



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



Département des 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**

*Capteurs de gaz : Elaboration et caractérisation de  
système d'oxydes semi-conducteurs en films minces*

**Réalisé par :**

- TAOUES SONIA
- OUANNES DALEL

**Dirigé par :**

Dr. IAICHE SABRINA

**Membres de jury :**

Président            **Dr. F. BENSOUICI    M.C.A**

Examinatrice       **Dr. K. BOUDJEMAA M.C.A**

Présenté le 2018/2019

# Remerciements

*Tout d'abord, je tiens à remercier Dieu le tout Puissant de m'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.*

*Ma plus grande Gratitude va à mon encadreur Madame LAICHE Sabrina, Enseignante à l'Université Abbes Laghrour de KHENCHIELA, pour nos avoir conseillées et la confiance qu'elle nous accordée.*

*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.*

# *Dédicace*

*je dédie ce modeste travail:*

*A l'ame du secret de mon existence et de mon succès : l'homme de  
vie mon chère père qui a été toujours mon soutien moral, qui a  
rempli ma vie gaieté . Que son ame repose en paix.*

*A qui n'aura jamais pu voir le jour sans les soutiens  
indéfectibles et sans limite de ma chère maman qui ne cessent de  
me donner avec amour le nécessaire pour que je puisse arriver à ce  
que je suis aujourd'hui.*

*A mes frères Nasro, Abd Eldjalil, Abd Annor, Aissa,  
Mourad.*

*A mes sœurs Nassima, Katou, Loubna, Sara, Fatma Zohra.*

*A mes amies Mounira , Sonia, Nawel, Salma, Zineb,  
Souha.*

*Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce  
Projet soit possible, je vous dis merci.*

*Dalal*

# *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire :*

*A Ma très chère mère Sahara, et a mon très cher père Ramdane*

*qui ont sacrifiés pour moi, pour tout leur soutien qu'ils m'ont*

*toujours*

*Témoigné et leur dévouement pour que je réussis dans mes études*

*et ma vie.*

*A Mes frères. Et Mes belles sœurs, et leurs maris et leurs*

*enfants*

*À toute ma famille*

*À toute mes collègues*

*À Tous mes chers amis qui n'oublieront pas et ne sera pas*

*oublier tous mes souvenirs avec eux*

*À tous les étudiants de science de la matière.*

*Sonia.*

# Table des matières

Introduction générale.....	1
Index des références bibliographiques .....	4
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b>	
I. 1. L'oxyde de Zinc.....	6
I. 1. 1 La structure de ZnO .....	6
I. 1. 2 Les Propriétés de ZnO.....	7
I. 1. 2. 1 Propriétés cristallographiques .....	7
I. 1. 2. 2 Propriétés électrique .....	8
I. 1. 2. 3 Propriétés optique .....	9
I. 1. 2. 4 Propriétés chimiques et catalytiques .....	10
I. 1. 2. 5 Application de ZnO .....	11
I.2 Capteurs de gaz .....	11
I.2. 1. Définition d'un capteur de gaz .....	12
I. 2. 2. Principales familles de capteurs.....	12
I. 2. 3. Principaux paramètres d'un capteur de gaz .....	13
I. 2. 4. Capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques.....	14
I. 2. 4. 1. Les oxydes métalliques.....	15
I. 2. 4. 2. Principe de fonctionnement.....	16
I. 2. 4. 3. Phénomènes surfaciques mis en jeu dans la détection du gaz .....	16
I. 2. 4. 3. 1 Phénomènes d'adsorption et de désorption.....	16
I. 2. 4. 3. 2 Gaz oxydant et réducteur .....	17
I. 2. 5 Principaux paramètres influant sur les capteurs de gaz .....	17
I. 2. 6 Détection de l'ammoniac.....	20
I. 2.7. ZnO dopé au magnésium.....	24
I.3 Aluminate de zinc ( $ZnAl_2O_4$ ).....	25
I.3.1. La structure de $ZnAl_2O_4$ .....	25
I.3.2 .Inversion de structure .....	27
I.3.3 Propriétés optoélectroniques.....	28
I. 3.4 Absorption optique de $ZnAl_2O_4$ .....	29
I. 3.5 Propriétés catalytiques .....	31
I.3.6 Applications.....	32
Index des références bibliographiques.....	34
<b>Chapitre II : technique expérimentales de dépôts et de caractérisation</b>	
II.1. Technique d'élaboration de d'oxyde de zinc ( $ZnO$ ) .....	40

II.2. Technique du dépôt par pulvérisation chimique réactive " spray pyrolyse".....	41
II. 2.1. Définition .....	41
II.2.2. Le principe .....	41
II.2.3-Montage expérimental utilisé.....	42
II.2.4. Procédure expérimentale .....	43
II.2.4.1. Choix du substrat du dépôt .....	43
II.2.4.2. Préparation des substrats .....	44
II.2.4.3. Préparation des solutions.....	44
II.2.4.4. Traitements thermiques .....	45
II.3. Techniques de caractérisation .....	45
II.3.1. Diffraction des rayons X.....	45
II.3.1.1. Principe de la diffraction des RX .....	46
II.3.1.2. Déterminer la taille de grains .....	47
II.3.1.3. Détermination des contraintes.....	48
II.3.1.4. Orientation préférentielle.....	48
II.3.1.5. Diffractomètre utilisé.....	49
II.3.2. Le microscope électronique à balayage (MEB) .....	49
II.3.2.1. Le principe .....	50
II.3.3. La spectroscopie Raman .....	51
II.3.3.1. Le principe de technique .....	52
II.3.4. Spectrophotométrie UV-Visible .....	53
II.3.5. La profilométrie .....	55
Index des références bibliographiques.....	56
<b>Chapitre III : résultats et interprétation</b>	
III.1. Optimisation des conditions de synthèse du composite ZnO/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	58
III.2. Effet de la concentration des précurseurs de zinc et d'aluminium.....	62
III.3. Application du système ZnO_ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> à la détection de l'ammoniac (NH <sub>3</sub> ) .....	69
III.3.1. Temps de réponse/recouvrement.....	69
III.3.2. Mécanisme de détection.....	70
III.3.3. Réponse du capteur.....	71
III.4. Effet de la température de recuit.....	72
III.5. ZnO non dopé et dopés au magnésium ZnO : Mg en couches minces .....	73
Index des références bibliographiques.....	76
Conclusion générale .....	79

# **Introduction**

## **Générale**

## Introduction générale

Les préoccupations actuelles de la protection de l'environnement se focalisent sur la qualité de l'air dans l'industrie, les villes ainsi que les foyers domestiques. Cette forte tendance à vouloir contrôler la pureté de l'air conduit à la création, de réseaux d'observations, de suivi et de mesures des gaz polluants et nocifs les plus abondants dans l'atmosphère tels que l'hydrogène ( $H_2$ ) [1], l'ozone ( $O_3$ ) [2], le monoxyde de carbone (CO) [3], l'ammoniac ( $NH_3$ ) [4], l'éthanol [5] et le dioxyde d'azote ( $NO_2$ ) [6] ... etc. Ceci grâce à des appareils conçus spécialement pour ces applications ; ces derniers sont constitués essentiellement de capteurs ou de multi capteurs de gaz.

Les capteurs les plus utilisés par les chercheurs et les organisations dans le monde réel sont les capteurs de gaz de type Semi-conducteur, qui fonctionne en modifiant leur conductivité lorsqu'ils sont exposés au gaz. Les capteurs de gaz de type semi-conducteur ont un haut degré de sensibilité et d'efficacité, détectent de nombreux gaz et sont entièrement fonctionnels même dans des conditions extrêmes de température élevée, de réactivité, d'humidité élevée et même d'aggravation.

Un pas important dans le domaine des capteurs de gaz, a été franchi dans les années 1950 par Braittain et Barden [7] d'une part, et Heiland [8] d'autre part. Ces derniers ont montré que l'adsorption d'un gaz à la surface de certains oxydes métalliques pouvait entraîner des variations réversibles et appréciables de la résistance électrique du matériau. A la suite de ces travaux, les voies de recherche se sont multipliées et une quinzaine d'années plus tard les premiers capteurs à partir d'un semi-conducteur ( $ZnO$ ,  $SnO_2$ ) ont été commercialisés comme matériaux sensibles pour la détection des gaz de pétrole liquéfiés LPG (liquide pétroleur gazes) [9]. Depuis, de nombreux travaux de recherches ont été réalisés et le sont encore à ce jour pour améliorer leurs performances (stabilité, reproductibilité et sélectivité) et la température.

L'oxyde de zinc est un composé semi conducteur transparent de type II-VI faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) avec une conductivité naturelle de type n. Il cristallise suivant trois structures différentes qui sont : l'hexagonale wurtzite, le cubique zinc blende et la cubique rocksalt (structure NaCl). Mais à température ambiante, la structure hexagonale wurtzite est la plus stable. La bande interdite est de nature directe, la valeur de sa largeur varie de 3,3 à 3,4 eV à température ambiante [10] et son énergie de liaison d'exciton élevée (60 meV) [11] qui est très supérieure à celle de certains matériaux couramment utilisés tel que ZnSe (20 meV) et GaN (21 meV) [12]. Il est très abondant sur la terre et caractérisé par sa non-toxicité. Il présente des propriétés électroniques,

électriques, optiques et catalytiques intéressantes pour être utilisé dans plusieurs applications entrant dans différents domaines scientifiques et industriels tel que la détection de gaz [13], cellule solaire [14], les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [15] etc.

Le dopage de ZnO par des éléments appropriés peut améliorer ses propriétés pour plusieurs applications pratiques entre autres et en particulier le dopage par l'aluminium (Al) modifie considérablement ses propriétés physiques [16, 17].

Le choix de notre composé d'étude s'est porté conjointement au ZnO sur l'aluminate de zinc connu par la formule chimique  $ZnAl_2O_4$  faisant parti de la famille des oxydes de métaux de transition qui possèdent d'intéressantes propriétés optiques et électriques, En couches minces,  $ZnAl_2O_4$  présente un intérêt en raison de ses propriétés, telles que sa résistance mécanique et stabilité thermique élevée, frittabilité à basse température, faible surface acidité et une bonne diffusion [18]. Ces caractéristiques en font très approprié pour les applications en tant que matériau à haute température et il émerge en tant que l'un des meilleurs semi-conducteurs à large bande interdite ( $E_g = 3,8$  eV) pour les applications UV optoélectronique [19].

De nombreuses techniques de dépôt ont été utilisées pour la fabrication des couches minces de ZnO, telles que la technique sol-gel [20], la pulvérisation [21], le dépôt chimique [22], le dépôt par ablation laser [23] et le spray pyrolyses [24]. Dans ce travail, nous allons utiliser la technique chimique de spray pyrolyses ultrasonique que est une méthode simple, à bas coût et permet d'obtenir des dépôts de large surface.

Le but de ce travail est d'apporter une revue bibliographiques sur les travaux des dernières avancées concernant la détection de gaz, notamment à de faibles concentrations et à température ambiante, en première partie et de réaliser des dépôts en couches minces, caractériser leurs propriétés et les employés comme détecteurs de gaz. Cette recherche rapporte l'effet du dopage sur les propriétés structurelles et de détection de gaz des couches minces d'oxyde de zinc. La technique de pyrolyse par pulvérisation a été utilisée pour déposer des films minces de ZnO non dopés et dopés en composite avec  $ZnAl_2O_4$  sur des substrats de silicium.

Pour réaliser ce mémoire, nous nous sommes référés à des lectures fines afin de construire notre cadrage théorique et à des descriptions, des questionnements et analyse pour établir la partie pratique. En fait, cette recherche sera présentée comme suit :

Le premier chapitre comprend une synthèse d'une recherche bibliographique exclusivement dirigée vers l'étude des propriétés (électriques, optiques, piézoélectriques et

catalytiques) de ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ainsi qu'un rappel sur les capteurs de gaz, leurs principes de détection, leurs performances et les paramètres affectant leur utilisation.

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

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats de ce travail.

## Index des références bibliographiques :

### Introduction générale

- [1] H. I. Abdulgafour, H. H. Darwoysh, F. M. Hassan, « Hydrogen gas sensor based on ZnO nanorods grown on Si by thermal evaporation ». *Journal of Materials science and engineering* ». Doi: 10.17265/2161-6213/2016.3-4.002.
- [2] S. R. Aliwell, J. F. Halsall, K. F. E. Pratt et al., “Ozone sensors based on WO<sub>3</sub>: a model for sensor drift and a measured correction method,” *Measurement Science and Technology*, vol. 12, no. 6, pp. 684–690, 2001.
- [3] M. Hübner, C. E. Simion, A. Haensch, N. Barsan, and U. Weimar, “CO sensing mechanism with WO<sub>3</sub> based gas sensors,” *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 151, no. 1, pp. 103–106, 2010.
- [4] X. Wang, N. Miura, and N. Yamazoe, “Study of WO<sub>3</sub>-based sensing materials for NH<sub>3</sub> and NO detection,” *Sensors and Actuators B*, vol. 66, no. 1, pp. 74–76, 2000.
- [5] Y. Adachi, 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>
- [6] 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.
- [7] B. J. Lokhand, and M. D. Uplane, “Structural, optical and electrical studies on spray deposited highly oriented ZnO films” *App. Surf. Sci.*, vol. 167, pp. 243-246, (2000).
- [8] J. Mass, P. Bhattacharya, and R. S. Katiyar, “Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition” *Materials Science and Engineering*, vol. 103, pp. 9-15, (2003).
- [9] P. P. Sahay and R. K. Nath, Al-doped zinc oxide thin films for liquid petroleum gas (LPG) sensors, *Sensors and Actuators B*, 133 (2008) 222-227.
- [10] A. Mondal, N. Mukherjee, and S. K. Bhar, “Galvanic deposition of hexagonal ZnO films on TCO glass substrate ” *Materials Letters*, vol. 60, pp. 1748–1752, (2006).
- [11] Linhua Xu a, X. Li *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 851–855 Jun-Liang
- [12] Z. Xiao-Min Li, Ji-Ming Biana, Wei-Dong Yua, Xiang-Dong Gaoa. *Journal of Crystal Growth* 276 (2005) 507–512
- [13]: M. C. Carotta, A. Cervi, V. di Natale, S. Gherardi, A. Giberti, V. Guidi, D. Puzzovio, B. Vendemiati, G. Martinelli, M. Sacerdoti, D. Calestani, A. Zappettini, M. Zha et L. Zanotti –

ZnO gas sensors: A comparison between nanoparticles and nanotetrapods-based thick films, *Sensors and Actuators B: Chemical*, volume (137), Issue 1, pages 164-169 (2009).

[14] M. Krunk, A. Katerski, T. Dedova, I. OjaAcik et A. Mere -Nanostructured solar cell based on spray pyrolysis deposited ZnO nanorod array, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, volume (92), Issue 9, pages 1016-1019 (2008).

[15] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. LU, M. Wraback and H. Shen, « Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (011 2) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition », *J. App. Phys.*, 85, 2595, (1999).

[16] Shou-Yi Kuo, Wei-Chun Chen, Fang-I Lai, Chin-Pao Cheng, Hao-Chung Kuo, Shing-Chung Wang, Wen-Feng Hsieh, "Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films", *Journal of Crystal Growth* 287 (2006) 78–84.

[17] J.Wang, Lei Meng, Yang Qi, Maolin Li, Guimei Shi, Meilin Liu, "The Al-doping contents dependence of the crystal growth and energy band structure in Al:ZnO thin films", *Journal of Crystal Growth* 311 (2009) 2305–2308.

[18] M. Zawadzki, "Synthesis of nanosized and microporous zinc aluminate spinel by microwave assisted hydrothermal method (microwave-hydrothermal synthesis of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)," *Solid State Sciences*, vol. 8, no. 1, pp. 14–18, 2006.

[19] K. Kumar, K. Ramamoorthy, P.M. Koinkar, R. Chandramohan, and K. Sankaranarayanan, "A novel in situ synthesis and growth of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films," *Journal of Crystal Growth*, vol. 289, no. 1, pp. 405–407, 2006.

[20] Y.Ammaih, A. Lfakir, B.Hartiti, A.Rifah, *Mol. Cryst. Liquid Crystals*, 627 (1) (2016) 176 -182 p.

[21] M. Abderrehim, B. Hartiti, Pthevenin, M.Siadat, *Optical and Quantum Electronics*, 49 (2) (2017), DOI 10.1007/s11082-017-0910-1.

[22] D.Talantikite-TOUATI, H.Merzouk, H.Haddad, A.Tounsi, *Potik-International Journal for Light and Electron Optics*, 136 (2017) 362-367 p.

[23] S.V.Fokina, E. N. Borisov, V.V. Tomaev, *Solid State Ionics*, 297 (2016) 64- 67 p

[24] Z. El khalidi, S.Fadili, B. Hariti, A. Lfakir, P.Thevenin, M. Siadat, *Opt Quant Electron*, 48 (2016) 427.

# **Chapitre I :**

## **Etude bibliographique**

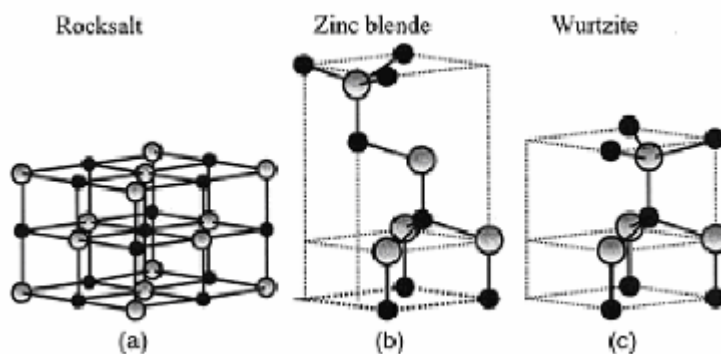
Ce chapitre présente une revue bibliographique sur les matériaux utilisés dans notre étude l'oxyde de zinc et l'aluminate de zinc à structure spinelle ainsi que leurs propriétés structurales et électroniques. Nous présentons également les différents aspects généraux concernant les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs, les types d'oxydes semi-conducteurs métalliques (MOS) employés dans cette filière, les mécanismes de conduction et les principaux facteurs qui affectent les performances des MOS.

## I.1. L'oxyde de zinc (ZnO)

### I.1.1 Structure de ZnO

L'oxyde de zinc de formule chimique (ZnO) peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral [1].

D'un point de vue cristallographique, l'oxyde de zinc peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes. La première est la structure cubique (Rock-Salt) qui apparaît sous des pressions très élevées, la seconde est la structure blende qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées et la troisième est la structure hexagonale stable dans les conditions normales [2]. Ces structures sont illustrées sur la figure I.1. C'est pour ces raisons qu'on va s'intéresser seulement aux deux dernières structures qui possèdent des énergies de formation très voisines. Le tableau (I.1) illustre la différence entre ces deux structures.



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

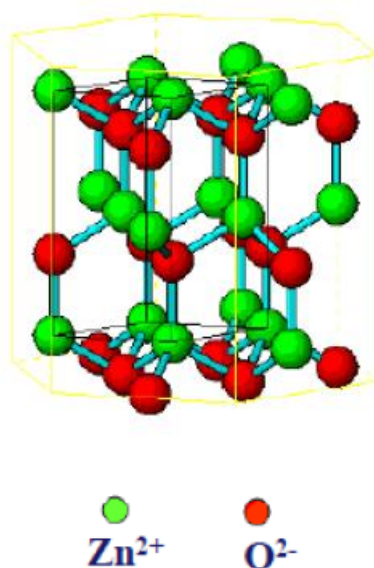
	Structure wurtzite	Structure cubique
Paramètre de réseau (Å)	a = 3,24 c = 5,20	a = 4,28
Coordination (Z)	2	4
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	5,7	6,9
Groupe spatial	<i>P63mc</i>	<i>Fm3m</i>
Condition d'apparition (kbar)	Pression atmosphérique	Haute pression p ≥ 100

**Tableau I.1 : Quelques différences entre les deux structures possibles du ZnO [4].**

## I.1.2 Propriétés de ZnO

### I.1.2.1 Propriétés cristallographiques

Le ZnO cristallise en un réseau hexagonal de type Wurtzite [5] ; La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont :  $O^{2-}$ : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2) ; et  $Zn^{2+}$ : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8), dans lequel les ions d'oxygènes  $O^{2-}$  sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact et où les ions de zinc  $Zn^{2+}$  occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène [6], (voir figure I.2).



**Figure I.2 : Réseau hexagonal de la wurtzite [7].**

Dans le tableau I.2, on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et

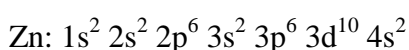
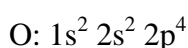
d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [8] laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, photoconductivité, luminescence ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [9].

Réseau		Hexagonale Wurtzite	
Distance entre O <sup>2-</sup> et Zn <sup>2+</sup> (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c d=1,96 Å Pour les trois autres d=1,98 Å	
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
	Liaison ionique	Zn <sup>2+</sup> =0,60 Å	O <sup>2-</sup> =1,38 Å [8]
Rayon cristallin pour une coordination Tétraédrique		Zn <sup>2+</sup> =0,74 Å O <sup>2-</sup> =1,24 Å	

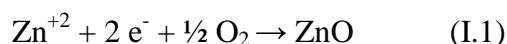
**Tableau I.2. Récapitulatif des caractéristiques de l'oxyde de Zinc [10].**

### I.1.2.2 Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe A<sup>VI</sup> B<sup>II</sup> qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [11]. Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



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



La figure I.3 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. Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,3 eV. Cette valeur peut varier entre 3,17 eV et 3,39 eV, selon le mode de préparation et le taux de dopage [12]. D'autre part, le ZnO possède la bande exciton la plus large dans la famille II-VI (60 meV pour ZnO, 20

meV pour ZnS et 21 meV pour GaN) [13] ce qui rend l'effet exciton observable même à température ambiante. 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 position interstitielle.

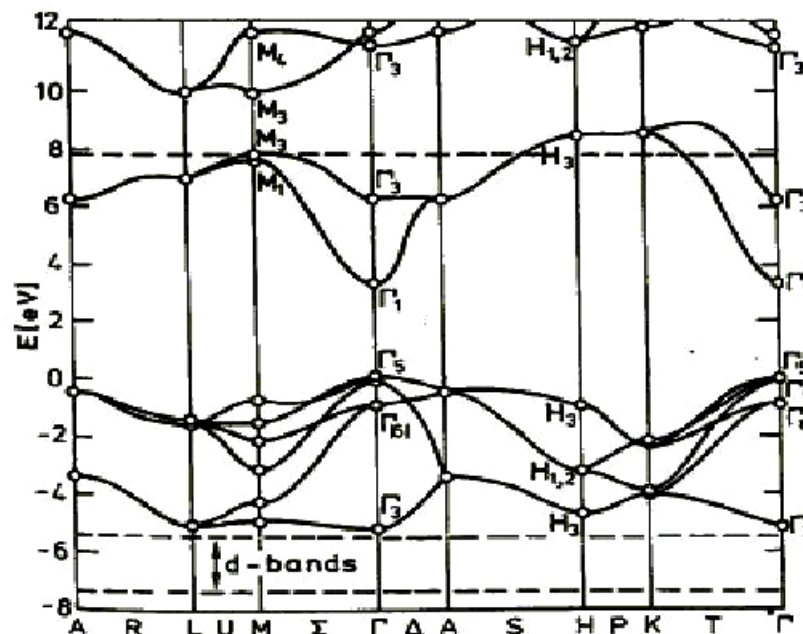


Figure I.3 : Structure de bandes d'énergie de ZnO [14].

