 et 550°C, le gap de ZnAl₂O₄ diminue à cause du désordre structural qui est lié à l'augmentation des défauts (lacunes d'O₂ et de lacunes de Zn) et la réduction de la taille des cristallites [16].

Au-delà de 550°C, l'augmentation du gap optique de ZnO est principalement provoquée par l'effet Burstein-Moss ; augmentation de la concentration des porteurs de charge [40]. L'énergie de la bande interdite de ZnAl₂O₄ augmente après des recuits aux grandes températures et est attribuée à l'amélioration de sa cristallinité et réorganisation structurale, (par exemple avec la disparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau) [7] et donc l'augmentation de la taille des grains.

Index des références bibliographiques :

Troisième chapitre

- [1] E. Muhammad Abdul Jamel, D. Sakthikumar, Mr. Anantharaman., *Bulletin Material Science*, 34: 2 (2011) 251–259.
- [2] Z. Lou, J. Hao, *Thin Solid Films*, 450 (2004) 334–340.
- [3] J. L. Suárez-Franco, M. García-Hipólito, M. Á. Surárez-Rosales, J. A. Fernández-Pedrero, O. Álvarez-Fregoso, J. A. Juárez-Islas, and M. A. Álvarez-Pérez, *Journal of Nanomaterials*, Vol (2013) Article ID 361249,7
- [4] B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Pub. Co. Reading Mass (1969).
- [5] A. Fernández-Osorio, C.E. Rivera, J. Chávez, *Proceedings of the World Congress on New Technologies (NewTech 2015)* Barcelona, Spain – July 15 - 17 (2015) Paper No. 360.
- [6] H. J. Fan, Y. Yang and M. Zacharias, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 885–900, DOI: 10.1039/b812619d
- [7] R. Chandramohan, V. Dhanasekaran, R. Arumugam, K. Sundaram, J. Thirumalai, T. Mahalingam, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 7 : 3 (2012) 1315 -1325.
- [8] T.D Malevu, R.O Ocaya, *Internationa Journal of Electrochemical Science*, 10 (2015) 1752 – 1761.
- [9] Alban A. Letailleur, Sergey Yu Grachev, Etienne Barthel, Elin Sondergard, Komla Nomenvo, et al. *Journal of Luminescence*, Elsevier, 131 : 12 (2011) 2646-2651.
- [10] K. Ip, M. E. Overberg, Y. W. Heo, D. P. Norton and S. J. Pearton, C. E. Stutz, B. Luo, F. Ren, David C. Look, and J. M. Zavada, *Applied Physics Letters*, 82 : 3 (2003) 385-387, DOI: 10.1063/1.1539927.
- [11] X. Gu, S. Sabuktagin, A. Teke, D. Johnstone, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nourse, sso, *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 15 (2004) 373-378.
- [12] W. Xu and W. Yao, *International Journal of Nanotechnology*, 12 : 10-12 (2015), DOI: 10.1504/IJNT.2015.071800.
- [13] K. Nadeem, S. Rahman and M. Mumtaz, *Progress in Natural Science : Materials International*, 25 (2015) 111–116.
- [14] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Gesell*, 2 (1918) 98.
- [15] Alban A. Letailleur, Sergey Yu Grachev, Etienne Barthel, Elin Sondergard, Komla Nomenvo, et al. *Journal of Luminescence*, Elsevier, 131 : 12 (2011) 2646-2651.
- [16] P. Kumar, A. Singh, D. Pathak, L. Hromadko, T. Wagner, *Advanced Materials Letter*, 5(10) (2014) 587-592, DOI : 10.5185/amlett.2014.6586.

