



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE «Abbès LAGHROUR» DE KHENCHELA  
FACULTE 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 d'oxydes fonctionnels $ZnO$ dopé et $ZnO$ dopé/ $ZnAl_2O_2$ pour la détection de gaz

Réalisé par : - MEFTAH Madiha  
- ZOUAOUI Amel

Membres de jury :

Dirigé par : Dr. IAICHE Sabrina

**Président** Dr. KHEMISSI SaadEddine

**Examinatrice** Mr. LECKMINE Farid

Présenté le : 26/ 06 /2018

# *Dédicace*

*On dédie ce travail :*

*À nos parents.*

*À nos frères et sœurs.*

*À nos amis.*

## *Remerciements*

*Premièrement, on remercie tous d'abord le bon Dieu qui nous accorde à réaliser ce travail.*

*On remercie vivement notre encadreur **Madame Sabrina IAICHE**, Enseignante à l'Université Abbe Laghrour de KHENCHELA, pour nos avoir accueillies, puis pour nos avoir guidées, encouragées et conseillées et qui a assuré notre formation, ou elle nous a suivi étape par étape pour effectuer ce travail.*

*Nos remerciements vont également à tous les membres de jury qui ont accepté de juger notre travail.*

*Enfin, on remercie chaleureusement nos familles pour leurs appuis, leurs patiences. Leurs soutiens.*

# **Table des matières**

Introduction générale.....	1
Index des références bibliographiques .....	4
<b>Chapitre I Etude bibliographique</b>	
I.2. Propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO).....	7
I.2.1. Structure de ZnO .....	7
I.2.2 Structure électronique de bande .....	9
I.2.3 Propriétés électriques .....	10
I.2.4 Propriétés optiques .....	10
I.2.5 Propriétés chimiques et catalytiques .....	11
I.2.6 Les applications de ZnO.....	12
I.3 Les capteurs de gaz .....	12
I.3.1. Définition .....	13
I.3.2. Principaux paramètres d'un capteur de gaz.....	14
I.3.3 Classification des méthodes de détection de gaz .....	16
I.3.4 Les capteurs de gaz à base de semi-conducteur .....	17
I.3.4.1 Principe .....	18
I.3.4.2 Concept.....	19
II. L'aluminate de zinc (ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) .....	20
II.1.1 Structure de l'aluminate de zinc.....	20
II.1.2 Inversion de structure .....	22
II.2 Propriétés optoélectroniques.....	24
II.3 Absorption optique de ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	25
II.4 Propriété catalytique .....	26
II.5 APPLICATION .....	27
III.Mélange (ZnO/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) .....	28
Index des références bibliographiques .....	31
<b>Chapitre II technique expérimentales de dépôts et de caractérisation</b>	
II. 1. Techniques d'élaboration des couches minces.....	36
II. 2. Principe de la technique de spray pyrolyse .....	37
II. 3. Procédure expérimentale .....	38
II. 3. 1. Choix des substrats du dépôt .....	38
II. 3. 2. Nettoyage des substrats .....	39
II. 3. 3. Préparation de la solution .....	40

II. 3. 4. Traitement thermique .....	41
II. 3. 5. Dispositif expérimental.....	41
II. 4. Diffraction des rayons X.....	42
II. 4. 1. Production des rayons X.....	43
II. 4. 2. Principe .....	43
II. 4. 2. 1. Coefficient de texture.....	45
II. 4. 2. 2. Taille des grains .....	45
II. 4. 2. 3. Contraintes .....	46
II. 4. 3. Description du montage expérimental et diffractomètre utilisés.....	46
II. 4. Spectroscopie UV-Visible .....	48
II. 5. Spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR).....	50
II. 5. 1. Principe .....	51
II. 6. Microscope électronique à balayage (MEB) .....	52
Index des références bibliographiques .....	55
 Capitre III résultats et interprétation	
Partie 1 .....	58
III. 1 Synthèse du composite ZnO/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	58
III. 1. 1. Dépôt sur substrat de verre.....	58
III. 1. 1. a. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) .....	58
III. 1. 1. b. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) .....	60
III. 1. 2. Dépôt sur substrat de silicium .....	61
III. 1. 2. a. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) .....	61
III. 1. 2. b. Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	65
III. 1. 2. c. Estimation de la résistance électrique .....	66
III. 1. 3. Potentiel d'application de films en tant que capteur de gaz.....	67
Partie 2 .....	70
III. 2 Synthèse de l'oxyde de zinc (ZnO).....	70
III. 2. 1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III. 2. 2. Caractérisation par spectroscopie UV-visible .....	72
III. 2. 3. Estimation de la résistance électrique .....	73
III. 1. 4. Potentiel d'application de films en tant que capteur de gaz.....	74
Index des références bibliographiques .....	76
Conclusion générale .....	79

# **Introduction générale**

## Introduction générale

L'étude de la matière sous forme de couches minces est le sujet d'un nombre croissant d'études depuis la seconde moitié du 20<sup>ème</sup> siècle, en raison des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation de ces couches [1]. L'élaboration de matériaux sous la forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. Les matériaux élaborés sous la forme de couches minces possèdent en particulier des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs [2]. La recherche scientifique et le développement industriel ont ouvert les voies de la miniaturisation menant à la naissance des disciplines de la nanoscience et de la nanotechnologie. Ceci a suscité le développement des nanomatériaux et des différentes techniques de leur élaboration [3]. L'intérêt principal des nanomatériaux réside dans les propriétés physiques qui sont considérablement modifiées par rapport à celles des cristaux massifs [4].

L'idée principale de ce travail de mémoire consiste en la synthèse d'un oxyde en couches minces par voie chimique susceptible de présenter des propriétés catalytiques et optiques adéquates à l'emploi technologique, plus précisément dans la filière de la détection de gaz, à caractériser ses propriétés physico-chimiques ainsi que son organisation structurale.

Le choix de notre composé d'étude pour des applications fonctionnels en tant que capteur de gaz s'est porté sur l'oxyde de zinc (ZnO). Le concept des capteurs de gaz utilisant des films minces de ZnO a été proposé pour la première fois par Seiyama et al. [5]. Le ZnO est sensible à de nombreux gaz d'intérêt tels que l'ammoniac  $\text{NH}_3$  [6, 7, 8], l'hydrogène  $\text{H}_2$  [9, 10], l'ozone  $\text{O}_3$  [11], le  $\text{H}_2\text{O}$  [12], le CO [5], le  $\text{NO}_2$  [13], l'éthanol [14, 15, 16], l'éthanolamine [17], les hydrocarbures et l'oxygène [5] etc. De plus, il est robuste, a une réponse rapide avec une possibilité de miniaturisation. Cependant, il présente certains inconvénients, comme la température de travail élevée, normalement entre 400 et 500 °C, une mauvaise sélectivité des gaz et une sensibilité des gaz comparativement faible [5, 18].

En général, les stratégies les plus utilisées pour améliorer la performance des capteurs sont le contrôle de la morphologie du matériau afin d'augmenter la zone efficace d'adsorption (les matériaux de taille nanométrique ont une activité de surface élevée en raison de leur augmentation du rapport surface/volume), le dopage et l'utilisation d'additifs (métaux nobles) qui agissent comme un catalyseur de la

## Introduction générale

---

réaction solide-gaz, par un mécanisme chimique ou électronique, favorisant ainsi l'amélioration des propriétés des capteurs (en raison de l'activité catalytique des additifs) [5, 19, 20]. Pour améliorer les caractéristiques de détection de gaz des capteurs, l'utilisation des systèmes d'oxydes multiples ou la multiplicité des oxydes en couches minces peut être également un autre moyen efficace dont on peut avoir eut recourt [18]. Le système nano-composite ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est énergétiquement favorables à séparer les paires générées e<sup>-</sup> et h<sup>+</sup>. La séparation efficace des paires e<sup>-</sup> et h<sup>+</sup> est considérée comme le facteur clé pour les activités catalytiques élevées [19]. Il est estimé que le système ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [21].

ZnO est un matériau faisant partie des oxydes transparents conducteurs (TCO). C'est un oxyde semi-conducteur qui présente des propriétés très intéressantes. La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composants en font un candidat idéal utilisé comme contact électrique transparent pour les composants optoélectroniques [22]. De plus, il présente un gap de 3,3 eV et une énergie de liaison excitonique de 60 meV [23]. Comme les propriétés de ZnO dépendent fortement de sa morphologie et de sa microstructure, il est essentiel de contrôler précisément la taille, la forme et la microstructure de ZnO comme matériaux optoélectroniques utilisés dans les cellules solaires, diodes électroluminescentes et capteurs de gaz [24] en photo-catalyse et agents antimicrobiens [25]. Les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme détecteurs de pression ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les Communications radio et dans les traitements d'image [26].

En plus de ces excellentes propriétés, ZnO possède un grand nombre d'impuretés extrinsèques et intrinsèques et de complexes (grappes) qui émettent de la lumière de différentes couleurs, y compris le violet, bleu, vert, jaune, orange et rouge, c'est-à-dire lumière. Pour cette raison, ZnO est considéré comme intéressant pour les applications nécessitant des matériaux luminescents. ZnO, en particulier sous sa forme de nanostructure, attire actuellement un intérêt mondial intense pour les applications photoniques. ZnO présente les avantages supplémentaires d'être facile à cultiver et de posséder la famille de nanostructures la plus riche connue [27]. En outre, l'écart d'énergie optique et la conductivité électrique de ZnO peuvent être modifiés respectivement par l'alliage ou le dopage avec des matériaux appropriés [28].

## Introduction générale

---

La méthode de pyrolyse par pulvérisation est largement utilisée pour le dépôt de films ZnO, car elle est simple, flexible, peu coûteuse et applicable pour une production à grande échelle en peu de temps. Cette technique peut offrir une solution d'expertise à la recherche en ingénierie de surface et aux applications industrielles [29]. 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 [30].

L'aluminate de zinc connu par la formule chimique  $ZnAl_2O_4$ , faisant parti de la famille des oxydes de métaux de transition [31] est employé dans diverses réactions catalytiques telles que le craquage, la déshydratation, l'hydrogénation et la déshydrogénation dans les industries chimiques et pétrochimiques. La bande interdite optique de  $ZnAl_2O_4$  polycristallin est de 3,8 – 3,9 eV. En raison de ses propriétés transparentes et électro-conductrices, il peut être utilisé pour les dispositifs photo-électroniques ultraviolets (UV). Il est également utilisé dans l'optoélectronique, la technologie des capteurs et la technologie d'affichage de l'information comme matériau phosphore efficace pour les écrans plats en raison de ses excellentes propriétés optiques et hydrophobes et de sa stabilité chimique et chimique élevée [32]. Notre travail s'est articulé en trois chapitres :

Dans le premier chapitre on a fait une recherche bibliographique sur quelques propriétés de l'oxyde de Zinc structurales, électriques, optiques et ses applications, où on a concentré beaucoup plus sur le concept des capteurs de gaz. On a présenté une revue également sur l'aluminate de zinc ; sa structure, ses propriétés et son mélange avec ZnO : ses propriétés et applications.

Le deuxième chapitre aborde les différentes techniques d'élaboration et de caractérisations. Une description de la technique d'élaboration utilisée qui est le « spray pyrolyse » pour réaliser nos dépôts est présenté. Un aperçu sur les techniques de caractérisations des films élaborés dont : la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-vis, la spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR) et la microscopie électronique à balayage (MEB) est dévoilé dans le second chapitre.

Le troisième chapitre est relatif aux résultats. Nous discutons et interprétons les résultats obtenus par les différentes techniques.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale englobant un résumé et un point de vue sur les résultats obtenus.

# Introduction générale

---

## Index des références bibliographiques :

### Introduction générale

- [1] L. Baghriche, « Elaboration et caractérisation des couche mince d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique ». Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri, 2015.
- [2] L. Yang, « Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu ». Thèse de doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale, Français 2012.
- [3] T. Brouri, « Elaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO ». Thèse de doctorat, Université Paris-Est, Français 2011.
- [4] B. Hannane, « Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi conducteurs ». Mémoire de magister en physique, Université Freres mentouri, 2007.
- [5] M. Hjiri, L. El Mir, S. G. Leonardi, « Synthesis, Characterization and Sensing Properties of AZO and IZO Nanomaterials ». *Chemosensors* 2014, 2, 121-130; doi:10.3390/chemosensors2020121.
- [6] R. S. Ganesh, E. Durgadevi, M. Navaneethan, V.L. Patil, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, S. Kawasaki, P.S. Patil, Y. Hayakawa, « Controlled synthesis of Ni-doped ZnO hexagonal microdiscs and their gas sensing properties at low temperature ». *Chemical Physics Letters* 689 (2017) 92–99.
- [7] R. S. Ganesh, E. Durgadevi, M. Navaneethan, V. L. Patil, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, S. Kawasaki, P. S. Patil, Y. Hayakawa, « Tuning the selectivity of  $NH_3$  gas sensing response using Cu-doped ZnO nanostructures ». *Sensors and Actuators A* 269 (2018) 331–341.
- [8] W. Li, Y. Guo, Y. Tang, X. Zu, J. Ma, L. Wang, Y. Q. Fu, « Room-temperature ammonia sensor based on ZnO nanorods deposited on ST-cut quartz surface acoustic wave devices ». *Sensors* 2017, 17, 1142.
- [9] V. Postica, J. Gröttrup, R. Adelung, O. Lupan, A. K. Mishra, N. H. d. Leeuw, N. Ababii, J. F. C. Carreira, J. Rodrigues, N. B. Sedrine, M. R. Correia, T. Monteiro, V. Sontea, Y. K. Mishra, « Multifunctional materials : a case study of the effects of metal doping on ZnO tetrapods with bismuth and tin oxides ». DOI: 10.1002 / adfm 2017.
- [10] H. I. Abdulgafour, H. H. Darwoysh, F. M. Hassan, « Hydrogen gas sensor based on ZnO nanoroads grown on si by thermal evaporation ». *Journal of Materials science and engineering* ». Doi: 10.17265/2161-6213/2016.3-4.002.

## Introduction générale

---

- [11] L. F. d. Silva , M. A. Lucchini, J. C. M'Peko , S. Bernardini , K. Aguir, C. Ribeiro, E.L. M. Niederberger , « ZnO/SnO<sub>2</sub> heterojunctions sensors with UV-enhanced gas-sensing properties at room temperature ». Proceedings 2017, 1, 418.
- [12] P. M. C. Calaque, C. Vergara, L. I. Ballesteros , A. Somintac , « Development and characterization of a novel ZnO nanorods-SnO<sub>2</sub> : F nanoflakes thin film for room-temperature ammonia and humidity ». Sensing, DOI: 10.1063/1.4975246.
- [13] M. W. Ahn, K. S. Park, J. H. Heo, J. G. Park, D. W. Kim, K. J. Choi, J. H. Lee, and S.H. Hong, « Gas sensing properties of defect-controlled ZnO-nanowire gas sensor ». Applied Physics Letters 93, 2008.
- [14] P. Zhang, G. Pan, B. Zhang, J. Zhen, Y. Sun , « High sensitivity ethanol gas sensor based on Sn-doped ZnO under visible light irradiation at low temperature ». DOI:<http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.235713>.
- [15] Y. Adachi, K. Watanabe, N. Saito, I. Sakaguchi, T.T. Suzuki, « Gas sensing properties of c -axis-oriented Al-incorporated ZnO films epitaxially grown on (112\_ 0) sapphire substrates using pulsed laser deposition ». Journal of the ceramic society of Japan 124 [6] 668-672 2016.
- [16] I. Muniyandi, G. K.Mani, P.Shankar, J . B. B. Rayappann, « Effect of nickel doping on structural, optical, electrical and ethanol sensing properties of spray deposited nanostructured ZnO thin films ». Ceramics International N40 (2014)7993–8001.
- [17] V. Elavalagan, P. Shankar, G. K. Mani, J. B. B. Rayappan, « A simple and novel room temperature ethanolamine ZnO nanosensor ». Vol. 6, No. 12, Doi :10. 1166/nnl. 2014.
- [18] V.D Kapse, « Preparation of nanocrystalline spinel-type oxide materials for gas sensing applications ». Research Journal of chemical sciences, Vol. 5(8), 7-12, August 2015.
- [19] Y. Jianhui, Z. Li, L. Xiaoyan, Z. Xiuxiu and D. Chaohua, « Preparation and Photocatalytic Properties of ZnO/CuO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Composite Hollow Microspheres by One-Pot Method », Chemical Science Review and Letters, 3 : 12 (2014) 1080-1090, ISSN 2278-6783.
- [20] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao, « Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors», Sensors, 10 (2010) 2088–2106.

## Introduction générale

---

- [21] M. –Y. Guan, D. –M. Xu, Y-F. Song, Y. Guo, « ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by calcination of ZnAl layered doublehydroxides for ethanol sensing», *Sensors and ActuatorB*, 188 (2013) 1148– 1154.
- [22] N. Bouhssira, « Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par evaporation et par pulverisation magnetron et etude de leurs proprietes ». Thèse de doctorat, Université Constantine, 2013.
- [23] H. Abdelkader, Y. Fayssal, D. Warda, A. Nadhir et A. M. Salah, « Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO : Al élaborées par spray ultrasonique ». Université de constantine 25000, Algerie.
- [24] J. Deenathayalan, M. Saroja, M. Venkatachalam, P. Gowthaman, S. Shankar, « A novel growth mechanism of ZnO nanorods using sol-gel dip coating method ». ISSN: 2278-7844 India, 2012.
- [25] A. K. Balta, O. Ertek, N. Eker, I. Okur, « MgO and ZnO composite thin films using the spin coating method on microscope glasses ». Published Online January in SciRes Turkey, 2015.
- [26] H. salim, « Etude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique ». Université d'Oran Mohamed Boudiaf 2015.
- [27] R.S. Baskar, « Sol gel Synthesis of ZnO nano structures by dip coating method ». International Journal of Innovations in Engineering and Technology (IJIET), 2015.
- [28] N. Narayanana, N. K. Deepaka, « B-N Codoped p Type ZnO Thin Films for Optoelectronic Applications ». DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0618>, 2017.
- [29] A. Attafa, Y. Benkhetta, H. Saidi, A. Bouhdjar, H. Bendjedidi, M. Nouadji and N. Lehraki, « The effect of the solution flow rate on the properties of zinc oxide (ZnO) thin films deposited by ultrasonic spray ». DOI: 10.1063/1.4914206, 2015.
- [30] S. Rahmane, « Elaboration et caracterisation de couche mince par spray pyrolyse ». Thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider – Biskra 2008.
- [31] K. Kumar, K. Ramamoorthy, P. M. Koinkar, R. Chandramohan, K. Sankaranarayanan, « A novel in situ synthesis and growth of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films ». *Journal of Crystal Growth* 289 (2006) 405–407.
- [32] M. Kumar, V. Natarajane, S. V. Gobbole, « Synthesis, characterization, photoluminescence and thermally stimulated luminescence investigations of orange red-emitting Sm<sup>3+</sup>doped ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphor ». Vol. 37, No. 6, Indian 2014.

**Chapitre I :**  
**Etude bibliographique**

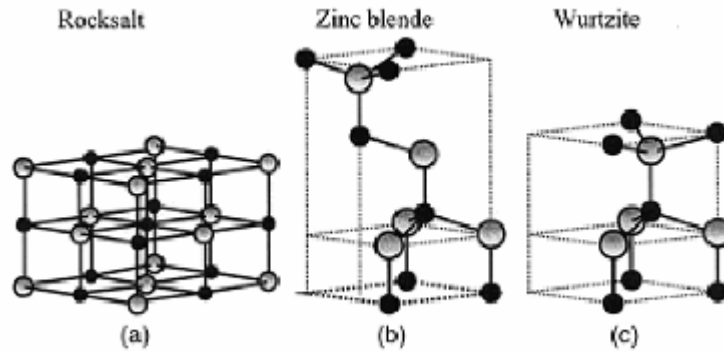
## I. 1. Les oxydes conducteurs transparents

Les oxydes conducteurs transparents (TCO) sont une classe unique de matériaux avec une large bande interdite d'énergie et une conductivité électrique accordable allant de l'isolation à la conduction en passant par les semi-conducteurs. Ce mélange des deux propriétés conjuguées - transparence optique et conductivité électrique élevée - a rendu les films minces de ces matériaux adaptés aux applications modernes telles que les cellules solaires à couche mince, les guides d'ondes optiques, les diodes électroluminescentes, les transistors à couche mince, capteurs de gaz, etc. A cause du faible coût, de l'abondance, de la biocompatibilité et moins de toxicité les chercheurs en matériaux préfèrent l'oxyde de zinc (ZnO) comme le candidat le plus convoité et le plus étudié. En outre, l'écart d'énergie optique et la conductivité électrique de ZnO peuvent être modifiés respectivement par un alliage ou un dopage avec des matériaux appropriés [1].

## I. 2. Propriétés de l'oxyde de zinc

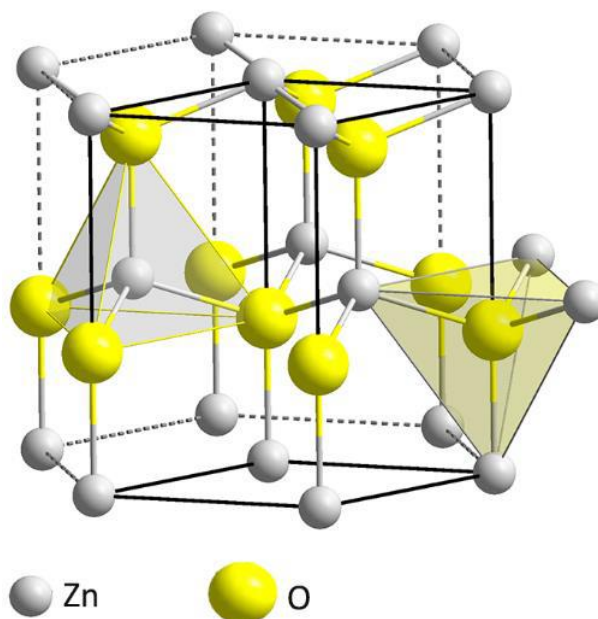
### I. 2. 1. Structure du ZnO

Le ZnO est un composé semi-conducteur II-VI utilisé dans une large variété de branches industrielles telles que la cosmétique, la peinture, les plastiques ou l'industrie alimentaire. Récemment, un traitement amélioré et une meilleure compréhension théorique ont élargi l'intérêt scientifique de ZnO à de nouvelles applications en optoélectronique, en spintronique et en nanotechnologie. ZnO a une ionicité qui réside à la limite entre les semi-conducteurs covalents et ioniques. La cristallisation de ZnO peut donner du ZnO avec une structure de wurtzite, de blende de zinc ou de cristal de roche (Figure I.1). La wurtzite est la phase thermodynamiquement stable aux conditions ambiantes, tandis que la blende de zinc peut être stabilisée par croissance sur des substrats cubiques. Les structures rocheuses ne peuvent être obtenues qu'à haute pression [2].



**Figure I. 1 Représentation les structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonal wurtzite [3]**

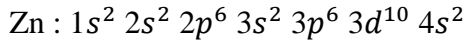
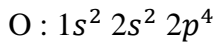
L'oxyde de zinc a une structure cristalline wurtzite de cellule unitaire hexagonale avec des paramètres de maille  $a = 3,2495 \text{ \AA}$  et  $c = 5,2069 \text{ \AA}$ , et appartient au groupe d'espace P63mc comme c'est représenté sur la (figure I.2). La structure idéale de la wurtzite est constituée de 2 sous-réseaux hexagonaux serrés (hcp) serrés, chacun consistant en une sorte d'atomes déplacés l'un par rapport à l'autre le long de l'axe  $c$ . Chaque sous-réseau contient 4 atomes d'un même type qui sont entourés de 4 atomes de l'autre type. Ces atomes sont coordonnés sur les bords d'un tétraèdre. Une structure de wurtzite idéale montre un rapport  $c/a$  de 1,63 alors que ce rapport pour le ZnO massif est de 1,60. Cette petite distorsion structurelle induit une polarisation spontanée [2].



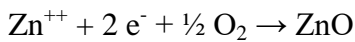
**Figure I. 2 Structure cristallographique du ZnO (wurtzite). [2]**

### I. 2. 2. Structure électronique de bande

Les configurations électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. La réaction de formation de ZnO est la suivante :



Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons. La figure I. 6 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Dans cette structure il existe en réalité six bandes  $\Gamma$  résultantes des états 2p de l'oxygène et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.