### I.1.2.3 Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [15]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [16]. D'autre part Pawar et al. ont remarqué que la transparence optique de ZnO dans les régions visible et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son grand gap ( $E_g = 3,3\text{eV}$ ), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet [17]. L'oxyde de zinc très peu dopé peut être utilisé en luminescence. Dans le tableau II.3 nous avons récapitulé des propriétés des couches ZnO élaborées par différentes techniques.

Procédé	Matériau	Epaisseur (nm)	Taille des grains (nm)	Transmittance (%)	Gap $E_g$ (eV)	Résistivité ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Année
Spray Pyrolyse	ZnO	290-310	31 -60	91-95	3,242-3,272	5,63-1,47	2013 [18]
Spray Ultrasonique	ZnO	29,71	33,28	80-85	3,168-3,250	6,579-7,547	2012 [19]
Spray Ultrasonique	ZnO : Co		39,61-55,46	62-90	3,348-3,36 2	6.734 - 7.634	2012 [20]
Spray	ZnO : Mo	632-2290	22,13-39,20	82,5-63,6	3,216-3,277	1,04 - $5,24 \cdot 10^{-3}$	2013 [21]
Sol gel	ZnO: Al	273-425	35-25	>83	3,26-3,29	$1,06 \cdot 10^{-7}$ $4,42 \cdot 10^{-5}$	2012 [22]
PLD	ZnO: Al	320-278	31-26	>80	3,53-3,61	$3,06 \cdot 10^{-4}$ $3,72 \cdot 10^{-4}$	2011 [23]

**Tableau. I.3 : Propriétés des couches ZnO élaborées par différentes techniques.**

#### I.1.2.4 Propriétés chimiques et catalytiques

Les semi-conducteurs comme le ZnO sont d'excellents catalyseurs de réactions d'oxydation, de déshydrogénation et de désulfuration. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ) [24].

En particulier, ses poudres en suspension dans l'eau sont un catalyseur pour les réactions de l'oxydation, l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, de la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène et aussi de l'oxydation des phénols. Ces propriétés catalytiques dépendent essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin qui agit sur son énergie de surface et du dopage du semi-conducteur.

L'oxyde de zinc est un oxyde amphotère. Il est pratiquement insoluble dans l'eau, mais il est soluble dans la plupart des acides, comme l'acide chlorhydrique. Des travaux récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques [25]. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavité acoustique à partir de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre  $\text{NH}_3$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  par activation ultrasonique en milieu aqueux [26].

### I.1.2.5 Applications de ZnO

En raison de l'intérêt grandissant pour ce matériau, les nanostructures de ZnO ont été synthétisées par des méthodes simples et accessibles qui permettent d'obtenir des morphologies différentes. Quelques applications utiles de nanostructures de ZnO ont déjà été soulignées en introduction, tout en discutant de l'importance de ce matériau. Les espoirs futurs d'applications qui sont en partie déjà réalisées concernent divers domaines tels que les ;

- Cellules solaires (les électrodes transparentes).
- Les media acousto-optiques et les varistances.
- Détecteurs de gaz (les senseurs de gaz conducteurs).
- Guide d'ondes optiques.
- Protecteur de pression.
- Oscillateurs ultrasoniques et transducteurs piézoélectriques.
- Détecteurs dans le laser à (UV) et les photos détectrices.
- Des couches transparentes et antiréflexives.
- Les cellules photo-électrochimiques.

## I.2 Capteurs de gaz

Le monde dans lequel nous vivons est en transformation permanente et rapide, dominé par une biodiversité aux phénomènes physiques prépondérants quant à la qualité de notre environnement.

Ainsi, les avancées technologiques s'identifient par des améliorations, des corrections et des ajouts de procédés et moyens à l'effet de contrôler, réguler et répondre au mieux à nos besoins quotidiens.

A l'heure actuelle ces transformations sont marquées principalement par l'élaboration de capteurs qui ne cessent de se développer, formant une interface entre le monde réel dans lequel nous vivons et celui des systèmes modernes industriels et environnementaux [27]. A telle enseigne qu'il nous est dorénavant possible d'obtenir des informations en temps réel sur des aspects physiques et chimiques de substance nocives ou bénéfiques pour notre survie [28]. Nous étalerons sur un bref rappel des capteurs de gaz, déterminerons les définitions et performances, pour entamer par la suite leur principe de détection dans ceux à base d'oxyde métallique pour contrôler de la qualité de l'air.

### I.2.1. Définition d'un capteur de gaz

Un capteur de gaz est un dispositif de mesure qui a pour rôle de détecter et avertir la présence d'un gaz. Il permet de transformer une information chimique, comme la concentration ou la composition d'un échantillon à analyser, en un signal facilement mesurable grâce à une modification d'une ou plusieurs des propriétés du matériau hôte (semi-conducteur) telles que la conductivité en surface, l'absorption spectroscopique, etc. Ce système peut jouer un rôle important notamment dans les lieux où le risque de fuites de gaz est élevé [29]. De façon générale, les capteurs de gaz comportent deux parties principales comme présentées sur la (figure I.4). D'une part, un matériau sensible permettant la reconnaissance du composé cible avec lequel il interagit et d'autre part, un système transducteur de transformation entre le composé cible et l'élément sensible en une quantité mesurable.

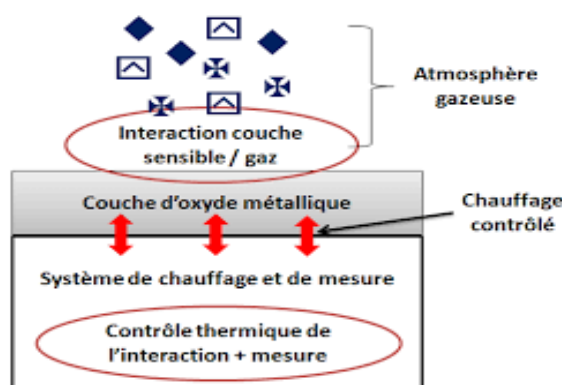


Figure I.4 : Schéma fonctionnel d'un capteur de gaz semi-conducteur [30].

### I.2.2. Principales familles de capteurs

De nombreux auteurs classent les capteurs en fonction de leur principe de détection. Le tableau suivant basé sur cette classification, présente les principaux types de capteurs. Dans ce qui suit, nous donnons un aperçu du principe de détection de quelques types de capteurs.

Principe	Grandeur mesurée	Exemple de capteur
Potentiométrique	Tension	Cellule électrochimique
Ampérométrique	Courant	Cellule électrochimique
Capacitif	Capacité/ charge	Capteur d'humidité
Calorimétrique	Température	Pellistor
Gravimétrique	Masse	Capteur à microbal
Résonance	Fréquence	Capteur à ondes de surface

Optique	Pic d'absorption	Détecteur infrarouge
Fluorescence	Intensité lumineuse	Fibre optique
Résistif	Résistance	Capteur à oxyde métallique

**Tableau I.4 : Classification des capteurs de gaz selon leur principe de détection [31].**

### **I.2.3. Principaux paramètres d'un capteur de gaz**

Les performances des capteurs sont souvent différentes les uns des autres selon plusieurs paramètres.

#### **A. Sensibilité**

Ce paramètre caractérise l'aptitude du capteur à détecter la plus petite variation de la grandeur à mesurer. Il est calculé par le quotient de l'accroissement de la réponse électrique du capteur par l'accroissement de la concentration du gaz. Un capteur de gaz est dit sensible si une petite variation de concentration entraîne une importante variation du signal de sortie [32]. La définition générale de la sensibilité est donc :

$$S = \frac{\Delta R}{\Delta C} \quad (I.2)$$

S : la sensibilité au gaz

R : la réponse du capteur (la sortie du capteur, changement de masse ou résistance ou conductance, ...)

C : la concentration du gaz

#### **B. Sélectivité**

C'est la capacité du capteur à ne mesurer qu'une seule grandeur dans le milieu où il est utilisé. Elle est définie généralement comme le rapport de la sensibilité d'un gaz sur la sensibilité d'un autre gaz pour des concentrations données ou en d'autres termes, un capteur est sélectif si sa sensibilité à un gaz est très peu affectée par la présence d'autres gaz [33].

#### **C. Stabilité**

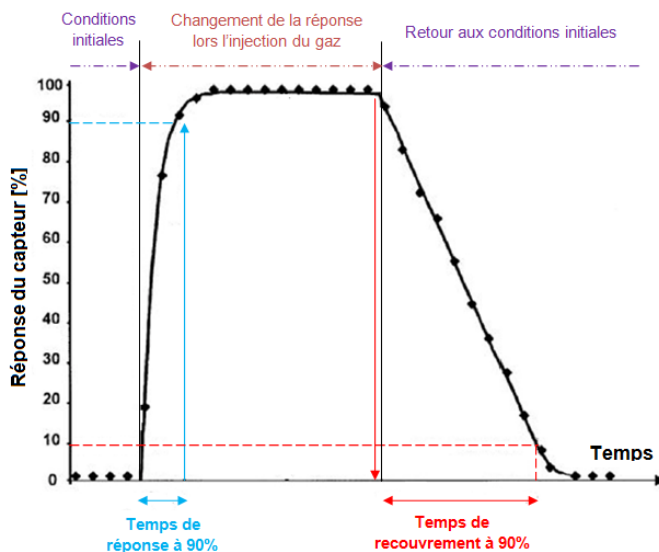
Ce paramètre est utilisé pour caractériser la dérive du signal du capteur dans le temps. Il existe un vieillissement du capteur, ce qui limite son utilisation à long terme [34]. Différentes solutions sont proposées pour y remédier, notamment par un traitement préalable de la couche sensible.

#### **D. Réversibilité**

Elle définit la capacité du capteur à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation gazeuse. Dans ce cas, nous devons, dans toutes nos expériences, vérifier cette réversibilité car dans le cas contraire nous parlons d'empoisonnement du capteur.

### E. Temps de réponse et de recouvrement

Il s'agit de quantifier le temps que met le capteur à réagir avec le gaz à détecter (temps de réponse) et le temps mis pour revenir à l'état initial une fois le gaz disparu (temps de recouvrement) (Figure I.5)



**Figure I.5 : Temps de réponse et de recouvrement typique d'un capteur chimique [35].**

Le temps de réponse exprime le temps nécessaire à la stabilisation du capteur lorsque les conditions de mesure varient brutalement d'un état à un autre. Il est pris entre 10% et 90% de la valeur stabilisée. Ce temps est généralement difficile à mesurer car il est souvent le reflet de la méthode de mesure.

#### I. 2. 4. Capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques

Les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques (capteur MOX) ont été développés par Seiyama et Taguchi dans les années 60. Les auteurs ont utilisé ZnO et SnO<sub>2</sub> comme matériaux sensibles pour la détection des gaz de pétrole liquéfiés (LPG). Depuis, de nombreux travaux de recherches ont été réalisés et le sont encore à ce jour pour améliorer les performances des capteurs. Le principe de détection repose sur la variation de la conductivité électrique d'un oxyde métallique quand celui-ci est mis en contact avec un nouvel environnement gazeux [31].

### I.2.4.1. Les oxydes métalliques

Il existe un grand nombre d'oxydes métalliques utilisés pour la détection de gaz et la plupart présentent des variations de conductivité en présence de gaz. Mais seuls quelques-uns sont commercialisés ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  et  $\text{ZnO}$ ) du fait de leur bonne sensibilité aux gaz. Le tableau I.2 regroupe quelques exemples de matériaux sensibles et les gaz détectés. La plupart de ces oxydes sont sensibles aux gaz toxiques tels que le CO ou encore le  $\text{NO}_2$  qui ont une influence néfaste sur le plan environnemental et la santé. De tous ces oxydes, le  $\text{ZnO}$  est le plus utilisé du fait de ses intéressantes propriétés de détection (très bonne sensibilité aux gaz). Il détecte aussi bien les gaz réducteurs tels que le monoxyde de carbone CO ou les gaz oxydants comme les oxydes d'azote  $\text{NO}_x$ .

Son inconvénient majeur comme la plupart des oxydes métalliques est sa faible sélectivité et son détection à haute température de fonctionnement. Il fait à ce jour, l'objet de nombreuses études notamment sur la performance des techniques de mesure [36] et aussi sur de nouvelles techniques de synthèse en vue d'améliorer sa sélectivité. Aujourd'hui, quelques équipes de certains laboratoires de recherche (CIRIMAT Toulouse, LCC Toulouse...) travaillent sur la morphologie des matériaux (structures nanométriques telles que les nanoparticules, nano fils, nano bâtonnets...etc.) qui offrent de meilleures sensibilités, ainsi que sur le dopage et la fabrication des systèmes de mélanges d'oxydes pour améliorer la sélectivité.

Oxydes métallique	Gaz ciblés	Température optimale
$\text{SnO}_2(\text{n})$	CO, $\text{CH}_4$ , $\text{H}_2$ , $\text{NH}_3$ , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , $\text{SO}_2$ et $\text{NO}_x$	300 - 500°C
$\text{ZnO}(\text{n})$	CO, $\text{NO}_x$ , $\text{CH}_4$ , $\text{NH}_3$ , $\text{H}_2$ et $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	200 - 400°C
$\text{WO}_3(\text{n})$	$\text{NO}_x$ , $\text{SO}_2$ et $\text{H}_2\text{S}$	250 - 450°C
$\text{TiO}_2(\text{n})$	CO, $\text{NH}_3$ , $\text{SO}_2$ et $\text{H}_2\text{S}$	700 - 800°C
$\text{In}_2\text{O}_3(\text{n})$	CO, $\text{NO}_x$ , $\text{CH}_4$ et $\text{NH}_3$	100 - 200°C
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{n})$	CO, $\text{NO}_x$ et $\text{CH}_4$	300 - 500°C
$\text{TiO}_2(\text{n})$	$\text{O}_2$ , CO, $\text{H}_2$ , $\text{C}_3\text{H}_8$ , $\text{SO}_2$ et $\text{H}_2\text{S}$	700 - 800°C
$\text{CeO}_2(\text{n})$	$\text{O}_2$ , $\text{H}_2$ , $\text{NO}_2$ et CO	200 - 600°C
$\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{n})$	$\text{O}_2$ , $\text{H}_2$ , $\text{CH}_4$ et $\text{NH}_3$	550°C
$\text{SrTiO}_3(\text{n})$	$\text{CO}_2$	619°C
$\text{CS}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{n})$	$\text{H}_2$ , CO, $\text{C}_3\text{H}_8$ et $\text{NH}_3$	300 - 470°C
$\text{WNb}_4\text{O}_{13}(\text{n})$	$\text{H}_2$ , $\text{C}_3\text{H}_8$ et $\text{NH}_3$	450°C
$\text{CrNbO}_4(\text{p})$	CO, $\text{H}_2$ , $\text{C}_3\text{H}_8$ et $\text{NH}_3$	280°C
$\text{CoTa}_2\text{O}_6(\text{p})$	$\text{H}_2$ , CO et $\text{NH}_3$	550°C

**Tableau I.5 : Quelques exemples d'oxydes métalliques utilisés comme senseurs de gaz [37].**

### I.2.4.2. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement de ce type de capteurs est basé sur la variation de la conductivité électrique de la couche sensible. Les capteurs de gaz de type résistif sont composés d'une part, d'un système de chauffage pour permettre une autonomie de fonctionnement à différentes température et d'un matériau sensible dont le principe de détection repose sur la variation de la résistance engendrée par l'adsorption d'espèces gazeuses à sa surface (figure I.4). Les oxydes métalliques ont de bonnes conductivités électriques directement mesurables et exploitables sans système d'amplification électronique.

### I.2.4.3. Phénomènes surfaciques mis en jeu dans la détection du gaz

Il est nécessaire de noter que malgré la simplicité du principe de fonctionnement des capteurs de gaz résistifs, le mécanisme de détection du gaz reste assez complexe. Les interactions gaz / surface du semi-conducteur sur lesquelles est fondé le mécanisme de détection englobent généralement : les mécanismes d'adsorption des espèces chimiques directement sur la surface du semi-conducteur ainsi que les processus d'oxydo/réduction du semi-conducteur associés à des transferts de charges avec des états de surface liés à l'oxygène pré-adsorbé. A ces mécanismes physico-chimiques, il faut ajouter ceux de conduction électrique dans une structure semi-conductrice.

#### I.2.4.3.1. Phénomènes d'adsorption et de désorption

L'adsorption est la fixation superficielle d'une molécule à la surface d'un solide. (La couche sensible d'oxyde métallique). En présence d'un gaz, la surface va se recouvrir d'espèces adsorbées différentes. Il existe deux processus d'adsorption :

**L'adsorption physique ou la physisorption** : est phénomène spontané et réversible apparaissant à température ambiante qui ne nécessite pas d'énergie d'activation.

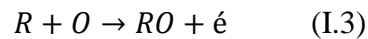
**L'adsorption chimique ou la chimisorption** : elle implique une combinaison chimique entre le gaz et l'élément sensible à haute température qui se traduit par des transferts de charges entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ces phénomènes sont détaillés dans la thèse de C. Tropis [36].

**La désorption** : est définie comme étant la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules adsorbées se détachent du matériau sensible.

### I.2.4.3.2 Gaz oxydant et réducteur

**Détection de gaz oxydant :** Les gaz oxydants peuvent également réagir à la surface des semi-conducteurs soit par simple adsorption à la surface soit par réaction avec l'oxygène pré-adsorbée. Dans le premier cas, leur effet s'ajoute à celui de l'oxygène, dans le second cas, le mécanisme est souvent assez complexe selon la nature des gaz.

**Détection de gaz réducteur :** Un gaz réducteur peut réagir avec les oxygènes de surface pour former une nouvelle espèce qui sera désorbée à son tour, entraînant ainsi une réinjection des électrons dans le volume du matériau et donc une diminution de la résistivité. Après réduction, la désorption du produit de la réaction conduit à une régénération de la couche sensible suivant l'équation suivante écrite dans le cas de l'adsorption dissociative :



Où R représente le gaz réducteur en présence. Si la température est trop basse, il ne pourra pas y avoir de désorption et donc de régénération du matériau, si elle est trop élevée, la désorption des gaz devient trop importante et la détection sera impossible. Ceci est dû au fait que les réactions de désorption sont généralement thermiquement activées.

## I.2.5 Principaux paramètres influant sur les capteurs de gaz

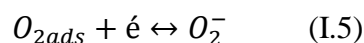
### a) Présence des atomes d'oxygène

L'oxygène est d'une importance primordiale dans les réactions de détection des gaz par les oxydes métalliques. La détection est essentiellement basée sur les variations de la concentration en oxygène à la surface de la couche sensible. Il se décline sous plusieurs formes suivant la température de travail [31]. Ainsi :

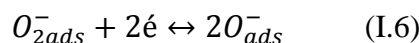
- ❖ A température ambiante jusqu'à 150°C, l'oxygène présent à la surface de l'oxyde métallique est l'oxygène adsorbé par physisorption :



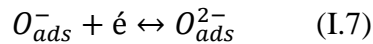
- ❖ De 150°C à 200°C, il est chimisorbé sous la forme  $O_2^-$  :



- ❖ De 200°C à 500°C, il se dissocie et est chimisorbé sous la forme  $O_{ads}^-$  :



- ❖ Au-delà de 500°C, l'oxygène se trouve sous la forme  $O_{ads}^{2-}$  à la surface de la couche sensible :



L'oxygène adsorbé en surface de la couche sensible, de par ses propriétés oxydantes, va capter des électrons de la bande de conduction du matériau hôte (ZnO), et ainsi laisser une zone appauvrie en électron à la surface de la couche sensible, la zone de déplétion. Cette déplétion électronique aura pour conséquence immédiate de diminuer la conductivité (ou augmenter la résistivité) en surface. L'effet inverse peut être observé chez des capteurs utilisant des semi-conducteurs de type *p* comme matériau hôte. L'oxygène présent dans la phase gazeuse est à tout instant en équilibre avec l'oxygène adsorbé sur la surface du matériau hôte. De ce fait, tout phénomène à l'origine d'une variation de la quantité d'oxygène (en phase gazeuse ou adsorbé) entraîne une variation de la résistance.

### **b) La température**

La détection de gaz ne peut avoir lieu que dans une certaine fenêtre de température, si la température est trop basse, il ne pourra pas y avoir de désorption et donc régénération du matériau, si elle est trop élevée, il n'y aura pas d'adsorption des gaz et la détection sera impossible [38].

La température joue donc un rôle crucial au niveau du mécanisme de détection. Elle est assurée par l'élément chauffant dans le cas d'un capteur de gaz à oxyde métallique.

### **c) L'humidité relative**

Il est clairement démontré que l'humidité relative influe sur la conductivité de surface [39]. L'adsorption de l'eau est un facteur dominant dans la formation des caractéristiques de surface, pour l'adsorption des autres espèces et mécanismes réactionnels. Il y a une adsorption compétitive entre O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O et donc un recouvrement de surface différent suivant le taux d'humidité ambiant. De plus l'hydroxylation de surface inhibe la sorption des mélanges de gaz. L'eau peut catalyser les réactions de surface et a un effet sur la propriété électronique du semi-conducteur.

### **d) Influencé de la taille des grains**

La couche sensible est un matériau polycristallin possédant des défauts tels que les joints de grains qui ont une influence sur les propriétés électriques de l'oxyde métallique. Cette influence est plus ou moins importante selon la taille et la forme des grains. Il a été montré par exemple qu'un matériau constitué de petites cristallites s'avère moins conducteur qu'un matériau massif mais beaucoup plus sensible à l'action des gaz [40]. Par ailleurs, il est

à noter que pratiquement toutes les techniques de dépôt nécessitent des recuits à hautes températures conduisant à une augmentation de la taille des grains et par conséquent à une diminution de la sensibilité de l'oxyde métallique. Cet effet explique en partie les problèmes de dérive au cours du temps de ce type de dépôt. Une modélisation proposée par Yamazoe et al. [41] est basée sur le rapport entre le diamètre  $D$  des cristallites et longueur  $l$  de Debye. On observe une augmentation de la résistance lorsque la taille des cristallites est inférieure à 6 nm (Figure I.6.a). Une sensibilité particulièrement importante en présence de monoxyde de carbone ou de l'hydrogène a été aussi remarquée pour des tailles de grain de l'ordre de 5 nm (Figure I.6.b).

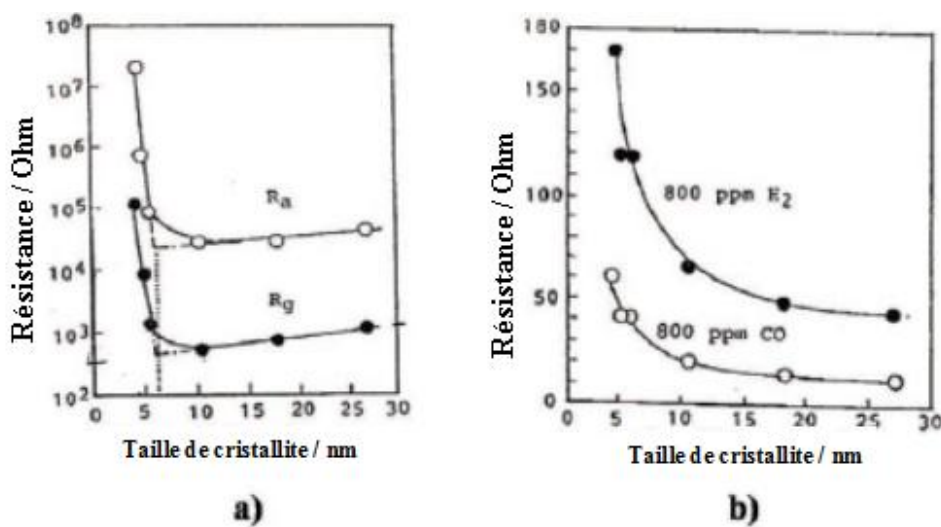


Figure I.6 : Influence de la taille de grains sur la résistance a) et la sensibilité de la couche b) [41].