- [17] H. P. Klug, L. E. Alexaander, X-ray diffraction procedure for crystalline and amorphous materials, *Wiley, New York*, (1974).
- [18] A. Moustaghfir, *Thèse de Doctorat en Chimie, Sciences des Matériaux*, Université Plaise Pascal (2004).
- [19] U. Choppali, B. P. Gorman, *Materials Chemistry and Physics*, 112 (2008) 916–922.
- [20] M. Čeh, H-C. Chen, M-J Chen, J-R. Yang and M. Shiojiri, *Materials Transactions :Special Issue on Development and Fabrication of Advanced Materials Assisted by Nanotechnology and Microanalysis*, 51 : 2 (2010) 219-226.
- [21] T.B. Ivetić, M.R. Dimitrievska, N.L. Finčur, Lj.R. Đaćanin, I.O. Gúth, B.F. Abramović, and S.R. Lukić-Petrović, *Ceram. Int*, 40 (2014) 1545-1552.
- [22] A.B. Usseinov, E.A. Kotomin, A.T. Zhukovskii and J. Puans, *Thin Solid Films* 553 (2014) 38–42.
- [23] J. Chang, A.Z. Muhammad, W. Wlodarski and E.R. Waclawik, *Sensors*, 13 (2013) 8445-8460.
- [24] A. Khorsand Zak, M. EbrahimizadehAbrishami, W.H. Abd. Majid, R. Yousefi, S.M. Hosseini, *Ceramics International*, 37 (2011) 393–398.
- [25] K. Nadeemn, S.Rahman and M.Mumtaz, *Progress in Natural Science : Materials International*, 25 (2015) 111–116.
- [26] M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama, *Elsevier*, Amsterdam (2007).
- [27] [P. C. Dorsey](#), [B. J. Rappoli](#), [K. S. Grabowski](#), [P. Lubitz](#), [D. B. Chrisey](#) and [J. S. Horwitz](#), *Journal of Applied Physics*, 81 (1997) 6884, <http://dx.doi.org/10.1063/1.365249>
- [28] P.D. Thanga, G. Rijnders, D.H.A. Blank, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310 (2007) 2621–2623.
- [29] Q. Hou, F. Meng and J. Sun, *Nanoscale Research Letters*, 8 : 144 (2013) 1-8.
- [30] A. Fouchaut, *Thèse de Doctorat*, Université de Caen (2006).
- [31] R. Chandramohan, V. Dhanasekaran, R. Arumugam, K. Sundaram, J. Thirumalai, T. Mahalingam, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 7 : 3 (2012) 1315 -1325.
- [32] M. H. Mamat, M. I. CheKhalin, N. N. Hafizah Nik Mohammad, Z. Khusaimi, D. Md Sin, S. S. Shariffudin, M. M. Zahidi and M. Rusop Mahmood, *Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials*, 2012 (2015) 1-15, ID 189279, pages doi:10.1155/2012/189279
- [33] J. Garnier, *Thèse de Doctorat en Energétique, génie des procédés*, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers ParisTech (2010).
- [34] A. KhorsandZak, M. EbrahimizadehAbrishami, W.H. Abd. Majid, R. Yousefi, S.M. Hosseini, *Ceramics International*, 37 (2011) 393–398.
- [35] J. Garnier, *Thèse de Doctorat en Energétique, génie des procédés*, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers ParisTech (2010).

- [36] J. Tauc, ed. by F. Abeles (North-Holland), Amsterdam (1970) 277.
- [37] J. Yu, C. Li, S. Liu, *Journal of Colloid Interface Science*, 326 (2008) 433–438.
- [38] W. Y. Liang and A. D. Yoffe, *Physical Review Letter*, 20 (1968) 59.
- [39] M. Kumar, V. Natarajan and S V Godbole, *Bulletin Materials Science*, 37 : 6 (2014) 1205–1214.
- [40] M. Andrew, S. Nie and S. Nie, ‘Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering’, *Accounts Of Chemical Research :A,American Chemical Society*, (2009), 10.1021/ar9001069

Conclusion générale :

A travers l'étude qui entre dans le cadre de préparation du présent mémoire de master 2, nous avons acquis une expérience des dépôts des couches par la méthode de spray pyrolyse ultrasonique(USP), disponible au «*Laboratoire de Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques* » (LSP²A) de l'université de khenchela. le but était d'améliorer la qualité des films, de travailler avec des produits soft et de voir étendre cette simple technique chimique de synthèse.

La synthèse des couches d'oxydes notamment l'oxyde de zinc et l'oxyde ternaire d'aluminate de zinc de formule chimique ; $ZnAl_2O_4$ est très étroitement liée aux conditions de dépôt et de recuit thermique. Les principaux paramètres modulables influant dans le procédé USP sont la température de chauffage du substrat et les concentrations des précurseurs. Le traitement thermique en est également un facteur capital dans la formation de l'aluminate de zinc en phase unique ou en mélange de phases $ZnO/ZnAl_2O_4$.

Les dépôts des films minces $ZnO/ZnAl_2O_4$ ont été réalisés à partir d'une solution à base d'acétate de sels hydratés source d'ions d'aluminium et de zinc. On a étalé le temps de dépôt qui était de 03 heures et demie contrôlé un très faible débit adapté qui a mené une favorisation de l'organisation structurale par une diminution des contraintes thermiques. Le recuit de la série d'échantillons obtenus était entre 450 et 650°C durant 2h. La température de chauffage du substrat T_{cs} employée était assez faible de 450°C.