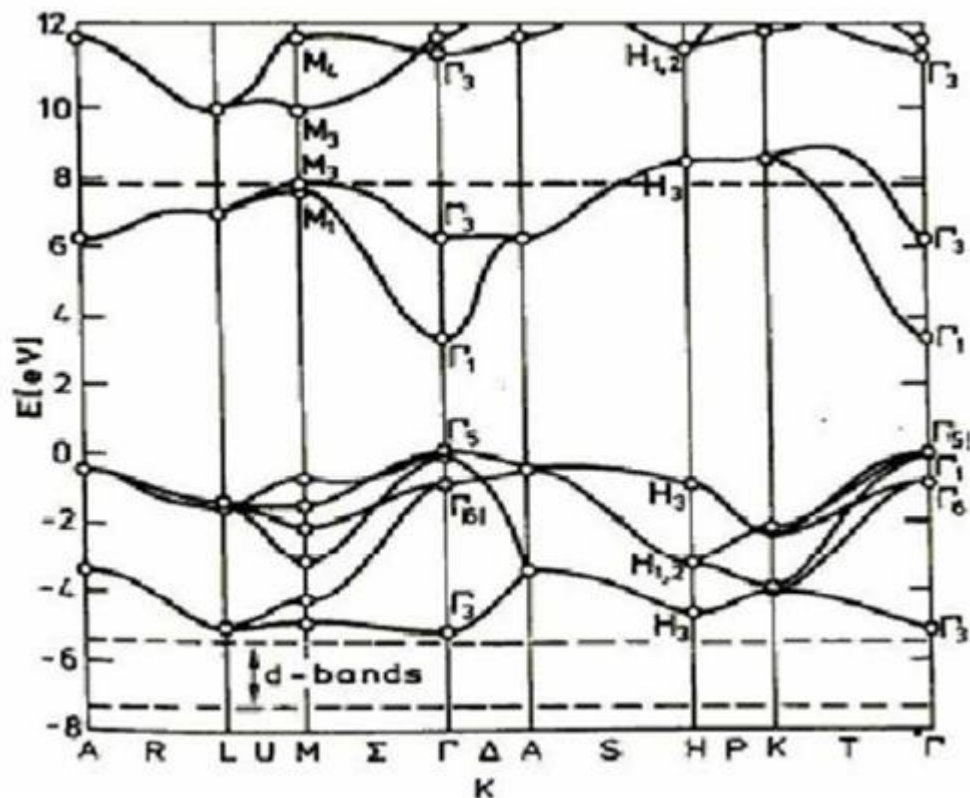


Figure I. 3 Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence). [4]

Cette figure indique que c'est un semi-conducteur à gap direct vu que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point  $\Gamma$ .

Quant à ces propriétés de conduction, le ZnO stœchiométrique est isolant mais il devient dégénéré de type n suite à la présence de défauts systématiques comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc en positions interstitielles [4].

### I. 2. 3. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe  $A^{II}B^{IV}$  qui présente un grand exciton énergie 60 meV à température ambiante. Avec une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [5]. Cette propriété le rend un candidat potentiel pour des applications électroniques et optoélectroniques. Parmi les avantages associés à un gap large on note des hautes tensions de claquage, la possibilité de supporter de fort champ électrique, la génération de faible bruit, le fonctionnement à haute température et à une puissance élevée. Le transport électrique dans le semi-conducteur peut être considéré dans deux cas :

- a) Pour des champs électriques suffisamment faibles l'énergie acquise par les électrons est dominée par l'énergie thermique et par conséquent la distribution d'énergie est in affectée par le champ électrique et par conséquent la mobilité des électrons reste indépendante de ce champ et la loi d'ohm reste vérifiée.
- b) Dans le cas d'un champ élevé, la distribution des électrons par comparaison à celle de l'état d'équilibre. Les électrons deviennent chauds et l'apparition des phénomènes transitoires est possible [6].

### I. 2. 4. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent ayant un indice de réfraction égale à 2. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra-violets.

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 de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées. Elles vont du proche UV ( $\lambda = 350$  nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde

proche de  $\lambda = 550$  nm). La figure I. 4 correspond à un spectre de photoluminescence (PL) des cristallites de ZnO dans la région UV [7].

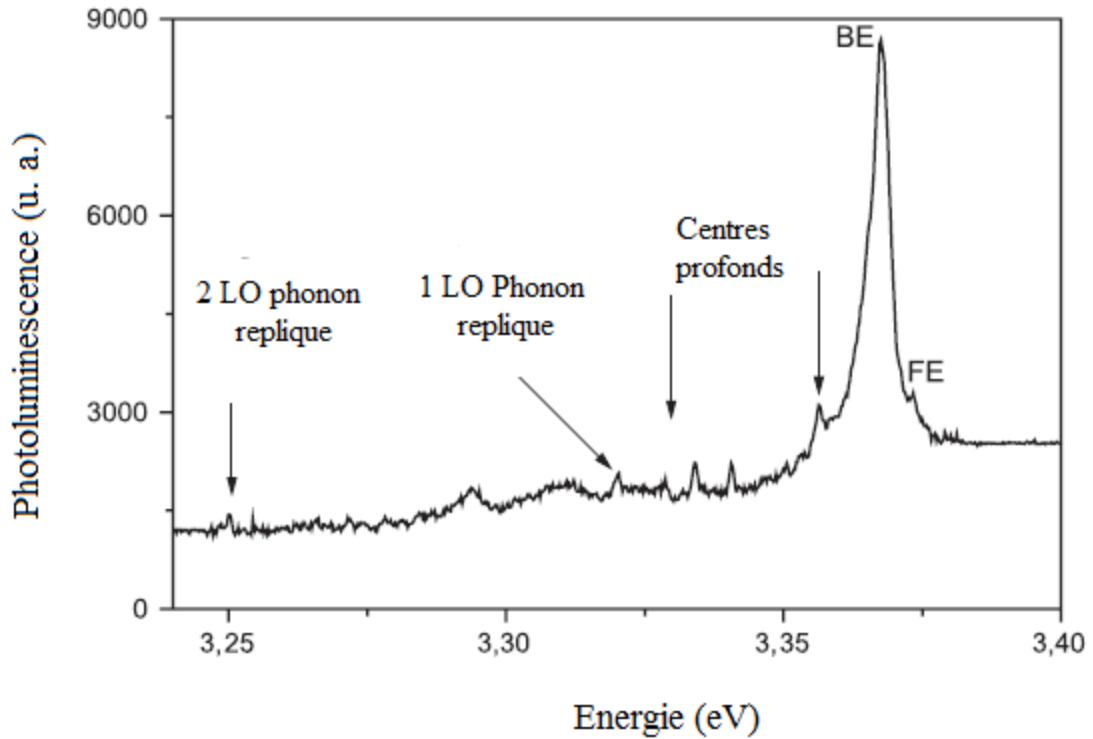


Figure I. 4 Spectre de photoluminescence de ZnO. [7]

### I. 2. 5. Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...)

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ , ...etc.). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [8].

### I. 2. 6. Applications de ZnO

<b>a- Les applications de ZnO massif</b>	<b>b- Les applications des nanoparticules de ZnO</b>
<p>Fabrication des :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Peintures.</li> <li>- Diodes lasers UV.</li> <li>- Cellules photovoltaïques.</li> <li>- Des traceurs biologiques.</li> <li>- L'alimentation du bétail.</li> <li>- L'industrie pharmaceutique.</li> <li>- L'industrie du caoutchouc et les plastiques.</li> <li>- Dispositifs à onde acoustique de surface.</li> <li>- Capteurs à gaz conducteurs.</li> <li>- Diodes électroluminescentes.</li> <li>- Cellules solaires basés sur le Si-H.</li> <li>- Sondes de gaz.</li> <li>- Fenêtres optiques que comme électrodes pour des piles solaires.</li> </ul>	<p>Fabrication des :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Céramique.</li> <li>- Produits alimentaires (additif)</li> <li>- Fabrication du béton (additif).</li> <li>- Protection contre les rayons ultraviolets.</li> <li>- La protection de dispositifs électroniques.</li> <li>- Crèmes solaires.</li> <li>- Caoutchouc et des cigarettes.</li> <li>- Réacteurs photo catalytiques.</li> <li>- Couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote.</li> </ul>

**Tableau I. 1 Applications de ZnO. [9]**

### I. 3 Capteurs de gaz

La croissance rapide des industries et l'utilisation fréquente de produits chimiques dans les industries textile, pharmaceutique, alimentaire et automobile ont contribué à une menace majeure pour la survie des êtres vivants sur Terre. L'émission de toxines nocives provenant des échappements d'automobiles et des magasins d'usine

est devenue une source majeure de pollution de l'environnement [10] comme le monoxyde de carbone CO, le propane, l'ammoniac NH<sub>3</sub>, l'ozone O<sub>3</sub>, le benzène, les gaz inflammables, l'alcool, la fumée ainsi que divers gaz toxiques comme l'hydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S), les composants volatiles COV (aldéhyde, acétone, ester). Certains des gaz ou polluants peuvent causer des pluies acides et certains peuvent même conduire au désastre du réchauffement climatique et produire de l'ozone et peuvent causer de graves problèmes à l'humanité dans les décennies à venir. Ces gaz et polluants doivent donc être détectés et réduits avec précision.

En plus des polluants, certains autres polluants via les matériaux de construction et les produits chimiques peuvent également produire des gaz dangereux qui peuvent être mortels pour la santé humaine et peuvent causer divers problèmes comme la migraine, les vertiges, les problèmes de peau, etc. les gaz qui sont émis dans l'environnement peuvent causer des dommages létaux pour les humains et l'environnement [11].

Pour surmonter ce problème, certains chercheurs ont mis au point des dispositifs à semi-conducteurs, notamment un capteur de gaz pour le contrôle de la qualité de l'air...etc. [12].

### **I. 3. 1. Définition**

Un capteur chimique est un dispositif qui transforme des informations chimiques, allant de la concentration d'un composant d'échantillon spécifique à l'analyse de la composition totale, en un signal analytiquement utile. L'information chimique, mentionnée ci-dessus, peut provenir d'une réaction chimique de l'échantillon analysé ou d'une propriété physique du système étudié.

Les capteurs chimiques contiennent deux unités fonctionnelles de base: une partie réceptrice et une partie transducteur.

Dans la partie réceptrice d'un capteur, l'information chimique est transformée en une forme d'énergie qui peut être mesurée par le transducteur.

La partie transducteur est un dispositif capable de transformer l'énergie qui transporte l'information chimique sur l'échantillon en un signal analytique utile. Le transducteur en tant que tel ne montre pas de sélectivité [13].

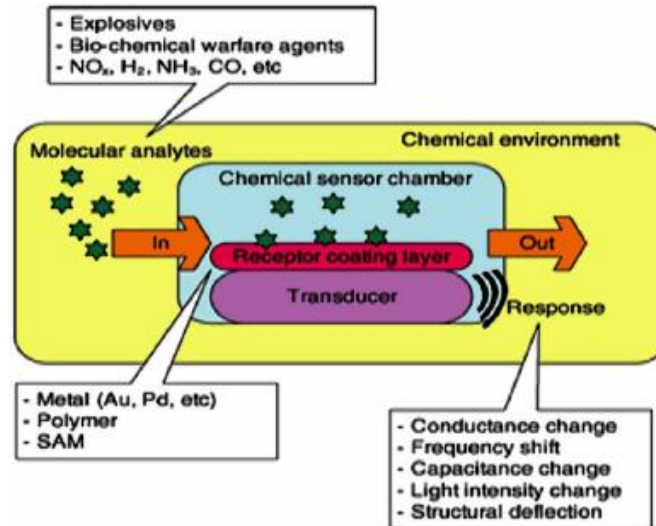


Figure I. 5 Structure générale d'un capteur de gaz chimique. [14]

### I. 3. 2. Principaux paramètres d'un capteur de gaz

Chaque capteur présente certaines propriétés et est mesuré par différentes techniques.

#### A. Sensibilité

La sensibilité  $S$ , est définie comme le rapport de la variation de la résistance dans le gaz d'essai  $\Delta R = R_a - R_g$ , à la valeur de la résistance dans l'air  $R_a$ .

Où  $R_g$  est la résistance du capteur en présence du gaz d'essai, la mesure différentielle relative est utilisée préférentiellement pour pouvoir comparer les sensibilités de capteurs (comme la réponse des capteurs de gaz est généralement non linéaire, la sensibilité n'est pas constante) est donnée par :

$$S = \frac{\Delta R}{R_a} = \frac{|R_a - R_g|}{R_a} \quad (\text{I. 1})$$

La sensibilité est aussi définie par la formule  $S = (R_0 - R_{g_s}) / R_{g_s}$ , où  $R_0$  est la résistance du capteur avant de faire passer le gaz et  $R_{g_s}$  est après le passage du gaz et l'atteinte de la valeur de saturation. D'autres ont défini cela par la mesure relative  $S = R_a / R_g$ , où  $R_a$  et  $R_g$  expriment la résistance du capteur dans l'air et dans la détection de gaz [15].

### B. Sélectivité

En général, la sélectivité d'un matériau de capteur de gaz signifie la détection chimiosensible préférentielle pour un gaz particulier en présence d'un autre gaz dans des conditions de fonctionnement similaires.

$$\text{Sélectivité} = \frac{\text{Sensibilité du capteur vis-à-vis du gaz d'interface } (S_i)}{\text{Sensibilité du capteur vis-à-vis du gaz cible } (S_g)} \quad (I.2)$$

### C. Stabilité et recyclabilité

La stabilité du matériau du capteur se réfère à sa capacité à maintenir ses propriétés de détection à plusieurs reprises et même pendant de longues durées [16].

### D. Temps de réponse et de recouvrement

Lorsqu'un gaz est exposé au capteur, le temps de réponse est généralement défini comme un temps où le signal du capteur de gaz atteint 90% du signal maximum.

Le temps pendant lequel le signal d'un capteur de gaz tombe à 10% de la ligne de base après le retrait du gaz est défini comme le temps de recouvrement du capteur (figure 6).

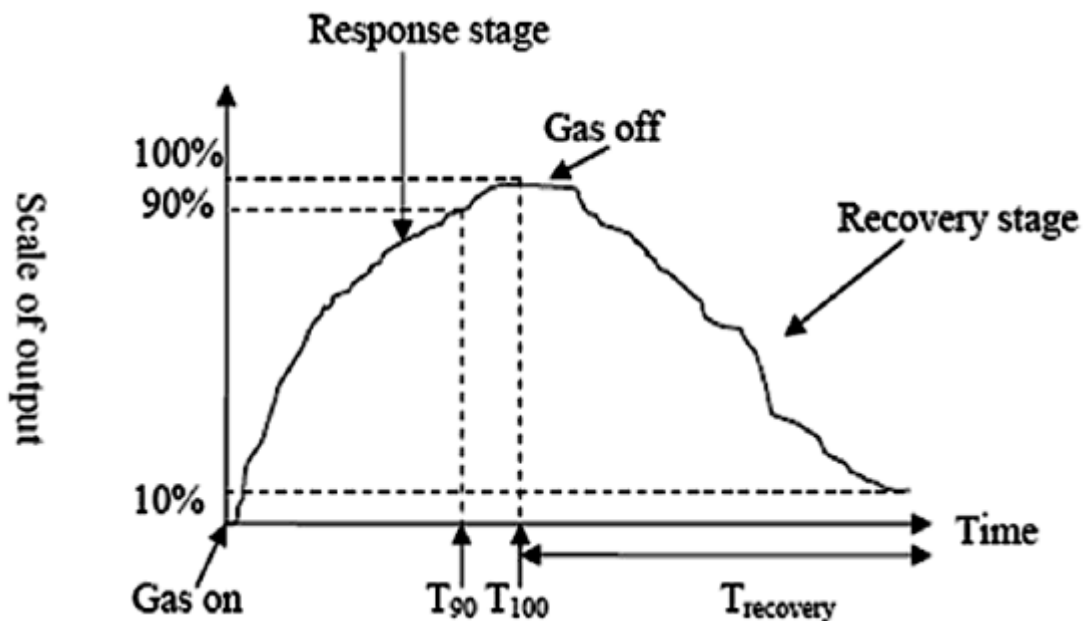


Figure I. 6 Temps de réponse et de recouvrement du capteur de gaz. [16]

### E. Répétabilité

La répétabilité est définie comme la capacité d'un capteur à répéter les mesures de concentrations de gaz lorsque la même mesure est appliquée de manière consécutive dans les mêmes conditions [14].

### I. 3. 3. Classification des méthodes de détection de gaz

La technologie de détection est basée sur les propriétés physiques des matériaux de détection et les altérations de ces propriétés lorsqu'elles sont exposées aux gaz. Certaines des propriétés physiques qui ont été largement étudiées sont les propriétés électriques, optiques, calorimétriques et acoustiques. Le tableau 2 donne une liste de ces méthodes avec leurs avantages, inconvénients et applications.

Matériaux	Avantages	Désavantages	Gaz cibles et champs d'application
Oxyde métallique semi-conducteur	À bas prix Temps de réponse court Gaz cible - large gamme Longue durée de vie	Faible sensibilité et sélectivité Sensible à l'environnement Facteurs Consommation d'énergie élevée	Applications industrielles et utilisation civile
Polymère	Haute sensibilité Temps de réponse court Faible coût de fabrication Simple, portable structure (Batterie faible consommation)	Instable sur de longues périodes Irréversibilité Mauvaise sélectivité	Surveillance de l'air intérieur Lieu de stockage des produits synthétiques (peintures, cire ou combustibles) Les lieux de travail, à savoir. industries chimiques
Nanotubes de carbone	Ultra-sensible Haut adsorbant capacité Grande surface Temps de réponse rapide Faible poids	Difficultés de fabrication et de répétabilité Coût élevé	Détection de la décharge partielle (PD)
Matériau absorbant l'humidité	À bas prix Faible poids Haute sélectivité pour la vapeur d'eau	Vulnérable à la friction Potentiel irréversible d'humidité élevée	Surveillance de l'humidité
	Haute sensibilité,	Difficulté à la	Surveillance de la

Méthodes optiques	sélectivité et stabilité longue durée de vie insensible au changement environnemental	miniaturisation coût élevé	qualité de l'air Systèmes de détection de fuites de gaz Applications de marché haut de gamme
Méthodes calorimétriques	Stable à température ambiante. à bas prix sensibilité au niveau de ppt pour la détection industrielle	Risque d'empoisonnement et d'explosion du catalyseur Les déficiences intrinsèques de la sélectivité	Gaz combustibles dans l'environnement industriel Plantes pétrochimiques Tunnels de mine Cuisines
Chromatographie des gaz	Excellente séparation haute sensibilité	Coût élevé Difficulté de miniaturisation pour les applications portables.	Analyse de laboratoire typique
Méthodes acoustiques	Longue durée de vie Pas de pollution secondaire	Faible sensibilité Sensible à l'environnement	Composants des réseaux de capteurs sans fil

**Tableau I. 2 Résumé des méthodes de détection de gaz - leurs avantages, inconvénients et applications. [17]**

### I. 3. 4. Capteurs de gaz à base de semi-conducteur

Bien qu'une variété des méthodes de capteurs de gaz telles que les polymères, les nanotubes de carbone, matériaux absorbant l'humidité, etc. elles sont testées avec succès pour des applications de détection de gaz, les capteurs de gaz d'oxyde métallique semi-conducteurs (tels que  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $WO_3$  et  $CuO$ ) ont été explorés pour détecter les gaz toxiques et inflammables tels que  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO_x$ ,  $H_2S$ , GPL et éthanol) ont été étudiés plus en profondeur et largement utilisés [17,18], en raison de leurs avantages tels que le bas coût de synthèse, la production facile, la taille compacte et l'électronique de mesure simple [19].

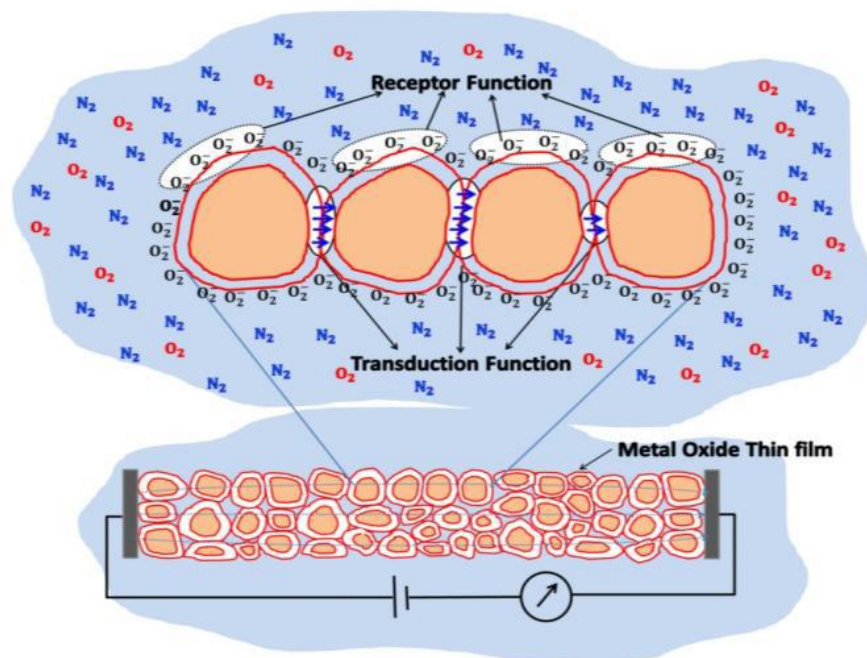
L'adsorption ou la réaction d'un gaz à la surface du matériau semi-conducteur induit une variation de la densité des électrons conducteurs dans l'élément de détection polycristallin. Cette réaction chimique peut être décrite en quatre étapes comme suit :

- 1) Pré-adsorption de l'oxygène sur la surface du matériau semi-conducteur.
- 2) Adsorption de gaz spécifique.
- 3) Réaction entre l'oxygène et le gaz adsorbé.

4) Désorption du gaz ayant réagi sur la surface [20].

### I. 3. 4. 1. Principe

Le capteur de gaz d'oxyde métallique fonctionne sur le principe de chimiorésistance. La modification de la conductivité électrique ou de la résistivité des couches minces lors de l'exposition à un gaz cible. En d'autres termes, les molécules de gaz interagissant avec les oxydes métalliques agissent comme un donneur ou un accepteur de porteurs de charge (fonction de récepteur) et modifie la résistivité de l'oxyde métallique (fonction de transduction), comme c'est représenté sur la figure I.7.



**Figure I. 7** Schéma d'un capteur de gaz à couche mince d'oxyde métallique. [21]

L'augmentation ou la diminution de la résistance du film mince d'oxyde métallique dépend du type de porteurs majoritaires dans le film semi-conducteur et de la nature des molécules de gaz (qu'elles soient oxydantes ou réductrices) dans une atmosphère ambiante.

Pour les matériaux de type n, les gaz oxydants (accepteur) augmentent la résistance du film mince tandis que les gaz réducteurs (donneur) la diminuent et sont inversement proportionnels pour les matériaux de type p [21].

### I. 3. 4. 2. Concept

Le concept de capteurs de gaz utilisant des couches minces ZnO a été proposé par Seiyama et al [22]. Tous les résultats expérimentaux démontrent que les nanofils de ZnO, en raison de la grande surface, ont un potentiel de détection de NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH [23]. Récemment, la recherche de l'amélioration des performances des capteurs de gaz à base de ZnO s'est élargie dans deux directions: l'une dopant avec des éléments métalliques et l'autre fabriquant des capteurs en utilisant une ou plusieurs nanostructures comme éléments de détection de gaz [24]. Le tableau 1 représente quelques dopants de ZnO et leur influence sur la détection.