Dans ce modèle, la couche mince  $SnO_2$  est constituée de grains de petite taille (5 à 30 nm de diamètre) reliés entre eux par des cols, et formant de petits amas comme représenté sur la (Figure I.7-a). Trois modes de conduction sont à distinguer :

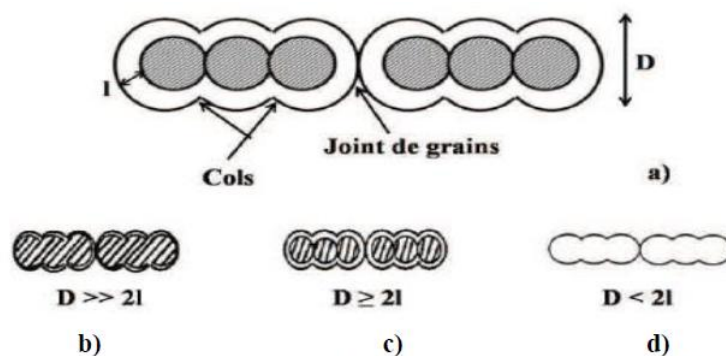


Figure I.7 : Notions de col et de joint de grain et modèles de conduction [36].

Avec  $D$ , taille des grains et  $2l$ , épaisseur de la zone de déplétion.

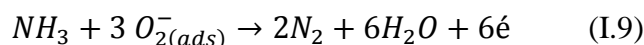
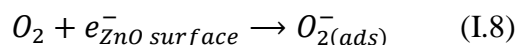
- si  $D \gg 2l$ , la conductivité de la couche sensible est contrôlée par les joints de grains. Le volume des cristallites trop larges pour être influencés par les processus de surface, (Figure I.7.b).
- si  $D \geq 2l$ , la conductivité est contrôlée par le col (zone déplétée autour du grain) (Figure I.7.c) ; et plus  $D$  diminue plus le col s'étend dans le grain augmentant alors la conductivité et sa réactivité aux gaz. Pour  $D = 2l$ , la conductance est contrôlée par le col entre les grains d'un même amas.
- si  $D < 2l$ , tous les grains sont déplétés et deviennent très résistifs. La conductivité est contrôlée par le grain lui-même en contact avec l'atmosphère gazeuse (Figure I.7.d) [36].

Pour résumer, nous pouvons dire que lorsque la taille du cristallite est élevée, la conductivité est peu influencée par l'environnement gazeux. Plus la taille du grain diminue, plus le matériau subit l'influence des gaz. Par contre, toute la difficulté reste dans l'aptitude de ces matériaux à conserver leur taille au cours du temps pour conserver les mêmes propriétés.

### I.2.6 Détection de l'ammoniac

Avec la croissance économique rapide et le développement de l'industrie moderne, il existe d'importantes répercussions négatives sur la santé des gens, de la pollution de l'air, l'eau et le sol [42]. L'ammoniac sous forme gazeuse est toxique et entraîne des irritations et des brûlures du système respiratoire et oculaire provoquant des lésions pulmonaires sévères. Le seuil de sécurité est  $\sim 25$  ppm dans l'air, il est également inflammable à une concentration d'environ 15%-28% par volume dans l'air [43]. Il apparaît donc vital de pouvoir détecter sa présence dans des lieux où son utilisation et sa fréquentation sont répétées. Des recherches ont été menées dans ce sens, ainsi l'étude de l'adsorption de  $\text{NH}_3$  par une surface d'oxyde métallique a été réalisée préférés en raison de leur réponse rapide et élevée, ainsi que de leur rentabilité. L'un des oxydes les plus étudiés pour la détection de  $\text{NH}_3$  à température ambiante est  $\text{ZnO}$  modifié [44].

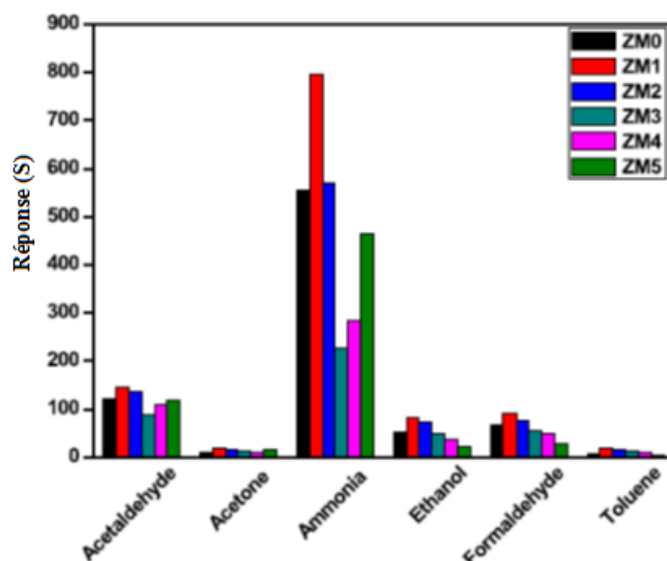
Lorsque des couches minces de  $\text{ZnO}$  ont été exposées à l'atmosphère ambiante, les molécules d'oxygène ont été adsorbées à la surface du film en capturant les électrons de la bande de conduction. Cela a conduit à la formation de zone de déplétion à la surface, ce qui a entraîné une résistance plus élevée du film. Lorsque le film mince de  $\text{ZnO}$  est exposé à l'atmosphère d'un gaz réducteur comme l'ammoniac, l'interaction entre l'ammoniac et les espèces d'oxygène adsorbées est suivant les équations suivantes :



Au cours de l'interaction entre les molécules d'ammoniac et la surface de ZnO adsorbée par l'oxygène, la résistance de surface du film de ZnO a été diminuée en raison de la nature réductrice de l'ammoniac. La caractéristique de la modification de la résistance électrique du film mince ZnO en présence et l'absence d'ammoniac peuvent être utilisées pour la détection de diverses concentrations de la vapeur d'ammoniac.

La sélectivité est l'une des préoccupations majeures de base dans l'utilisation d'oxydes métalliques capteurs de gaz. Elle est définie comme le rapport de la réponse du capteur sur le gaz interférant à la réponse du capteur vis-à-vis du gaz souhaité. Par conséquent, la sélectivité des couches minces de ZnO non dopées et dopées à l'Mg a été étudiée en mesurant la réponse à l'ammoniac, acétaldéhyde, acétone, éthanol, formaldéhyde et vapeurs de toluène. Les résultats de sélectivité observés sont présentés sur la Figure I.8.

Il a été constaté par Kulandaisamy et al. que les couches minces de ZnO non dopées et dopées au Mg présentaient une meilleure réaction et réponse à l'ammoniac par rapport aux autres gaz, ce qui est dû à la présence de la seule paire d'électrons dans l'ammoniac et l'activité catalytique améliorée de la surface de ZnO nanostructurée. En outre, une faible énergie d'ionisation (10,18 eV) et un diamètre cinétique (0,36 nm) de l'ammoniac pourraient avoir favorisé une réponse et une sélectivité améliorées [45].



**Figure I.8 : Sélectivité vis-à-vis de 100 ppm de composés organiques volatils d'interface usuels pour les couches minces de ZnO non dopées et dopées au Mg (entre 0,002 et 0,01 M par pas de 0,002) [45].**

Ponnusamy et al. ont étudié la performance du capteur ZnO en films minces, fabriqué en structure en forme de balle de rugby poreuse, de la détection du NH<sub>3</sub> testée à température ambiante (dans l'air ambiant) en faisant varier la concentration de NH<sub>3</sub> de 5 à 100 ppm. La réponse (S) était aux environs de 304, 112, 50 et 75 pour l'ammoniac, l'acétone, le méthanol et l'éthanol, respectivement. La sélectivité du film ZnO nanostructuré présente une excellente réponse pour le NH<sub>3</sub> ce qui est mieux que d'autres réponses présentées par le film ZnO à l'égard de NH<sub>3</sub> rapportée dans la littérature. Le capteur manufacturé à base de film ZnO était capable de détecter le NH<sub>3</sub> pour un taux aussi bas que 5 ppm [46]. La détection d'ammoniac la plus faible trouvée dans la littérature est de 1 ppm et le temps de réponse est d'environ 1 minute [47].

Cependant, les propriétés de détection des gaz de quelques nanostructures ZnO pur nécessitent une température de travail élevée, ont une faible sensibilité aux traces de vapeur de gaz et les temps de réponse-récupération sont longs [48]. En effet, les capteurs développés à base de ZnO opèrent généralement à des températures de fonctionnement élevées (ce qui nécessite un dispositif de chauffage contrôlé distinct pour faire fonctionner le dispositif de détection), ce qui entraîne des coûts et une maintenance élevés du capteur. De plus, le fonctionnement du capteur à haute température entraîne des changements dans les propriétés des matériaux ; de croissance du grain et d'instabilité de la résistance de base qui sont cruciaux pour déterminer la réponse des capteurs de gaz [45], une diminution de la durée de vie, de la sélectivité et de la reproductibilité du capteur, une réduction du temps de réponse/récupération rapide et une stabilité à long terme [46]. Ainsi, pour abaisser la température de fonctionnement et modifier les nanostructures de ZnO, le dépôt de nanoparticules sur la surface, le dopage des nanoparticules dans la structure cristalline et la composition avec d'autres matériaux fonctionnels améliore le caractère catalytique [43,49]. Ces nanoparticules possèdent de bonnes propriétés catalytiques (telles que Pt, Ni et Co, etc.) ou une excellente conductivité (telle que Au, C et Al, etc.) [49]. Ye et al. ont analysé le capteur composite en nanostructures de graphène (GN)-polyaniline (PANI) qui a montré d'excellentes performances de détection vers différentes concentrations de NH<sub>3</sub>, une réponse de ~ 1,5 et 123 s/204 s pour le temps de réponse/récupération à 15 ppm [43]. Les oxydes métalliques à structure spinelle également ont une très bonne sensibilité de détection des gaz à divers COVs (composés organiques volatiles) [48]. Par dopage d'anion/cation, les propriétés structurales, morphologiques, optiques, électriques et de détection désirées du ZnO peuvent être ajustées [45]. Le dopage par différents métaux comme le Mn, Mg, Ce, Fe, Ga et l'Al dans le ZnO permet d'ingénier la bande interdite [49].

Matériau capteur et/ou Technique de préparation	Température Opérationnelle (°C)	Concentration (ppm)	Réponse (S)	Temps de réponse (s)	Temps de recouvrement (s)
ZnO	300	100	0.68	35	35
ZnONRs	300	10-100	180	180	80,6
ZnO	50	200	24,8	-	-
ZnO	250	1000	386	18	960
In-ZnO	300	1-10	0,8	40	8
Ni (10 at. %)-ZnO Spin coating	190	200-850	9 <sup>b</sup>	35	120
Ni (5 Wt %)-ZnO, en masse, Spray pyrolyse	30 (TA)	750	5 <sup>a</sup>	46	14
Na (1 M)-ZnO Spray pyrolyse	400	500	1,7 <sup>a</sup>	-	-
Cd (2 at. %)-ZnO Spray pyrolyse	200	100	5 <sup>b</sup>	30	53
Ru (0,37 Wt %)-	250	1000	386 <sup>b</sup>	18	960
Ga (10 at. %) Calcination (poudre)	450	18	2 <sup>b</sup>	-	-
Mg (0,002 M)-ZnO Spray pyrolyse	30(TA)	100	796 <sup>a</sup>	34	28
Pd (1 M)-ZnO Hydrothermique	400	50	45,7 <sup>a</sup>	3	9
Pd-ZnO	210	5-100	81,8	50	60
Pd-ZnO	TA	80,6	60	4	-
Pt-ZnO	27(TA)	5-1000	100	100	36
Cu (20 Wt %)-ZnO Spray pyrolyse	27(TA)	50	3,4 <sup>a</sup>	30	14
PANI-ZnO Méthode chimique	27(TA)	1000	4,75 <sup>b</sup>	15	45
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO	TA	100-30	13,7	25	75
Polyaniline:CSA-ZnO	TA	10-100	22	418	28,11
Mn (0,01M)	27(TA)	50	100 <sup>b</sup>	10	5

$${}^a R_a/R_g; {}^b \frac{(R_a-R_g)}{R_a} \times 100.$$

**Tableau I.6 : Etat d'art de capteurs NH<sub>3</sub> à base de ZnO [45,46].**

Les dopants métalliques tels que (In, Ni et Ru) l'oxyde de chrome et les polymères tels que polyaniline que ont également été introduites dans les films ZnO pour obtenir une réponse significative des capteurs envers l'ammoniac. Les métaux nobles comme le Pt et Pd ont entraîné une augmentation du coût du capteur [46].

Les caractéristiques de capteurs NH<sub>3</sub> disponibles à partir de la bibliographie sont reportées dans le tableau I. 6.

### **I.2.7. ZnO dopé au magnésium**

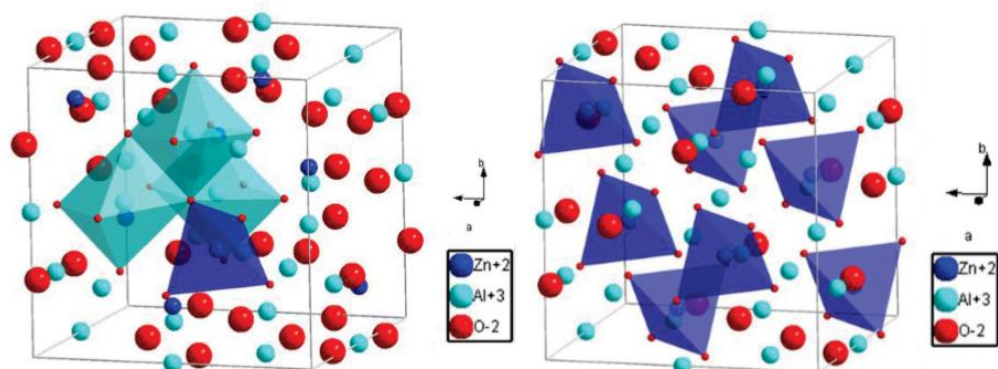
Le dopage du magnésium (Mg) dans le ZnO a une forte influence sur la taille et la forme des cristallites, bande interdite et conductivité [45,46, 50]. Vijayalakshmi et al. ont rapporté les propriétés de détection de l'hydrogène à température ambiante (AT) des films minces de ZnO dopés au magnésium et ont trouvé la limite supérieure de détection dans la plage de 100-400 ppm. Liu et al. Ont également rapporté que le ZnO : Mg en film mince comme capteur H<sub>2</sub> possédait une réponse maximale de 2,9 envers 5000 ppm à une température de fonctionnement élevée de 573 K. Amin et al. ont utilisé des nanobulles de ZnO dopés au Mg pour détecter 20 ppm de CO gazeux à 623 K [45]. Vinoth et al. ont déposé des couches minces de ZnO non dopée et dopées au Mg (3, 10 et 20 % en moles) sur des substrats de Si (100) par pulvérisation magnétron RF pour des applications de détection de gaz [51]. Ils ont constaté que le gap optique varie de 3,35 à 3,91 eV avec l'augmentation de la teneur en Mg dans le ZnO en raison de la recombinaison radiative d'excitons. Cependant une meilleure réponse ait été trouvée pour l'éthanol, le méthanol et l'ammoniac pour le film (Mg à 10 % en moles) et une réponse maximale des gaz a été observée pour l'ammoniac avec une sensibilité maximale d'environ 42 % pour le NH<sub>3</sub>. Le faible temps de réponse/recouvrement de 123 s et 152 s vers l'ammoniac ont été observés pour le même capteur (Mg à 10 mol%). Une stabilité du film mince de ZnO : Mg confirmée par les mesures de détection continue pendant 4 mois a été enregistré [51]. Vinoth et al. ont également étudié l'effet de la température sur la détection du NH<sub>3</sub> par le film mince ZnO : Mg synthétisé par la technique de pulvérisation magnétron radiofréquence sur des substrats de verre [52]. Les pics d'émission verts dans les spectres de photoluminescence confirment les défauts structurels tels que les lacunes d'oxygène (V<sub>o</sub>) dans les films. En induisant plus de défauts sur la surface du ZnO, les propriétés d'adsorption optique peuvent être améliorées. Fondamentalement des quantités infimes de dopants sont suffisantes pour agir en tant que donneurs ou accepteurs à l'intérieur du réseau cristallin du semi-conducteur, ce qui modifiera considérablement les propriétés du semi-conducteur dans une plus grande mesure [50]. La réponse au gaz des deux films a

augmenté au fur et à mesure que la température augmentait, atteignait son maximum à  $75^{\circ}\text{C}$ , puis diminuait. Les mesures du temps de réponse et du temps de recouvrement ont été effectuées pour les deux films montrant que des temps de réponse/recouvrement rapides pour les films minces dopés par rapport au film mince ZnO pur [50]. La technique de pulvérisation par pyrolyse a été utilisée pour déposer des couches minces de ZnO non dopée et dopées au Mg sur des substrats en verre. La concentration de dopage a varié de 0,003 à 0,009 M par pas de 0,002 M [53]. Goudarzi et al. ont étudié la sensibilité des échantillons pour l'ammoniac gazeux avec différentes concentrations de l'ordre de 10 à 100 ppm à température ambiante. Les résultats révélèrent que la meilleure sensibilité est attribuée à l'échantillon dopé avec 0,005 Mg alors qu'une augmentation de la concentration en Mg entraîne une réduction de la sensibilité des échantillons [53].

### I. 3 L'aluminate de zinc ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ )

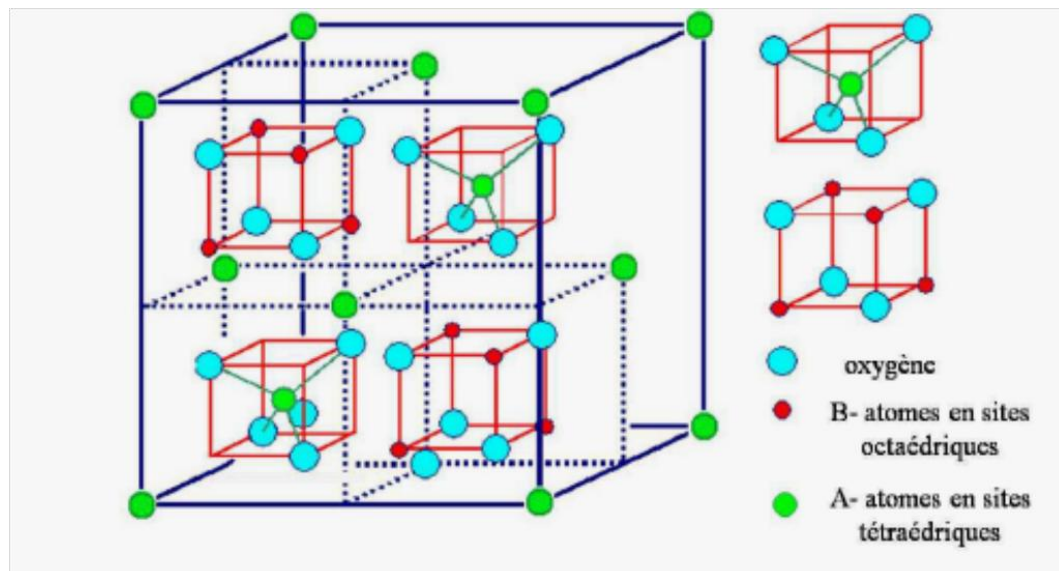
#### I.3.1. Structure de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa (1915) [54]. La structure spinelle a pour formule brute  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , A étant un cation divalent et B un cation trivalent ; des exemples de spinelles on peut citer  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [55]. L'aluminate de zinc se cristallise dans le système cubique, dans l'espace de groupe  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  La structure cristallographique appartient au groupe d'espace  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  La maille unitaire de la structure cristalline spinelle comporte 32 anions  $\text{O}^{2-}$  disposé 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  $\text{A}^{2+}$  et  $\text{B}^{3+}$ , respectivement [56].



**Figure I.9 : Structure cristalline de type spinelle. Composé :  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  en turquoise les octaèdres  $\text{AlO}_6$  et en bleu foncé les tétraèdres  $\text{ZnO}_4$  [57].**

La figure II.2. Représente la maille élémentaire de la structure spinelle de paramètre  $a$  divisée, selon son paramètre, en 8 cubes appelés octants d'arêtes  $a/2$ . Les anions oxygènes sont positionnés de la même manière dans tous les octants : ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a\sqrt{3}/4$  le long de la direction  $[111]$ . Les sites B occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes d'oxygène, sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant de quatre des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a/4$ . Les petits cubes sont également contenus dans la partie arrière de la maille unitaire de la figure.1.1. La structure spinelle peut être formulée chimiquement par :  $(A^{2+})[B^{3+}]_2O_4$ ,  $AB_2O_4$  ou  $AO.B_2O_3$ . En général, la taille relative des cations, les énergies de Madelung calculées à partir de l'énergie du réseau cristallin et la stabilité du champ de ligand pour les cations de métaux de transition déterminent la structure cristalline des composés de spinelle.



**Figure I.10 : Schéma de la maille élémentaire de la structure spinelle  $AB_2O_4$  (ou  $ZnAl_2O_4$ ) [58].**

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  $4\bar{3}m$ ), ou sur un site octaédrique vide (origine en  $3m$ ).

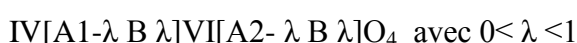
On peut voir ces coordonnées dans le tableau suivant :

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

Tableau I.7 : Coordonnées dans la structure spinelle [59].

### I.3.2. Inversion de structure

Les spinelles peuvent démontrer un certain degré de désordre de cations que Verwey et Heilmann (1947) ont décrit en introduisant un paramètre d'inversion  $\lambda$  [60]. Ce paramètre est défini en tant que la fraction des cations divalents A et trivalents B, selon la formule structurale suivante :



On peut classer les spinelles en trois grandes familles en fonction de leur paramètre d'inversion :

$\lambda = 0$  le spinelle est dit normal.

$\lambda = 0,33$  le spinelle est statistiquement désordonné.

$\lambda = 1$  le spinelle est dit inverse.