Les dépôts minces élaborés sont caractérisés par:

- Une apparition simultanée du système $ZnO/ZnAl_2O_4$ (de taille nanométrique ~19 et 11 nm pour ZnO et $ZnAl_2O_4$, respectivement) en couches minces au recuit de 500°C, à priori selon la DRX, et un état d'amorphisme à 450°C. La non diffraction de ZnO à cette dernière T_{rec} suggère que durant la synthèse du mélange d'oxydes $ZnO/ZnAl_2O_4$ la formation de ZnO est liée à celle de $ZnAl_2O_4$ qui la retarde. Même si les couches ne sont pas en hétéro structures.
- Une meilleure qualité cristalline de la structure de ZnO à 550°C comparée aux films traités à une faible ou forte température de recuit à l'air, suivant l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic (002) de l'orientation préférentielle de cette phase.
- A 550°C, ZnO est moins stressé qu'aux autres températures de recuit et où le paramètre 'c' est exactement égale à sa valeur standard reflétant le parfait état

Conclusion générale

structural de cet oxyde. A 500°C et surtout au-delà de 550°C un écart (diminution) dans 'c' apparaît suite à la contraction de la maille.

- A 550°C ZnAl_2O_4 son ordre est mal atteint.
- Au recuit de 650°C le réseau de la phase de la ghanite est plus stable.
- Le recuit à la faible température de 500°C entraîne un désordre dans les mailles respectives à ZnO et ZnAl_2O_4 .

Le recuit thermique des films ZnO/ ZnAl_2O_4 déposés pendant 2h entre 500-650°C influe sur leurs croissances et organisation structurale simultanément.

L'étude des propriétés optiques des dépôts nous a permis de conclure à :

- Tous les films ZnO/ ZnAl_2O_4 sont transparents dans les régions visible (400-800 nm) et le proche infra-rouge (800-1500 nm) présentent une transmission moyenne qui augmente avec la température du recuit d'environ 60 à 75 % pour les couches traitées à 550 et 650°C
- En premier lieu le recuit jusqu'à 550°C, engendre une diminution d' E_g du ZnO et ZnAl_2O_4 . Cette diminution, pour ZnO, est peut être due à l'agglomération d'Al dans ZnO et la formation d'une 2^{ème} phase et au désordre structurale de ZnAl_2O_4 (augmentation de défauts et diminution de la taille des cristallites) du à son début de formation.
- Pour $T_{rec} > 500^\circ\text{C}$, E_g du ZnO augmente, à cause de l'effet Burstein-Moss, puisqu'il y a à la même température une augmentation de E_g de ZnAl_2O_4 qui est due à l'ordre structural et la diminution, suite au recuit, de la densité de défauts (tel que les lacunes d' O_2 et d'hydroxydes OH).

Comme perspectives à cette étude et vu les propriétés élevées d'absorption dans la région UV indiquent que les échantillons préparés en couches minces sont appropriés pour des applications de capteur photoconducteur UV [32] et senseurs de gaz polluants dans l'air.

Synthèse, caractérisation et application d'oxyde et mélanges d'oxydes en couches minces

Résumé :

Dès le début de son étude, l'intérêt s'est porté sur le développement et la maîtrise d'un processus de synthèse du mélange d'oxyde complexe $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ et la corrélation entre les propriétés physico-chimiques des dépôts obtenus en fonction de l'effet de la température de recuit thermique en vue d'application en optoélectronique ou photo-catalyse.

La technique de dépôt utilisée est la pulvérisation chimique ultrasonique (USP), la qualité des films (en couche mince) est étroitement liée aux types de précurseurs utilisés et aux conditions opératoires. La formation de ZnAl_2O_4 (AZ) dépend des conditions de dépôt et de recuit thermique. Les principaux paramètres influant dans le procédé USP sont la température du substrat (T_s), les concentrations des précurseurs et le volume du solvant. Le traitement thermique en est également un facteur capital dans la formation de l'aluminate de zinc en phase unique ou en mélange de phases $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$.