Élément dopant du ZnO	Influence sur la détection
<b>Mn</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ferromagnétisme fort manifesté à température ambiante.</li> <li>- Forte absorption dans la gamme UV-Visible et forte émission UV.</li> <li>- Haute sensibilité.</li> <li>- Influence sur la propriété optique.</li> <li>- Moment magnétique le plus élevé possible qui influence grandement la sensibilité [25].</li> </ul>
<b>Mg</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Influence plus élevée sur sa taille de cristallite, forme, bande interdite et conductivité.</li> <li>- La limite supérieure de détection de l'hydrogène dans la gamme 100 - 400 ppm (Vijayalakshmi et al).</li> <li>- Le film mince ZnO : Mg en tant que capteur de H<sub>2</sub> avec une réponse maximale de 2,9 à 5000 ppm à une température de fonctionnement élevée de 573 K (Liu et al).</li> <li>- Ont utilisé des nanobilles de ZnO dopées au Mg pour détecter 20 ppm de CO gazeux à 623 K (Amin et al) [26].</li> </ul>
<b>Ag</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- stabilité chimique élevée [27].</li> <li>- améliore les propriétés électriques, magnétiques et</li> </ul>

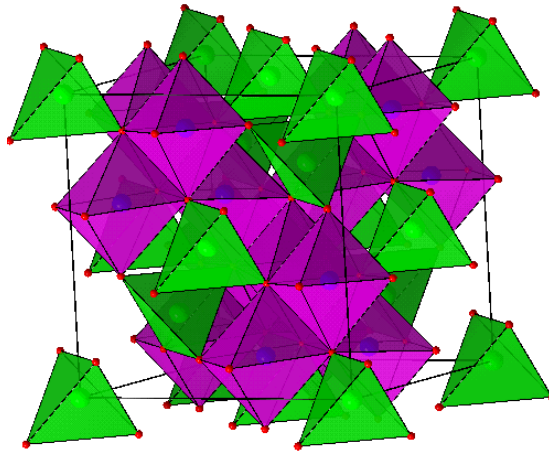
	optiques [28].
--	----------------

**Tableau I. 3 Quelques dopants de ZnO. [25-28]**

## II. Aluminate de zinc ( $ZnAl_2O_4$ )

### II.1.1. Structure de l'aluminate de zinc

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa (1915) [29]. Un grand groupe de minéraux appelés spinelles ont comme formule générale  $AB_2X_4$  où  $X$  est le plus souvent ; l'oxygène et où les états d'oxydation des métaux  $A$  et  $B$  sont respectivement +2 et +3 ; des exemples de spinelles on peut citer  $ZnAl_2O_4$ ,  $MgAl_2O_4$  [30].



**Figure II. 1 Structure spinelle  $AB_2O_4$  représentation en 3D. [31]**

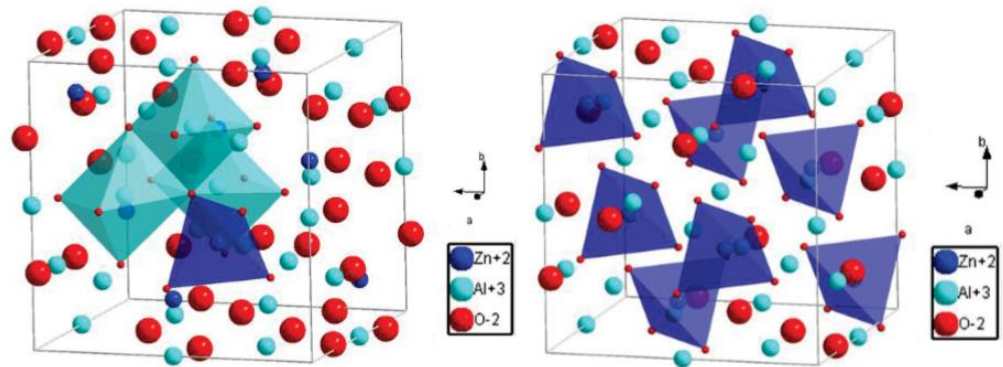
Tous les spinelles ont des taux respectifs d'occupation constants des sites  $O_c$  et  $T_d$  mis en évidence par la formule  $[T_d][O_c]_2O_4$  en relation direct avec la formule brute  $AB_2O_4$  [32].

Les cations  $A$  et  $B$  peuvent présenter différents degrés d'oxydation. Ainsi, pour préserver l'électro-neutralité de la composition, trois familles de phases spinelles sont distinguées (Tableau II.1) [33].

Nom de la famille	Degré d'oxydation cation	
	A	B
2/3	+2	+3
4/2	+4	+2
6/1	+1	+1

**Tableau II. 1 Dénomination et caractéristiques des familles de spinelles.** [34]

La structure spinelle a pour formule brute  $AB_2O_4$ ,  $A$  étant un cation divalent et  $B$  un cation trivalent. L'aluminate de zinc se cristallise dans le système cubique, dans l'espace de groupe  $Fd3m$ . La maille unitaire de la structure cristalline spinelle comporte 32 anions  $O^{2-}$  disposée en un sous-réseau de bravais cubique à faces centrées (*cfc*). 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.



**Figure II. 2 Structure cristalline de type spinelle. Composé : ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en turquoise les octaèdres AlO<sub>6</sub> et en bleu foncé les tétraèdres ZnO<sub>4</sub>.** [33]

Dans les tables cristallographiques, les coordonnées de chaque site sont données avec deux origines possibles pour la maille, selon que celle-ci est prise sur un site tétraédrique occupé (origine en  $\bar{4}3m$ ), ou sur un site octaédrique vide (origine en  $\bar{3}m$ ). On peut voir ces coordonnées dans le tableau suivant [34]:

Site cristallin	Équipoint	Symétrie	Coordonnées (origine en $\bar{4}3m$ )	Coordonnées (origine en $\bar{3}m$ )
Site cationique tétraédrique (A)	8a	$\bar{4}3m$	0, 0, 0 ; 1/4, 1/4, 1/4	1/8, 1/8, 1/8 ; 7/8, 7/8, 7/8
Lacune tétraédrique	8b	$\bar{4}3m$	1/2, 1/2, 1/2 ; 3/4, 3/4, 3/4	3/8, 3/8, 3/8 ; 5/8, 5/8, 5/8

Site cationique Octaédrique (B)	16d	$\bar{3}m$	5/8, 5/8, 5/8 ; 5/8, 7/8, 7/8 ; 7/8, 5/8, 7/8 ; 7/8, 7/8, 5/8	1/2, 1/2, 1/2 ; 1/2, 1/4, 1/4 ; 1/4, 1/2, 1/4 ; 1/4, 1/4, 1/2
Lacune octaédrique	16c	$\bar{3}m$	1/8, 1/8, 1/8 ; 1/8, 3/8, 3/8 ; 3/8, 1/8, 3/8 ; 3/8, 3/8, 1/8	0, 0, 0 ; 0, 1/4, 1/4 ; 1/4, 0, 1/4 ; 1/4, 1/4, 0
Site anionique	32e	3m	u, u, u ; u, $\bar{u}$ , $\bar{u}$ ; $\bar{u}$ , u, $\bar{u}$ ; $\bar{u}$ , $\bar{u}$ , u ; 1/4-u, 1/4-u, 1/4-u ; 1/4+u, 1/4+u, 1/4-u ; u ; 1/4+u, 1/4-u, 1/4+u ; 1/4-u, 1/4+u, 1/4+u ;	u, u, u ; $\bar{u}$ , $\bar{u}$ , $\bar{u}$ ; u, 1/4-u, 1/4-u ; 1/4-u, u, 1/4-u ; 1/4-u, 1/4-u, u ; $\bar{u}$ , 3/4+u, 3/4+u ; 3/4+u, $\bar{u}$ , 3/4+u ; 3/4+u, 3/4+u, $\bar{u}$

Tableau II. 2 Coordonnées dans la structure spinelle. [34]

### II.1.2. Inversion de structure

Un spinelle inverse a pour formule  $[B][AB]O_4$  et le type de site occupé est  $[T_d][O_c]_2O_4$ :

Nature du site	Site Td occupé	Site Oh occupé
Spinelle direct (A)(B) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	A	B
Spinelle inverse (B)(AB)O <sub>4</sub>	B	A, B

Un atome  $B$  est dans un site tétraédrique et un atome  $A$  et un atome  $B$  sont dans des sites octaédriques (un certain degré de désordre de cations) [35].

Trois grandes catégories de spinelles se distinguent selon leur degré d'inversion :

- Les spinelles directes où  $\lambda = 0$  ( $\lambda$  étant le paramètre d'inversion), dans ce cas tous les cations  $A$  occupent uniquement les sites tétraédriques.

- Les spinelles inverses où  $\lambda = 0,5$ , dans ce cas la moitié des cations  $B$  occupent les sites tétraédriques alors que l'autre moitié des cations  $B$  ainsi que les cations  $A$  occupent les sites octaédriques.

- Les spinelles statistiquement désordonnées  $\lambda = 0,33$  où les cations  $A$  et  $B$  occupent à la fois les sites tétraédriques et octaédriques tels que la distribution statistiquement aléatoire des cations sur les deux sites cristallographiques soit égale à 0,33 [36].

Et il y a tous les spinelles qui ne sont ni l'un, ni l'autre. Ces spinelles sont caractérisés par le taux d'inversion défini par le paramètre  $\lambda$  ( $0 \leq \lambda \leq 0,5$ ).

Spinnelle normal	Spinnelle intermédiaire	Spinnelle inverse
$\lambda = 0$	$0 \leq \lambda \leq 0,5$	$\lambda = 0,5$
$[A][B]_2O_4$	$[B_{2\lambda}A_{(1-2\lambda)}]_{Td}[A_{2\lambda} B_{2(1-\lambda)}]_{Oh}O_4$	$[B][AB]O_4$

Taux d'inversion d'un spinnelle : c'est la fraction d'atomes B dans les sites tétraédrique.

$$\lambda = \frac{\text{nombre d'atomes B en sites tétraédriques}}{\text{nombre total d'atomes B}} = \frac{\text{nombre d'atomes B en sites tétraédriques}}{2} \quad (I.3)$$

Certains auteurs se réfèrent au degré d'inversion  $y$  ( $y = 2\lambda$ ) [32].

La température influe sur le paramètre d'inversion. O'Neill et Navrotsky ont proposé un modèle qui relie le paramètre d'inversion à la variation d'enthalpie du matériau.

A noter également que l'influence de la température dépend du spinnelle considéré. A titre de comparaison, pour une température d'environ 1200°C, le spinnelle  $MgAl_2O_4$  aura un paramètre d'inversion environ 7 fois supérieur à celui de  $ZnAl_2O_4$  [34].

O'Neill et Dollase (1994) ont réalisé une étude structurale détaillée des échantillons de poudre d'aluminate de zinc recuits dans la plage de température de 700 à 1400 °C puis rapidement trempés dans l'eau. Ils ont trouvé que le paramètre de maille unitaire avait légèrement augmenté et le paramètre de position de l'oxygène  $u$  diminuait légèrement pendant le recuit, reflétant une petite augmentation du paramètre d'inversion  $\delta$  (0,01-0,06 en fonction de la température de recuit). De même, le paramètre de maille  $a$  de l'échantillon de poudre recuite à 1200 °C s'est révélé égal (dans l'écart type) au paramètre de maille unitaire de l'échantillon monocristallin recuit à la même température. De ces recherches, les auteurs ont conclu que la gahnite possède généralement une structure spinnelle normale indépendamment de la température. Contrairement à la structure de l'aluminate de zinc, la structure de l'aluminate de cobalt ( $CoAl_2O_4$ ) présente une inversion prononcée même à température ambiante ( $\delta = 0,155$ ) comme ont constaté Toriumi et al. (1978). Nakatsuka et al. (2003) ont réalisé une étude structurale au moyen de la diffraction des rayons X sur poudre et du raffinement de la structure Rietveld des échantillons de  $CoAl_2O_4$  dans le même sens [37].

## II. 2. Propriétés optoélectroniques

Les oxydes spinelle forment une gamme importante de composés céramiques présentant de grandes propriétés électriques, mécaniques, magnétiques et optiques intéressantes. Parmi eux, les oxydes de magnésium, de zinc et d'aluminium qui cristallisent dans la structure spinelle. Ces oxydes spinelle sont des semi-conducteurs (SC) à grand gap avec de nombreuses applications optiques, géophysiques et magnétiques [38]. 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 [39].

Les propriétés optoélectroniques des oxydes de type spinelle, comme la plupart des oxydes de métaux de transition (OMT), sont directement reliées à leurs structures de bandes. De manière générale, la bande de valence (BV) est constituée d'orbitales d'oxygène pleines (orbitales  $2p^6$ ) alors que la bande de conduction (BC) est constituée principalement d'orbitales du cation d vides. Suivant la valeur de la bande interdite (différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction appelée gap), l'oxyde présentera un caractère isolant ou semi-conducteur plus ou moins affirmé.

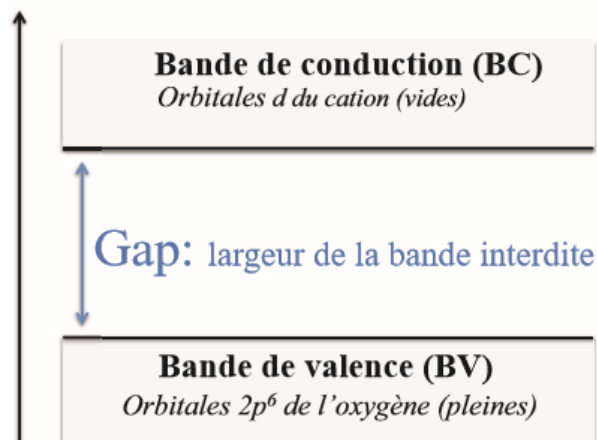


Figure II. 3 Représentation simplifiée du diagramme de bande d'un OMT. [36]

Les propriétés d'absorption de lumière des oxydes de type spinelle comme les OMT sont principalement liées à des transferts de charges de diverses natures dans le matériau:

- Transfert de charges inter-atomiques qui peut se faire entre anion et cation (transitions p-d) ou entre cations (transitions d-d) donnant naissance à de larges fronts d'absorption.
- Transfert de charges intra-atomiques (transitions d-d sur un même cation) qui n'est valable que dans certains cas (effet des champs des ligands) [36].

Pour un ion de métal de transition isolé, chaque électron a une égale probabilité d'occuper l'une des orbitales "d" disponibles, puisqu'elles sont dégénérées. Lorsque cet ion est placé dans une structure cristalline, un champ électrostatique non-sphérique lève la dégénérescence des orbitales "d" d'une manière qui dépend du type, de la position et de la symétrie des ligands autour de l'ion de transition. Lorsqu'un ion de transition est en coordination octaédrique avec six ligands (anions par exemple), les électrons, qui occupent les orbitales "d", sont repoussés par les charges négatives des ligands et des niveaux énergétiques dégénérés s'élèvent [40].

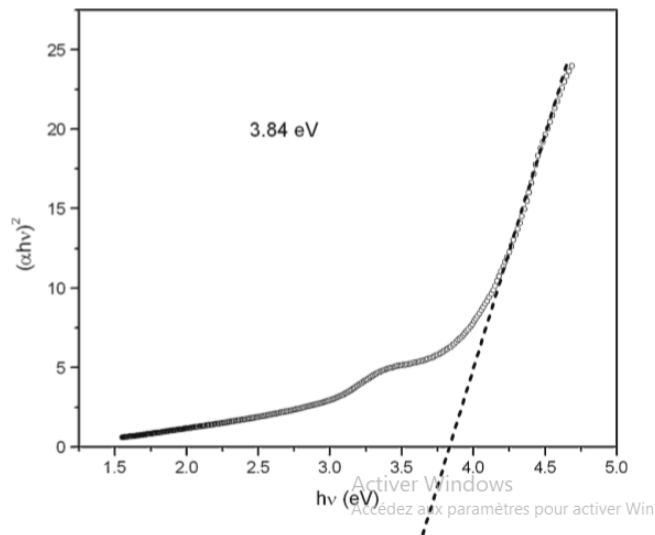
### II. 3. Absorption optique de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

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 [41]. Quand le semi-conducteur est illuminé, les électrons absorbent les photons et subissent des transitions vers les niveaux élevés. 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 valence sont 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 [42]. Les spectres d'absorption des particules d'aluminate de zinc en mode de transmission ont été enregistrés en dispersant les particules uniformément dans une paraffine liquide, dans la gamme de longueur d'onde de 225 à 800 nm. Pour un matériau semi-conducteur à bande interdite directe, le coefficient d'absorption près de la limite de la bande est donné par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{I. 4})$$

où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $h\nu$  l'énergie du photon,  $E_g$  l'écart d'énergie et  $A$  est une constante en fonction du type de transition. L'équation I (4), pour toute énergie peut être réarrangée et écrite sous la forme :

$$(h\nu)^2 = A^2(h\nu - E_g) \quad (I.5)$$



**Figure II. 4 Tracé de Tauc pour déterminer la forme optique de l'énergie du gap à partir du spectre d'absorption UV-visible. [43]**

De l'équation I (5) il est clair quand  $h\nu = 0$ ,  $E_g = h\nu$ . L'écart d'énergie est déterminé en traçant  $(\alpha h\nu)^2$  contre  $h\nu$  et en trouvant l'intersection sur l'axe  $h\nu$  en extrapolant la courbe à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  comme le montre la figure II. 4. Une énergie de bande interdite de 3,84 eV a été observée, ce qui est légèrement supérieur à la bande interdite signalée de l'aluminate de zinc en masse, ce qui suggère un décalage bleu qui peut être attribué au confinement quantique dû à la petite taille des particules d'aluminate de zinc [43].

#### II. 4. Propriétés catalytiques

Les spinelles  $ZnAl_2O_4$  d'aluminate de zinc sont largement utilisés comme matériaux catalytiques et électroniques [44] du toluène gazeux, reformage à la vapeur d'éthanol, hydro formulation combustion de suie sous atmosphère  $NO_x/O_2$ , transestérification d'huile végétale et combustion d'isobutane. La dégradation photocatalytique des polluants organiques dans l'eau comme le colorant, le phénol et le pesticide [45]. De plus, leurs propriétés optiques en font un matériau d'intérêt pour les pigments et les revêtements céramiques [46]. De nos jours, pour des raisons

environnementales, l'utilisation de plantes extraites a augmenté. La teneur en extrait végétal tel que les flavonoïdes, les tanins et les terpénoïdes a été utilisée comme agents réducteurs, coiffants et chélatants pour la synthèse de matériaux. Le contenu de l'extrait végétal fournit également des matériaux de différentes tailles et morphologies. Par conséquent, l'utilisation d'extraits de plantes pour les matériaux de préparation a attiré l'attention comme une alternative simple et fiable à la procédure chimique. Il existe de nombreux rapports sur l'utilisation de plantes extraites pour les matériaux de synthèse. L'extrait végétal de Sesamum (*Sesamun indicum* L.) a été utilisé pour la synthèse de  $ZnAl_2O_4$ . Le sésamum qui contient des flavonoïdes, des tanins, des coumarines, des curcumanoïdes, des xanthons, des phénoliques, des lignanes et du terpénoïde a été utilisé pour la préparation de  $ZnAl_2O_4$ . L'extrait de Sesamun simplifie le processus et fournit une méthode alternative pour la voie simple et économique de la synthèse des nanoparticules  $ZnAl_2O_4$  [47].

Récemment, le nano-composite  $ZnO / ZnAl_2O_4$  a été évalué pour la photodégradation du colorant de méthyle orange sous irradiation artificielle à la lumière UV. Foletto et al ont observé une activité photo-catalytique satisfaisante des particules de  $ZnAl_2O_4$  pour la dégradation du colorant rouge, Procion, à partir d'une solution aqueuse. L'activité photo-catalytique de la gahnite ( $ZnAl_2O_4$ ) synthétisée mécano-chimiquement a été testée pour la dégradation du colorant ; black chromium acidic sous irradiation UV. Les nano-sphères de  $ZnAl_2O_4$  synthétisées par une méthode chimique en phase liquide ont montré une bonne activité photocatalytique dans la dégradation du colorant Rhodamine B. L'évaluation photocatalytique sous irradiation UV du système  $ZnO / ZnAl_2O_4$  est supérieur à celle du  $ZnO$  [45].

## II. 5. Applications

La croissance contrôlable des matériaux d'oxyde est un domaine de recherche important, avec des applications allant des dispositifs photoniques, des oxydes conducteurs transparents (TCO) et de l'électronique à haute température (HTE) aux applications de catalyse et de biocompatibilité. Parmi ces oxydes, les matériaux spinelles (du type  $AB_2O_4$ ) ont été largement étudiés, leurs mécanismes de croissance et leurs propriétés structurales faisant l'objet de recherches approfondies [48]. La bande optique des semi-conducteurs polycristallins  $ZnAl_2O_4$  est de 3,8 eV [49], ce qui indique que  $ZnAl_2O_4$  est transparent pour les longueurs d'onde de lumière  $> 320$  nm le rendant utile dans les dispositifs photoélectroniques ultraviolets [50]. Pour les applications dans

le domaine catalytique, la surface spécifique élevée de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  est primordiale. En général, la synthèse de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  mésoporeux nanocristallin vaudra la peine d'être étudiée en raison de sa surface relativement élevée.  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  est généralement synthétisé par calcination à haute température d'oxydes mixtes de zinc et d'aluminium ou produits d'imprégnation d'une alumine poreuse de surface élevée avec une solution de zinc [51].  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  a plusieurs applications telles que: catalyseur pour le craquage, la déshydratation, l'hydrogénation et la déshydrogénation dans les industries chimiques et pétrochimiques; support de catalyseur pour les catalyseurs de platine et de cuivre en raison de sa stabilité thermique, de sa faible acidité et de son comportement hydrophobe et comme films ou revêtements antireflet. La topographie de surface est un caractère très important des revêtements et des films et peut affecter sensiblement les propriétés mécaniques, optiques, électriques et biologiques des matériaux. La topographie des films ou des revêtements peut être induite par sa relaxation inhérente, la rugosité mécanique, la structuration chimique et même les champs électriques [22]. De plus, leurs propriétés optiques en font un matériau d'intérêt pour les pigments et enduits céramiques. Comme céramiques la ghanite est utilisée pour améliorer la résistance à l'usure et pour les bonnes propriétés mécaniques [50].

### III. Mélange d'oxydes $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

Le développement de capteurs de gaz pour surveiller les gaz toxiques et combustibles est impératif en raison des préoccupations relatives à la pollution de l'environnement et aux exigences de sécurité pour l'industrie. En général, les capteurs fournissent une interface entre l'équipement électronique et le monde physique typiquement en convertissant des quantités physiques ou chimiques non électriques en signaux électriques. Récemment, des capteurs de gaz basés sur les oxydes métalliques semi-conducteurs tels que  $\text{SnO}_2$  et  $\text{ZnO}$  se sont révélés très utiles pour détecter les gaz toxiques. Le principe de détection fondamental repose sur le changement de conductivité des capteurs lorsqu'ils sont exposés à certains gaz cibles à des températures modérées. Le concept de capteurs de gaz utilisant des couches minces  $\text{ZnO}$  a été proposé par Seiyama et al.  $\text{ZnO}$  est sensible à de nombreux gaz d'intérêt comme les hydrocarbures, l'hydrogène  $\text{H}_2$ , l'oxygène,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ , etc., et a une stabilité satisfaisante [52]. De plus,  $\text{ZnO}$  a montré une plus grande sensibilité aux divers gaz réducteurs. Pour améliorer les caractéristiques de détection de gaz de ces capteurs, des matériaux de taille nanométrique, qui ont une activité de surface élevée en raison de

leurs rapports surface / volume accrus, ont été largement étudiés dans le domaine des capteurs de gaz. En outre, il existe de nombreuses publications de recherche sur l'utilisation du dopage des matériaux, l'ajout des additifs de métaux nobles, la multiplication des pellicules et des oxydes [53]. Les réactions à l'état solide de type  $AO + B_2O_3 / AB_2O_4$  sont un moyen courant de fabriquer des oxydes spinelles. L'idée initiale de revêtir un nanofil de ZnO d'une fine couche d' $Al_xO_y$  était une couche de passivation de surface pour réduire la recombinaison de charge indésirable. Deux études indépendantes ont montré qu'une couche de recouvrement  $Al_xO_y$  abaisse de manière efficace les émissions à niveau profond. Un tel recouvrement d'alumine semble utile pour l'application de nanofils de ZnO en tant qu'électrodes photoélectriques dans des cellules solaires à colorant en réduisant la recombinaison des paires électron-trou générées par les photons sur la surface du nanofil [54].