O'Neill et Dollase (1994) ont réalisés une étude structurale détaillée de l'aluminate de zinc sous, forme de poudre, recuit dans la gamme de température allant de 700 à 1400°C et refroidi rapidement dans l'eau [61]. Il a été constaté que le paramètre de la maille élémentaire a connu une légère augmentation et le paramètre de positionnement de l'oxygène a diminué un peu suite au recuit, ce qui a entraîné une légère augmentation du paramètre d'inversion  $\lambda$

entre 0,01 et 0,06 en fonction de la température de recuit. Aussi le paramètre cristallin de la maille unitaire de la poudre recuite à 1200°C a été trouvé égal, au sein de l'écart-type standard, au paramètre de la maille de l'échantillon monocristallin recuit à la même température. A partir de ces investigations, il a été conclu que la gahnite possède en général une structure spinelle 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 ( $\lambda = 0,155$ ) 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 [62]

### I. 3. 3 Propriétés optoélectroniques

Les oxydes spinelle forment une gamme importante de composés céramiques présentant de grandes propriétés électriques, mécaniques, magnétiques et optiques intéressantes. Ces oxydes spinelle sont des semi-conducteurs à grand gap avec de nombreuses applications optiques, géophysiques et magnétiques [19].

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.

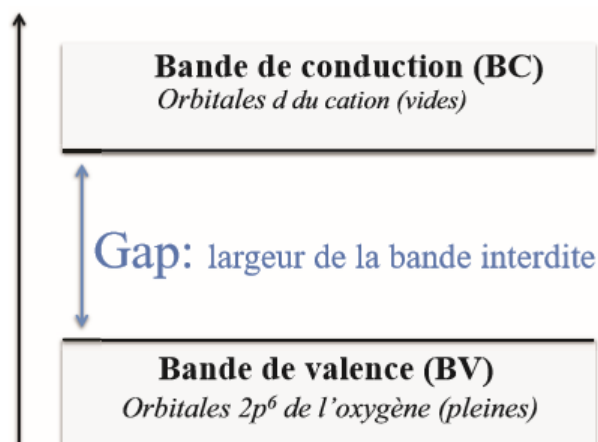


Figure I.11 : Représentation simplifiée du diagramme de bande d'un OMT [63].

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 interatomiques 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).

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 [64].

### I. 3.4 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 [65]. 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.

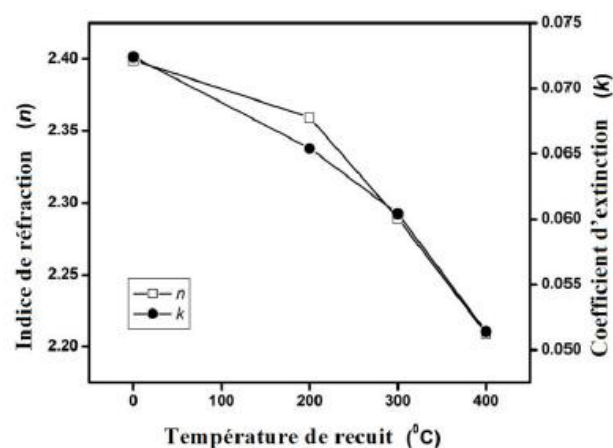
Le pourcentage de la lumière incidente absorbée par un semi-conducteur particulier dépend de la probabilité de transition des électrons entre les bandes de valence et de conduction. Cette probabilité dépend fortement de la structure de bandes du SC.

L'évaluation des dispersions optiques et des autres constantes optiques des semi-conducteurs sont d'une importance considérable pour les applications dans les dispositifs optiques intégrés tel que les commutateurs, les filtres et les modulateurs, etc., où l'indice de réfraction du matériau est le paramètre clé pour la conception du dispositif. La largeur de la bande interdite optique de l'aluminate de zinc poly cristallin est entre 3,8- 3,9 eV [66]. Les propriétés optiques (l'énergie du gap optique  $E_g$ , le coefficient d'absorption  $\alpha$ , l'indice de réfraction  $n$

etc.) des matériaux en couches dépendent énormément de leurs moyens de déposition. Moins est la rugosité de la surface, moins la lumière est dispersée et plus sera la transmission des photons d'énergie inférieure à  $E_g$ .

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 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.

R. Chandramohan et al. ont enregistré une augmentation de la transmittance optique (de 50 à 80 % dans la région visible) et du gap optique direct (de 3,48 à 3,61 eV) des couches minces  $ZnAl_2O_4$  avec l'augmentation de la température de recuit (de 0 à 400°C pendant 1 heure sous air) [67]. L'élévation de l'énergie  $E_g$  peut être attribuée à la faible teneur en oxygène de la surface des films après traitement thermique. L'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  des films  $ZnAl_2O_4$  ont connus une certaine variation avec l'application du recuit thermique, tel que le montre les graphes de la figure II.6, indiquant un changement rapide de l'énergie d'absorption des films non recuits [67]. En général, l'indice de réfraction du ZnO en couches minces diminue à plus de régime de longueur d'onde notamment après l'incorporation de l'Al dans la matrice de ZnO. La corrélation entre la variation de l'énergie du gap optique et le taux de dopage en Al des couches de ZnO, peut être attribuée à l'accroissement Burstein-Moss de l'énergie du gap  $E_g$  avec l'augmentation de la concentration des porteurs dans les semi-conducteurs.



**Figure I.12:** L'indice de réfraction et coefficient d'extinction des films minces  $ZnAl_2O_4$  en fonction de la variation des températures de recuit thermique [68].

### I.3.5 Propriétés catalytiques

Les spinelles  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  d'aluminate de zinc sont largement utilisés comme matériaux catalytiques et électroniques [69] du toluène gazeux, reformage à la vapeur d'éthanol, hydroformulation combustion de suie sous atmosphère  $\text{NO}_x/\text{O}_2$ , Trans estérification d'huile végétale et combustion d'isobutane. La dégradation photo catalytique des polluants organiques dans l'eau comme le colorant, le phénol et le pesticide. De plus, leurs propriétés optiques en font un matériau d'intérêt pour les pigments et les revêtements céramiques. 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.

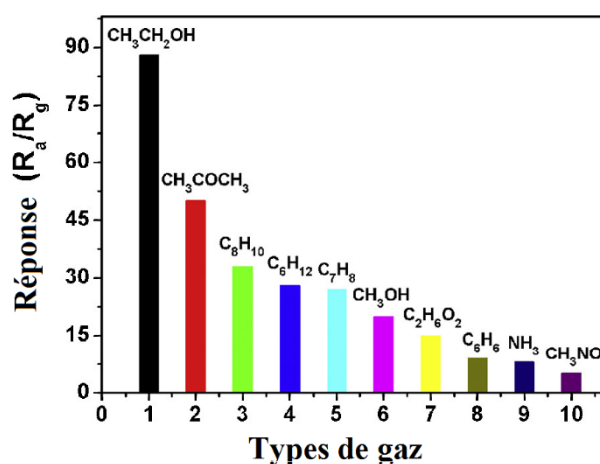
L'extrait végétal de *Sesamum* (*Sesamum indicum* L.) a été utilisé pour la synthèse de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Le sésamum qui contient des flavonoïdes, des tanins, des coumarines, des curcumanoïdes, des xanthons, des phénoliques, des lignanes et du terpénoïde a été utilisé pour la préparation de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . L'extrait de *Sesamum* simplifie le processus et fournit une méthode alternative pour la voie simple et économique de la synthèse des nanoparticules  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  [70].

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. Foletto et al ont observé une activité photo-catalytique satisfaisante des particules de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  pour la dégradation du colorant rouge, Procion, à partir d'une solution aqueuse. L'activité photo-catalytique de la gahnite ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) synthétisée mécano chimiquement a été testée pour la dégradation du colorant ; black chromium acidic sous irradiation UV. Les nano-sphères de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  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  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  est supérieure à celle du  $\text{ZnO}$ . Il est estimé que le composite  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  serait prometteur pour l'amélioration de propriétés de détection de gaz compte tenu des effets synergiques entre l'un l'autre et la propriété catalytique de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  [71]. Le tableau II.2 regroupe quelques types de gaz détectés par les oxydes métalliques ( $\text{ZnO}$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) ou le système du mélange d'oxydes  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

Capteur	Gaz	Température de détection (°C)	Concentrations détectées	Réf
ZnO/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (en pastille)	Ethanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	240	40 ppm	[71].
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (en poudre)	Ozone (O <sub>3</sub> )	25		[72]
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (en poudre)	H <sub>2</sub> O, CO	200-420		[73]
ZnO/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (en poudre)	Ammoniac (NH <sub>3</sub> )	250-750		[74]
ZnO (nanoparticules)	H <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>	Ambiante		[75]
ZnO (nanoparticules)	NO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>	Ambiante		[76]
ZnO	O <sub>3</sub>	25	2500 ppb	[77]
ZnO (nanoparticules)	NH <sub>3</sub>	30	50-90 ppm	[78]

**Tableau I.8 : Quelques types de gaz détectés par (ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ou ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.**

Guan et al ont étudié le pouvoir catalytique du système ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [71]. Le composite ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, calciné à 1000°C, exhibe une plus grande réponse à l'éthanol que l'acétone et beaucoup plus grande qu'a l'éthanediol, le benzène et NH<sub>3</sub> pour la même concentration de 500 ppm, voir la figure II.5. ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> acte en tant que catalyseur pour accélérer la réaction et les comportements de recouvrement dans la détection de l'éthanol [71].



**Figure I.13 : Sélectivité de ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-1000°C à 500 ppm de vapeurs [71]**

### I.3.6 Applications

L'aluminate de zinc, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, est un oxyde ternaire à spinelle structure qui a attiré une attention considérable dans le passé années en tant que matériau avancé en raison de sa combinaison de propriétés : résistance mécanique élevée, thermique élevée et stabilité

chimique, basse température de frittage, faible surface acidité, largeur de bande interdite ( $E_g = 3.8$  eV) et propriétés optiques optimales [1-3] avec diverses applications. Par conséquent, il est actuellement utilisé en tant que matériau de température, pour la fabrication des électrodes souhaitables transparentes dans les cellules solaires, les capteurs de gaz et les oscillateurs ultrasoniques [79]. On les trouve aussi dans plusieurs applications telles que les dispositifs à surface acoustique, les guides d'onde optique et les actionneurs micro-usinés.

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

- [1] P.M. Martin, M. S. Good, *Thin Solid Films*, 379, pp. (2000), 253-258.
- [2] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, *Thin*, volume, année.
- [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).
- [4] M. Maache *Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse* (2005). Thèse.
- [5] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, 58 (2004) 938.
- [6] S. Maensiri, P. Laokul, J. Klinkaewnarong, S. Phokha, V. Promarak, S. Seraphin. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 10 (2008) 161-165.
- [7] I. Kentari and N. Tatsuo, *Jpn. J. of Appl. Phys.*, Vol 50 (5), L245 (1985).
- [8] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, *Material Chemistry and Physics*. 80 (2003) 438-445.
- [9] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61 (2000) 15019.
- [10] A. Bouhalouane, « *Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW* », thèse de magister, université des sciences et de la technologie d'Oran (2003).
- [11] J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing*, Cody Academic Press, 908, 1990.
- [12] H. Labidi, *Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt*, Mémoire de Magister, Université Larbi ben m'hidi – Oum el bouaghi, 2008.
- [13] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31(1998) L71.
- [14] Père Roca i Cabarrocas, *Thèse de doctorat, Paris VII* (1988).
- [15] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56<sup>th</sup> Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press (1975).
- [16] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.* 80 (2002) 3518.
- [17] B.N. Pawar , S.R. Jadkar, M.G. Takwal. *Solar Energy Materials & solar cell*.
- [18] F. Zahedi, R.S. Dariani, S.M. Rozati, *Mater. Sci. in Semi. Process.*, 16 (2013) 245 -249.
- [19] S. Benramache, B. Benhaoua, *Superlattices and Microstructures* 52 (2012) 807–815.

- [20] R. Swapnaa, M. Ashoka, G. Muralidharanb, M.C. Santhosh Kumar, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 102 (2013) 68–75.
- [21] Y. Caglar, M. Caglar, Saliha Ilican, *Current Applied Physics* 12 (2012) 963-968.
- [22] X.Q. Gu, L.P. Zhu, L. Cao, Z.Z. Ye, H.P. He, Paul K. Chu, *Materials Science in Semiconductor Processing* 14 (2011) 48–51.
- [23] L.P. Peng, L. Fang, X.F. Yang, H.B. Ruan,, Y.J. Li, Q.L. Huang, C.Y. Kong, *Physica E* 41 (2009) 1819–1823.
- [24] G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci & Tech.*, 70, 2230, (1997).
- [25] T. Brouri, « Élaboration Et Etude Des Propriétés Electriques De Couches Minces Et De Nano-Fils De ZnO », Université Paris-Est, (2011).
- [26] Y.IIDA, *AIST Today*, 3, 14, (2003).
- [27] J. Fraden, *Handbook of Modern Sensors Physics, Designs, and Applications*, 3<sup>rd</sup> Edition Springer, 2004.
- [28] R. Pavel. et A. Tipek, *Modern Sensors Handbook*, 1<sup>st</sup> edition ISTE, 2007.
- [29] Y. Gh. Habba. «Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement : détection de gaz et dépollution de l'eau». *Matériaux*. Université Paris-Est, 2017.
- [30] A. Gaddari. «Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain : Applications à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac». Autre. Université de Franche-Comté, 2013.
- [31] Kieu An NGO, «Étude d'un système multicapteur pour la détection sélective des gaz», Thèse de doctorat de l'université Paul Cezanne Aix-Marseille III, juin 2006.
- [32] M. M. Ayad, G. El-Hefnawey, N. L. Torad, *Sensors and Actuators B* 134, 2008, 887–894.
- [33] K. Duarte, C. I. L. Justino, A. C. Freitas, A. C. Duarte, T. A. P. Rocha Santos, «Direct-reading methods for analysis of volatile organic compounds and nanoparticles in workplace air», *Trends in Analytical Chemistry* 53, 2014, 21–32.
- [34] F. Parret, «Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur a oxyde métallique nanoparticulaire», These de doctorat, Institut national polytechnique, Toulouse, 2006.
- [35] F. Menil, «Modelisation des temps de réponse des capteurs chimiques», *Chemistry*, 2001, 899-905.

- [36] C. Tropis, «Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO<sub>2</sub> nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO<sub>2</sub>», Thèse Université Paul Sabatier Toulouse (2009)
- [37] H. Windishmann, P. Mark, «A model for the operation of a thin film SnO<sub>x</sub> conductance modulation carbon monoxide sensor», J. Electrochemical society, 126 (1979), pp.627-633.
- [38] P. Pinter « caractérisation de couches épaisses de semi-conducteurs WO<sub>3</sub> et WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> pour la réalisation de capteurs a NO<sub>2</sub>».Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, décembre 2002.
- [39] J.F.McAlier PTM, J.O.W.Norris, D.E.Williams Tin Dioxide Gas sensors: Part 1. JchemSoc, Faraday Trans 1987, **1**:1323-1346. Journal Article.
- [40] N. Murukami et al. «The influence of sintering temperature on the characteristics of SnO<sub>2</sub> combustion monitor sensors», Analyt Chem Symp Ser., 17 (1983), pp. 165-170
- [41] N. Yamazoe et N. Miura, «Some basic aspects of semiconductor gas sensors», *Dans: S. Yamauchi, Chemical Sensor Technology, N Y*, 4 (1992), pp. 19-42.
- [42] Wei Li 1, Yuanjun Guo 1,\* , Yongliang Tang 1, Xiaotao Zu 1, Jinyi Ma 2, Lu Wang 2 and Yong Qing Fu 1,3,\* , «Room-Temperature Ammonia Sensor Based on ZnO Nanorods Deposited on ST-Cut Quartz Surface AcousticWave Devices, Sensors» 2017, 17, 1142; doi:10.3390/s17051142
- [43] Z. Ye,<sup>1</sup> Yan Chen,<sup>2</sup> Bohao Liu,<sup>1</sup> Yuanjie Su,<sup>1</sup> Zhi Chen, <sup>3,z</sup> Huiling Tai,<sup>1,z</sup> and Yadong Jiang<sup>1</sup> «Effective Room-Temperature Ammonia-Sensitive Composite Sensor Based on Graphene Nanoplates and PANI *ECS Journal of Solid State Science and Technology*», 7 (7) Q3148-Q3152 (2018)
- [44] L. A. Patil, L. S. Sonawane and D. G. Patil, «Room temperature ammonia gas sensing using MnO<sup>2</sup>-modified ZnO thick film resistors», J. of Modern Physics, 2(10) (2011) 1215-1221.
- [45] A. J. Kulandaisamy <sup>a</sup>, J. R. Reddy <sup>a</sup>, P. Srinivasan <sup>a</sup>,K. J. Babu <sup>a</sup>, G.K. Mani <sup>a, b</sup>, Prabakaran Shankar <sup>a</sup>, 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.
- [46] D. Ponnusamy<sup>1</sup>and S. Madagurusamy<sup>1,2</sup>, «Nanostructured ZnO Films for Room Temperature Ammonia Sensing», Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 43, No. 9, 2014. DOI : 10.1007/s11664-014-3253-8

- [47] M. Saroch<sup>1</sup>, S. Srivastava<sup>1</sup>, D. Fink<sup>2</sup> and A. Chandra<sup>3</sup>, «Room Temperature Ammonia Gas Sensing Using Mixed Conductor based TEMPOS Structures *Sensors*» 2008, 8, 6355-6370; DOI: 10.3390/s8106355
- [48] Kh. T. Alali,<sup>a,c</sup> Jingyuan Liu,<sup>\*a</sup> Qi Liu,<sup>a</sup> Rumin Li,<sup>a</sup> Zhanshuang Li,<sup>a</sup> Peili Liu,<sup>b</sup> Kassem Aljebawic and Jun Wang<sup>\*ab</sup> Tube in tube ZnO/ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanostructure synthesized by facile single capillary electrospinning with enhanced ethanol gassensing properties *RSC Adv.*, Royal Society in Chemistry 2017, 7, 11428
- [49] F. Zhou, W. Jing<sup>\*</sup>, P. Liu, D. Han, Z. Jiang and Z. Wei «Doping Ag in ZnO Nanorods to Improve the Performance of Related Enzymatic Glucose Sensors *Sensors*» 2017, 17, 2214
- [50] K. Pradeev<sup>raj1, 2</sup>, K. Sadaiyandi<sup>3</sup>, A. Kennedy<sup>1</sup>, S. Sagadevan<sup>4,6\*</sup>, Z. Z. Chowdhury<sup>5\*</sup>, M. Rafie Bin Johan<sup>5</sup>, F Abdul Aziz<sup>6</sup>, Rahman F. Rafique<sup>7</sup>, R. Thamiz Selvi<sup>8</sup> and R. Rathina bala<sup>2</sup>« Influence of Mg Doping on ZnO Nanoparticles for Enhanced Photocatalytic Evaluation and Antibacterial Analysis», Pradeev raj et al. *Nanoscale Research Letters* (2018) 13:229 <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2643-x>
- [51] E. Vinoth, S. Gowrishankar, N. Gopalakrishnan, «Effect of Mg doping in the gas-sensing performance of RF-sputtered ZnO thin films», (c) 2018: Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature, 10.1007/s00339-018-1852-6.
- [52] E. Vinoth<sup>1, a)</sup> and N. Gopalakrishnan<sup>2, b)</sup> «Effect of temperature on NH<sub>3</sub> sensing by ZnO: Mg thin film grown by radio frequency magnetron sputtering technique, *AIP*» Conference Proceedings 1942, 080058 Volume 1942, Issue 1 (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5028892>
- [53] S.Goudarzi<sup>1, a)</sup> and K. Khojier<sup>1</sup> «On the dependence of structural and ammonia gas sensing properties of ZnO thin films on Mg doping *AIP*» Conference Proceedings 1920, 02004 Volume 1920, Issue 1 > (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5018981>
- [54] K. Belakroum, « Magnetisme 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).
- [55] E. Houseroft, A. G. Chaepe, « Chimie inorganique ». 3<sup>ème</sup> Editoin De Boeck 2010.
- [56] S. Shenlei, « Exciton related optical properties of ZnO ». Thèse de doctorat, (2006).
- [57] L. Cornu, « Matériaux X-chromo luminescents de type spinelle et elpasolite : relation structure-propriétés ». Thèse de doctorat, Université de bordeaux, 2014 Français. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32 (1974) 751.

- [58] F. O. Hassani. «Couches minces d'oxydes spinelles et de nanocomposites spinelle-CuO a propriétés semi-conductrices des tinées a la réalisation de capture de gaz.». Thèse En vue de l'obtention du doctorat de l'Université de Toulouse.
- [59] E. J. W. Verwey, E. I. Heilmann. «Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures», *Journal of Chemistry and Physics*, 15 (1947) 174–180. [60] N. Kashii, H. Maekawa and Y. Hinatsu, «Dynamics of the cation Mixing of  $MgAl_2O_4$  and  $ZnAl_2O_4$ », *Journal of the American Ceramic Society*, 82 : 7 (1999) 1844-1848.
- [61] J. Popović, E. Tkalčec, B. Gržeta, «Inverse spinel structure of Co-doped gahnite», *American Mineralogist*, 94 (2009) 771–776.
- [62] Z. Zhang, Y. Wang, « Investigation of the electronic structure and photoluminescence properties of  $Eu^{3+}$  in  $Sr_2Mg_1$ ». *Chinese Science Bulletin*, 57: 8 2012, Doi : 10.1007/s11434-011-4946-5.
- [63] B. Lavina, B. Cesare, A. M. Álvarez—Valero, H. Uchida, R. T. Downs, A. Koneva, and P. Dera, «Closure temperatures of intracrystalline ordering in anatectic and metamorphic hercynite,  $Fe^{2+}Al_2O_4$ », *American Mineralogist*, 94 (2009) 657–665.
- [64] F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki. *J. App. Phys.*, 94 (2003) 7768.
- [65] J.F. Guillemoles, A. Lussou, P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, *Advanced Material*, 6 (1994) 379.
- [66] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (1999) 418.
- [67] M. C. Jeong, B.Y. Oh, O.H. Nam, T. Kim, J.M. Myoung, *Nanotechnology*, 17 (2006)526.
- [68] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto, *Thin Solid Films*, 451-452 (2004)212.
- [69] C.-C. Yang, S.-Y. Chen, S.-Y. Cheng, « Synthesis and physical characteristics of  $ZnAl_2O_4$  /Eu core-shell structure via hydrothermal route ». *Powder Technology* 148(2004)3-6.
- [70] E. Angasa, I. N. Sari, P. K. Wardani, Ghufira, S. P. Yudha and I. Gustian, « Synthesis of Zinc Aluminate ( $ZnAl_2O_4$ ) by using water extract of *Impatiens balsamina* L ». *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2015, 7(10):518 521.
- [71] M. -Y. Guan, D. -M. Xu, Y-F. Song, Y. Guo, « $ZnO/ZnAl_2O_4$  prepared by calcination of ZnAl layered doublehydroxides for ethanol sensing», *Sensors and Actuator B*, 188 (2013) 1148– 1154.

- [72] 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.
- [73] 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
- [74] 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.
- [75] S. W. Fan, A. K. Srivastava, V. P. David, «Nanopatterned polycrystalline ZnO for room temperature gas sensing », *Sensors and Actuators sensing B-Chemical*, 144: 1 (2010) 159-163.
- [76] G. H. Lu, L. E. Ocola, J. H. Chen, «Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors», *Nanotechnology*, 20: 44 (2009) 445-502.
- [77] 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.
- [78] 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.
- [79] J.Nishino, T.Kawarada, S.Saitoh, K.Maruyama, K.Kamata, J.Ohisho ,H.Mter .*Sci.Lett.*16(1997) 629.