La maîtrise du processus de dépôt des films minces transparents de bonne qualité a été atteinte. Les dépôts ont été réalisés à partir d'une solution pulvérisée à base de sels hydratés source d'ions d'aluminium et de zinc. Une apparition simultanée, à priori selon la DRX, du système $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ (de taille nanométrique) en couches minces à partir du recuit à 500°C -2h. Une meilleure qualité cristalline et ordre de la structure de ZnO à 550°C et de ZnAl_2O_4 à 650°C sont notés. Les films $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ sont très transparents dans les régions visible et proche infra-rouge et hautement sensibles à l'absorption UV indiquant qu'ils sont appropriés pour des applications de capteur photoconducteur UV et senseurs de gaz.

Mots clés : *Aluminate de zinc ; Spray pyrolyse ; température de substrat ; recuit thermique ; système $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ en films minces*

Synthesis, characterization and application of oxide and mist oxides in thin layers

Abstract:

This work was conducting in the way to develop and perform a simple and reproducible void on the synthesis of transparent mist oxides through ultrasonic spray chemical technique (SPC) and the correlation between the physic-chemical properties of the obtained coatings with the heat treatment condition for application in optoelectronics or photo-catalysis.

The film quality is closely related to types of used precursors and operating conditions. The formation of ZnO/ZnAl₂O₄ depends on conditions of deposition and thermal annealing. The main parameters influencing the SPC method are the substrate temperature (Ts), the type and concentrations of the precursor and the volume of solvent. The heat treatment is also a crucial factor in the formation of ZA as a single phase or ZnO/ZnAl₂O₄ mist.

A simple process to obtain thin films has employed and successively attain. The coatings were made from a sprayed hydrous solution based on zinc and aluminum salt precursors. A simultaneous appearance, a priori according to XRD, of ZnO/ZnAl₂O₄ thin-film system (nanosized) from the annealing at 500°C-2h. A better crystalline quality and order of the structure of ZnO at 550°C and ZnAl₂O₄ to 650°C are noted. The ZnO/ZnAl₂O₄ films are highly transparent in the visible and near infrared regions and highly sensitive to UV absorption indicating that they are suitable for UV applications photoconductive sensor and gas sensors.

Key words: *Zinc aluminate; spray pyrolysis; substrate temperature; heating treatment; ZnO/ZnAl₂O₄ thin films*

تحضير شرائح رقيقة لأكسيد النقي ومركبات الأكسيد-خصائصها و تطبيقاتها

ملخص:

قمنا في هذا البحث بتحضير شرائح المركب أكسيد ألومينات الزنك" ذو الصيغة الكيميائية $ZnAl_2O_4$ وأكسيد الزنك. طريقة التحضير تمت بواسطة الرش المهبطي باستخدام الأمواج فوق الصوتية لتشتيت المحاليل الى قطيرات جد صغيرة. عدة عوامل أساسية تأثر في الطبيعة البلورية والمورفولوجيا للعينات النهائية أهمها: تركيز املاح المعادن الأولية ودرجة تسخين المسند ودرجة حرارة التسخين المطبق على الشرائح وحجم المذيب. جودة الفيلم (مسحوق أو شريحة رقيقة) مرتبط ارتباطا وثيقا بأنواع الاملاح المستخدمة وظروف التنمية.

استند التحضير على أساس بالرش في وقت واحد لمحلول يحتوي على ملحي الزنك و الألومنيوم المميهين . أظهرت النتائج التواجد في وقت واحد وفقا لانعراج الأشعة السينية، لنظام $ZnO/ZnAl_2O_4$ (النانومتري الحجم) على هيئة الشرائح الرقيقة بعد التلدين في 500 م° لساعة وأشارت الى الجودة البلورية الأفضل والنظام البلوري لتركيبية أكسيد الزنك في 550 م° ولتركيبية ألومينات الزنك عند 650 م°. الأفلام الرقيقة $ZnAl_2O_4/ZnO$ هي شفافة للغاية في منطقتي الأشعة تحت الحمراء القريبة والمرئية وحساسة للغاية لامتصاص الأشعة فوق البنفسجية. مشيرة إلى أنها مناسبة لتطبيقات الاستشعار الضوئية الناقلة تحت الأشعة فوق البنفسجية وأجهزة استشعار الغاز.

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة (المركب) $ZnO/ZnAl_2O_4$ ، الرش المهبطي، درجة تسخين المسند ودرجة

حرارة التسخين.

Introduction générale

Chapitre I :

Etude bibliographique

Chapitre II :

Techniques expérimentales d'élaboration

et de caractérisation

Conclusion

Sommaire

Chapitre III:

Résultats et discussion