L'aluminate de zinc ( $ZnAl_2O_4$ ) et le gallate de zinc ( $ZnGa_2O_4$ ) sont des semi-conducteurs à large bande interdite avec des écarts de bande signalés de 3,8 - 3,9 et 4,4 - 5,0 eV, respectivement. Ces structures à large bande interdite sont utiles dans des applications photo-électroniques et optiques et sont étudiées en tant que matériaux candidats pour des revêtements optiques réfléchissants dans des applications aérospatiales. En raison de leur large bande interdite, ils ont suscité beaucoup d'intérêt en tant que matériaux d'oxyde conducteur transparent (TCO). Pour une conception matérielle efficace à cette fin, une bonne connaissance des propriétés électroniques de ces matériaux est essentielle [55]. Le matériau  $ZnAl_2O_4$  a été utilisé dans de nombreuses réactions catalytiques, telles que les réactions de craquage, de déshydratation, d'hydrogénation et de déshydrogénation. En tant que matériau semi-conducteur à large bande,  $ZnAl_2O_4$  a également été utilisé comme hôte de phosphore dopant avec des ions Mn et terres rares [56]. La synthèse de  $ZnAl_2O_4$  est généralement réalisée par le procédé céramique typique impliquant la calcination du mélange physique de précurseurs ( $Al_2O_3$  et ZnO) à des températures considérablement élevées de l'ordre de 1000 °C ou plus [57]. Les oxydes métalliques tels que  $TiO_2$ , ZnO,  $SnO_2$  et  $In_2O_3$  sont des matériaux semi-conducteurs qui ont été étudiés en détail en raison de leur utilisation potentielle dans des applications de photo-catalyse et de détection de gaz. Les oxydes nano-structurés présentent des avantages majeurs en raison de leur rapport surface / volume élevé et de leur cristallinité élevée par rapport aux matériaux conventionnels [58]. La dégradation photo-catalytique des déchets de colorants est très importante en raison des

normes de plus en plus strictes de contrôle de la pollution de l'environnement avant leur rejet dans l'environnement. Des activités photo-catalytiques élevées font que les photo-catalyseurs semi-conducteurs (tels que  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$ ) présentent une vitesse de purification beaucoup plus élevée que les charbons actifs et les zéolites dans les eaux usées de colorants. Comparé au photo-catalyseur classique et important à base de  $\text{TiO}_2$ , l'oxyde de zinc semble être une alternative appropriée, en raison du coût de synthèse relativement bas, la faible toxicité, les grands rendements quantiques, la stabilité chimique élevée et la similarité du mécanisme de photo-dégradation au  $\text{TiO}_2$  [59]. La dégradation des colorants organiques en utilisant  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  comme photo-catalyseur en mélange avec  $\text{ZnO}$  est rapportée dans la littérature. Récemment, le nano-composite  $\text{ZnO} / \text{ZnAl}_2\text{O}_4$  a été évalué pour la photo-dégradation du colorant de méthyle orange sous irradiation artificielle à la lumière UV. Une analyse photo-catalytique sous irradiation UV montre que les microsphères de  $\text{ZnO} / \text{ZnAl}_2\text{O}_4$  présentent une performance de photodégradation fortement améliorée du colorant bleu de méthylène par rapport à la poudre commerciale de  $\text{ZnO}$  [60].

**Index des références bibliographiques :****Premier Chapitre**

- [1] N. Narayana, N. K. Deepaka, « B-N Codoped p type zno thin films for optoelectronic applications ». DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017>.
- [2] K. Vernieuwe, « Synthesis of aqueous inks for the deposition of Al doped ZnO thin films and patterns ». Thesis submitted in fulfilment of the requirements for the degree of Doctor (Ph.D.) in Science : Chemistry.
- [3] [https://www.memoireonline.com/11/10/4089/m\\_Etude-du-dopage-des-couches-minces-de-ZnO-elaborees-par-spray-ultrasonique4.html](https://www.memoireonline.com/11/10/4089/m_Etude-du-dopage-des-couches-minces-de-ZnO-elaborees-par-spray-ultrasonique4.html) 2018.
- [4] M. Mostefa, « Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel ». Thèse de doctorat, Université Mohamed khider de Biskra, 2014.
- [5] S. Benramache, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium ». Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2012.
- [6] A. Mosbah, « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc ». Thèse de doctorat, université Mentouri Constantine, 2009.
- [7] B. Hannane, « Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs ». Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2007.
- [8] A. Moustaghfir, « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate ». Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, 2004.
- [9] E. Abdellah, « Contribution au Développement des matériaux nano-composites a base de zno et polymère etude structural et optique ». Mémoire de Magister, Université des frères Mentouri Constantine, 2015.
- [10] S. Chaudhary, A. Umar, K. K. Bhasin, S. Baskoutas, « Chemical Sensing Applications of ZnO Nanomaterials ». Materials 11, 287, 2018.
- [11] A. Nayyar<sup>1</sup>, V. Puri, Dac-Nhuong Le, « A comprehensive review of semiconductor type gas sensors for environmental monitoring ». DOI: 10.18488/journal.76/2016.
- [12] B. Supriya. B. Jagdalea , L. Vithoba. A. Sharadrao, S. Pramod, P. Harish, « Preparation, characterization of 1D ZnO nanorods and their gas sensing properties ». DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.

- [13] A. Hulanicki, S. Geab, F. Ingman, « Chemical sensors definitions and classification ». Vol. 63, No. 9, pp. 1247-1250, 1991.
- [14] S. Pirsia, « Materials Science and engineering : Concepts, methodologies, tools, and applications, chapter 22 : chemiresistive gas sensors based on conducting polymers ». Doi : 10.4018/978-1-5225-1798-6.
- [15] G. Eranna, « METAL oxide nanostructures as gas sensing devices », A Taylor & Francis book.
- [16] R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar, A.Umar, « Zinc oxide nanostructures for NO<sub>2</sub> gas–sensor applications:a review ». DOI 10.1007/s40820-014-0023-3.
- [17] P. Padmashri, P. Aniroodha, « Nanoparticle films for gas sensing applications: greener approaches ». Vol. 9 No. 01, July-September 2014.
- [18] M. K. Deore, G. H. Jain, « Studies on ethanol gas sensing properties of al<sub>2</sub>o<sub>3</sub>-doped ZnO thick films ». Journal of petroleum science research, Vol3 Issue 2, 2014.
- [19] Y. Sun, S. Liu, F. Meng, J. Liu, Z. Jin, L. Kong, J. Liu, « Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review ». Doi: 10.3390/s120302610.
- [20] D. Lee, D. Lee, « Environmental gas sensors ». vol. 1, no. 3, october 2001.
- [21] P. Shankar, J. B. B. Rayappan, « Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases - A review ». Science Jet 2015.
- [22] M. Hjiri, L. El Mir, S. G. Leonardi, « Synthesis, characterization and sensing properties of azo and izo nanomaterials ». Doi:10.3390/chemosensors2020121.
- [23] U. Ozgur, M. Ieee, D. Hofstetter, H. Morkoc, « ZnO devices and applications: a review of current status and future prospects ». Ieee 98, issue 7, 1255-1268, 2010.
- [24] J. Qi, H. Zhang, S. Lu, X. Li, M. Xu, Y. Zhang, « High performance indium-doped zno gas sensor ». Article ID 954747, 2015.
- [25] R. S. Ganesh, E. Durgadevi, M. Navaneethan, V. L. Patil, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, S. Kawasaki, P. S. Patil, Y. Hayakawa, « Low temperature ammonia gas sensor based on Mn-doped ZnO nanoparticle decorated microspheres ». Journal of Alloys and Compounds 721 (2017) 182-190.
- [26] A. J. Kulandaisamy, J. R. Reddy, P. Srinivasan, K. J. Babu, G. K. Mani, P. Shankar, J. B. B. Rayappan, « Room temperature ammonia sensing properties of ZnO thin films grown by spray pyrolysis: Effect of Mg doping ». Journal of Alloys and Compounds 688 (2016) 422e429.

- [27] P. Fageria, S. Gangopadhyayb, S. Pande, « Synthesis of ZnO/Au and ZnO/Ag nanoparticles and their photocatalytic application using UV and visible light ». DOI: 10.1039/c4ra03158j.
- [28] R. S. Ganesh, E. Durgadevi, M. Navaneethan, V. L. Patil, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, S. Kawasaki, P.S. Patil, Y. Hayakawa, « Controlled synthesis of Ni-doped ZnO hexagonal microdiscs and their gas sensing properties at low temperature ». *Chemical Physics Letters* 689 (2017) 92–99.
- [29] K. Belakroum, « Magnétisme et structure dans le système spinelle  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  ( $1,00 \leq y \leq 1,30$ ) : Frustration et comportement verre de spin ». Thèse de doctorat en physique, Université Mentouri-Constantine (2009).
- [30] E. Houseroft, A. G. Chaepe, « Chimie inorganique ». 3<sup>ème</sup> Editoin De Boeck 2010.
- [31] [ressources.univ-lemans.fr/spinelle.html](http://ressources.univ-lemans.fr/spinelle.html), 2018.
- [32] J. Angenault, « Symétrie and structure cristalochimie du solide ». Vuibert nouvelle collection de chimie.
- [33] L. Cornu, « Matériaux X-chromo luminescents de type spinelle et elpasolite : relation structure-propriétés ». Thèse de doctorat, Université de bordeaux, 2014 Français.
- [34] A. Quentin, « Modification structurales de spinelles sous irradiation ». Thèse de doctorat de l'Université de coen.
- [35] [http://public.iutenligne.net/chimie/valls/chimie-du-solide/ternaires\\_spinelle](http://public.iutenligne.net/chimie/valls/chimie-du-solide/ternaires_spinelle), 2018.
- [36] J. Popovic, E. Tkalcec, B. Grzeta, S. Kurajica, B. Rakvin, « Inverse spinel structure of Co-doped gahnite ». *American Mineralogist*, Volume 94, pages 771–776, 2009.
- [37] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltachea, M. Rérat, H. Reshak, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, « Full-potential calculations of structural, elastic and electronic properties of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  compounds ». *Physics Letters A* 344 (2005) 271–279.
- [38] Z. Zhang, Y. Wang, « Investigation of the electronic structure and photoluminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{Sr}_2\text{Mg}_1$  ». *Chinese Science Bulletin*, 57 : 8 2012, Doi : 10.1007/s11434-011-4946-5.
- [39] G. SALEK, « Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) et  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  ». Thèse de doctorat, Université Toulouse 2013.

- [40] S. Derradji, « Etude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés des oxydes de la structure spinelle NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ». Thèse de doctorat, Université Mohamed khider-Biskra -2015.
- [41] S. Moualkia, « Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) ». Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine 2010.
- [42] M. Kumar, V. Natarajan and S. V. Godbole, « Synthesis, characterization, photoluminescence and thermally stimulated luminescence investigations of orange red-emitting Sm<sup>3+</sup> doped ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphor ». Bulletin Materials Science, 37: 6 (2014).
- [43] E. M. A. Jamal, D. S. Kumar, M. R. Anantharaman, « On structural, optical and dielectric properties of zinc aluminate nanoparticles ». Bull. Mater. Sci, Vol. 34, No. 2, 2011.
- [44] C.-C. Yang, S.-Y. Chen, S.-Y. Cheng, « Synthesis and physical characteristics of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Eu core-shell structure via hydrothermal route ». Powder technology 148(2004)3-6.
- [45] S.-F. Wang, G.-Z. Sun, L.-M. Fang, L. Lei, X. Xiang, X.-T. Zu, « A comparative study of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized from different aluminum salts for use as fluorescence materials », Scientific reports, 21 January 2015.
- [46] X. Li, Z. Zhu, Q. Zhao, L. Wang, « Photocatalytic degradation of gaseous toluene over ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Prepared by different methods :A comparative study ». Journal of hazardous materials, 186(2011)2089-2096.
- [47] E. Angasa, I. N. Sari, P. K. Wardani, Ghufira, S. P. Yudha and I. Gustian, « Synthesis of Zinc Aluminate (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) by using water extract of Impatiens balsamina L ». Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2015, 7(10):518-521.
- [48] J.-P. Mosnier, M. O. Heury, « Growth and characterisation of epitaxially ordered zinc aluminate domains on c-sapphire ». Thin Solid Films, 516 (2008) 1725–1735.
- [49] B. S. Barros, P. S. Melo, R. H. G. A. Kiminami, A. C. F. M. Costa, G. F. de Sa, S. Alves Jr, « Photophysical properties of Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup>-doped ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphors obtained by combustion reaction ». J Mater Sci (2006) 41:4744–4748.
- [50] M. G.-Hipoilto, O. H.-Pérez, O. A.-Fregoso, E. Matinez, J. G.-Mendoza, Falcony, « Characterization of europium doped zinc aluminate luminescent coatings synthesized by ultrasonic spray pyrolysis process ». Optical Materials 22 (2003) 345–351.
- [51] X. Tian, L. Wan, K. Pan, C. Tian, H. Fu, K. Shi, « Facile synthesis of mesoporous ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films through the evaporation-induced self-assembly method ». Journal of alloys and compounds 488(2009)320-324.

- [52] Y. Wu, J. Du, K.-L. Choy, L. L. Hench, J. Guo, « Formation of interconnected micro structural  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  films prepared by sol-gel method ». *Thin solid films*, 472(2005)150-156.
- [53] V. D. Kapse, « Preparation of nanocrystalline spinel-type oxide materials for gas sensing applications ». *Research Journal of Chemical Sciences*, Vol. 5(8), 7-12, August (2015), ISSN 2231-606X.
- [54] H. J. Fan, Y. Yang, M. Zacharias, « ZnO-based ternary compound nanotubes and nanowires ». *Journal of Materials Chemistry*, DOI :10.1039/b812619d.
- [55] H. Dixit, N. Tandon, S. Cottenier, R. Saniz, D. Lamoen, B. Partoens, V. V. Speybroeck, M. Waroquier, « Electronic structure and band gap of zinc spinel oxides beyond LDA:  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnIn}_2\text{O}_4$  ». *New Journal of Physics*, 13 (2011) 063002 (11pp).
- [56] Q. Hou, F. Meng, J. Sun, « Electrical and optical properties of Al-doped ZnO and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  films prepared by atomic layer deposition ». *Hou et al. Nanoscale Research Letters* 2013, 8:144.
- [57] A. Elhalil, F. Z. Mahjoubi, R. Elmoubarki, M. Sadiq, M. Abdennouri, N. Barka, « Synthesis of mixed ZnO- $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  and pure  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  nanoparticles from layered double hydroxide structure and their photocatalytic activity for the degradation of pharmaceutical pollutants ». *Univ Hassan , Morocco*.
- [58] N. Tabet, M. Faiz, N. Maalej, A. Mekki, A. Sunaidi, Z. Yamani, « Nanostructured oxides and their applications in gas sensing and photocatalysis », international conference on new materials and active devices». 23-25 May 2011, Oum-El-Bouaghi (Algeria).
- [59] R. Hou, Y. Kuang, Z. Zhao, F. Zhang, S. Xu, « Enhanced photocatalytic performances of hierarchical  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  microsphere derived from layered double hydroxide precursor spray-dried microsphere ». *Journal of Colloid and Interface Science*, 407 (2013) 17–21.
- [60] S. Battistona, C. Rigoa, E. C. Severoa, M. A. Mazuttia, R. C. Kuhna, A. Gündelb, E. L. Folettoa, « Synthesis of zinc aluminate ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) spinel and its application as photo catalyst ». *Materials Research*. 2014; 17(3): 734-738.

**Chapitre II :**

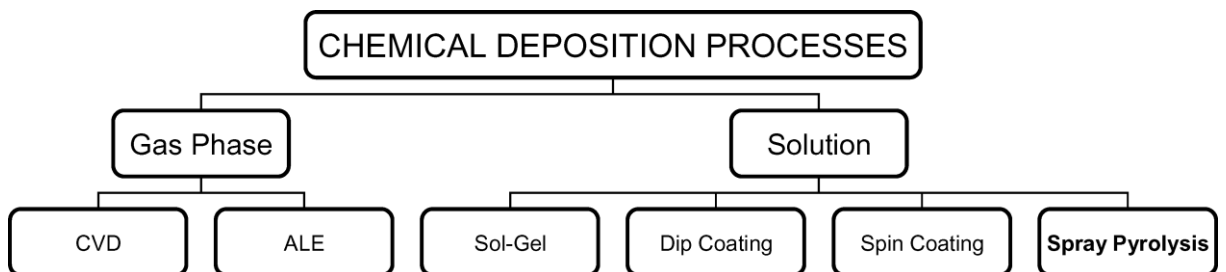
**Techniques expérimentales  
de dépôt et de caractérisation**

Dans ce chapitre on donne un aperçu sur la préparation du dépôt des films minces du système  $ZnO/ZnAl_2O_4$  et l'oxyde de zinc  $ZnO$  dopé par voie chimique qui consiste en le spray pyrolyse, puis on rappelle les différentes méthodes de caractérisation employées dans l'étude des caractéristiques des couches minces. On a réalisé notre de synthèse dans le « **Laboratoire de Structures, Propriétés et Interaction Inter-Atomiques** » (LASPIA) de l'université Abbes Laghrour de Khenchela.

### II. 1. Techniques d'élaboration des couches minces

On appelle couche mince, un matériau dont l'épaisseur est très petite devant les deux autres dimensions (largeur et longueur). En pratique une couche est considérée mince lorsque son épaisseur est inférieure à quelques 100 nm. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne des modifications des propriétés physiques selon cette dimension [1]. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera important [2].

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD" (Eng. Physical Vapour Deposition), l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire et la pulvérisation cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution (Figure II. 1). Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapour Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin et dip-coating emploient des solutions comme précurseurs [3].



**Figure II. 1 Méthodes chimiques pour le dépôt des couches minces**

Dans notre étude, nous avons choisi une méthode par voie chimique qui est le spray pyrolyse, ce choix est basé sur les raisons suivantes :

- La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité.
- La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique [4].
- Possibilité de pulvériser de très petits débits.
- C'est une technique économique et simple, elle permet de synthétiser des couches uniformes [5].

### II. 2. Principe de la technique de spray pyrolyse

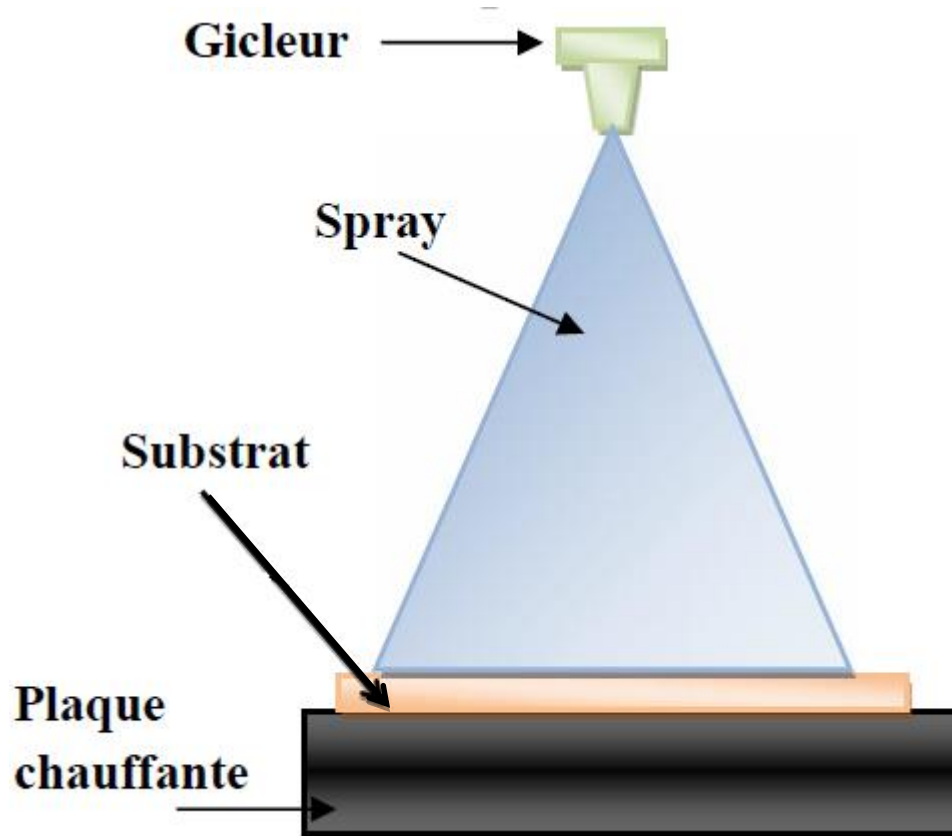
Le terme " spray pyrolyse " est composé de deux mots :

**"Spray"** est le mot anglais qui exprime le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation. **"Pyrolyse"** qui exprime la décomposition chimique du jet liquide sur le substrat chauffé [6].

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, les revêtements en céramique et les poudres [7], les métaux nobles, les oxydes métalliques, les oxydes spinelles [8]. La figure (II. 2) représente le principe de la technique du dépôt par pulvérisation chimique réactive " spray pyrolyse " [9]. Le principe de base consiste à atomiser en gouttelettes une solution le plus souvent de chlorures métalliques [10], la solution contenant les matériaux précurseurs est déposée et générée par ultrasons et pulvérisée à travers un atomiseur de pulvérisation sur un substrat chauffé. Les solvants dans la solution sont vaporisés lorsque la solution prend contact avec le substrat chaud produisant un revêtement solide sur le substrat [11] ainsi la couche mince est formée. La température du substrat impacte l'orientation des cristallites, morphologie et d'autres propriétés du film [12].

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

- (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 [13].



**Figure II. 2** Schéma descriptif du principe de la technique du dépôt par pulvérisation chimique réactive "spray pyrolyse " . [13]

Les paramètres les plus importants dans cette technique sont : la température du substrat, le débit du gaz porteur, la distance bec-substrat ainsi que le contenu et la concentration de la solution. Parmi ces variables, la température du substrat a été considérée comme le facteur le plus important dans la production de film mince à partir du spray pyrolyse par pulvérisation; c'est parce que les gouttelettes de séchage, de décomposition, de cristallisation et de croissance des grains dépendent fortement de ce paramètre [14].

### **II. 3. Procédure expérimentale**

Pour réaliser le dépôt des films minces  $ZnO/ZnAl_2O_4$  on a passé par des procédures très nécessaires.

### II. 3. 1. Choix des substrats du dépôt

La réalisation des couches sera effectuée sur des substrats en verre (ISOLAB) (Figure II. 3), du silicium monocristallin et le verre conducteur (ITO,FTO) pour les recuits thermiques et les mesures électriques. 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 ( $\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat et pour des raisons économiques. D'autre part les substrats en verre s'adaptent bien pour la caractérisation optique [9].



Figure II. 3 Les substrats

### II. 3. 2. Nettoyage des substrats

Avant de faire le dépôt du mélange les substrats doivent subir un nettoyage par un bain ultrasonique de type **Bandelin Sonorex** (Figure II. 4) cette étape est très importante pour éliminer les impuretés qui peuvent affecter les réactions chimiques et la qualité du dépôt. Les étapes de nettoyage sont les suivantes :

1. Bain ultrasonique à l'eau distillée 15 minutes (15 min).
2. Rinçage à l'eau distillée.
3. Bain ultrasonique à l'éthanol 15 min.
4. Rinçage à l'eau distillée.
5. Bain ultrasonique à l'acétone 15 min.
6. Rinçage à l'eau distillée.
7. Séchage.

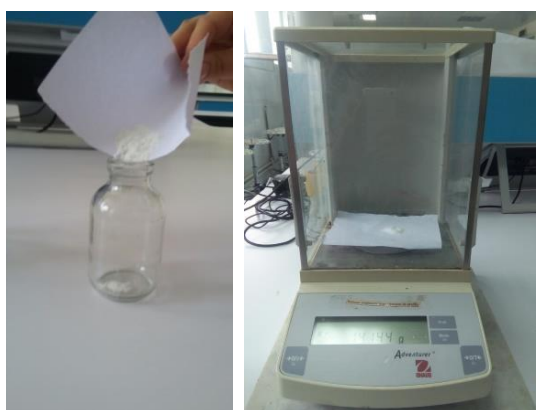
On évite de toucher la surface du substrat pour éviter toutes contaminations.



**Figure II. 4 Bain ultrasonique**

### II. 3. 3. Préparation de la solution

Dans le dépôt du mélange d'oxydes  $ZnO/ZnAl_2O_4$ , on va préparer deux solutions à partir des sels de l'acétate de zinc  $[Zn(CH_3COO_2) \cdot 2H_2O]$  et d'acétate d'aluminium hydraté ( $C_2H_2AlO_4$ ). On a utilisé la balance analytique (Figure II. 5) pour peser les poudres, puis on a dissous  $[Zn(CH_3COO_2) \cdot 2H_2O]$  dans l'eau distillée et ( $C_2H_2AlO_4$ ) dans les solvants suivants : l'eau distillée, l'éthanol et le méthanol.