# **Chapitre II :** **Techniques expérimentales** **de dépôt et**

Ce chapitre décrit la technique d'élaboration et les méthodes de caractérisation utilisées pour réaliser le travail. La première partie de ce chapitre aborde le système de dépôt utilisé pour la fabrication des films minces du composite ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et ZnO dopé et non dopés à l'Mg par la méthode de spray pyrolyse. Cette méthode présente l'avantage d'être simple, peu coûteuse et peut être mise en œuvre à grande surface. La deuxième partie traite les différentes méthodes de caractérisation utilisées pour analyser la structure, la morphologie et les propriétés optiques des films.

### II.1. Techniques d'élaboration de l'oxyde de zinc (ZnO)

La réalisation des couches minces du ZnO de haute qualité nécessite la maîtrise et le contrôle de leur élaboration. Le choix d'une méthode de dépôt fait intervenir plusieurs critères : la nature du matériau à déposer, la vitesse du dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitées, la qualité cristalline et la densité des dépôts et l'adhérence du dépôt sur le substrat enfin, la reproductibilité et le coût de la réalisation.

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, l'évaporation sous vide [1], épitaxie par jet moléculaire et la pulvérisation cathodique "Sputtering"[2]. 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)[3] et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel[4], spin et dip-coating emploient des solutions comme précurseurs .

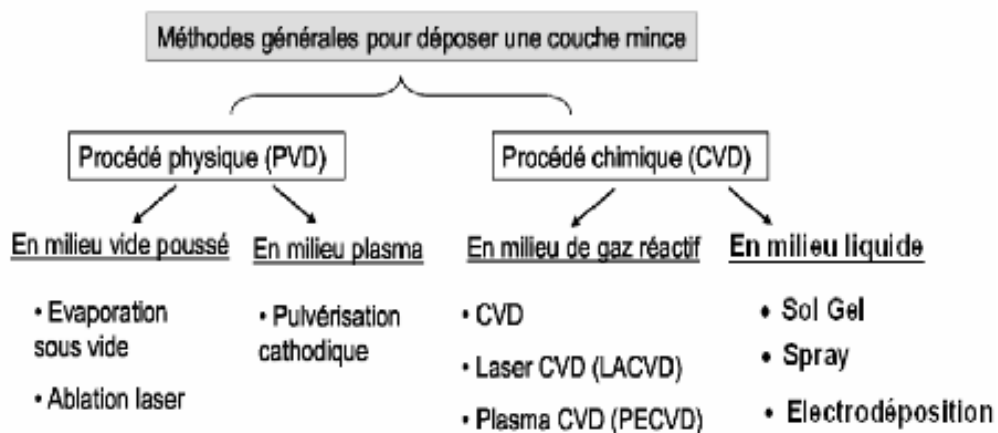


Figure II.1 : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [5].

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

- C'est une méthode attractive pour le dépôt des films avec une bonne uniformité et sur une large surface.
- Permet le dépôt de systèmes d'oxydes composites.
- C'est une technique simple et peu coûteuse.
- Facilité de réalisation des montages de ce type.

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

### II. 2.1. Définition

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces d'oxydes semi-conducteurs, des revêtements céramiques [6] et les poudres. Il se compose de : spray et pyrolyse.

**Spray** : est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.

**La pyrolyse** : a diverses définitions « la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tous autres oxydants une dégradation des produits chimiques à des plus petites molécules volatiles » [7]. Définition identique à la décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé.

### II.2.2. Principe

Une solution contenant les différents constituants du matériau (sels de métaux) à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de micromètres ( $\mu\text{m}$ ) de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (les éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat. L'expérience peut être réalisée à l'air [8] et préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide d'environ 50 Torr [9]. La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit :

(1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec et évaluation de leur taille moyenne,

(2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

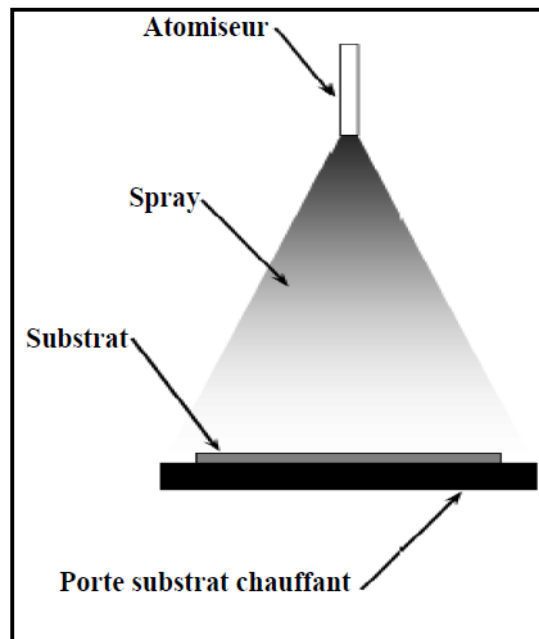
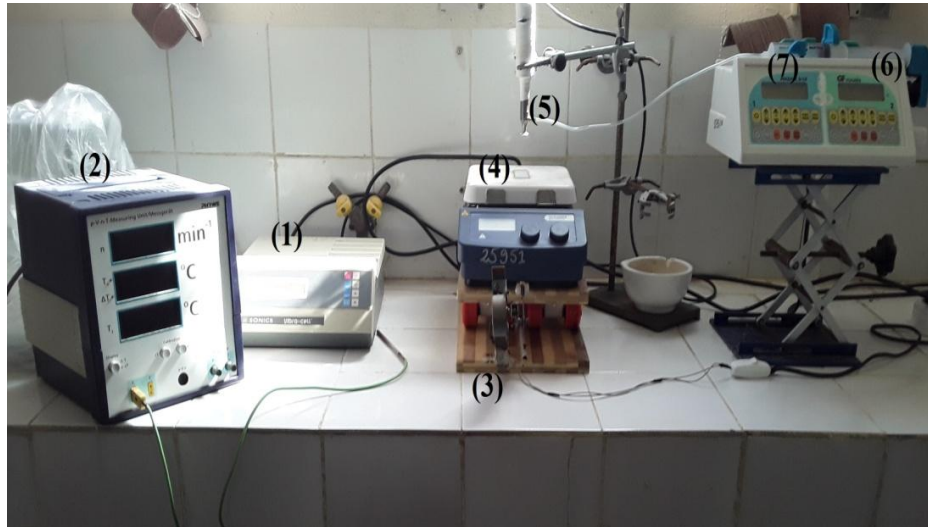


Figure II.2 : Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

### II.2.3. Montage expérimental utilisé

Le dépôt des couches minces par spray pyrolyse ultrasonique a été réalisé au «Laboratoire de Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques» (LASPI<sup>2</sup>A) de l'université Abbes Laghrour de Khenchela. Le dispositif expérimental utilisé dans le dépôt des films minces est présenté sur la figure II.3, il comprend les éléments suivants :

1. Générateur ultrasonique.
2. Bloc de mesure de la température.
3. Un porte substrat + chauffage par effet joule + Régulateur de température.
4. Substrat.
5. Atomiseur.
6. Seringue porte solution.
7. contrôleur de débit (débitmètre).



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

Principaux aspects de ce système sont :

- **Un porte substrat** : c'est une plaque chauffant par l'effet joule (Résistance) dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température (thermorégulateur) qui est relié à un thermocouple. Cette température consigne peut être fixée de la température ambiante jusqu'à (température utilisé) C.
- **Une seringue porte solution** : alimente par gravité un atomiseur à faible.
- **Un générateur à ultrason** : qui permet de transformer la solution de départ en jet de gouttelette très fines de  $40\mu\text{m}$  diamètre, ces gouttelettes sortent du atomiseur (bec) et placé sur un substrat à hauteur HB (distance entre le Bec – substrat) et cette distance peut être fixée ou varie (1-5cm).
- **Contrôleur de débit** : pour contrôler la vitesse de pulvérisation.

#### **II.2.4. Procédure expérimentale**

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

##### **II.2.4.1. Choix du substrat du dépôt**

La réalisation des couches sera effectuée sur des substrats en silicium monocristallin et sur verre, ceux-ci sont adaptés avec la caractérisation optique dans le domaine de l'infrarouge, où une résistivité élevée et une épaisseur relativement importante sont indispensables à éviter, respectivement (notamment pour l'application de la détection de gaz) ainsi que l'absorption due aux porteurs libres et les effets d'interférence. Et de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat et pour des raisons économiques, on

peut espérer améliorer les couches ; meilleure adhérence et bonne structure avec des substrats monocristallins.

#### II.2.4.2. Préparation des substrats

Le mode opératoire du nettoyage des substrats que nous avons choisi est le suivant :

- Un bain ultrasonique de type Bandelin Sonorex (Figure II. 4) dans une solution continue de HCl dilué dans l'eau distillée à température assez faible 50° quelque minute.
- Rinçage par l'eau distillée et l'acétone.
- Séchage.



Figure II. 4 : Bain ultrasonique.

#### II.2.4.3. Préparation des solutions

Dans le dépôt du mélange d'oxydes  $ZnO/ZnAl_2O_4$ , on va préparer deux solutions à partir des sels d'acétate de zinc  $[Zn(CH_3COO_2)_2 \cdot 2H_2O]$  et d'aluminium  $(C_2H_2AlO_4)$  hydratés. On a utilisé la balance analytique (Figure II. 5) avec une précision de l'ordre de 1/1000 pour peser les précurseurs, puis on a dissous les sels de métaux dans les solvants suivants : l'eau distillée, l'éthanol et le méthanol.



Figure II. 5 : la balance analytique.

#### II.2.4.4. Traitements thermiques

L'étape final mais cruciale dans la synthèse des spécimens est le recuit thermique qui est un chauffage à une température donnée  $T_{rec}$  pendant un temps de maintien donné. Le recuit passe par un cycle ; une montée en température de  $5\text{ °C/min}$  à la température de recuit (on va la désigner par  $T_{rec}$  dans notre rédaction) pendant un temps  $t$  (paliers) est enfin un refroidissement à la température ambiante (le refroidissement peut être contrôlé et lent ou bien rapide par une trempe). Le recuit des couches minces permet d'éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et de densifier le matériau.

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

- Montée en température à vitesse de  $5\text{ °C / min}$  jusqu'à  $T_{rec}$ .
- Maintient à la température de recuit.
- Refroidissement rapide à l'air jusqu'à  $25\text{ °C}$ .

### II.3. Techniques de caractérisation

Après le dépôt des couches minces sur le substrat et pour étudier leurs propriétés physicochimiques et optiques, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, servant également à observer l'influence des paramètres de dépôts et de les optimiser. C'est dans ces buts que ces couches ont été analysées par plusieurs techniques de caractérisations.

Les caractérisations des couches s'appuient sur les méthodes fortes suivantes :

- \_ La diffraction de rayons X (DRX), pour la détermination l'état structural.
- \_ La microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude des états de surface.
- \_ La spectroscopie Raman.
- \_ La spectrophotométrie UV-Vis pour la détermination de largeur de la bande interdite et caractéristiques optiques.
- \_ La profilométrie pour les mesures et l'estimation des épaisseurs des films.

Nous présentons un aperçu des différentes techniques auxquelles nous avons eu recours pour caractériser nos matériaux.

#### II.3.1. Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X : est le phénomène de diffusion cohérente et élastique résultant de l'interaction entre les rayons X et la matière organisée, elle est basée sur l'analyse de la position angulaire et de la forme de raie de diffraction.

### II.3.1.1. Principe de la diffraction des RX

La méthode générale consiste à bombarder des échantillons avec des rayons X, et à retenir l'intensité de rayons X qui sont diffusés selon l'orientation dans l'espace. Cette méthode d'analyse permet de caractériser l'arrangement des couches d'atomes au sein des cristaux. Cependant, cette technique ne peut généralement pas identifier les composés amorphes.

Les matériaux cristallins sont constitués d'atomes régulièrement agencés dans l'espace. Ils peuvent être considérés comme un ensemble de plans réticulaires contenant une densité plus ou moins importante d'atomes et séparés par une distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  caractéristique de chaque minéral ou cristal. Les indices de Miller sont  $h$ ,  $k$  et  $l$  qui permettent de désigner les plans dans un cristal. L'onde diffractée détectée est le résultat des interférences constructives des ondes diffusées par chaque atome. Les conditions de diffraction sont régies par la loi de Bragg [10] :

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

Avec :

$d_{hkl}$  : est la distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice  $(hkl)$ .

$\theta$  : L'angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (angle de Bragg).

$n$  : L'ordre de la réflexion.

$\lambda$  : définit la longueur d'onde du faisceau de rayons X (0,15418 nm).

En considérant qu'un matériau est composé d'un ensemble de  $N$  plans atomiques équidistants avec une distance  $d$  de séparation entre le réseau cristallin, ce matériau est excité avec une onde incidente monochromatique de longueur  $\lambda$  et faisant un angle  $\theta$  avec les plans atomiques, figure (II. 6).

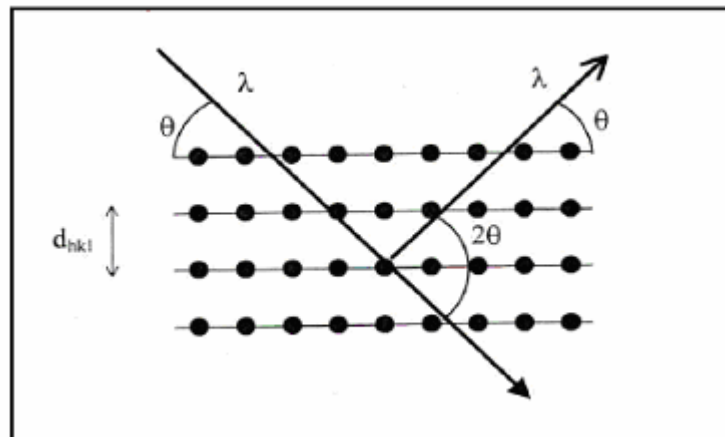
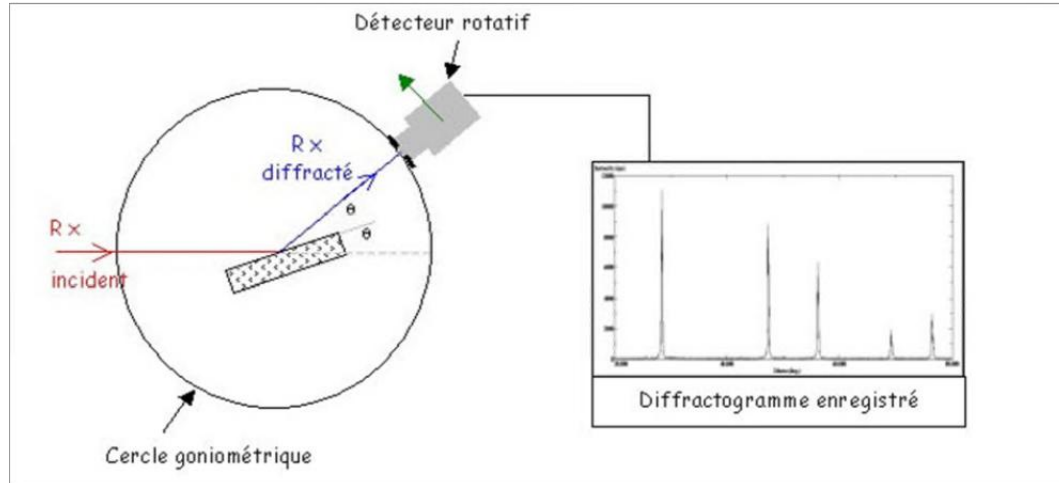


Figure II. 6 : Diffraction des rayons X par une structure cristalline [11].

Dans ce type de diffractomètre la source des rayons X est fixe lorsque le détecteur est animé d'un mouvement de rotation de vitesse  $2\omega = 2 d\theta/dt$ . Le détecteur donc tourne d'un angle  $2\theta$  tandis que le goniomètre qui porte l'échantillon tourne d'un angle  $\theta$ . Un balayage des angles est alors effectué. Lorsqu'un angle  $\theta$  correspondant à une famille de plans (h k l) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Après la détection des photons, le compteur les transforme en charge électrique, ensuite ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction. La procédure d'identification du réseau cristallin est basée sur la méthode des poudres dans laquelle on suppose que la probabilité de trouver une famille de plans (h k l) en position de Bragg est identique à toute autre famille (h k l) ce qui est le cas dans un assemblage de cristaux fins ou dans un échantillon poly cristallin.

C'est de cette façon qu'on construit la banque de données des échantillons de référence JCPDF. Une fois que le composé est identifié, on peut vérifier par exemple si l'échantillon présente une orientation préférentielle en comparant les intensités diffractées de chaque pic avec celles de l'échantillon.



**Figure II.7 : Principe de fonctionnement de diffractomètre de rayons X [12].**

### II.3.1.2. Déterminer la taille de grains

Dans un premier temps, il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer [13-14] donnée par la relation:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta_{(hkl)} \cos \theta_{(hkl)}} \quad (\text{II.2})$$

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 et la largeur de ligne à mi-hauteur. 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.

### II.3.1.3. Détermination des contraintes

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances inter-réticulaires  $d$ , et donc décaler la position des pics. La relation qui lie entre la distance inter-réticulaire et le paramètre de maille est donnée sous la forme suivante [10],

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

$a$  et  $c$  étant les paramètres de maille.

Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections. Alors les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [15, 16] :

$$\sigma = \left\{ 2C_{13} + \frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}^{couche}}{C_{13}} \right\} e_{zz} \quad (\text{II.4})$$

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

$C_0 = 5,205 \text{ \AA}$  paramètre de maille du ZnO.

$C_{ij}$  sont les constantes élastiques de ZnO et elles admettent les valeurs suivantes [17] :

$C_{11} = 209,7 \text{ GPa}$ ,  $C_{12} = 121,1 \text{ GPa}$ ,  $C_{13} = 105,1 \text{ GPa}$ , et  $C_{33} = 210,9 \text{ GPa}$ .

### II.3.1.4. Orientation préférentielle

Une orientation préférentielle  $f_{hkl}$  (ou une texture) de la couche est calculé à partir de l'expression donné par Lotgerling [18] :

$$f_{hkl} = \frac{[P(hkl) + P_0(hkl)]}{[1 - P_0(hkl)]} \quad (\text{II.5})$$

$$P(hkl) = \frac{I(hkl)}{\sum I(hkl)} \quad (\text{II.6})$$

$$P_0(hkl) = \frac{I_0(hkl)}{\sum I_0(hkl)} \quad (\text{II.7})$$

Où  $I(hkl)$ : intensité de la raie  $(hkl)$ , et  $I_0(hkl)$ : intensité de référence de la raie  $(hkl)$ .

### II.3.1.5. Diffractomètre utilisé

Dans notre travail nous avons utilisé un diffractomètre de type Brucker AXS D8 ADVANCE (figure II.8). 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  $30 \text{ keV}$  et un courant de  $40 \text{ mA}$ .



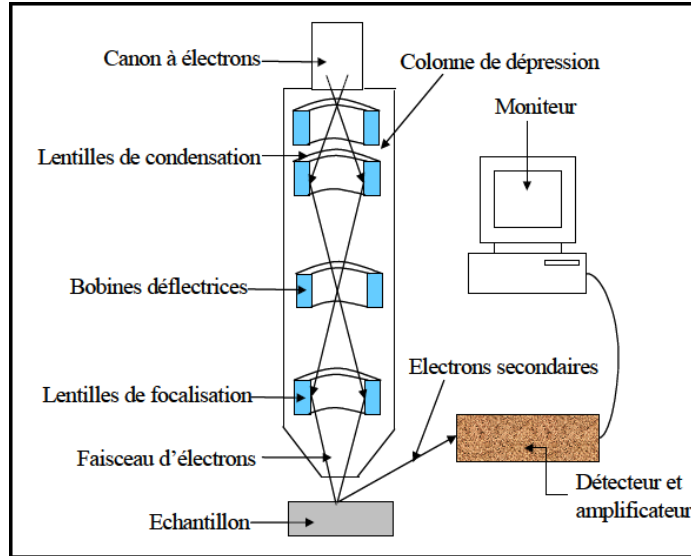
**Figure II.8 : Diffractomètre de rayons X type D08 ADVANCE.**

### II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation à haute résolution qui permet d'obtenir des informations sur la morphologie de la surface et parfois la taille des grains de l'échantillon à analyser. Cette technique est basée sur le principe des interactions électron-matière [19].

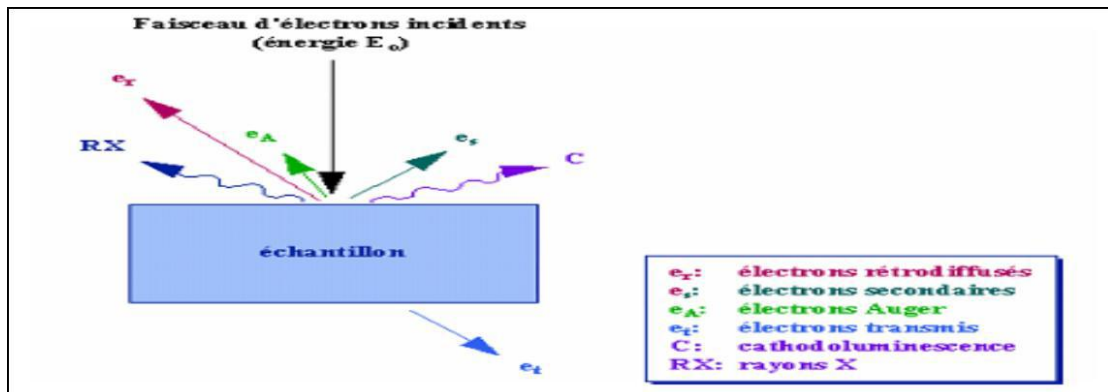
### II.3.2.1. Principe

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits au sommet de l'appareil à l'aide d'un canon à électrons (figure II.9). Ce canon est placé dans une colonne maintenue sous vide et les électrons sont obtenus en chauffant un filament. Le faisceau d'électrons primaires ainsi formé suit un chemin vertical dans la colonne du microscope. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices qui balaie point par point la surface de l'échantillon par le spot électronique.



**Figure II.9 : Représentation schématique du MEB.**

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque l'éjection d'électrons secondaires (leur détection, associée à un dispositif de balayage, renseigne sur la morphologie de surface de l'échantillon analysé), d'électrons rétrodiffusés, d'électrons Auger, de photons lumineux et de photons X (figure II.10).



**Figure II.10 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [20].**

**a. Les électrons secondaires**

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

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

**b. Les électrons rétrodiffusés**

Sont des électrons incidents qui sont rentrés en collision avec des noyaux des atomes de l'échantillon. Ils repartent avec une énergie proche d' $E_0$ . Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes de l'échantillon et permettent d'obtenir une image par contraste de numéro atomique.

**c. Les rayons X**

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

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction d'un volume de l'ordre du micron cube [21].

**II.3.3. Spectroscopie Raman**

La spectroscopie Raman (ou spectrométrie Raman) a été découverte en 1928 par les deux physiciens Raman et Krishnan [22].

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse des matériaux non destructive, rapide et surtout elle est sensible à l'ordre à courte distance, ce qui permet d'obtenir des informations différentes mais complémentaires à la techniques de la diffraction X.

La spectroscopie Raman est largement employée permettant de caractériser la composition moléculaire ainsi que la détermination de la structure et l'identification de phases d'un matériau amorphe ou cristallin et étudie les modes vibrationnels d'un matériau.

### II.3.3.1. Principe de la technique

Cette technique est basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique de type laser. Lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence  $\nu_0$ , une partie de la lumière est absorbée et une partie est diffusée soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou Rayleigh, soit avec une fréquence  $\nu$  différente c'est la diffusion Raman. Si  $\nu$  (diffusée)  $<$   $\nu_0$  (incidente) on a une diffusion Raman Stokes, si  $\nu$  (diffusée)  $>$   $\nu_0$  (incidente) on a une diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible [23].

Un spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire (Figure II.11).

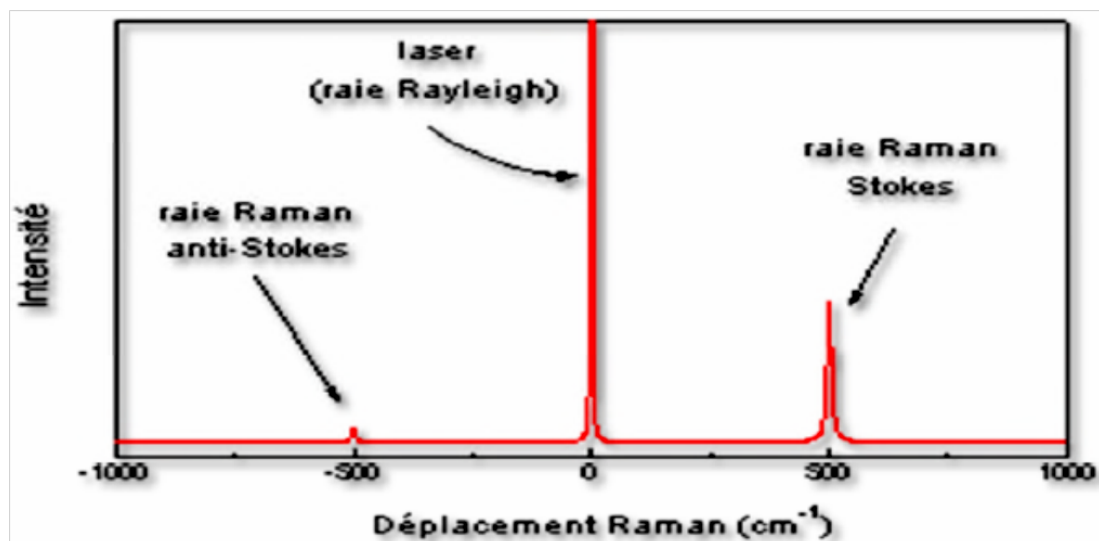


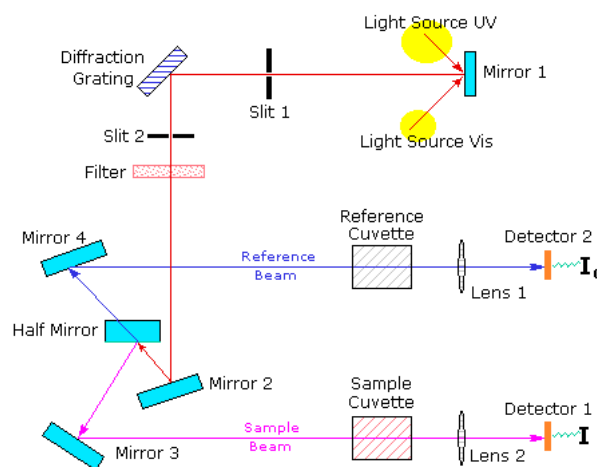
Figure II.11 : Rais de diffusion Raman [24].

Les spectres  $\mu$ -Raman ont été enregistrés sur un spectromètre de type BRUKER "Senterra" de l'université Frères Mentouri de Constantine 1, laboratoire de cristallographie, équipé d'un microscope optique Olympus BX 51 permettant l'observation et la mise au point précise du rayonnement laser sur l'échantillon, en utilisant soit un laser vert de longueur d'onde 532 nm, soit un laser proche IR de longueur d'onde 785 nm.

### II.3.4. Spectrophotométrie UV-Visible

La Spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substances. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et l'énergie d'Urbach [25]. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon.

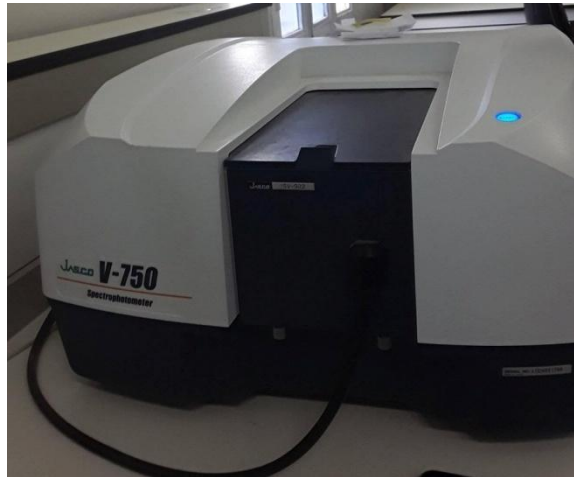
Le principe de cette technique (figure II.12) repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée, réfléchié ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm [26].



**Figure II.12 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.**

Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption [27], qui ressemble, à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes, il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde [28].

Les analyses ont été réalisées sur un spectrophotomètre UV-Visible de type JASCO V-750, figure II.13. Des mesures de réflexion ont été également réalisées sur les films déposés sur les substrats de Si.



**Figure II.13 : un spectrophotomètre UV-Visible de type JASCO V-750.**

#### **a. Détermination du coefficient d'absorption**

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$ , en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer [29] :

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{1}{T} \right) \quad (\text{II.8})$$

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 et de l'énergie d'Urbach**

La bande interdite optique est calculée par l'expression suivante (équation II.9) :

$$(hv)^2 = A^2(hv + E_g) \quad (\text{II.9})$$

- $A$  : est une constant indépendante de l'énergie des photons ( $hv$ ).
- $E_g$  [eV] : est l'énergie du gap optique.
- $hv$  [eV] : est l'énergie de photon.

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [30]:

$$\alpha = \alpha_0 + \exp \left( \frac{hv}{E_v} \right) \quad (\text{II.10})$$

Avec :

$\alpha_0$  : est une constante.

$E_v$ : est l'énergie d'Urbach.

En traçant  $\ln \alpha$  en fonction de  $hv$ , on peut accéder à la détermination de la valeur de  $E_v$ .

### II.3.5. Profilométrie (mesure mécanique)

Dans cette technique l'épaisseur des couches est déterminée grâce à la marche obtenue en masquant une partie du substrat durant le dépôt.

L'épaisseur des couches est mesurée à l'aide d'un palpeur (pointe en diamant) qui se déplace à vitesse constante, sur la surface de l'échantillon traversant la marche entre le dépôt et le substrat nu (figure II.14). Ce palpeur reste en contact permanent avec l'échantillon avec un mouvement vertical, dont l'amplitude qui est mesurée puis enregistrée électroniquement est proportionnelle à l'épaisseur de la marche [31].

Les mesures réalisées sur nos dépôts ont été faites par un profilomètre type Dektak 150 VeeCO, voir figure II.15.

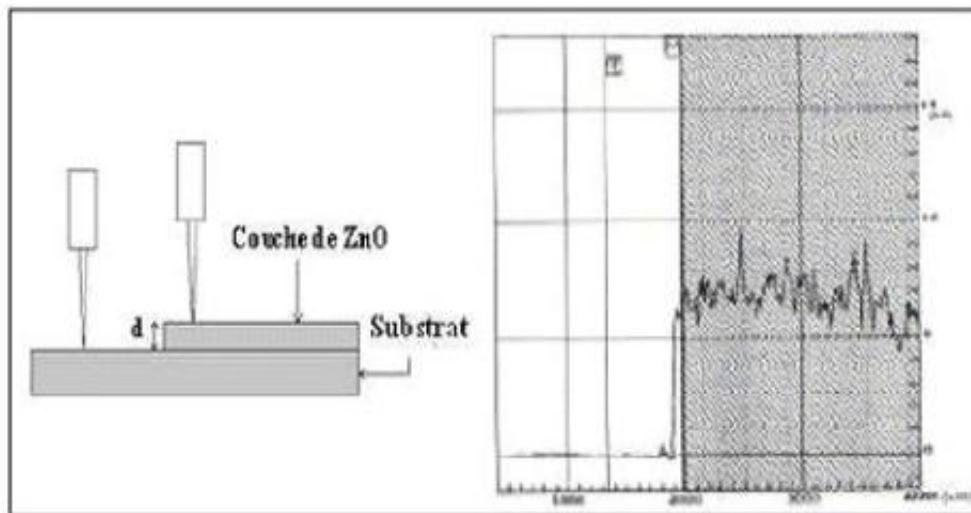


Figure II.14 : Mesure de l'épaisseur par profilométrie.



Figure II.15 : Profilomètre de type Dektak 150 VeeCO.

**Index des références bibliographiques :****Deuxième Chapitre**

- [1] A. Sihem, « Elaboration et étude des propriétés optiques non linéaires des couches minces de ZnO dopées par Nickel, Fer et Bismuth », thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, 2012.
- [2] A. Meriem, mémoire de magister Université de Skikda, 2006
- [3] B. Said « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium », Thèse de Doctorat, Université de Biskra (2012).
- [4] Y.R. Park, K.J Kim, « Sol-gel preparation and optical characterization of NiO and  $Ni_{1-x}Zn_xO$  thin films », Journal of Crystal Growth 258 (2003) 380–384.
- [5] G. Huertas « Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium » Thèse de doctorat.
- [6] A. Mosbah, « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces d'Oxyde de Zinc », Thèse de Doctorat en Physique, Université Mentouri-Constantine (2009).
- [7] E. Stauffer, Science & Justice 43(2003)29-40.
- [8] S. Zerkout, Thèse de doctorat, Université de Constantine.
- [9] G. K. Wehner, Phys. Rev. (1971) pp.690.
- [10] Z. Sofiani, « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nano particules en couches minces à base de ZnO », Thèse doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail, (2007).
- [11] EPFL – Travaux pratique de physique. ARx.
- [12] E. Chassot, « Mise en oeuvre de méthodes nucléaires et de diffraction pour l'analyse de la structure de l'hydroxyapatite dopée et des transferts d'éléments métalliques partir de biomatériaux implantés in vivo », High Energy Physics – Expérimenta, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, French. <tel-00001081>, 2001.
- [13] L. A. Goodman, RCA Rev, 35, 613, (1974).
- [14] C. M. Lampert Sol. Energy Mater, 6-11, (1981).
- [15] L. Li, L. Fang, X.M. Chen, J. Liu, F.F. Yang, Q.J. Li, G.B. Liu, S.J. Feng, Physica E 41, 169–174(2008).
- [16] W. Walter, S. Chu, Materials Letter, 55, 67(2002).
- [17] K. T. Ramakrishna Reddy, T.B. S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, Surf. And Coat. Techno. 151-152, 110-113, (2002).

- [18] X. Wang, S. Yang, J. Wang, M. Li, X. Jiang, G. Du, X. Liu, R.P.H. Chang, J. Cryst. Growth, 226 (2001) 123.
- [19] H. Bensouyad, Thèse de doctorat, Constantine (2011).
- [20] [http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb\\_01.htm#Figure\\_1](http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb_01.htm#Figure_1)
- [21] M. Aljerf, Propriété Mécaniques des Verres Métalliques ; Mise en Forme et Applications, Thèse de doctorat, Univ de Grenoble,(2011).
- [22] D.A. "Long, the Raman effect: a unified treatment of the theory of scattering by molecules", John Wiley and Sons Ltd. Chichester (2002).
- [23]- h. M. Manasevit, W. I. Simpson : J. Electrochem. Soc. 118(4): 644-651 (1971).
- [24] <http://www.ambafrance-uk.org/Detection-de-stupefiants-par-laser> consulté le 08/04/2015.
- [25] R. JURGEN MEYER-ARENDT, Introduction to Classical and Modern Optics, Fourth edition, published by Prentice-Hall Inc, (1995).
- [26] H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vêlez, O. Sanchez Garrido, J. M. Martinez Duarte, Jiménez, Solide State Electronics. Vol. 43(1999) 1171-1175.
- [27] : Ramdani S., Soltana F., mémoire ingénieur « Détermination simultanée de l'aluminium et du fer par spectrophotométrie dérivée à l'aide de la méthode Zero- Crossing », Université A. M Bejaia, 2003.
- [28] Meyer et Denier « spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet », Bull. Un. Phys. 784. P (895 – 908), 1996.
- [29] S. Hariéch « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », Thèse de magister, université Constantine,(2009).
- [30] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics. 80 438-445, (2003).
- [31] X. Jiaqiang, P. Qingyi and T. Zhizhuang, Sensors and Actuators, pp.277-279 (2000).

# **Chapitre III :** **Résultats et discussion**

L'objet de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus dans ce travail concernant l'élaboration et la caractérisation des films minces ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et ZnO non dopé et dopés ZnO : Mg déposés par pulvérisation ultrasonique. Nous présentons les résultats de caractérisation structurale par DRX et spectroscopie Raman, morphologique par microscopie électronique à balayage MEB, optique par spectroscopie UV-Vis ainsi que d'investiguer le potentiel d'application de la couche du système composite en tant que senseur du gaz d'ammoniac (NH<sub>3</sub>). L'effet du dopage sur les caractéristiques physiques de l'oxyde de zinc sera abordé.

### III.1. Optimisation des conditions de synthèse du composite ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Dans les procédés de dépôts chimiques des couches minces parmi lesquels fait partie notre technique de synthèse d'oxydes qui est le spray pyrolyse ultrasonique, une énergie du type thermique apportée par la chaleur de chauffage du substrat peut représenter l'énergie d'activation des réactions chimiques entre les espèces en phase gazeuse [1] qui peut amener à la formation de la couche selon le composé élaboré.

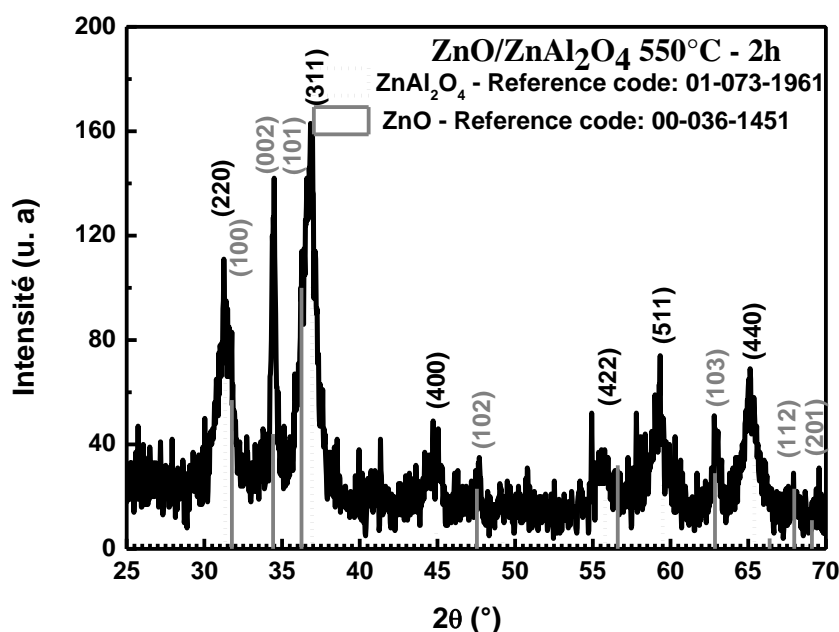
Le spray pyrolyse engendre beaucoup de processus qui apparaissent simultanément ou séquentiellement. Les plus importants de ces derniers sont la génération et le transport d'aérosol, évaporation du solvant, impact de gouttelettes et sa propagation sur le substrat et la décomposition des précurseurs. La température de dépôt est impliquée dans tous les processus susmentionnés, à l'exception dans la génération d'aérosol. En conséquence, la température de surface du substrat est le paramètre principal qui détermine la morphologie et les propriétés de la couche déposée. En augmentant la température, la morphologie de la couche peut changer d'une structure fissurée (*cracked structure*) à une structure poreuse. En effet, dans beaucoup d'études, la température de dépôt a été rapportée comme le paramètre le plus important du spray pyrolyse [2].

D'une façon générale, la *température de surface du substrat* détermine la capacité des atomes à diffuser. De hautes températures vont favoriser la croissance rapide de cristaux et la croissance de cristaux sans défauts, tandis que de faibles températures impliquent une sursaturation importante qui favorisent des structures désordonnées ou même amorphes. A hautes températures de substrats, les radicaux déposés sont caractérisés par une grande énergie cinétique en surface, qui leur permet une meilleure accommodation et conséquemment produit un meilleur traité et matériau compact.

La température du chauffage du substrat pour les couches minces du système d'oxydes ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sur substrat de verre et silicium monocristallin dans notre travail ont été pris de

l'ordre de 350°C et 450°C, respectivement. Bien sûr d'autres paramètres corrént simultanément et influent sur la formation du mélange d'oxydes ; à noter la température du traitement thermique et la concentration des sels de métaux de départ.

La figure (III.1) schématise la courbe des rayons X du produit de synthèse déposé sur substrat de verre recuit à 550°C pendant 2 heures. Une formation des structures cristallines des phases cubique spinelle et hexagonale wurtzite des semi-conducteurs  $ZnAl_2O_4$  et  $ZnO$ , respectivement se fait souligner par l'analyse de la diffraction X conformément aux cartes (JCPDS No. 01-073-1961 oxyde de l'aluminate de zinc) et (JCPDS No. 00-036-1451 zincite), respectivement. En effet, en employant une température de la plaque chauffante du substrat égale à 350 °C et un recuit thermique adéquat, le mélange des phases  $ZnO$  et  $ZnAl_2O_4$  apparaît avec un excellent état cristallin. Les pics de diffraction sont très précisément en accords avec ceux reportés par les fiches d'indexation. Ils correspondent aux plans atomiques de notre spinelle, selon leurs positionnements en  $2\theta$ , comme suit : (220), (311), (400), (422), (511) et (440) ainsi que les plans cristallographiques de la structure de l'oxyde de zinc ; (100), (002), (101), (102), (103), (112) et (201) renvoyant à un caractère polycristallin des deux oxydes élaborés.



**Figure III.1. Diffractogramme de rayons X (DRX) du film mince déposé sur verre avec  $T_s = 350^\circ\text{C}$  recuit à la température de  $550^\circ\text{C}$ -2h : Existence des deux phases coexistantes  $ZnO$  et  $ZnAl_2O_4$ .**

Ce qu'on peut également noter à partir de l'analyse par la diffraction X c'est que la température de recuit de 550°C durant 2h est suffisante pour la réaction complète de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  en phase non unique, avec un rapport molaire entre les précurseurs de zinc et d'aluminium égale à 1/2.

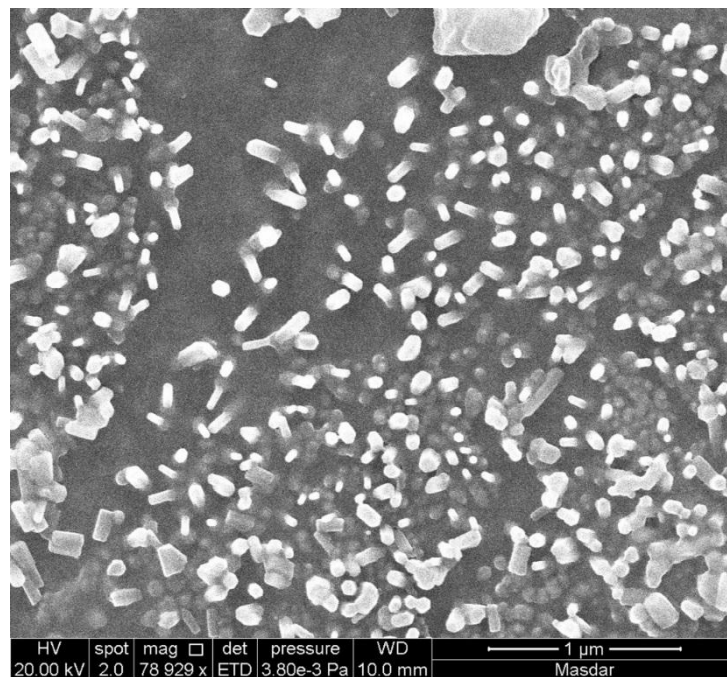
L'enregistrement de la phase zincite ( $\text{ZnO}$ ) est à noter.  $\text{ZnO}$  se forme généralement à des températures plus basses et par des mécanismes plus simples [3] que la gahnite. Hou et al. dans leur étude sur la formation de l'AZ ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) et l'AZO ( $\text{ZnO}$  dopé-Al) par la technique de dépôt par couches atomiques (*Atomic layer deposition ALD*) assignent qu'un processus de compétition de la facile cristallisation du  $\text{ZnO}$  avec la formation de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  cristallin est observée avec l'accroissement de l'épaisseur de la sous-couche du  $\text{ZnO}$  [4].

L'aluminate de zinc a plusieurs mécanismes de formation selon que la réaction est entre deux oxydes ou un précurseur à base de zinc et un autre oxyde ou bien entre deux sels de métaux ; du zinc et de l'aluminium (acétates, chlorures, nitrates.. etc.) ou ces sels combinés. Dans le premier mécanisme, c'est la réaction entre  $\text{ZnO}$  avec le second oxyde qui est généralement l'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , qui induit la formation de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  [5, 6]. Alors que dans le deuxième processus, qui est le plus commun, La gahnite se forme par réaction entre hydroxydes d'Al et de Zn et/ou réaction entre  $\text{ZnO}$  et hydroxyde d'Al et la formation de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  se fait en deux étapes. La première étape consiste en l'hydrolyse des sels de zinc et d'aluminium et la deuxième étape en la réaction d'oxydation entre les hydroxydes [7, 8, 9]. Le même processus a été décrit en détail par (Yang et al. 2004) [10] où des nanoparticules de l'aluminate de zinc ont été successivement préparées par hydrolyse de la mixture du chlorure d'aluminium hexahydraté et le chlorure de zinc dans de l'eau déionisée par le procédé hydro-thermique.

Il est à noter que la taille des cristallites du  $\text{ZnO}$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  estimée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction les plus intenses ; relatifs aux plans (002) et (311) est 26 et 10 nm, respectivement. La croissance de la phase  $\text{ZnO}$  dans le mélange de phases  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  est préférentielle suivant l'axe 'c'.

La figure (III.2) est le scan haute résolution MEB obtenu à un grossissement  $\times 78929$ . La figure III.8 montre, en effet une image MEB de la surface des couches minces  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  obtenue sur substrat de verre par pyrolyse d'aérosol à 350 °C et suivi d'un recuit à 550°C. La figure reflète que la surface de la couche mince de  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  est entièrement couverte par des grains en forme de nano-tiges et des grains rectangulaires qui semblent presque arrondis, quand ils sont petits, distribués sur toute la surface du substrat.