**Figure II. 5 Sel d'acétate d'aluminium et la balance analytique**

Les paramètres conditionnant ce dépôt sont regroupés dans le tableau suivant :

Température de substrat (°C)	$T_s$
Distance bec-substrat (cm)	h
Débit de pulvérisation (ml/min)	D

**Tab II. 1 Conditions de dépôt**

### II. 3. 4. Traitement thermique

Les dépôts ont subies un traitement thermique pour améliorer leurs cristallinité et conductivité.

Le traitement thermique peut être défini comme une combinaison d'opérations de chauffage et de refroidissement appliquées à un métal ou un alliage à l'état solide, afin d'obtenir les conditions ou propriétés souhaitées.

Les traitements thermiques peuvent être utilisés pour homogénéiser les alliages afin d'améliorer leur maniabilité à chaud, ramollir les métaux avant et pendant des opérations de traitement à chaud et à froid ou modifier leur microstructure de façon à obtenir les propriétés mécaniques voulues.

Les traitements thermiques des alliages métalliques sont également utilisés pour modifier la composition chimique superficielle d'un matériau [15].

Les traitements thermiques dans la masse sont:

- Trempe (gaz ou huile),
- Revenu,
- Recuits [16].

Deux paramètres ont été étudiés pour caractériser le meilleur recuit : la température et le temps [17]. Le recuit passe par un cycle ; d'une montée en température de 5 °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 contrôler et lent ou bien rapide par une trempe). Les recuits de nos films à  $T_{rec}$  pendant 02 heures 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 5 °C / min jusqu'à  $T_{rec}$ ,

Maintient à la température de recuit pendant 02 heure,

Refroidissement lent.

### II. 3. 5. Dispositif expérimental

Le dépôt de couche mince par spray pyrolyse ultrasonique (USP) a été réalisé au laboratoire de structures, propriétés et interaction inter-atomiques (LASPIA) de l'université Abbes Laghrour de Khenchela, le matériel expérimental utilisé est présenté sur la (FigureII.6).



**Figure II. 6 Dispositif de dépôt de couches minces par spray pyrolyse ultrasonique**

Le dispositif est composé des éléments suivants :

1. Générateur des ultrasons.
2. Atomiseur.
3. Substrat.
4. Plaque chauffante.
5. Le bec.
6. Seringue porte solution.
7. Contrôleur de débit.

#### **II. 4. Diffraction des rayons X**

L'une des techniques les plus importantes pour la détermination des structures cristallines est la diffraction des rayons X. Sous sa forme la plus simple, cette technique peut être utilisée pour identifier le type de réseau et la distance interréticulaire des plans. La diffraction des rayons X fournit des informations détaillées sur la position de tous les atomes dans des molécules [18]. D'autres informations peuvent aussi être déterminées par cette méthode, telles que les mesures de contrainte, de texture, de la taille des cristallites et la détermination de structure [19].

### II. 4. 1. Production des rayons X

Le dispositif classique utilisé pour la production de rayons X comprend un générateur de haute tension et un tube de rayons X (figure II.7). Le tube de rayons X se compose d'un canon à électrons et d'un bloc de métal placés dans une chambre sous vide poussé. Le canon est un filament de tungstène chauffé par un courant électrique, qui libère des électrons par effet thermique. Une haute tension de 40 à 60 KV, appliquée entre le canon (cathode) et le bloc de métal (anode), accélère les électrons. L'anode est formé d'un métal permettant un refroidissement efficace. Les rayons X émis par le bombardement de l'anode s'échappent du tube par des fenêtres de béryllium [20].

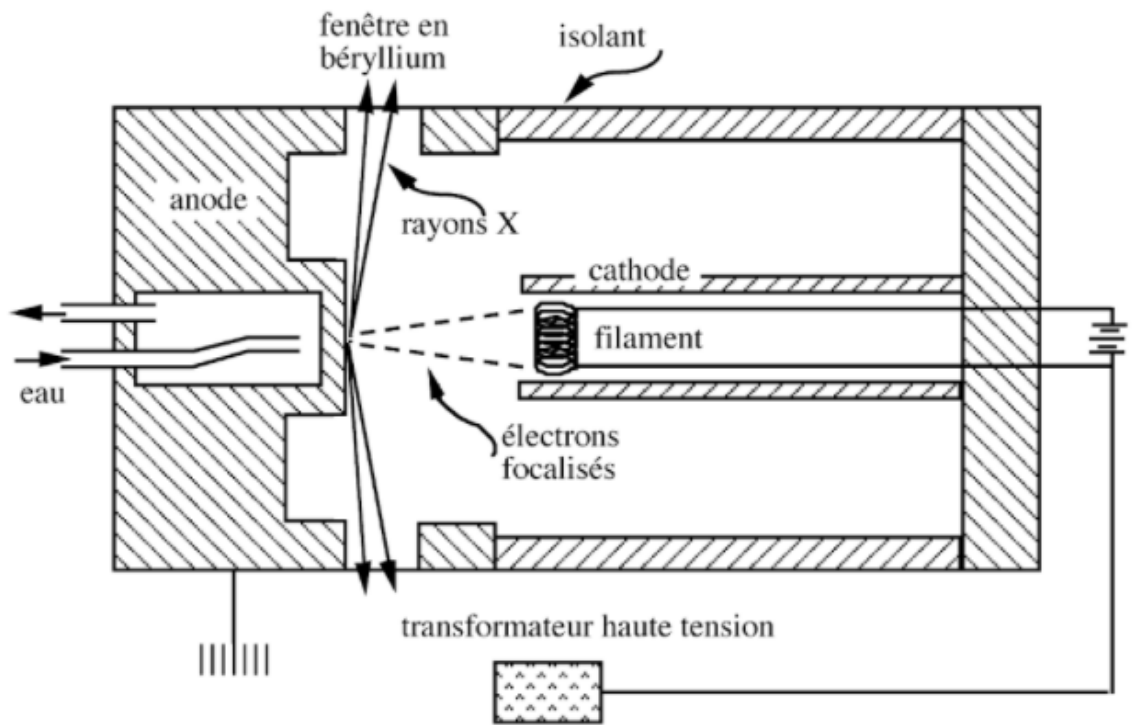
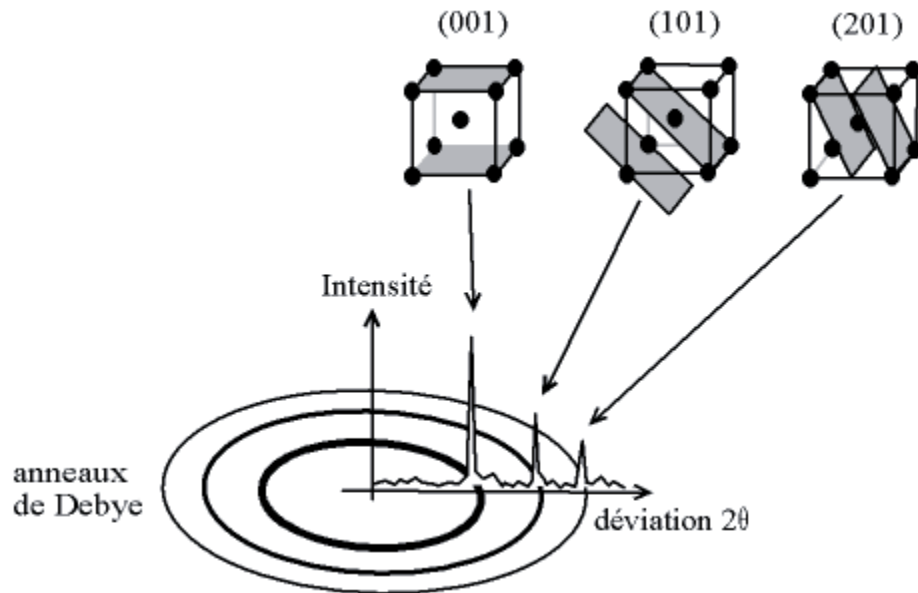


Figure II. 7 Dessin schématique d'un tube de rayons X. [20]

### II. 4. 2. Principe

Un faisceau monochromatique de rayons X est dirigé sur l'échantillon de poudre qui est composé d'un très grand nombre de petits monocristaux d'orientation aléatoire. En raison de leur grand nombre, il en existe toujours beaucoup pour lesquels une famille de plans réticulaires (hkl) respecte la relation de Bragg. L'intensité d'une raie (hkl) sera donc égale au nombre de cristaux en position de Bragg multiplié par l'intensité diffractée par un cristal élémentaire. Cette intensité est directement proportionnelle au

facteur de structure  $F_{hkl}$ . Ce facteur est lié à la nature des atomes dans le plan et à leur position dans la maille cristalline (figure II. 8) [19].



**Figure II. 8 Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)**

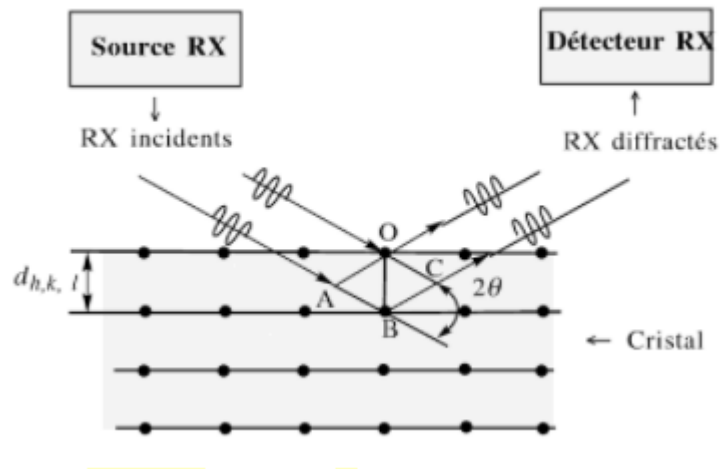
Les rayons X diffusent sur les atomes, les rayons diffusés peuvent interférer de façon constructive lorsque la loi de Bragg est vérifiée ; c'est-à-dire lorsque les plans cristallins (séparés de  $d$ ) de la structure cristalline sont orientés suivant un angle  $\theta$  par rapport au rayon X incident (de longueur d'onde  $\lambda$ ), selon la loi de Bragg classique, équation (II. 1) :

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

Dans cette équation  $n$  est un entier positif ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) et  $\theta$  représente l'angle formé entre la radiation incidente et la famille des plans diffractant. L'angle de diffraction  $\theta$  dépend de la distance  $d_{hkl}$  entre les plans, et l'indice de Miller (hkl) peut ainsi être déterminé. Dans le cas d'un système hexagonale, la distance  $d_{hkl}$  est donnée par :

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

On dit alors qu'il y a diffraction des rayons X par la structure cristalline [21, 22, 23].



**Figure II. 5 Condition de diffraction des rayons X sur les plans cristallins (loi de Bragg).** [21, 22, 23]

#### II. 4. 2. 1. Coefficient de texture

Les intensités de réflexion pour chaque pic contiennent des informations liées à la croissance préférentielle ou aléatoire des couches minces polycristallines étudiées en calculant le coefficient de texture  $TC(hkl)$  pour les plans en utilisant l'équation suivante :

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl) / I_0(hkl)}{(1/n) \sum_n I(hkl) / I_0(hkl)} \quad (\text{II. 3})$$

Avec :

- $I(hkl)$  : l'intensité relative mesurée d'un plan (hkl),
- $I_0(hkl)$  : l'intensité standard du plan (hkl),
- $n$  : le nombre de pics de diffraction.

#### II. 4. 2. 2. Taille des grains

La taille des grains est calculée par l'équation de Scherrer [24] :

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta_{(hkl)} \cos\theta_{(hkl)}} \quad (\text{II. 4})$$

Ou :

- D : la taille des grains.
- $\lambda$  : longueur d'onde (nm).
- $\theta$  : l'angle de diffraction (°).
- B : la largeur à mi hauteur (rad).

### II. 4. 2. 3. Contraintes

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [25] :

$$\sigma = \left( 2c_{13} - \frac{(c_{11} + c_{12})c_{33}^{couche}}{c_{13}} \right) e_{zz} \quad (\text{II.5})$$

$$\text{Avec } C_{33}^{couche} = \frac{0.99 c_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4}$$

$$\text{Et : } e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

Où  $c_0$  : est le paramètre cristallin pour un cristal non contraint,

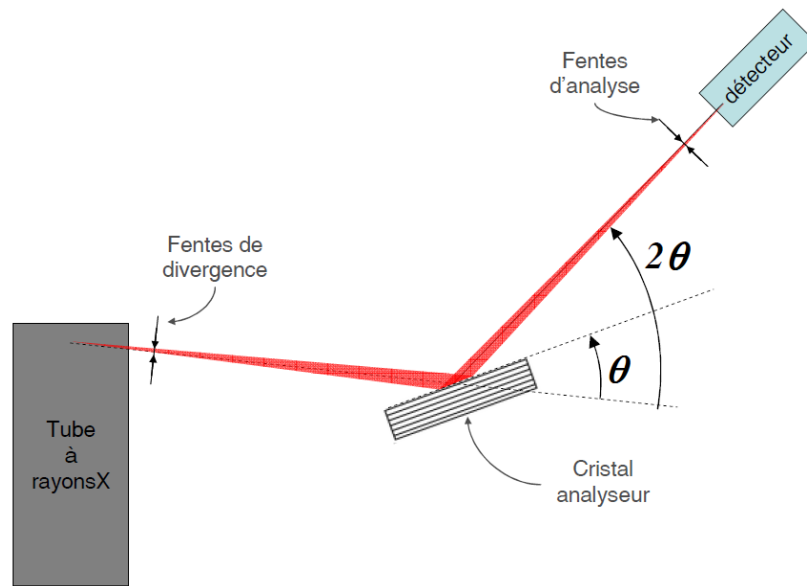
Et  $c$  : le paramètre cristallin du cristal contraint.

( $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{13}$ ,  $c_{33}$ ) des constantes élastiques.

- ✓  $c_{11} = 209,7$  GPa.
- ✓  $c_{12} = 121,1$  GPa.
- ✓  $c_{13} = 105,1$  GPa.
- ✓  $c_{33} = 210,9$  GPa.

### II. 4. 3. Description du montage expérimental et diffractomètre utilisés

Le montage expérimental est constitué d'un diffractomètre deux cercles ( $\theta$ - $2\theta$ ) utilisé en spectromètre à l'aide d'un monocristal analyseur (figure II. 9).



**Figure II. 9 Schéma de principe du montage utilisé pour étudier le spectre d'un tube à rayons X. [26]**

On cherche à étudier le spectre du rayonnement d'un tube à rayons X, c'est-à-dire la distribution d'intensité du rayonnement en fonction de l'énergie des photons. Comme il n'existe pas de détecteur suffisamment sensible à l'énergie des photons, on utilise un cristal analyseur placé sur un support plan entraîné par l'axe de rotation  $\theta$ . Il s'agit d'un cristal connu dont la surface est taillée parallèlement à une famille de plans réticulaires. Un dispositif de comptage des photons X est placé sur l'axe de rotation  $2\theta$ , concentrique avec l'axe  $\theta$ . Le mouvement de l'ensemble analyseur/détecteur est tel que le détecteur tourne à une vitesse angulaire rigoureusement double de celle du cristal analyseur. Ainsi, les rayons incidents et émergents sont maintenus en géométrie de réflexion sur le cristal analyseur [26].

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.



**Figure II. 10** Diffractomètre de rayons X type D08 ADVANCE

#### **II. 4. Spectroscopie UV-Visible**

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la (figure II. 11) par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200 – 800 nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [27].

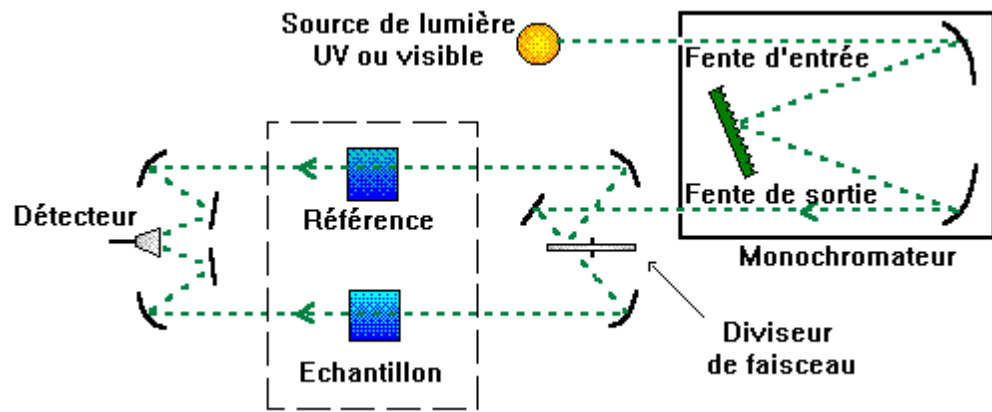


Figure II. 11 Représentation schématique du spectrophotomètre UV-visible

**a. Détermination de coefficient d'absorption :**

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est calculé en utilisant les données de transmittance mesurées, en utilisant la loi de Lambert, comme indiqué dans l'équation suivante [28] :

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{II. 6})$$

Où :

- $t$  : est l'épaisseur de la couche mince,
- $T$  : est la transmittance de la couche mince.

**b. Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap) :**

La bande interdite optique est calculée par l'expression suivante (équation I. 5) :

$$(hv)^2 = A^2(hv - E_g) \quad (\text{II. 7})$$

- $A$  : est une constante indépendante de l'énergie des photons ( $hv$ ).
- $hv$  : est l'énergie des photons.
- $E_g$  : est la bande interdite.

La bande interdite d'énergie du semi-conducteur est estimée en supposant une transition directe entre les bandes de valence et de conduction; par extrapolation de la région linéaire à  $(ahv)^2 = 0$ .

**c. Détermination de l'énergie d'Urbach :**

L'énergie urbach est donnée par la relation suivante:

$$\alpha = \alpha_0 + \exp\left(\frac{hv}{E_U}\right) \text{ (II.8)}$$

Avec :

- $\alpha_0$ : est constante.
- $E_U$ : est l'énergie d'Urbach.

L'énergie d'urbach  $E_U$  est calculé à partir de la pente de  $\ln\alpha$  par rapport à l'énergie des photons ( $hv$ ) [29].

Les spectres de transmission UV/visible des dépôts ont été réalisés au sein du laboratoire (**LASPI<sup>2</sup>A**) de l'université de Khenchela sur un spectrophotomètre de type Spectro Scan 80D ainsi qu'au laboratoire des « **Couches Minces et Interfaces** » (**LCMI**) de l'Université Mentouri 1 de Constantine.



**Figure II.12 spectrophotomètre de type Spectro Scan 80D.**

### II. 5. Spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR)

La spectrophotométrie infrarouge est devenue un outil très puissant dont dispose le scientifique et l'industriel pour identifier les composés organiques et inorganiques. A l'exception de quelques molécules chirales et molécules homonucléaires tel que  $O_2$ ,  $N_2$  et  $Cl_2$  qui n'absorbent pas dans l'infrarouge, chaque espèce moléculaire a son spectre infrarouge propre. Les spectres IR présentent une structure complexe de bandes (bandes électroniques et vibrationnelles) [30].

La spectroscopie FTIR c'est la combinaison de toutes les données qui nous aide à comprendre, analyser et affiner plus efficacement la structure des films. Les fréquences

auxquelles l'absorption se produit peuvent indiquer le type de groupes fonctionnels présents dans la substance [31].

### II. 5. 1. Principe

La spectroscopie FTIR est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet de détecter des vibrations caractéristiques des liaisons et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5 - 25\text{ }\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse [32].

Ces appareils ne contiennent aucun élément dispersif. Un paquet d'onde contenant les ondes du domaine IR est émis. Ce n'est pas par un balayage d'une onde monochromatique que se construit le spectre mais toutes les ondes sont détectées et mesurées en même temps. Pour analyser les longueurs d'onde, le signal de la source est modulé de manière à ce qu'il puisse être décodé par une transformée de Fourier.

Les spectroscopies FTIR ont plusieurs avantages : une sensibilité, une résolution et une vitesse d'acquisitions de données particulièrement élevées. Un spectre complet représentant la transmittance  $T$  en fonction du nombre d'onde peut être relevé en moins d'une seconde [30].

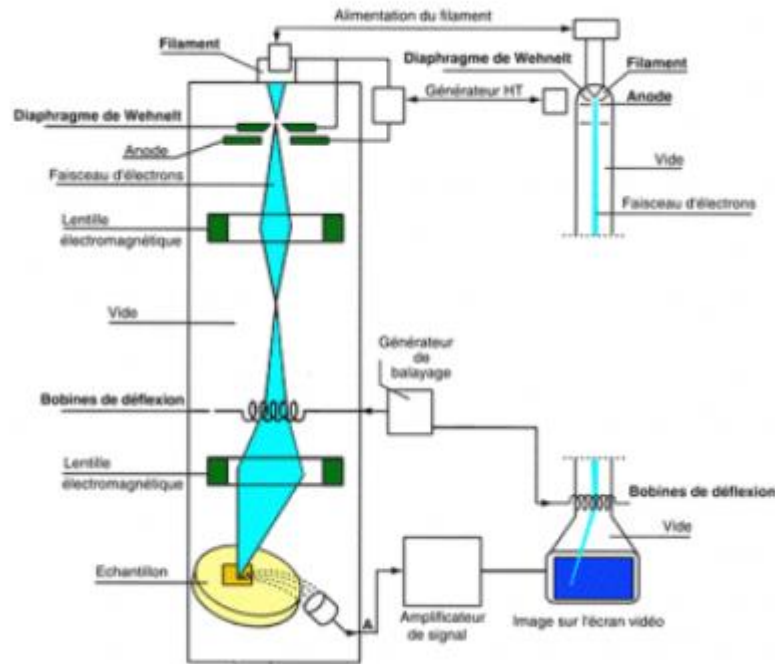
Nos spectres IR ont été enregistrés à l'université Abbes Laghrour de Khenchela, au niveau du laboratoire (**LASPI<sup>2</sup>A**) sur un spectromètre à transformée de Fourier, FTIR – Perkin elmer figure II. 13. Les spectres ont été enregistrés en mode absorbance.



**Figure II.13 spectromètre à transformée de Fourier, FTIR – Perkin elmer**

### **II. 6. Microscope électronique à balayage (MEB)**

La microscopie MEB permet une observation de la microstructure des films minces. Placé dans la colonne du microscope sous vide secondaire (figure II. 13), le film est bombardé par un faisceau d'électron. Un système de déflection (bobines électromagnétiques) permet au faisceau de balayer la surface de l'échantillon point par point(d'où le terme de « balayage »). L'interaction du faisceau électronique avec l'échantillon (figure II. 14) conduit à l'émission de diverses particules (électrons secondaires, électrons rétrodiffusée...) qui, après détection appropriée, permettent de former une image. Les électrons secondaires émis par le matériau faiblement énergétiques ( $< 50$  eV) proviennent d'une profondeur limitée, de l'ordre de 10 nm, de sorte qu'ils renseignent sur la topographie de surface. On peut ainsi observer la topographie d'un film mince, c'est-à-dire l'état de surface de la couche et la morphologie des grains. Par ailleurs, une observation en coupe de l'échantillon permet d'apprécier les interfaces entre les couches déposées. Cette technique permet également d'estimer l'épaisseur des différentes couches composant l'échantillon [33].



**Figure II. 14 Représentation schématique de la microscopie MEB. [34]**

- Les électrons secondaires sont créés par l'éjection d'un électron faiblement lié d'un atome de l'échantillon par un électron incident qui lui a cédé une partie de son énergie. Ces électrons ont une faible énergie cinétique et seuls ceux générés à la surface de l'échantillon peuvent être observés. Ces électrons permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.
- Les électrons rétrodiffusés sont des électrons incidents qui sont rentrés en collision avec des noyaux des atomes de l'échantillon. Ils repartent avec une énergie proche de  $E_0$ . Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes de l'échantillon et permettent d'obtenir une image par contraste de numéro atomique.
- Les rayons X sont créés par désexcitation d'un atome de l'échantillon suite à son ionisation. L'énergie des rayons X est caractéristique de l'élément et du niveau électronique dont ils sont issus. Leur détection permet donc d'obtenir des renseignements sur la nature chimique des éléments constituant l'échantillon. Les photons X sont comptabilisés en nombre de coups (paramètre de réglage) et rangés selon leur énergie par le détecteur EDS ce qui permet d'identifier les éléments [35].

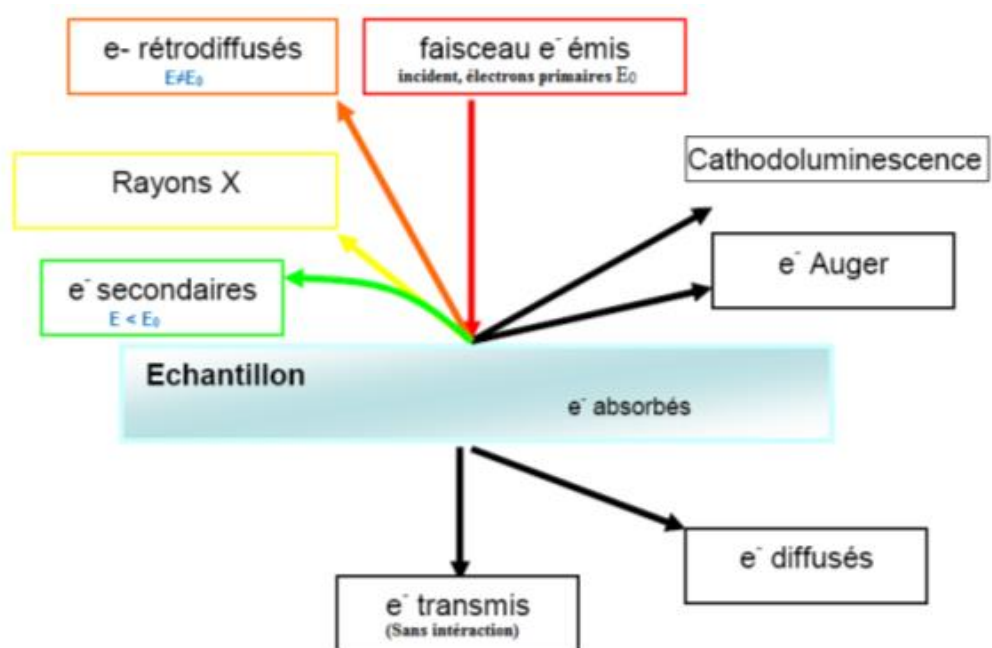


Figure II. 15 Schéma descriptif des types d'électrons mis en jeu lors de l'utilisation du MEB. [35]

### *Index des références bibliographiques :*

#### *Deuxième Chapitre*

- [1] L. Yang, « Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu ». Thèse de doctorat, Université du Littoral côte d'opale, 2012.
- [2] H. Abdelkader, « Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique ». Mémoire de magister, Université mentouri-Constantine, 2007.
- [3] D. Perednis, L. J. Gauckler, « Thin film deposition using spray pyrolysis ». Journal of electroceramics, 14, 103 (2005).
- [4] Z. Sofiani, « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO ». Thèse de doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail, 2007.
- [5] Mr. H. Salim, « Etude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique ». Université d'Oran des Mohamed Boudiaf, 2015.
- [6] B. Salah, « Élaboration et caractérisation d'un dépôt de couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse ». Mémoire de magister, Université de Frères mentouri Constantine, 2015.
- [7] N. Bouhssira, « Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés ». Thèse de doctorat, Université Constantine 1(2013).
- [8] Z. El khalidia, E. Cominib, B. Hartitia, A. Moumena, H. M. M. M. Arachchigeb, S. Fadilia, P. Theveninc, A. Kamal, « Effect of vanadium doping on ZnO sensing properties synthesized by spray pyrolysis ». Doi : 10.1016/j. matdes, 2017.
- [9] B. Asma, « Synthèse et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) pour des dispositifs a applications biomédicales ». Thèse de doctorat, Université Abou bakr belkaïd – Tlemcen, 2015.
- [10] J. M. Hausonne, J. L. Barton, P. Bowen, C. P. Carry, « céramique et verre ». 1°Edition Presses polytechniques et Universitaires Romandes, 2005.

- [11] M. Garcia-Hipolito, C. D. Hernandez-Pérez, O. Alvarez-Fregoso, E. Martinez, J. Guzmán-Mendoza, C. Falcony, « Characterization of europium doped zinc aluminate luminescent coatings synthesized by ultrasonic spray pyrolysis process ». *Optical Materials* 22 345–351, (2003).
- [12] A. Luque, S. Hegedus, « Handbook of photovoltaic science and engineering ». 2<sup>e</sup> Edition Wiley, 2011.
- [13] S. Rahmane, « Elaboration et caractérisation de couche mince par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron ». Thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider – Biskra, 2008.
- [14] O. Malik, F. Javier, R. R. Amador, « Spray pyrolysis processing for optoelectronic applications ». Doi. Org /10. 5772/67431.
- [15] <https://www.eurotherm.tm.fr/metallic-alloys>, 2018.
- [16] <https://www.aubertduval.com/fr/services-brochures-support-technique-commercial-traitement-thermique/traitements-thermiques-dans-la-masse>, 2018.
- [17] J. Garnier, « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques ». Docteur de l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers 2009.
- [18] P. W. Atkins, « Éléments de chimie physique ». 2<sup>e</sup> Edition de Boeck Université 1996.
- [19] F. Serana, J. Lagneau, J. Carpentier, « Diffraction des rayons X et catalyse ». Centre de Recherches de l'Industrie Belge de la Céramique, chimie nouvelle N° 116, octobre 2014.
- [20] D. Schwarzenbach, G. Chapis, « Cristallographie ». 2<sup>e</sup> Edition Presses polytechniques et Universitaires Romandes, 2006.
- [21] P. Combette, I. Ernoult, « Physique des polymères ». Edition Presses internationales polytechnique, 2005.
- [22] J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, « Introduction à la science des matériaux ». 3<sup>e</sup> Edition Presses polytechniques et Universitaires Romandes.
- [23] <http://wwwint.imPMC.upmc.fr/public/Enseignement/ye/cristallographie/calcul/37>, 2018.

- [24] C. Nassiri, A. Hadri, F. Z. Chafi, A. El Hat, N. Hassanain, M. Rouchdi, B. Fares, A. Mzerd, « Structural, optical and electrical properties of Fe doped  $\text{SnO}_2$  prepared by spray pyrolysis ». *Jmes*, Vol 8, Issue 2, 2017.
- [25] B. Hayet, « Synthèse d'un oxyde transparent conducteur (OTC) par pulvérisation chimique ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$ ) ». Mémoire de magister, Université Badji Mokhtar Annaba, 2008.
- [26] S. Haziza, E. Deleporte, « Introduction à la diffraction par rayon X ». *Ens Cachan* Septembre 2014.
- [27] F. Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO) ». Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [28] M. F. Malek, M. H. Mamat, M. Z. Musa, Z. Khusaimi, M. Z. Sahdan, A. B. Suriani, A. Ishak, I. Saurdi, S. A. Rahman, M. Rusop, « Thermal annealing-induced formation of  $\text{ZnO}$  nanoparticles : minimum strain and stress ameliorate preferred c-axis orientation and crystal-growth properties ». *Journal of Alloys and Compounds* 610 575–588, (2014).
- [29] A. Attaf, Y. Benkhetta, H. Saidi, A. Bouhdjar, H. Bendjedidi, M. Nouadji and N. Lehraki, « The effect of the solution flow rate on the properties of zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ) thin films deposited by ultrasonic spray ». University of Biskra, Doi : 10.1063/1.4914206.
- [30] B. Benstaali, « Méthodes et techniques d'analyse physique ». 1<sup>ère</sup> Edition, 2003.
- [31] A. Djelloul, M-S. Aida, J. Bougdira, « Photoluminescence, FTIR and X-ray diffraction studies on undoped and Al-doped  $\text{ZnO}$  thin films grown on polycrystalline alumina substrates by ultrasonic spray pyrolysis ». *Journal of Luminescence* 130 (2010) 2113–2117.
- [32] G. Rim, « Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé ». Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2017.
- [33] E. Defay, « Diélectriques ferroélectriques intégrés sur silicium ». Edition Lavoisier, 2011
- [34] [http://www.mssmat.ecp.fr/home/moyens/microscopie/principes/microscope\\_electronique\\_a\\_balayage](http://www.mssmat.ecp.fr/home/moyens/microscopie/principes/microscope_electronique_a_balayage), 2018.
- [35] M. Mostefa, « Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie sol-gel ». Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, 2014.

# **Chapitre III :**

## **Résultats et discussion**

L'objet de ce chapitre est de présenter ainsi que de corréler les résultats obtenus dans ce travail de mémoire concernant l'élaboration et la caractérisation des dépôts des mélanges d'oxydes  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  et l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  dopé déposés par pulvérisation ultrasonique.

Le chapitre des résultats est disposé en 2 parties selon les oxydes élaborés ; la première partie concerne la préparation des dépôts relatifs au mélange d'oxydes  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . La seconde partie est relative à la synthèse d'oxyde de zinc.

### Partie 1

#### III. 1 Synthèse du composite $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

##### III. 1. 1. Dépôt sur substrat de verre

##### III. 1. 1. a. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Après un recuit du dépôt sur substrat de verre à la température de  $450^\circ\text{C}$  - 2h, selon le spectre DRX de la figure (III. 1. 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.

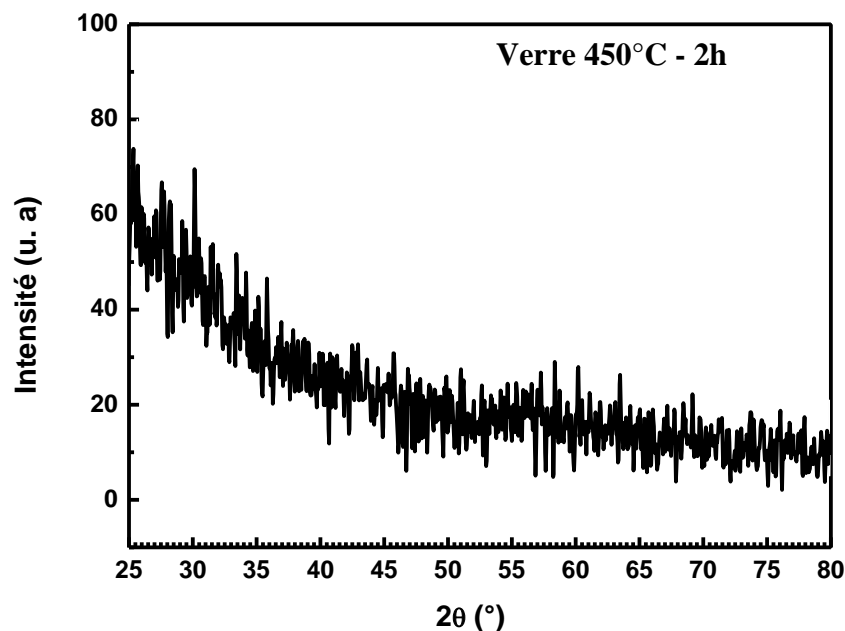


Figure III. 1. 1 Spectre DRX du film préparé à la basse température de chauffage du substrat de  $450^\circ\text{C}$  et recuit à  $450^\circ\text{C}$ -2h

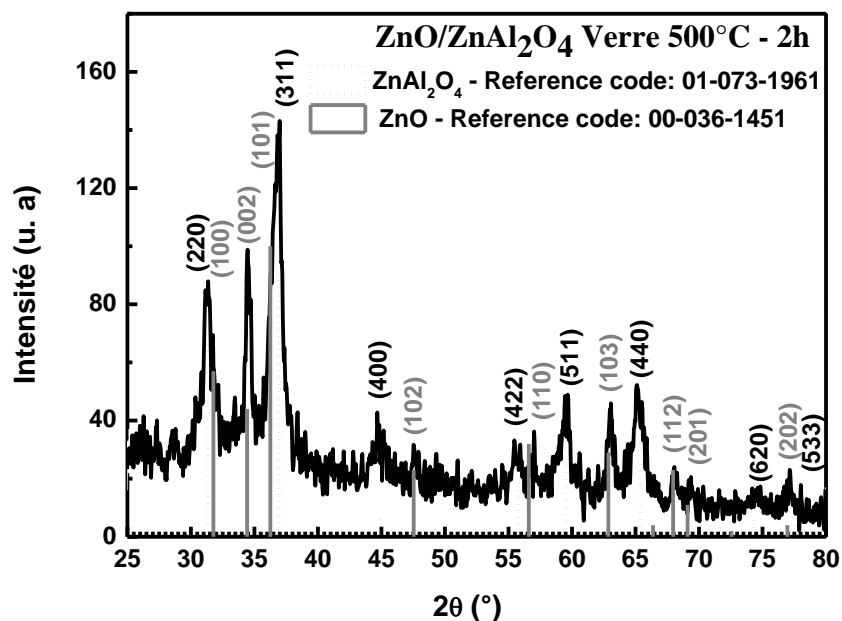


Figure III. 1. 2 Diffractogramme des rayons X (DRX) du film pulvérisé sur substrat de verre par la solution à base de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlO}_4$  sources de Zn et Al, respectivement recuit à  $500^\circ\text{C}$ -2h : système  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

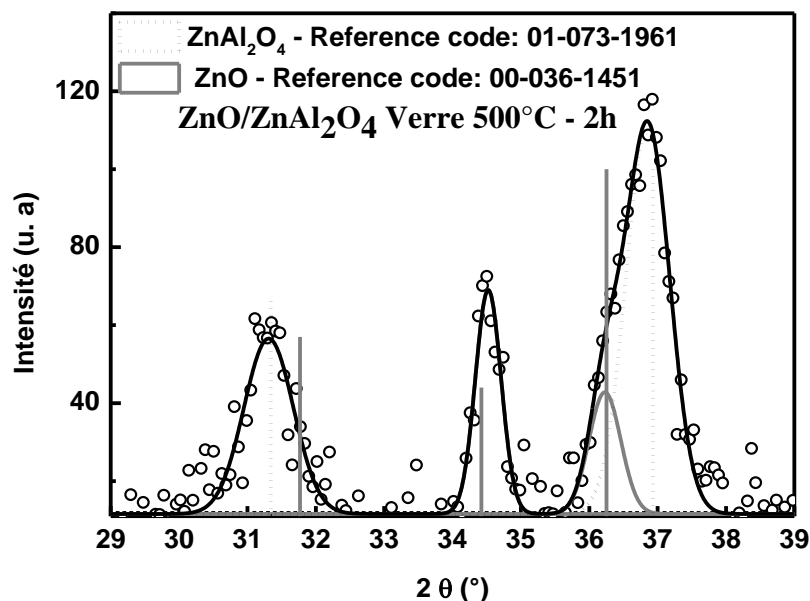


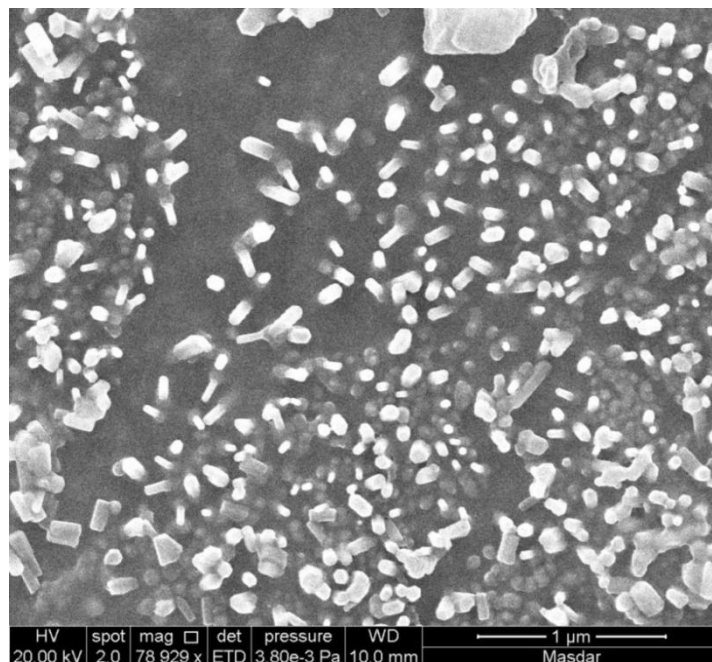
Figure III. 1. 3 Dé-convolution du spectre DRX dans la plage  $30$ - $40^\circ$  de la couche mince pulvérisée sur verre et recuite à  $500$  - 2h

En élevant la température de recuit à 500°C, la cristallisation des 2 composés est notée par la présence des pics sur le diffractogramme reporté sur la figure (III. 1. 2) correspondants aux plans (220), (311), (400), (422), (511), (440), (620) et (633) pour la phase  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  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.

La dé-convolution (à l'aide de gaussiennes) du spectre DRX dans la gamme  $2\theta$  entre 30 et 40 degrés du dépôt recuit à 500°C, figure III. 1. 3, assigne la présence des pics de diffraction correspondant aux plans (100) et (101) du ZnO. Dans le diffractogramme du film recuit à 500°C, le pic asymétrique majeur est constitué de deux pics positionnés à 36,229 et 36,856° correspondants respectivement aux plans (101)/ZnO et (311)/ $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . La croissance du ZnO se fait facilement noter par l'apparition du fin pic positionné à 31,749° relatif au plan (100) chevauché en diffraction avec un second pic qui lui est très proche à  $2\theta = 31,300^\circ$  correspondant au plan (220)/ $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

### III. 1. 1. b. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La figure III. 1. 4 reflète la surface de la couche mince du composite  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  entièrement couverte par des grains en forme de nano-tiges et des grains rectangulaires distribués sur toute la surface du substrat.



**Figure III. 1. 4 Micrographie 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**

La morphologie du film ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se compose de nano-tiges ramifiées bien définies émergentes perpendiculairement à la surface du film. L'image révèle que ces nano-grains ou (nano-tiges) sont uniformes et issues principalement dans la direction perpendiculaire de la surface du film. Peu de nano-tiges peuvent être vues également de plus en plus horizontalement à la surface du film. Les nano-tiges observées sur la micrographie sont orientées ou croient de manière aléatoire avec l'orientation verticale préférée [1]. Certaines fonctionnalités hexagonales en forme nano-tiges peuvent être vues, ce qui implique la présence de la structure cristalline de wurtzite ZnO. L'existence de la phase cubique (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) est identifiée clairement, des cristallites de forme cubique sont observées, comme il a été également mis en évidence par DRX (taille nanométrique du ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et ZnO estimée par diffraction des rayons X).

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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se forme à haute température > 900°C et que la bonne cristallisation des deux phases ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 peine à se cristalliser 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 [2]. Les grains dans les films du travail de Hou croient avec l'augmentation de recuit pour atteindre des tailles voisines des nôtres après un recuit à 1000 et 1100°C. Le résultat d'obtention des couches minces ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à des recuits thermiques faibles et une température de chauffage du substrat (T<sub>s</sub>) de 450°C, relativement faibles employant une technique chimique peu coûteuse est performant.

### **III. 1. 2. Dépôt sur substrat de silicium**

#### **III. 1. 2. a. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)**

Dans le but d'abaisser la résistivité des films du système composite du ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> le dopage pour augmenter la concentration des porteurs de charges libres est un bon moyen. Le dépôt s'est fait sur substrat conducteur de silicium pour pouvoir effectuer, dans le futur, les mesures électriques nécessaires. La réalisation ou la formation du mélange d'oxydes s'est parfaitement, mais difficilement (plusieurs

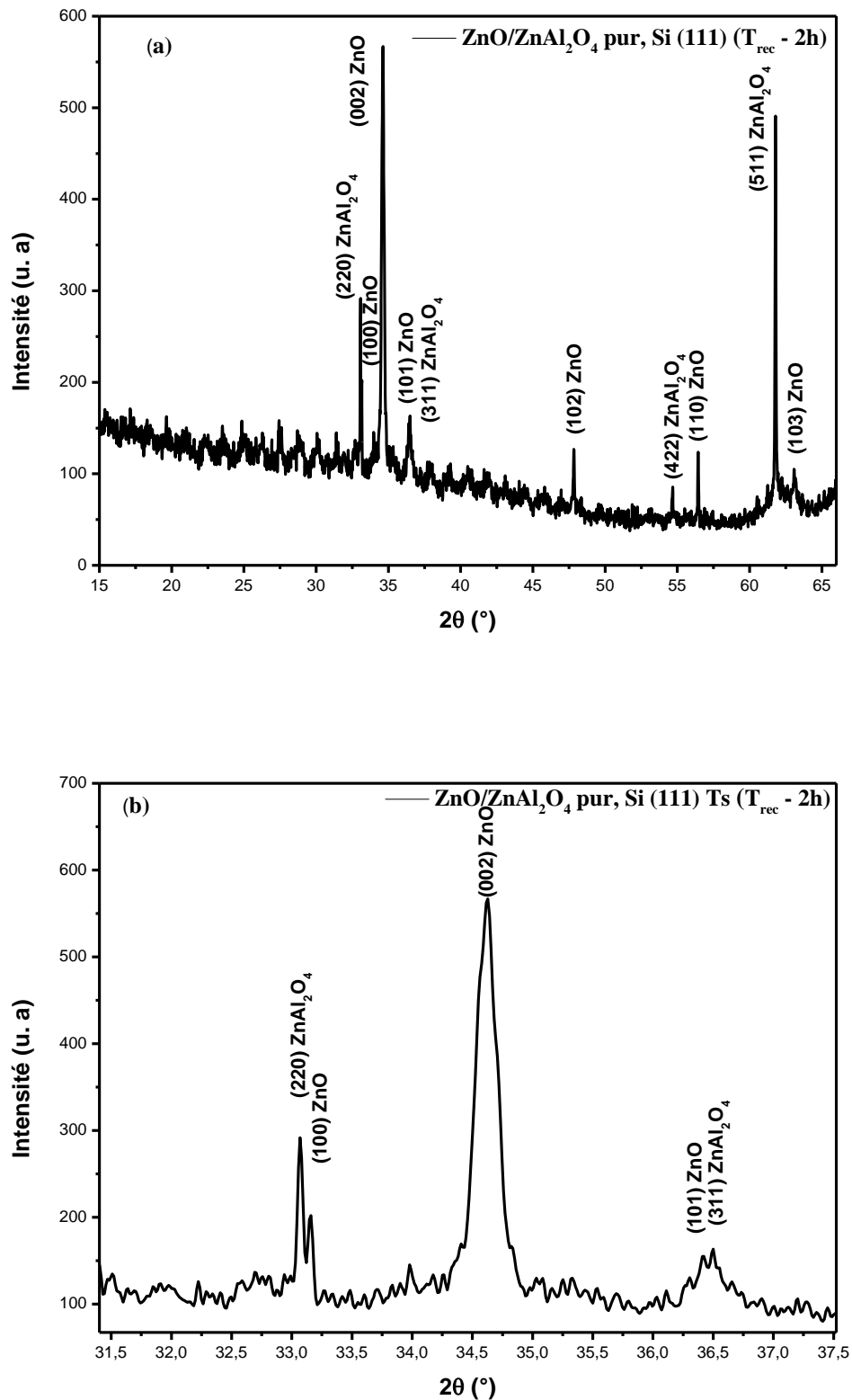


Figure III. 1. 5 Spectres DRX : (a) du composite ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pur déposé sur silicium, (b) zoom sur l'intervalle 2 théta 31 - 36 degrés

essaies), sur substrat Si avec des paramètres expérimentaux de synthèse spécifiques. La figure III. 1. 5 est relatif au système ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par la présence des pics des deux phases, indexés selon les mêmes fiches d'indexation ci-dessus énumérées. L'incorporation du Mn et Mg engendre une contraction de la maille cristalline du réseau ZnO puisque le rayon atomique de ses éléments est inférieur à celui du zinc.