La morphologie du film  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  se compose de nano-tiges ramifiées bien définies émergentes perpendiculairement à la surface du film. L'image révèle que ces nano-grains ou nano-fil (nano-tiges) *nanorods (NRs)* sont uniformes et issues principalement dans la direction perpendiculaire de la surface du film. Peu de nano-tiges peuvent être vu également de plus en plus horizontalement à la surface du film. Les nano-tiges observées sont orientés ou croient de manière aléatoire avec l'orientation verticale préférée [11]. Certaines fonctionnalités hexagonales en forme nano-tiges peuvent être vu, ce qui implique la présence de la structure cristalline de wurtzite  $\text{ZnO}$ . L'existence de la phase cubique ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) est identifiée clairement, des cristallites de forme cubique sont observées, comme il a été également mise en évidence par DRX. Les nano-tiges ont des dimensions de 20 à 100 nm de diamètre et de 0,2 à 0,5  $\mu\text{m}$  de longueur. Les fissures disparaissent à cette température de recuit.



**Figure III.2. 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 à 350 °C et suivi d'un recuit à 550°C-2h.**

Il est très important de noter que le spinelle  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  se forme à haute température  $>900^\circ\text{C}$  et que la bonne cristallisation des deux phases  $\text{ZnO}$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  est visualisée par l'analyse de surface. Hou et al. ont observé à partir de la topographie de leurs spécimens que la surface du film commence à peine à se cristalliser pour former l'aluminate de zinc (en phase unique), à la

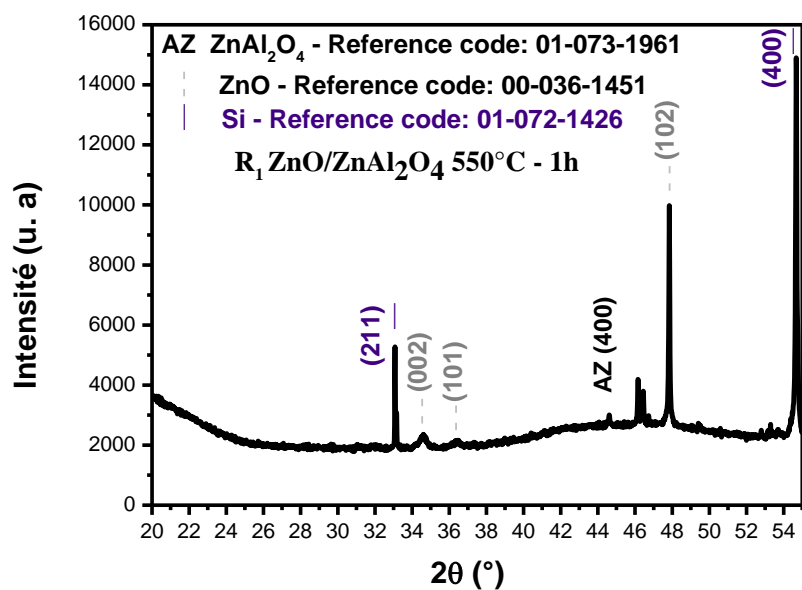
température de recuit de 800°C-0,5h (avec la présence de quelques fissures) et qu'en dessous de cette température ; pratiquement à basse température de 700°C le film avait une lisse surface [4].

### III.2. Effet de la concentration des précurseurs de zinc et d'aluminium

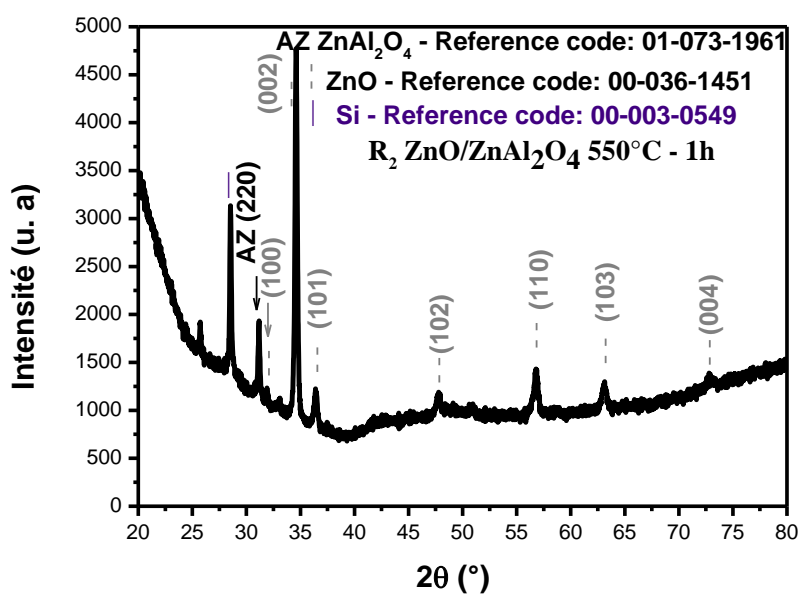
Dans le but d'abaisser la résistivité du système composite du ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, les dépôts ont été fait sur substrat conducteur de silicium pour pouvoir effectuer les mesures électriques nécessaires et pouvoir enregistrer la variation du courant électrique à l'exposition de gaz à détecter. L'apport du traitement thermique de 550°C-1h aux deux couches minces élaborées avec un rapport entre les concentrations ou les molarités des solutions à base des sels de métaux de zinc et aluminium [Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub>] ; de 1/2 et 1 respectivement sur silicium monocristallin à la température de chauffage de substrat de 450°C ont été analysé par DRX, leurs enregistrements sont illustrés sur les figures (III.3) et (III.4), respectivement. La cristallisation des 2 composés est notée par la présence des pics sur le diffractogramme reporté sur la figure (III.4) correspondants aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (004) pour la phase ZnO conformément à la carte JCPDS 00-036-145101-073-1961 et un seul pic relatif au plan d'indices de Miller *h*, *k* et *l* ; (220) positionné à l'angle de diffraction ~ 31,1616° et (202) pour le ZnO selon la carte JCPDS 00-01-073-1961. On détecte la diffraction de l'oxyde ZnO, déposé par un rapport entre les molarités des sels de zinc et d'aluminium R<sub>2</sub> égal à 1, caractérisée par des pics plus intenses donc ayant un état cristallin meilleur que dans le cas de dépôt avec R<sub>1</sub> aux alentours de 0,5 (recuits thermiquement à 550°C), avec pratiquement une taille de cristallites plus prononcée (selon la largeur à mi-hauteur FWHM des pics), voir tableau III.1.

Quand les cristallites sont petites comme il est noté dans ce cas de traitement, notamment pour le film mince préparé en utilisant le rapport molaire entre Zn et Al de 1/2, elles conduisent à de grandes réflexions, et les variations dans l'espacement du réseau, dû à la contrainte de ce dernier, provoquent des élargissements des pics de diffraction comme indiqué par Warren et al. (1969) [12, 13].

On remarque également que la concentration des précurseurs peut changer l'orientation préférentielle du ZnO, comme d'ailleurs le recuit des couches ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (travail non reporté dans des travaux antérieurs). Les couches de ZnO dans ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont une orientation préférentielle suivant le plan (002) le long de l'axe *c* donc les cristallites sont orientées préférentiellement suivant ce plan, mais cette orientation est plus intense pour



**Figure III.3.** Spectre DRX de la couche déposée sur Si (100) par le rapport molaire entre les sels de Zn et d'Al égal à 1/2 recuite à 550°C : phase recuite à 550°C : phase .



dominante ZnO

**Figure III.4.** Spectre DRX de la couche déposée sur Si (100) avec le rapport molaire entre les acétates de Zn et d'Al égal à 1 recuite à 550°C : phases présentes ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

des solutions à base de Zn et d'Al plus concentrées et quand le rapport molaire entre les concentrations des poudres mères est élevé. Ceci est supporté par la variation de FWHM du pic (002) du ZnO de 0,3120 à 0,1535 quand le rapport augmente de 1/2 à 1 où la structure wurtzite devient plus parfaite [14-17]. L'énergie de surface se trouve être la plus faible pour le cristal dans le cas d'une orientation (002). Lorsque la température augmente les atomes ont suffisamment d'énergie pour diffuser et occuper une position normale dans le réseau, ce qui a pour conséquence une augmentation de la cristallinité et de la taille des grains qui composent la couche, on suppose également que quand la concentration est importante c-à-d le flux de particules est significatif et les paramètres de traitement sont adéquats, la croissance est préférentielle suivant l'axe  $c$ .

Pour un rapport molaire égal à 0,5 et des concentrations des solutions à base de sels de métaux assez faibles, une très faible présence de l'AZ se fait noter sur le spectre de diffraction de la figure (III. 3) par la diffraction d'un pic très faible en intensité mais néanmoins qui se distingue difficilement du bruit de fond. La faible intensité de ce pic renvoie directement à la mauvaise qualité cristalline de l'aluminate de zinc (AZ) (ou début de sa formation) comparativement au film synthétisé avec le rapport de 1 entre les concentrations supérieures et que la substance est en sa plus grande proportion (en majorité) amorphe.

Le tableau III.1 regroupe différents paramètres structuraux des couches minces ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> déposées sur substrat de silicium monocristallin. La variation de la taille des particules ZnO dans les films ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en fonction de la concentration des précurseurs et du rapport molaire a augmenté de 28 à 57 nm.

**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)	$d_{hkl}$ (Å)	Taille des cristallites $D$ [nm]
$R_1 = 0,5$	34,5904	<b>0,3120</b>	002 ZnO	2,46495	<b>28</b>
	44,6112	<b>0,0936</b>	400 ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,02953	<b>89</b>
$R_2 = 1$	34,6024	<b>0,1535</b>	002 ZnO	2,59230	<b>57</b>
	31,1616	<b>0,0768</b>	220 ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,87023	<b>108</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 [18] précédemment donné, voir chapitre II, selon l'équation (II. 2) :

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

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.

L'analyse par spectroscopie Raman des couches minces déposées avec un rapport molaire entre les molarités des précurseurs de 1/2 et 1 converge avec les résultats de leur diffraction des rayons X. Sur les figures III.5 et III.6 relatives aux films, on note la présence des modes de vibration correspondants aux deux phases ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> suggérant la stabilité de ces derniers oxydes et l'absence d'aucune autre phase tertiaire. Le système ZnO\_ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est donc d'une grande pureté. On peut également signaler que les pics relatifs à l'oxyde ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont d'une intensité considérable.

Concernant le dépôt préparé par  $R_2 = 1$ , selon le spectre de la figure III. 6, la phase complexe ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> qui se forme à haute température est plus stable et fait sa présence par des modes plus nombreux qu'avec  $R_1 = 0,5$ .

Il est reporté que le cristal de ZnO (c-ZnO) a la structure wurtzite. Les modes de phonons Raman actifs de c-ZnO sont les modes non-polaires de la symétrie E<sub>2</sub> situés à 101 cm<sup>-1</sup> (E<sub>2</sub>-low) et 437 cm<sup>-1</sup> (E<sub>2</sub>-high), les phonons optiques transversaux A<sub>1</sub> et E<sub>1</sub> (TO), avec les fréquences respectives de 380 cm<sup>-1</sup> et 407 cm<sup>-1</sup> et les modes optiques longitudinal A<sub>1</sub> et E<sub>1</sub> (LO) respectivement à 574 cm<sup>-1</sup> et 583 cm<sup>-1</sup> [19, 20].

La figure III.7 est superposition des spectres Raman des films déposés en changeant les concentrations des précurseurs et leur rapport. Un décalage vers les faibles fréquences *red-shift* des modes Raman actifs se fait noter pour les rapports  $R_1$  et  $R_2$  comparativement avec les résultats théoriques du ZnO massif et un sub-décalage quand R passe de 1/2 à 1. Khan a fait une étude sur la spectroscopie Raman en corrélation avec les nanostructures ZnO [20] et a observé des déplacements Raman vers des nombres d'ondes plus faibles pour certains des modes typiques Raman-actifs dans diverses morphologies. Le pic principal connu sous le nom

$E_2(\text{High})$ , qui est l'empreinte digitale des structures cristallines de wurtzite, montre des décalages remarquables vers les grandes fréquences *blue-shifts* pour la plupart des nanostructures par rapport aux résultats théoriques et expérimentaux. Les décalages Raman dans les modes Raman-actifs typiques sont généralement rapportés vers les nombres d'ondes les plus élevés, ce qui est considéré comme les caractéristiques des nanostructures, voir tableaux III.3/III.4.

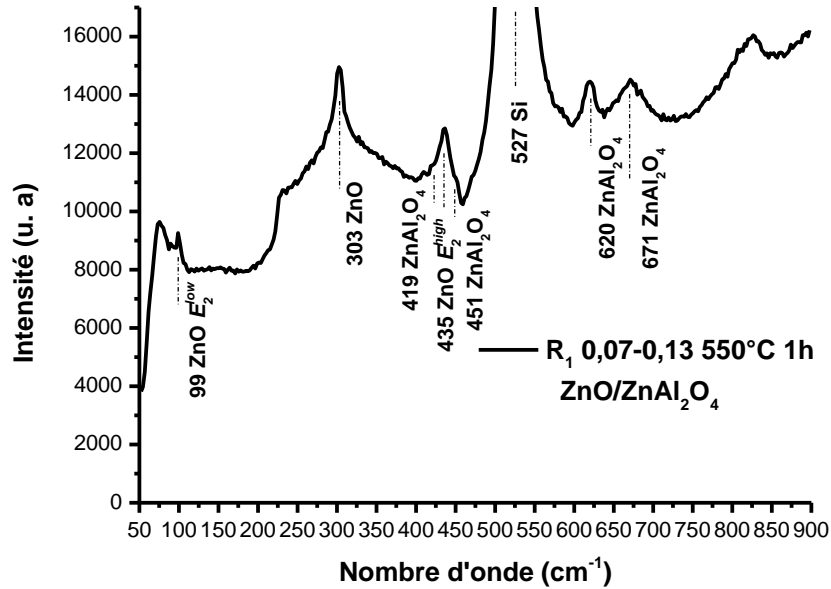


Figure III.5 Spectre Raman du film mince obtenu par  $R_1$  : ZnO\_ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

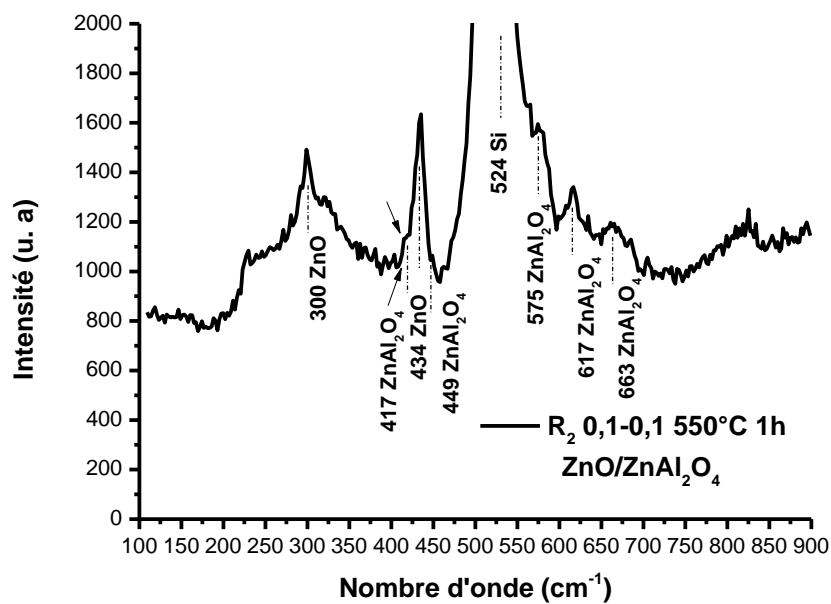
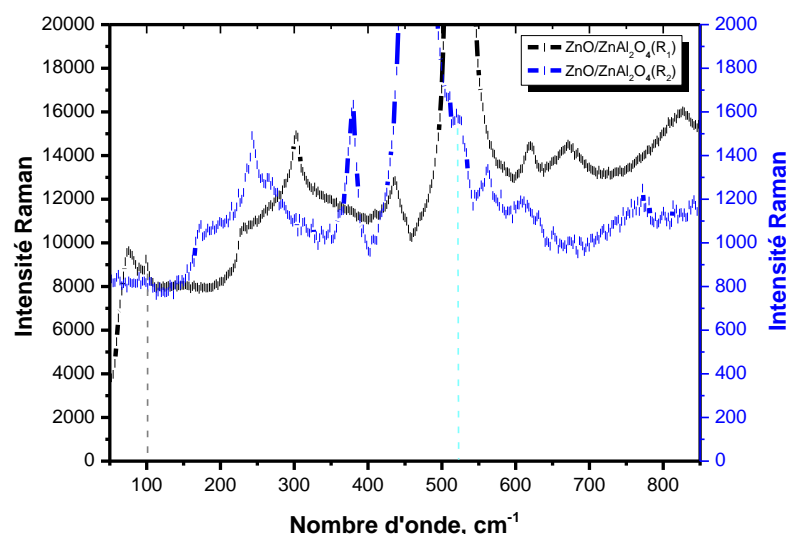


Figure III.6 Spectre Raman du film mince obtenu par  $R_2$  : ZnO\_ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



**Figure III.7** Superposition des spectres micro-Raman des films minces obtenus par  $R_1$  et  $R_2$  : déplacement des modes Raman du vers les faibles nombres d'ondes dans  $ZnO\_ZnAl_2O_4$  avec l'augmentation du rapport molaire.

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

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

Nombre d'onde $cm^{-1}$	Vibration fondamentale/Oxyde	Température de recuit	Référence
655, 550 et 490	groupes $AlO_6$ du $ZnAl_2O_4$	450, 500 et 600°C-2h ( <i>evaporation-induced self-assembly method</i> ) : couches minces et poudre	[21]
675, 574	$ZnAl_2O_4$	900°C-2h : nano-poudres	[22]
696 ou 700 670 à 500	unités $AlO_4$ unités $AlO_6$	ZnO : Al 700°C-4h méthode : état solide	[23]

Khan reporte que le *blue-shift* dans  $E_2(\text{High})$  est dû à des défauts et les déformations internes sont dues à des directions de croissance différentes [20]. La figure III.8

Tableau III.3 Comparaison des modes actifs Raman des différentes nanostructures de ZnO avec les résultats théoriques. Toutes les valeurs sont en  $\text{cm}^{-1}$  [20].

Symmetry	Theory (cm <sup>-1</sup> ) ref1	Nanowires		Spherical		Nanorods		Flowers		Tubular		Tetrapods	
E2(Low)	101	-	-	97	-4	96	-5	96		97		-	-
A1(TO)	380	382	+2	377	-3	381	+1	388		386		382	+2
E1(TO)	407	406	-1	406	-1	408	+1	408		412		406	-1
E2(High)	437	441	+4	440	+3	445	+8	445	+8	446	+9	441	+4
A1(LO)	574	-	-	570	-4	573	-1	-		-		-	-
E1(LO)	583	-	-	585	+2	586	+3	587		-		-	-

Tableau III.4 Comparaison des modes actifs Raman des différentes nanostructures de ZnO avec les résultats expérimentaux. Toutes les valeurs sont en  $\text{cm}^{-1}$ [20].

Symmetry	Bulk	Nanowires		Spherical		Nanorods		Flowers		Tubular		Tetrapods	
E <sub>2</sub> (Low)	-	-	-	97	-	96	-	96		97		-	-
A <sub>1</sub> (TO)	379	382	+3	377	-2	381	+2	388	+9	386	+7	382	+3
E <sub>1</sub> (TO)	410	406	-4	406	-4	408	-2	408	-2	412	+2	406	-4
E <sub>2</sub> (High)	436	441	+5	440	+4	445	+6	445	+6	446	+7	441	+5
A <sub>1</sub> (LO)		-	-	570	-	573	-	-	-	-		-	-
E <sub>1</sub> (LO)		-	-	585	-	586	-	587	-	-		-	-

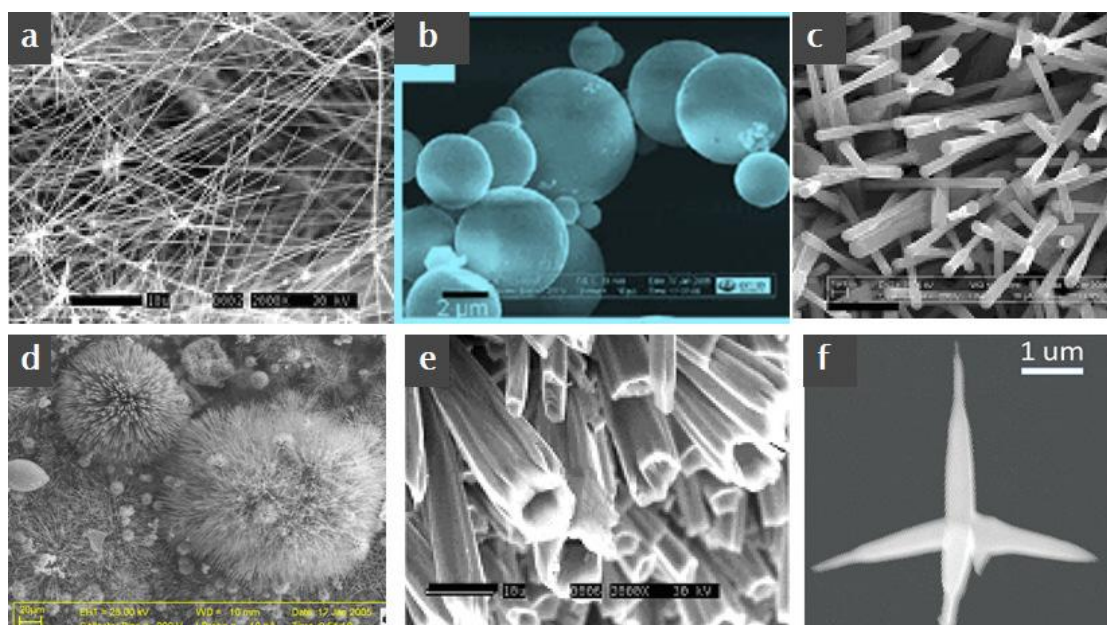
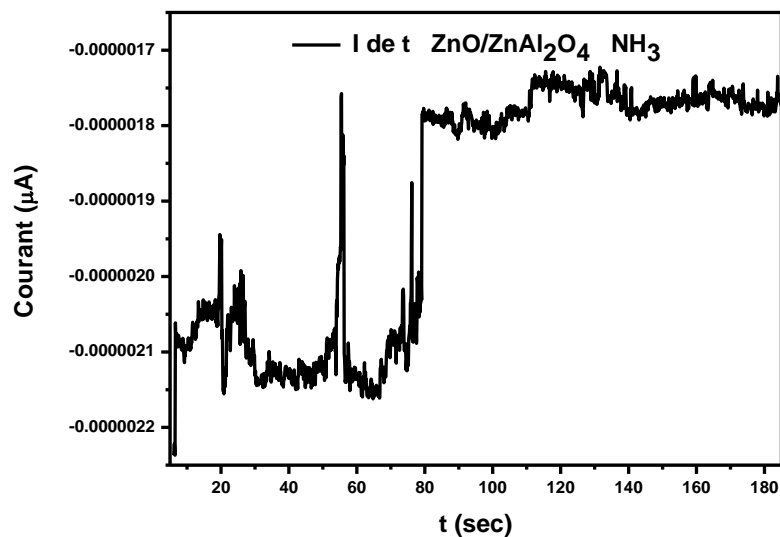


Figure III.8 Images MEB des nanostructures ZnO telles que synthétisées, a) nanofils, b) sphères, c) nanorods, d) fleurs, e) structures tubulaires et f) tétrapodes. Les échelles sont 10  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$  respectivement.