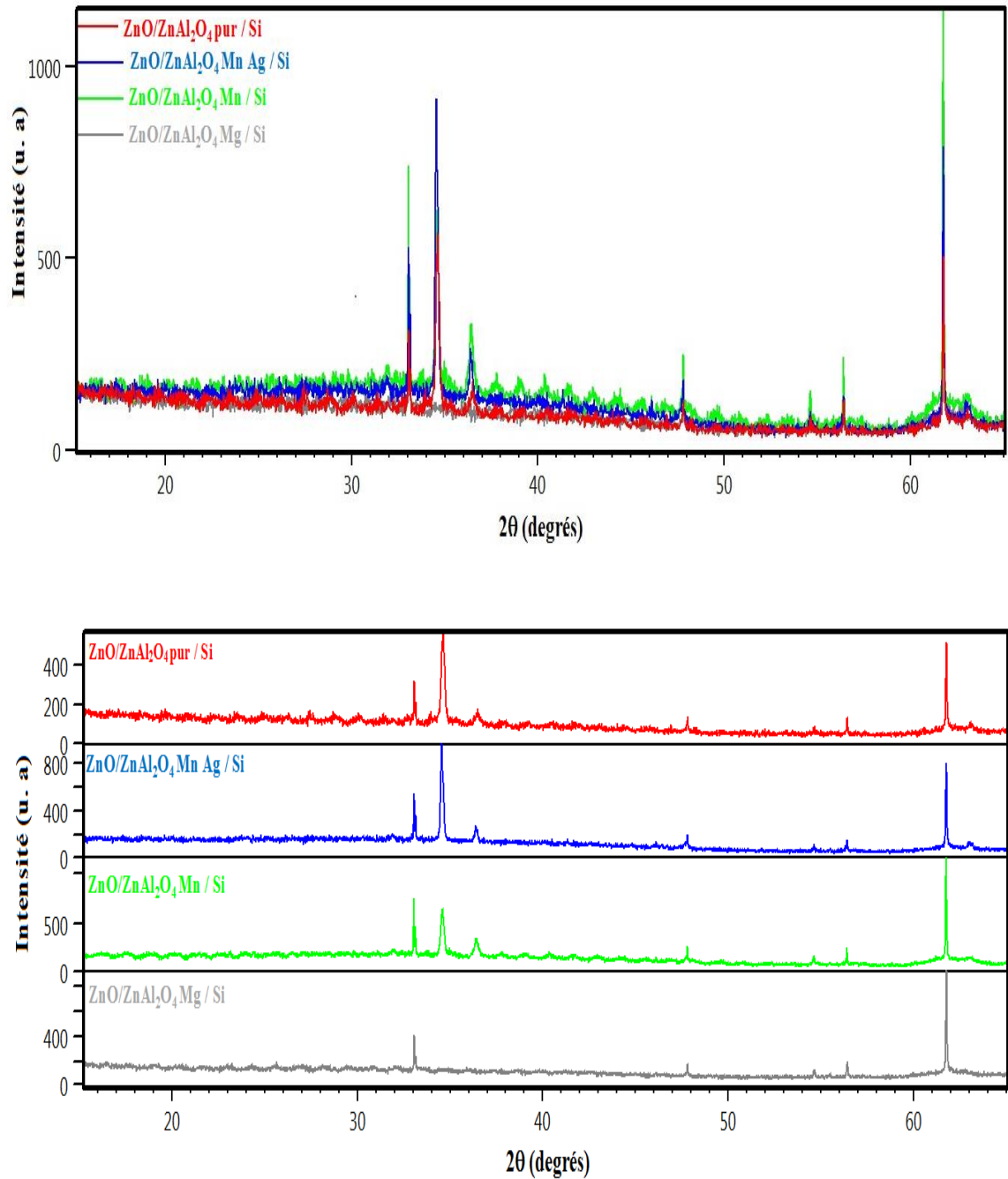


Figure III. 1. 6 Superposition des graphes de diffraction des RX du mélange ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pur et dopé déposé sur silicium monocristallin

**Tableau III. 1 Données de la diffraction des rayons X pour les films composites ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> déposés sur silicium**

Film ZnO/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	Plans Identifiés (h k l)	d <sub>hkl</sub> (Å)	Taille des cristallites <i>D</i> [nm]
Non dopé	33,0690	<b>0,0468</b>	220 ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,7067	<b>185</b>
	34,6090	<b>0,1791</b>	002 ZnO	2,5918	<b>49</b>
Mn Ag	33,0582	<b>0,0468</b>	220 ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,7075	<b>185</b>
	36,3725	<b>0,0512</b>	002 ZnO	2,5968	<b>171</b>
Mn	33,0469	<b>0,0468</b>	220 ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,7084	<b>184</b>
	34,5913	<b>0,1535</b>	002 ZnO	2,5931	<b>57</b>
Mg	33,0711	<b>0,0768</b>	220 ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,7087	<b>113</b>
	33,1584	<b>0,0900</b>	100 ZnO	2,6996	<b>96</b>

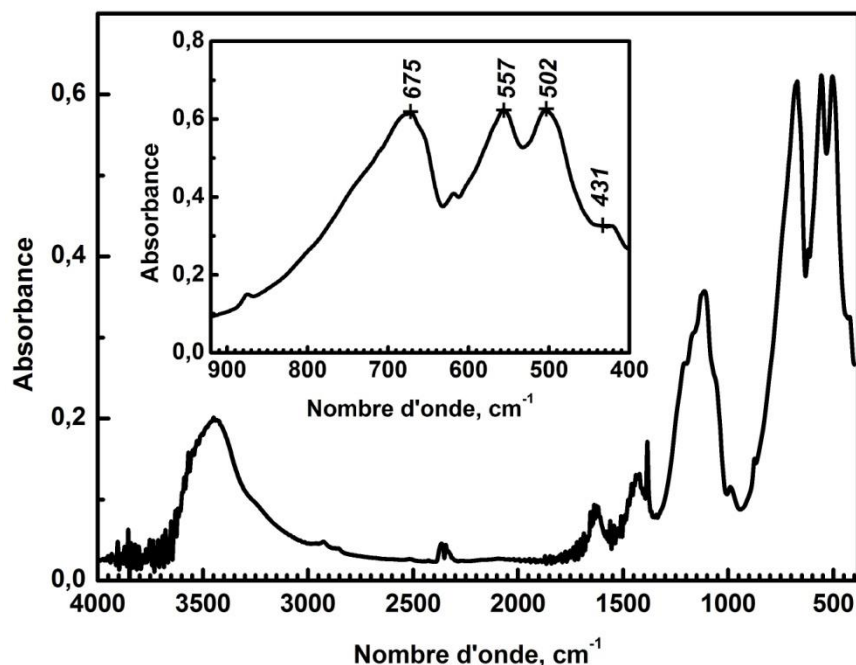
L'information sur la taille des cristallites (*D*) des films a été obtenue à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à l'aide de la formule Scherrer [3] précédemment donné, voir chapitre II, selon l'équation (II. 4) :

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

où  $\lambda$ ,  $\theta_{(hkl)}$  et  $\beta_{(hkl)}$  sont, respectivement, la longueur d'onde des rayons X (0,15418 nm), l'angle de diffraction de Bragg en degrés et la largeur de ligne à mi-hauteur en radians. Cette formule n'est pas limitée par l'orientation préférentielle et est valide pour un profil de DRX ordinaire. Pour améliorer les statistiques, les pics les plus intenses dans les profils ont été choisis pour déterminer la taille des cristallites.

### III. 1. 2. b. Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Conformément aux analyses de diffraction des rayons X du film pulvérisé sur silicium, les résultats FTIR du dépôt (voir figure (III. 1. 7)) démontrent la présence du mélange de composés ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Les pics d'absorption localisés à 675, 557 et 502 cm<sup>-1</sup> sont caractéristiques de la structure régulière spinelle avec les centres d'aluminium à coordinence octaédrique [4]. Quant au pic d'absorption situé à 431 cm<sup>-1</sup>, correspondant à la fréquence de vibration de la liaison Zn – O, est en entente avec les résultats obtenus avec la DRX et est signifiant du rouge décalé (*red shifted*) comparé avec celui du ZnO massif fabriqué par le procédé Français (437,33 cm<sup>-1</sup>) [5, 6].



**Figure III. 1. 7** Spectre d'absorption FTIR du système ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> déposé sur Si par spray pyrolyse ultrasonique USP

La synthèse de l'aluminate de zinc (AZ) par l'apport du recuit thermique à différentes températures engendre des caractéristiques structurales et donc chimiques différentes. L'intensité des bandes d'absorptions positionnées à 675, 557 et 506 cm<sup>-1</sup> du spinelle de zinc sont importantes, figure (III. 1. 7). Cette intensité des (bandes) ou liaisons chimiques du composé complexe AZ renvoie à sa stabilité chimique et par conséquent structurale. Le nombre de bandes principales relatifs à l'AZ augmente de deux à trois selon que la cristallinité devient meilleure, ces 2 ou 3 bandes sont généralement

assignées par la plupart des études [7, 8, 9]. Cela suggère que la température de recuit peut avoir un effet plus important sur l'état cristallin de la matière de l'aluminate de zinc. Wan et al. reportent également que la source d'Al influent sur la transmission de leurs bandes à 696 ou 700  $\text{cm}^{-1}$  qui deviennent un faible épaulement indiquant que la configuration  $[\text{AlO}_6]$  domine dans le T-ZnO<sub>w</sub> (*Tetra-needle-like zinc oxide whiskers*) traitée avec  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  qu'avec  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$  [9]. Pour les nanoparticules non recuites et recuites, un décalage de bande de vibration tétraédrique FTIR avec l'augmentation de la concentration de Mg se produit qui est dû aux variations de la distribution cationique sur les sites du réseau [10]. Le tableau III. 2 comporte quelques nombres d'onde des liaisons fondamentales de l'aluminate de zinc issues de la bibliographie.

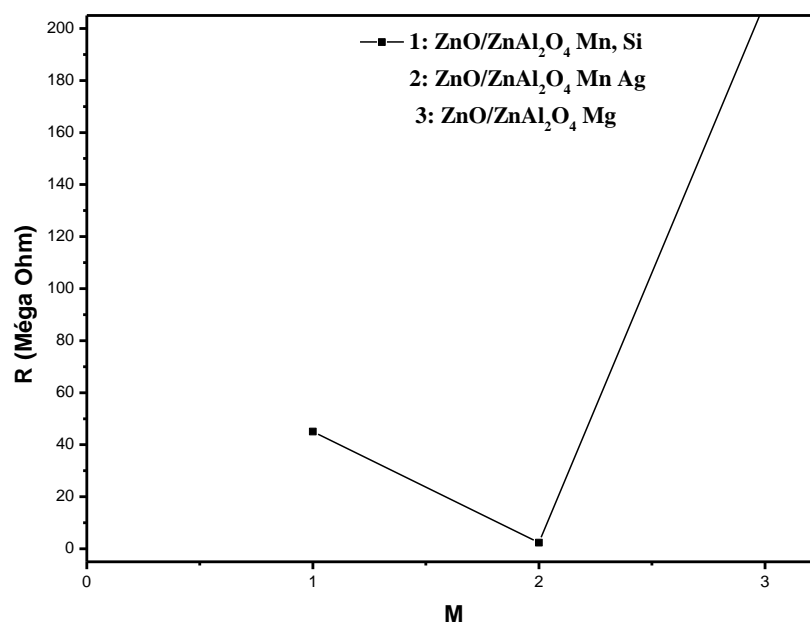
**Tableau III. 2 Principaux nombres d'ondes caractéristiques de l'oxyde ; l'aluminate de zinc (AZ) et intrusions**

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Vibration fondamentale/Oxyde	Température de recuit	Référence
655, 550 et 490	groupes $\text{AlO}_6$ du $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	450, 500 et 600°C-2h ( <i>evaporation-induced self-assembly method</i> ) :	[7]
1410 et 1101	$\nu\text{C}=\text{O}$	couches minces et	
3199	modes de vibration du métal attaché aux groupes d'hydroxyles	poudre	
3438 et 1636	$\delta_{\text{OH}}(\text{H}_2\text{O})$		
675, 574	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	900°C-2h :	[8]
1627	( $\delta_{\text{OH}}$ )	nano-poudres	
696 ou 700	unités $\text{AlO}_4$	ZnO : Al 700°C-4h	[9]
670 à 500	unités $\text{AlO}_6$	méthode : état solide	

$\nu$  : vibration d'allongement,  $\delta$  : vibration de déformation

### III. 1. 2. c. Estimation de la résistance électrique

La courbe de variation de la résistance électrique estimative des films composites non dopés indique que le système ZnO/ $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  Mn Ag est la plus faible conformément au bon état cristallin estimé par DRX.



**Figure III. 1. 8 Résistances électriques des films minces ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopés déposés sur silicium**

### III. 1. 3. Potentiel d'application de films en tant que capteur de gaz

Les films du système composite ci-dessus élaboré et dont la conductivité a été améliorée peuvent être objet de capteurs adéquats à de nombreux gaz. Le tableau. III. 3 regroupe quelques types de gaz détectés par les oxydes métalliques (ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ou le système du mélange d'oxydes ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Le tableau III. 3 regroupe quelques types de gaz détectés par les oxydes métalliques (ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ou le système du mélange d'oxydes ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**Tableau III. 3 Quelques types de gaz détectés par (ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) et ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

Capteur (Oxyde métallique)	Gaz	Température de détection (°C)	Concentrations détectées	Taille des cristallites (nm)	Réf
ZnO/ZnAl <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	25	2 à 100 ppm	3D ZnO microstructures ayant des diamètres de 50 – 100 nm  ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - ZnO fonctionnel tetrapods	[11]

		25	1,1 à 100 ppm	(arm diamètre (D) de ~ 400 nm)	
		25-100	Pour comparaison aucune réponse au delà de 800 ppm	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /ZnO- microceintures (D ~ 400 nm) ZnO: Al microceintures (D ~ 400 nm)	
ZnO/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ethanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	240	88 à 500 ppm	NPs (pastilles) Structure lamellaire (calcinées à 1000°C)	[12]
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ethanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	175	8,2 à 50 ppm	NPs 22,4 nm (calcinées à 700°C)	[13]
ZnO/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (en poudre)	Ammoniac (NH <sub>3</sub> )	250-750			[14]
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (en poudre)	Ozone (O <sub>3</sub> )	25			[15]
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et Zn-Al-Ga (composite)	NO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub>				[16]
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (en poudre)	H <sub>2</sub> O, CO	200-420			[17]
ZnO	O <sub>3</sub>	25		2500 ppb	[18]
ZnO (nanoparticules)	NH <sub>3</sub>	30		50-90 ppm	[19]

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<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O...etc.) une réaction d'oxydo-réduction avec les espèces d'oxygènes ino-sorbées produit selon :



L'interaction d'un gaz réducteur R avec la surface de l'élément sensible, comme on l'a évoqué en premier chapitre, 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 [20]. Inversement, en présence de gaz oxydants tel que NO<sub>2</sub> ou O<sub>3</sub>, 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 [20].

Guan et al ont étudié le pouvoir catalytique du système  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  [21], à titre d'exemple. 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  $R_a/R_g$  en fonction de la concentration de l'éthanol en ppm. Le composite  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , calciné à  $1000^\circ\text{C}$ , exhibe une plus grande réponse à l'éthanol que l'acétone et beaucoup plus grande qu'a l'éthanoléol, le benzène et  $\text{NH}_3$  pour la même concentration de 500 ppm, voir la figure III. 1. 9.  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  acte en tant que catalyseur pour accélérer la réaction et les comportements de recouvrement dans la détection de l'éthanol.

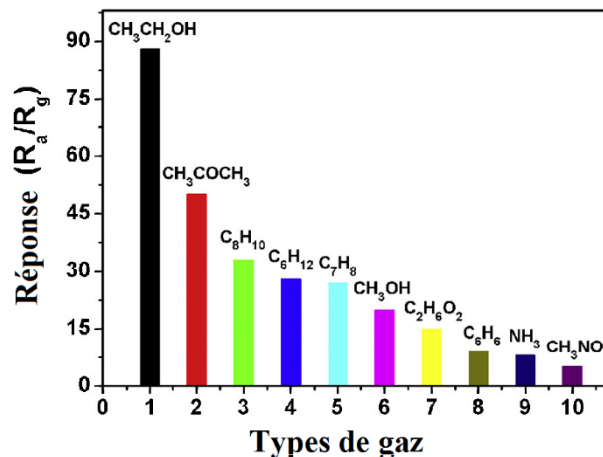


Figure III. 1. 9 Sélectivité de  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ - $1000^\circ\text{C}$  à 500 ppm de vapeurs [21]

L'oxyde de zinc est également un excellent candidat pour dans la filière de détection de gaz de part ses propriétés physiques. La figure III. 10 est un exemple comprenant la réponse à différents gaz et en particulier l'ammoniac de couches  $\text{ZnO}$  dopées à l'Mn.

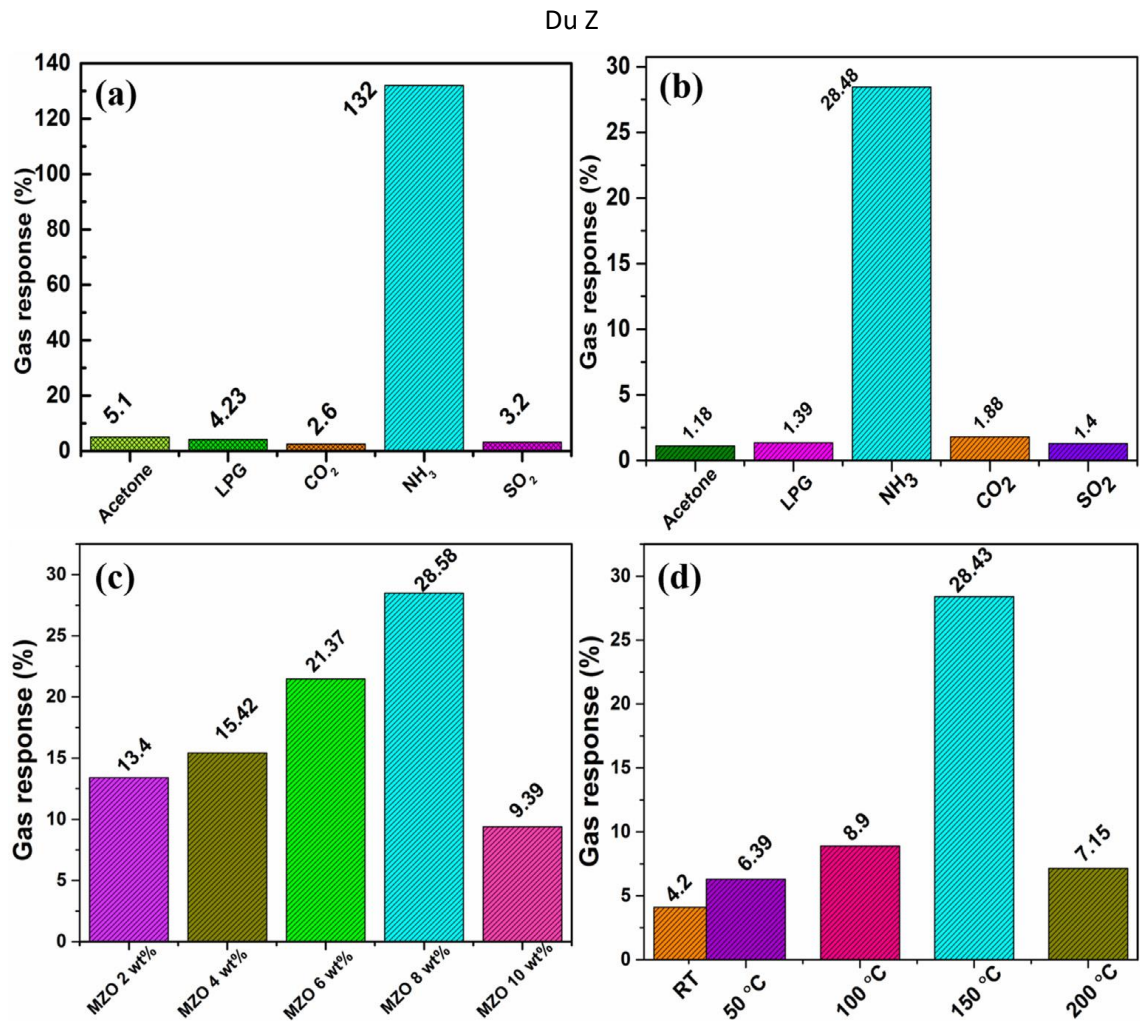


Figure III. 1. 10 (a, b), Nature de sélectivité des films ZnO et MZO à 100 ppm du trajet de plusieurs gaz, c) Réponse de détection de ZnO:Mn à 100 ppm de NH<sub>3</sub> et d) réponse de détection de MZO à plusieurs températures [22]

## Partie 2

### III. 2 Synthèse de l'oxyde de zinc (ZnO)

#### III. 2. 1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Une série de couches minces de l'oxyde de zinc dopé par l'aluminium a été élaboré dans le but de son applicateur comme capteur de gaz. Selon la bibliographie, l'Al est un élément dopant qui améliore notablement la conductivité du ZnO. L'analyse DRX des films est donnée en Figure III. 2. 11. On remarque que l'orientation préférentielle du ZnO change en fonction du taux de dopage. Elle passe de (100) à (002) puis (100). L'incorporation de l'Al dans la matrice ZnO engendre des contraintes dans les films détectés par les décalages des pics de diffraction par rapport à la fiche d'indexation ou de la poudre ZnO pure.

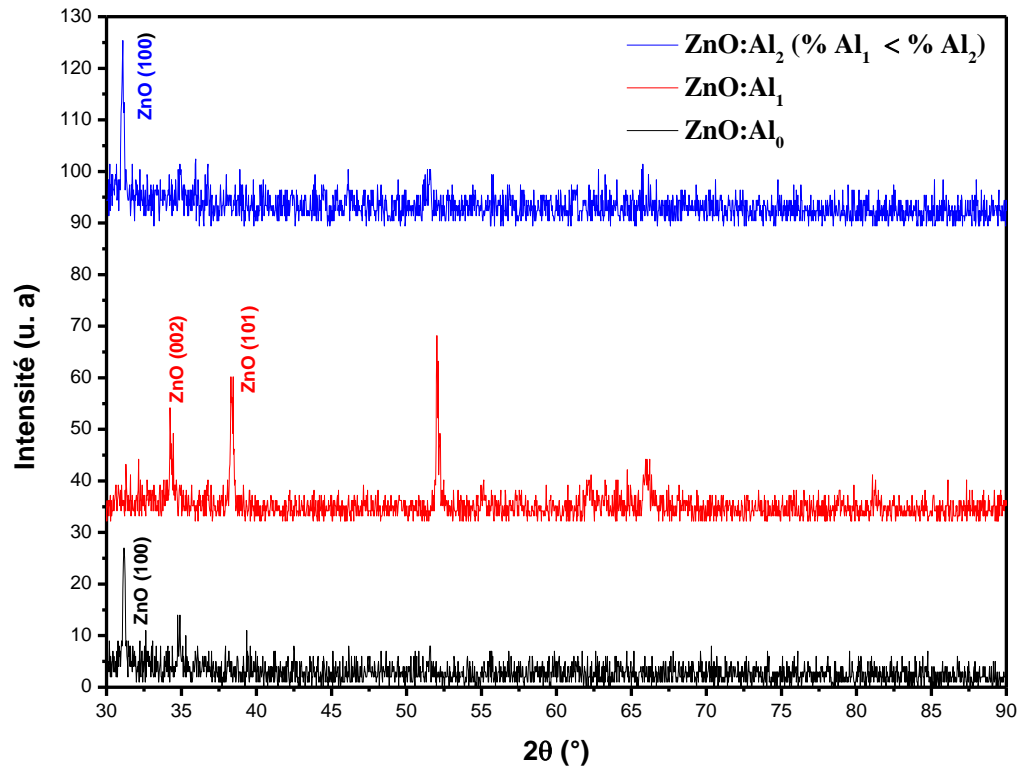
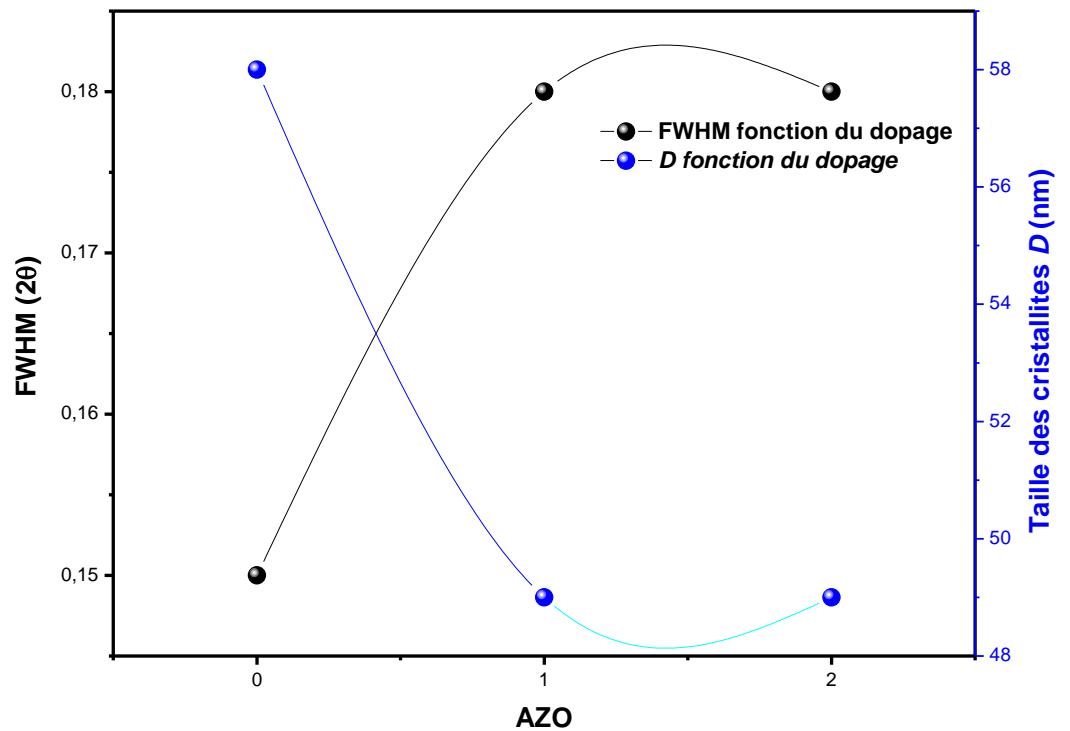


Figure III. 2. 11 Graphes de diffraction des rayons X des couches ZnO dopés par Al (0, Al<sub>1</sub> et Al<sub>2</sub> %)

Tableau III. 4 Données de la diffraction des rayons X pour les dépôts ZnO dopés par l'Aluminium

Films ZnO	Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	Plans Identifiés (h k l)	d <sub>hkl</sub> (Å)	Taille des cristallites D [nm]
Non dopé	31,1638	<b>0,1476</b>	100 ZnO	2,8803	<b>58</b>
Al <sub>1</sub>	34,2899	<b>0,1771</b>	002 ZnO	2,6152	<b>49</b>
Al <sub>2</sub>	31,0498	<b>0,1771</b>	100 ZnO	2,8803	<b>49</b>

Le tableau III. 4 indique que la substitution du zinc par l'aluminium affecte la croissance de la phase ZnO en diminuant la taille de ses cristallites.



**Figure III. 2. 11** Graphes de variation de la largeur à mi-hauteur et taille des cristallites des films AZO

### III. 2. 3. Caractérisation par spectroscopie UV-visible

Les spectres de transmittance des spécimens ZnO déposés sur verre, non dopé et ZnO:Al sont présentés dans la figure III. 2. 12. La superposition des graphes et la simulation par le logiciel HebalOptics qui permet la détermination de l'épaisseur de la couche et des paramètres optiques, démontre un léger décalage de la longueur d'onde d'absorption du film dopé vers les faibles longueurs d'onde. Ce qui engendre une augmentation légère du gap optique estimé à 3,54 eV pour (A<sub>2</sub>ZO) et 3,52 du ZnO pur. Les épaisseurs des couches entre 109 et 119 nm. Une faible épaisseur approprié au application de détection de gaz.

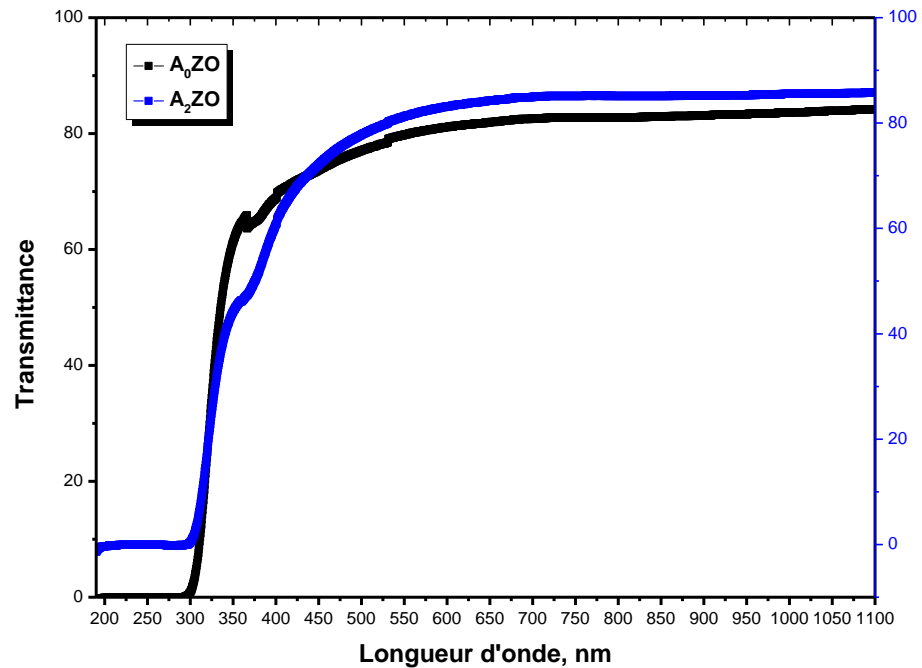


Figure III. 2. 12 Spectres de transmittance (expérimentaux) des couches minces ZnO pur et AZO déposées sur des substrats de verre

### III. 2. 3. Estimation de la résistance électrique

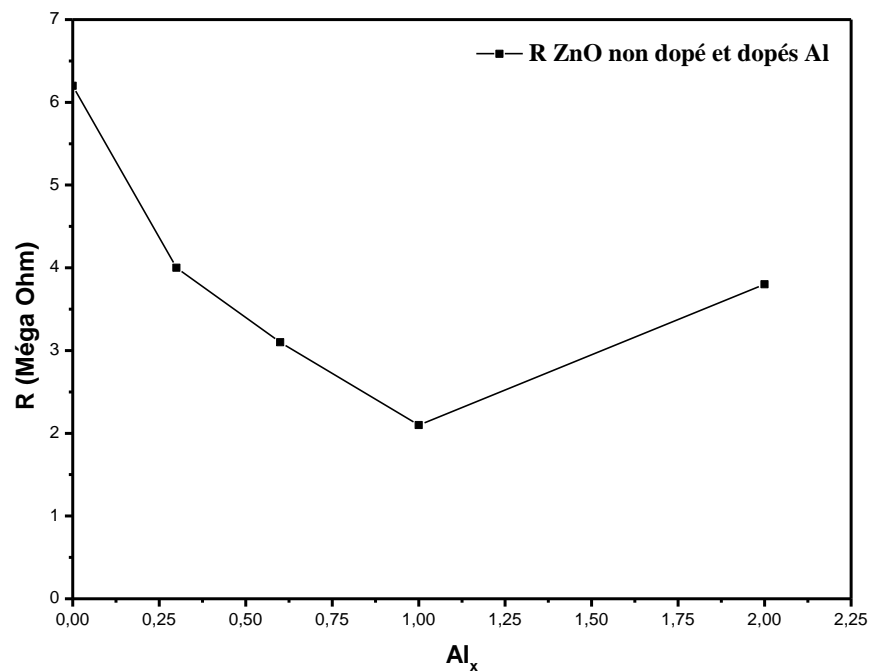
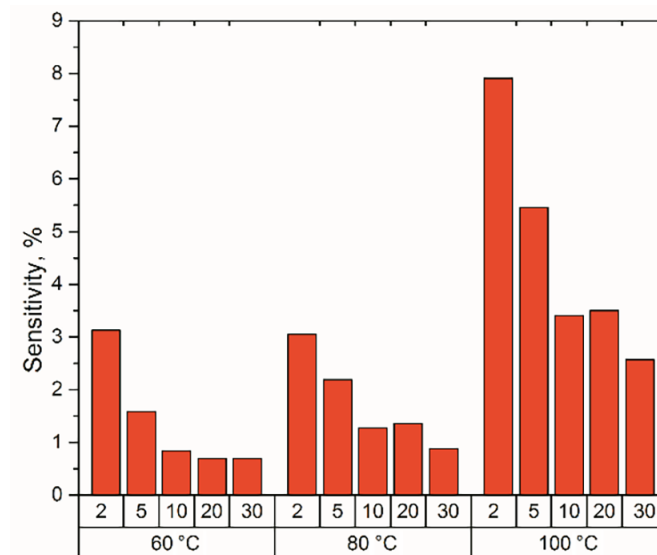


Figure III. 2. 13 Résistances électriques des films minces dopés ZnO:Al

L'estimation de la résistance carrée des films AZO (et donc de la résistivité selon la relation :  $\rho = R \cdot d$  ( $\Omega \cdot cm$ ) (III. 5)), en prenant la distance entre les deux points de mesures 1 cm, reflète une diminution de la résistance pour le dopage noté Al<sub>1</sub> (qui présente la plus faible valeur de R) par rapport au ZnO non dopé et une augmentation pour les taux de dopage supérieurs à cette limite.

### III. 1. 4. Potentiel d'application de films en tant que capteur de gaz

La sélectivité, les caractéristiques de recouvrement de réponse ainsi que la stabilité et vitesse de réponse des nano-tiges de ZnO et des microsphères de ZnO:Mn, à titre d'exemple, issues de la bibliographie sont présentées par les figures III. 2. 14 et 15.



**Figure III. 2. 14** Effet du dopage d'Al sur la réponse des films capteurs de H<sub>2</sub> aux températures d'opération 60, 80 et 100°C. Al/Zn dans la solution est entre 2 – 30

[23]

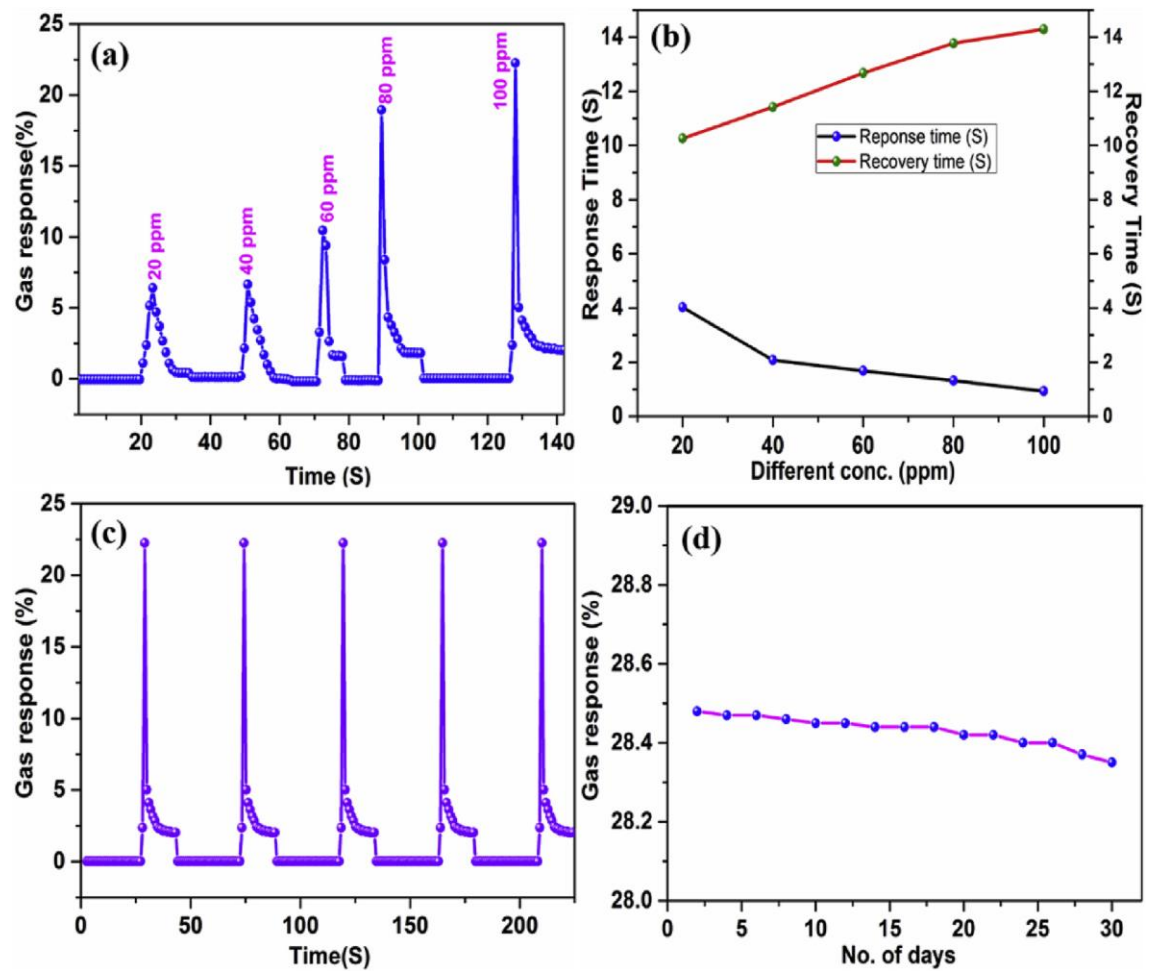


Figure III. 2. 15 (a) Courbe de résistance de la réponse de MZO aux différentes concentrations du gaz d'ammoniac, (b). Temps de réponse et de recouvrement de MZO à différentes concentrations en ppm, (c). Courbe cyclique de réponse à 100 ppm et (d). Stabilité à long terme du capteur MZO plus de 30 jours à 100 ppm de  $\text{NH}_3$  [23]

**Index des références bibliographiques :****Troisième Chapitre**

- [1] T.D Malevu, R.O Ocaya, “Effect of Annealing Temperature on Structural, Morphology and Optical Properties of ZnO Nano-Needles Prepared by Zinc-Air Cell System Method”, *Internationa Journal of Electrochemical Science*, 10 (2015) 1752 – 1761.
- [2] Q. Hou, F. Meng and J. Sun, “Electrical and optical properties of Al-doped ZnO and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> films prepared by atomic layer deposition”, *Nanoscale Research Letters*, 8 : 144 (2013) 1-8.
- [3] P. Scherrer, *Gottinger Nachrichten Gesell*, 2 (1918) 98.
- [4] A. K. Adak, A. Pathak, and P. Pramanik, “Characterization of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>nanocrystals prepared by the polyvinyl alcohol evaporation route”,*Journal of Materials Science Letters*,17:7(1998) 559–561.
- [5] K. Bouzid, A. Djelloul, N. Bouzid, J. Bougdira, “Electrical resistivity and photoluminescence of zinc oxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis”, *Physical Status Solidi A*, 206: 1 (2009) 106–115.
- [6] F. Guerrab, “Cinétique de formation et de caractérisation des couches minces tel que ZnO, formées par pulvérisation ultrasonique”, *Thèse de Magistère en chimie*, Centre Universitaire de Khenchela (2008).
- [7] X. Tian, L. Wan, K. Pan, C. Tian, H. Fu, K. Shi, “Facile synthesis of mesoporous ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films through theevaporation-induced self-assembly method”,*Journal of Alloys and Compounds*, (2009).
- [8] X. Duan, D. Yuan, Z. Sun, H. Sun, D. Xu, M. Lv, “Synthesis and characterization of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites by sol-gel method”, *Journal of Crystal Growth*, 252 (2003) 4-8.
- [9] C. Wan, H. Tan, S. Jin, H. Yang, M. Tang, J. He, “Highly conductive Al-doped tetra-needle-like ZnO whiskers prepared by a solid state method”, *Materials Science and Engineering B*, 150 (2008) 203–207.
- [10] K. Nadeemn, S.Rahman and M.Mumtaz, “Effect of annealing on properties of Mg doped Zn-ferrite nanoparticles”, *Progress in NaturalScience : Materials International*, 25 (2015) 111–116.
- [11] Mathias Hoppe, Oleg Lupan, Vasile Postica, Niklas Wolff, Viola Duppel, Lorenz Kienle, Ion Tiginyanu, Rainer Adelung, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - functionalized zinc oxide

microstructures for highly selective hydrogen gas sensing applications, DOI: 10.1002/pssa.201700772, WILEY-VCH.

[12] Mei-Yu Guan, Dong-Mei Xu, Yu-Fei Song, Ying Guo, ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by calcination of ZnAl layered double hydroxides for ethanol sensing, *Sensors and Actuators B: Chemical* Volume 188, November 2013, Pages 1148–1154.

[13] Kapse V.D., Preparation of Nanocrystalline Spinel-type oxide Materials for Gas sensing Applications, *Research Journal of Chemical Sciences*, Vol. 5(8), 7-12, August (2015).

[14] R. Huo, y. Kuang, Z. Zaho, F. Zhang, S. Xu, “Enhanced photocatalytic performances of hierarchical ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> microsphere derived from layered double hydroxide precursor spraydried microsphere”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 407 (2013) 17-21.

[15] H. Zhao, Y. Dong, P. Jiang, G. Wang, J. Zhang, C. Zhang, “ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a novel high-surface-area ozonation catalyst : One-step green synthesis, catalytic performance and mechanism”, *Chemical Engineering Journal*, 260 (2015) 623-630.

[16] C. Xiang, H. Tana, J. Lu, L. Yu, P. Song, C. Zeng, Y. Liang, S. Tao, Z. Chen, “Effect of O<sub>2</sub> on reduction of NO<sub>2</sub> with CH<sub>4</sub> over gallium-modified ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel-oxide catalyst by first principle analysis”, *Applied Surface Science*, 349 (2015) 138–146.

[17] P. Mierczynski, W. Maniukiewicz, T. P. Maniecki, “Comparative studies of Pd, Ru, Ni, Cu/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts for the water gas shift reaction”, *Central European Journal of Chemistry*, 11: 6 (2013), 912-919, DOI: 10.2478/s11532-013-0223-6

[18] F. S. S. Chien, C. R. Wang, Y. L. Chan, H. L. Lin, M. H. Chen, R. J. Wu, “Fast-response ozone sensor with ZnO nanorods grown by chemical vapor deposition”, *Sensors and Actuators B- Chemical*, 44: 1 (2010) 120-125.

[19] G. S. T. Rao, D. T. Rao, “Gas sensitivity of ZnO based thick film sensor temperature”, *Sensors and Actuators B- Chemical*, 55: 2-3 (1999) 166-169.

[50] A. Gaddari, “Nouvelle méthode d’élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d’étain : Application à la détection à température ambiante d’ozone et d’ammoniac”, *Thèse de Doctorat en Chimie*, Université Franche Comté (2013).

[20] A. Gaddari, “Nouvelle méthode d’élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d’étain : Application à la détection à température ambiante d’ozone et d’ammoniac”, *Thèse de Doctorat en Chimie*, Université Franche Comté (2013).

- [21] M. –Y. Guan, D. –M. Xu, Y-F. Song, Y. Guo, ‘‘ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by calcination of ZnAl layered doublehydroxides for ethanol sensing’’, *Sensors and ActuatorB*, 188 (2013) 1148– 1154.
- [22] R. Sankar Ganesh, E. Durgadevi, M. Navaneethan, V.L. Patil, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, S. Kawasaki, P.S. Patil, Y. Hayakawa, ‘‘ Low temperature ammonia gas sensor based on Mn-doped ZnO nanoparticle decorated microspheres’’, *Journal of Alloys and Compounds* 721 (2017) 182-190.
- [23] Jako S. Eensalu, Atanas Katerski, Arvo Mere, and Malle Krunks, ‘‘ Gas sensing capability of spray deposited Al-doped ZnO thin films’’, *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 2018, **67**, 2, 124–130

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

Dans le cadre de préparation de notre travail de mémoire de fin d'étude en Master 2 (M2) spécialité 'Physique des matériaux' effectué au «*Laboratoire de Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques*» (LASPI<sup>2</sup>A) de l'université Abbes Laghrour de kenchela, on a visualisé avec modération un aspect la recherche scientifique. Nous avons acquis une méthode de synthèse chimique de préparation des matériaux, sous leur forme de couches minces.

Lors de l'élaboration des films minces d'oxydes purs et/ou complexes (mélanges), le plan de caractérisation physico-chimique s'est mis en place. L'amélioration de la qualité cristalline des couches passe par une analyse cristallographique, par excellence, qui est la diffraction des rayons X (DRX) disponible à l'université Mohamed Khider de Biskra. On a pu assister à la réalisation de test de diffraction et on a fait connaissance avec l'appareillage. La manipulation des techniques de caractérisation dont le FTIR et la spectroscopie UV-Visible était accessible au LASPI<sup>2</sup>A. Les principaux paramètres modulables influant dans le procédé USP sont la température de chauffage du substrat et les concentrations des précurseurs.

Il y a possibilité de former le spinelle  $ZnAl_2O_4$  en mélange avec ZnO à travers une solution d'acétates de zinc et d'aluminium hydratés à faible température de chauffage du substrat  $\approx 450^\circ\text{C}$  sur verre et Silicium suivie par un recuit thermique à pendant 2h avec une excellente cristallinité. La résistivité du système d'oxydes peut être baisser par le dopage du système par différents éléments (Al, Mn, Mg et Ag). La réaction de formation du spinelle est possible par un recuit adéquat.

Une seconde série de l'oxyde de zinc non dopé et dopé par l'aluminium (AZO) sur ITO, FTO et verre a été préparé. Les films minces sont transparents dans le visible avec une transmittance de l'ordre de 85%.  $E_g$  du ZnO augmente, à cause de l'effet Burstein-Moss, avec l'accentuation du taux de dopage.

Comme perspectives à ce travail les échantillons préparés en couches minces sont appropriés pour des applications de senseurs de gaz polluants dans l'air.

## دراسة الشرائح الرقيقة ZnO / ZnAl2O4 الارتباط و التحضير و الخصائص و التطبيق

### ملخص

إن تقنية الترسيب المستخدمة هي الرش الكيميائي بالموجات فوق الصوتية (USP) ، وطبيعة الأفلام (الغشاء الرقيق) والحالة البلورية ترتبط ارتباطاً وثيقاً بظروف التشغيل. يعتمد تشكيل (AZ ZnO / ZnAl2O4) على شروط الترسيب والتلدين الحراري. المعلمات الرئيسية التي تؤثر على عملية USP هي درجة الحرارة الركييزة (Ts) ، وتركيزات السلائف وحجم المذيبات. المعالجة الحرارية هي أيضا عامل رئيسي في تشكيل الزنك مرحلة واحدة الزنك أو مرحلة ZnO / ZnAl2O4 الخليط.

كما كان تحقيق إيداع ZnO / ZnAl2O4 على السيليكون ناجحاً أيضاً. وفقا ل XRD ، فإن البلورات في مرحلتين ZnO و ZnAl2O4 ذات حجم نانومتري. من الممكن تناول منشطات ZnO / ZnAl2O4 مع Mn و Mg و Ag. يشير ZnO عالي الشفافية (85٪): في الطبقات المرئية والقريبة من الأشعة تحت الحمراء إلى أنها مناسبة لتطبيقات استشعار الغاز.

**الكلمات المفتاحية:** الزنك الزنك ؛ رذاذ الانحلال الحراري؛ درجة حرارة الركييزة التلدين الحراري المقاومة الكهربائية ؛ ZnO / ZnAl2O4 composites؛ تخدير

## *Oxide synthesis and characterization in thin layers*

### ***Abstract :***

The technique of deposit used is ultrasonic chemical pulverization (USP), the nature of the films (thin layer) and the crystalline state is closely related to the operating conditions. The formation of ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AZ) depends on the conditions of deposit and thermal annealing. The principal parameters influencing in process USP are the temperature of the substrate (Ts), the concentrations of the precursors and the volume of solvent. The heat treatment is also a capital factor in the formation of zinc aluminate in single phase or mixture of phases ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

The realization of the deposit ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> on silicon was led successfully also. According to the DRX, crystallites of the ZnO phases and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> are of nanometric size. The doping of the films ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by Mn, Mg and Ag is possible. The very transparent layers ZnO:Al (85%) in the areas visible and close infra- indicating that they are adapted for sensors applications of gas.

***Key words:*** *Zinc aluminate; spray pyrolysis; temperature of substrate; thermal annealing; electric resistance; composites ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; doping*

## *Synthèse et caractérisation d'oxyde en couches minces*

### **Résumé :**

La technique de dépôt utilisée est la pulvérisation chimique ultrasonique (USP), la nature des films (couche mince) et l'état cristallin est étroitement lié aux conditions opératoires. La formation de ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AZ) dépend des conditions de dépôt et de recuit thermique. Les principaux paramètres influant dans le procédé USP sont la température du substrat (Ts), 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 ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

La réalisation du dépôt ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sur silicium a été conduite avec succès également. Selon la DRX, les cristallites des phases ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont de taille nanométrique. Le dopage des films ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par l'Mn, Mg et Ag est possible. Les couches ZnO:Al très transparents (85%) dans les régions visible et proche infra-rouge indiquant qu'ils sont appropriés pour des applications senseurs de gaz.

**Mots clés :** *Aluminate de zinc ; spray pyrolyse ; température de substrat ; recuit thermique ; résistance électrique ; composites ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ; dopage*