### III.3. Application du système ZnO\_ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à la détection de l'ammoniac (NH<sub>3</sub>)

#### III.3.1. Temps de réponse/recouvrement

La conductivité des capteurs MOX est le paramètre mesuré, cette caractéristique peut être représenté par la variation de la résistance en présence et en l'absence de gaz ou également le courant électrique du film mince comme pour les oxydes métalliques de type n, par exemple ZnO, la conductivité augmente en présence d'un gaz réducteur (NH<sub>3</sub>) alors qu'elle diminue en présence d'un gaz oxydant. La figure III.9 représente la variation du courant électrique de senseur à base du film mince ZnO\_ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> d'un rapport R<sub>2</sub> = 1 dans une atmosphère de l'ammoniac.



**Figure III.9** Courbe de variation du courant I en fonction du temps.

L'adsorption chimique de l'oxygène à la surface du film conduit à un transfert des électrons libres du réseau vers les molécules adsorbées. Il résulte donc une diminution de la conductivité électrique. Quand le composite ZnO\_ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est exposé au gaz NH<sub>3</sub> (comme pour l'oxygène présent dans l'air), il peut y avoir une réaction chimique entre les molécules du gaz avec les espèces préadsorbées, notamment les espèces oxygénées. Les réactions qui ont lieu sont essentiellement des réactions d'oxydoréduction. Dans ce cas, le nombre des porteurs majoritaires augmente, ce qui conduit à une augmentation de la conductivité électrique (transcrite également par une augmentation du courant électrique enregistré). Les molécules absorbées à la surface du ZnO sont considérées comme des impuretés dopantes qui

créent des états d'interface et c'est le niveau de Fermi qui détermine les propriétés de la surface de l'oxyde.

Suite à l'arrêt de l'introduction du gaz, l'oxygène présent dans l'atmosphère s'adsorbe à nouveau en surface de l'oxyde avec retour à l'état d'équilibre établi lors du premier processus. Cependant, ce retour à l'état d'équilibre suppose l'absence de phénomènes d'empoisonnement des sites par des molécules secondaires issues des réactions d'oxydation.

Le temps de réponse **TR** qui est le temps mis par le signal du capteur pour passer de 0 % à 90 % de l'amplitude maximale de la réponse enregistrée après introduction du gaz à partir de la figure III.9 pour le capteur ZnO\_ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en présence de 100 ppm de NH<sub>3</sub> est estimé à 4 secondes et le temps de recouvrement à 5 s.

### III.3.2. Mécanisme de détection

Les propriétés électriques de ZnO\_ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont influencées par l'environnement chimique gazeux en contact avec sa surface, comme il a été mentionné. Ainsi, l'absorption par physisorption ou chimisorption d'espèces chimiques en surface de la couche engendre une modification de sa conductivité causée par un déplacement d'électrons de la bande de valence  $E_v$  vers la bande de conduction  $E_c$ . Ce processus se fait en trois étapes.

1<sup>ère</sup> étape : la surface de film est mise en contact avec l'air et l'adsorption de molécules du gaz d'oxygène engendre leur dissociation et ionisation sous forme  $O^-$  qui est la forme la plus stable à haute température par arrachement d'un électron de la bande de conduction de la couche.

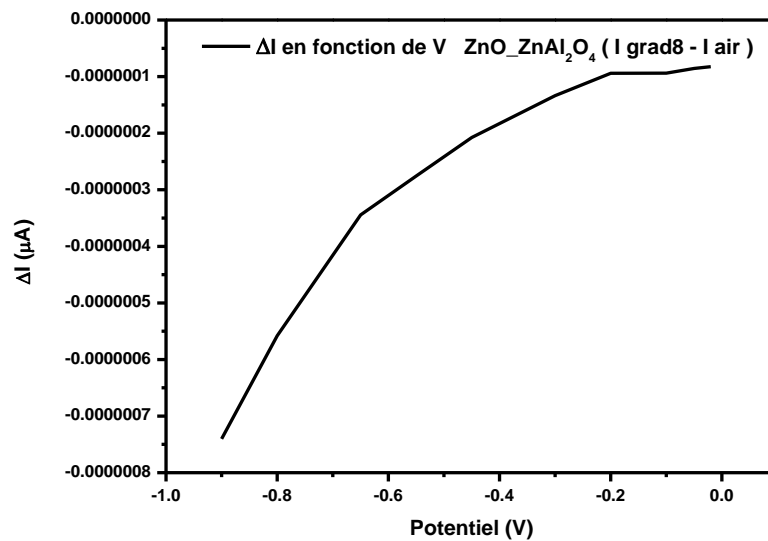
2<sup>ème</sup> étape : les molécules du gaz NH<sub>3</sub> à détecter réagissent en surface avec les anions libérant un électron vers la couche de conduction de l'oxyde ZnO et varie ainsi sa conductivité électrique en fonction du nombre de sites d'oxydation actifs et du nombre de molécules de gaz chimisorbées en surface engendrant une modification de la structure des bandes par l'apparition en surface de deux états : accepteur ou donneur. Etats de surface accepteur  $E_a$  ou donneur  $E_d$  suivant que le ZnO soit de type n ou de type p. Lorsque le ZnO\_ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> entre en contact avec le NH<sub>3</sub>, la séparation de charge est réalisée et améliorée entraînant la chute de la résistance, tel a été le cas pour le système ZnO/PANI [24]. La région de zone de charges d'espace qui a été créée à l'interface en raison de la différence de mobilité des semi-conducteurs ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est brisée et la migration des électrons entre les particules du ZnO aura lieu.

3<sup>ème</sup> étape : l'équilibre entre les molécules du gaz et le ZnO se limitera par un simple transfert d'électrons entre eux présents sous forme adsorbée à la surface du ZnO et qui se traduit par un appauvrissement en électrons dans l'hétérostructure. Cet appauvrissement proportionnel à la

concentration en espèces chimisorbées est à l'origine d'une zone de déplétion très pauvre en porteurs libres présente une très forte résistivité, zone localisée dans le matériau au voisinage de sa surface.

### III.3.3. Réponse du capteur

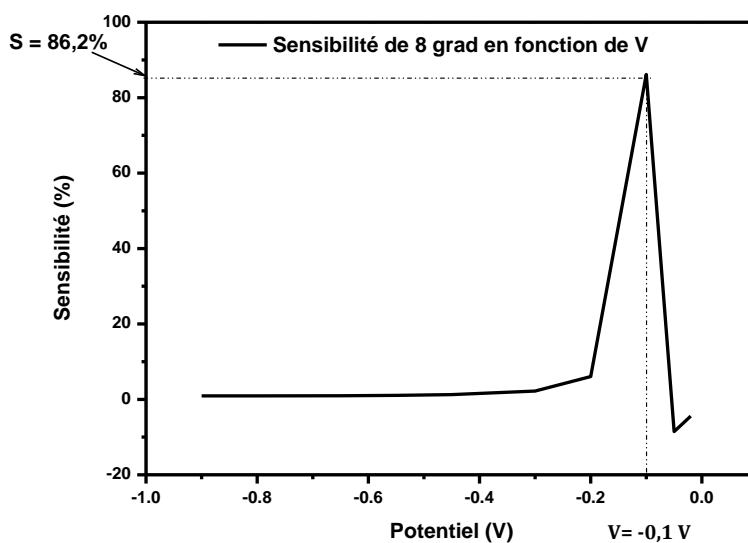
Pour déterminer la sensibilité du capteur via le gaz d'ammoniac, l'enregistrement de la variation du courant électrique en fonction du voltage est d'abord réalisé pour situer la tension de changement de courant, figure III. 10.



**Figure III.10 Allure de la courbe  $\Delta I$  de  $\text{ZnO\_ZnAl}_2\text{O}_4$  en fonction de la tension.**

On peut noter facilement, que le potentiel du changement de l'allure de  $\Delta I$  fonction de V appliqué est situé entre  $-0,2$  et  $-0,1$  Volts.

Une sensibilité du senseur, à température ambiante, au gaz de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  de l'ordre de  $86,2 \%$ , quand la tension est de  $-0,1$  Volts, est visualisée sur le spectre de la figure III.11.



**Figure III.11 Réponse du capteur ZnO\_ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à la concentration de 100 ppm de NH<sub>3</sub> à température ambiante.**

#### III.4. Effet de la température de recuit

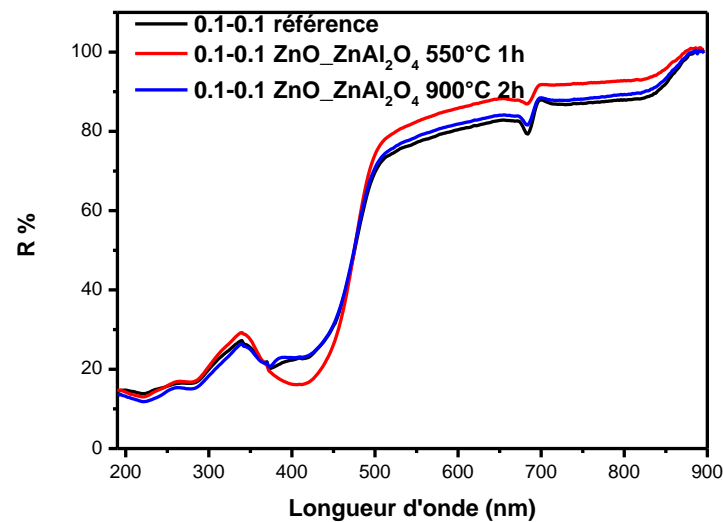
On sait que dans les semi-conducteurs dégénérés tels que le SnO<sub>2</sub> et le ZnO, la bande interdite optique peut être augmentée ou diminuée en faisant varier la concentration des porteurs. Par conséquent, la valeur du gap optique diminue avec une l'augmentation de la concentration des porteurs en ZnO ou avec sa diminution [25].

Quand dont les dimensions des nanoparticules cristallines s'approchent du rayon d'exciton de Bohr, on observe un déplacement bleu d'énergie dû au confinement quantique [26].

Les spectres d'UV-Visible en mode réflectance des couches minces élaborées sur silicium avec un rapport de 1 sont reportés sur la figure III.12. Deux seuils d'absorption sont noter sur les spectres de réflectance relatifs aux gaps optique des oxydes ZnO et ZnA<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Un shift vers les faibles longueurs d'ondes soit les grandes valeurs énergétique de E<sub>g</sub> se fait observé quand la température du recuit est 550°C contre 900°C.

L'augmentation du gap optique de ZnO est principalement provoquée par l'effet Burstein-Moss ; augmentation de la concentration des porteurs de charge [27]. En effet, la présence de donneurs d'électrons conduit à une augmentation de l'écart optique : comme les premiers niveaux de la bande de conduction sont déjà remplis, les électrons de la bande de valence ont besoin de plus d'énergie pour atteindre les premiers niveaux inoccupés dans la bande de conduction, cela a été observé dans le ZnO : Al [28, 29] et ZnO : Mg [30, 31] (cet effet est consistant avec l'accroissement de la conductivité électrique). L'effet de l'absorption d'O<sub>2</sub> par

un film ZnO, dénommé également le processus Moss-Burstein, est reporté par plusieurs travaux [32, 33].



**Figure III.12 Spectres de réflectance des films ZnO déposés sur Si avec  $R_2 \sim 1$ .**

### III.5. ZnO non dopé et dopés au magnésium ZnO : Mg en couches minces

Une série de films minces de l'oxyde de zinc dopé par le magnésium a été élaboré dans le but de son application comme capteur de gaz. Selon la bibliographie, l'Mg est un élément dopant qui améliore notablement la conductivité du ZnO et ses propriétés catalytiques, (chapitre I). L'analyse DRX des films est donnée sur la figure III.13. On remarque que l'orientation préférentielle du ZnO ne change pas en fonction du taux de dopage. Elle est toujours suivant (002). L'incorporation de l'Mg 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. La taille des cristallites du ZnO est entre 40-72 nm après un recuit à 550°C pendant 2 heures. L'incorporation de l'Mg ralentie la croissance des grains, la plus faible taille obtenue est pour le dopage à 2 % et en masse alors que le ZnO : 0 % Mg la plus grande taille de 72 nm est enregistrée, voir tableau III.5. L'intensité des pics de diffraction semble être la plus intense pour le spécimen à 2 % Mg reflétant une meilleure cristallinité de la phase avec ce taux de dopage. La figure III. 14 est une schématisation de la variation de  $D$  ; taille des cristallites en fonction du taux de dopage de ZnO par l'Mg.

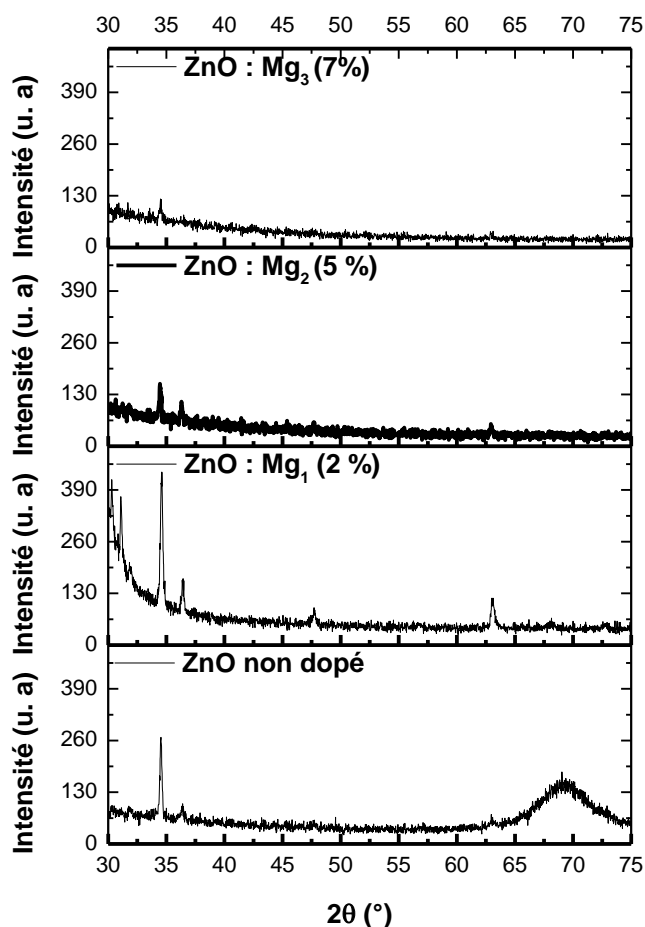
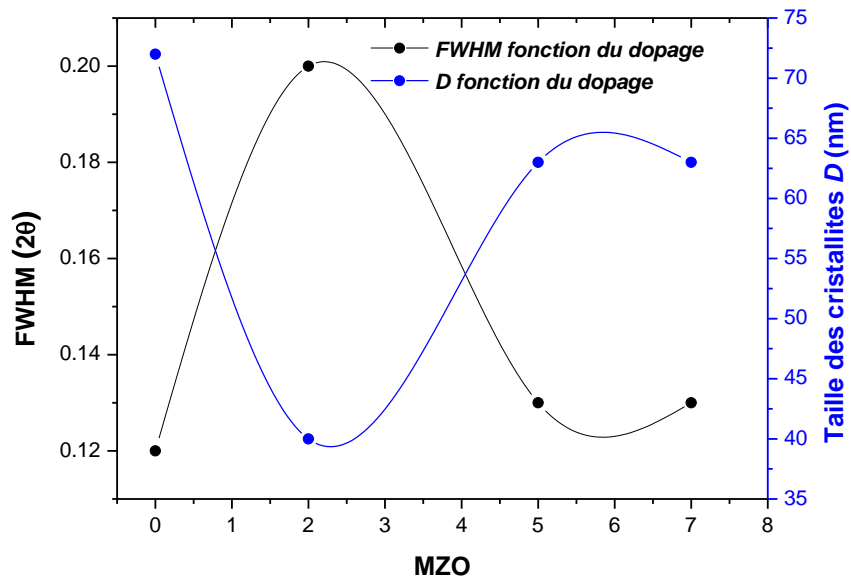


Figure III.13 Superposition des graphes DRX du ZnO : Mg (0, 2, 5 et 7 %).

Tableau III. 5 Données de la diffraction des rayons X pour les dépôts ZnO dopés par le magnésium

Films ZnO	Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	Plans Identifiés (h k l)	$d_{hkl}$ (Å)	Taille des cristallites $D$ [nm]
Non dopé	31,5012	<b>0,1171</b>	002 ZnO	2,5997	<b>72</b>
Mg <sub>1</sub>	34,5453	<b>0,2040</b>	002 ZnO	2,5943	<b>40</b>
Mg <sub>2</sub>	34,4729	<b>0,1338</b>	002 ZnO	2,6017	<b>63</b>
Mg <sub>3</sub>	34,5233	<b>0,1338</b>	002 ZnO	2,5981	<b>63</b>



**Figure III.14** Graphes de variation de la largeur à mi-hauteur et taille des cristallites des films AZO.

Le tableau III.5 indique que la substitution du zinc par l'aluminium affecte la croissance de la phase ZnO en diminuant la taille de ses cristallites.

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

- [1] M. M. El-Samanoudy, Journal of Physic Condensed Matter, (2002) 26167-6.
- [2] R. Chandramohan, V. Dhanasekaran, R. Arumugam, K. Sundaram, J. Thirumalai, T. Mahalingam, «Properties Evaluation of Annealed ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Alloy Thin Films», Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 7 : 3 (2012) 1315 -1325.
- [3] K. Byrappa, S. Ohara, T. Adschiri, «Nanoparticles synthesis using supercritical fluid technology– towards biomedical applications», Advanced Drug Delivery Reviews, 60 (2008) 299–327.
- [4] 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.
- [5] R. Mouazer, M. Persin, M. Cretin, A. Larbot, «Preparation and characterization of NASICON–ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based ultrafiltration membranes», Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 244 (2004) 95–104.
- [6] Y. Zhang, J. Han, «Microstructure and temperature coefficient of resistivity for ZnO ceramics doped with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>», Materials Letters, 60 (2006) 2522–2525.
- [7] J. L. Suárez-Franco, M. García-Hipólito, M. Á. Surárez-Rosales, J. A. Fernández-Pedrero, O. Álvarez-Fregoso, J. A. Juárez-Islas, and M. A. Álvarez-Pérez, «Effects of Surface Morphology of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ceramic Materials on Osteoblastic Cells Responses», Journal of Nanomaterials, Vol (2013) Article ID 361249,7
- [8] G.A. Hirata, J. McKittrick, M. Avalos-Borja, J.M. Siqueiros, D. Devlin, Applied Surface Science, 509 (1997) 113-114.
- [9] C. Ragupathi, J. J. Vijaya, S. Narayanan, L. J. Kennedy, S. Ramakrishna, «Catalytic properties of nanosized zinc aluminates prepared by green process using *Opuntia dilenii haw* plant extract», Chinese Journal of Catalysis, 34 (2013) 1951-1958.
- [10] C. C. Yang, S. Y. Chen, S. Y. Cheng, «Synthesis and physical characteristics of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystalline and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Eu core-shell structure via hydrothermal route», Powder Technology, 148 (2004) 3–6.
- [11] 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.
- [12] B.E. Warren, X-ray Diffraction, Addison-Wesley Pub. Co. Reading Mass (1969).

- [13] A. Fernández-Osorio, C.E. Rivera, J. «Chávez, Europium-Doped  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  Nanophosphors: Structural and Luminescence Properties», Proceedings of the World Congress on New Technologies (NewTech 2015) Barcelona, Spain – July 15 - 17 (2015) Paper No. 360.
- [14] Alban A. Letailleur, Sergey Yu Grachev, Etienne Barthel, Elin Sondergard, Komla Nomenvo, et al. «High Efficiency White Luminescence of Alumina doped ZnO», Journal of Luminescence, Elsevier, 131: 12 (2011) 2646-2651.
- [15] P. Kumar, A. Singh, D. Pathak, L. Hromadko, T. Wagner, «Structural and optical properties of sol-gel processed ZnCdMgO nanostructured films as transparent conductor», Advanced Materials Letter, 5(10) (2014) 587-592, DOI : 10.5185/amlett.2014.6586.
- [16] H. P. Klug, L. E. Alexaander, X-ray diffraction procedure for crystalline and amorphous materials, Wiley, New York, (1974).
- [17] A. Moustaghfir, «Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate», Thèse de Doctorat en Chimie, Sciences des Matériaux, Université Plaise Pascal (2004).
- [18] P. Scherrer, Gottinger Nachrichten Gesell, 2 (1918) 98.
- [19] M. F. Cerqueira, A. G. Rolo, T. Viseu, J. Ayres de Campos, T. de Lacerda-Arôso, F. Oliveira, M. I. Vasilevskiy, E. Alves, «Raman study of doped-ZnO thin films grown by rf sputtering», <http://www.novapdf.com>
- [20] A. Khan, «Raman Spectroscopic Study of the ZnO Nanostructures», J Pak Mater Soc. 2010; 4(1) 5-9.
- [21] M. García-Hipólito, C.D. Hernández-Pérez, O. Alvarez-Fregoso, E. Martínez, J. Guzmaan-Mendoza, C. Falcony, «Characterization of europium doped zinc aluminate luminescent coatings synthesized by ultrasonic spray pyrolysis process», Optical Materials, 22 (2003) 345–351.
- [22] J. L. Suárez-Franco, M. García-Hipólito, M. Á. Surárez-Rosales, J. A. Fernández-Pedrero, O. Álvarez-Fregoso, J. A. Juárez-Islas, and M. A. Álvarez-Pérez, «Effects of Surface Morphology of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  Ceramic Materials on Osteoblastic Cells Responses», Journal of Nanomaterials, Vol (2013) Article ID 361249,7
- [23] E. Soulié, M. Drifford, P. Rigny, «Resonance Paramagnetique Electronique Du Manganese Divalent dans  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ », Solid State Communications, 12 (1973) 345-349.
- [24] M. Dhingra, L. Kumar, S. Shrivastava, P-S. Kumar, S. Annapoorni, «Impact of interfacial interactions on optical and ammonia sensing in zinc oxide/polyaniline structures»,

Bull. Mater. Sci., Vol. 36, No. 4, August 2013, pp. 647–652. \_c Indian Academy of Sciences, 647-652.

[25] S. K. Sinha, «Tunable structural, optical and electrical properties of annealed ZnO-SnO<sub>2</sub> composite thin films deposited by pulsed laser deposition», Adv. Mater. Lett. 2016, 7(4), 319-324 Advanced Materials Letters DOI: 10.5185/amlett.2016.6155

[26] S. Sarmah et A. Kumar, « Optical properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles», Indian J. Phys. 84 (9) 1211-1221 (2010).

[27] M. Andrew, S. Nie and S. Nie, «Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering», Accounts Of Chemical Research : A, American Chemical Society, (2009), 10.1021/ar9001069

[28] A. A. Letailleur, Sergey Yu Grachev, Etienne Barthel, Elin Sondergard, Komla Nomenvo, et al. «High Efficiency White Luminescence of Alumina doped ZnO», Journal of Luminescence, Elsevier, 131 : 12 (2011) 2646-2651.

[29] A. Mosbah, «Elaboration et Caractérisation de Couches Minces d'Oxyde de Zinc», Thèse de Doctorat en Physique, Université Mentouri-Constantine (2009).

[30] P. Kumar, A. Singh, D.Pathak, L. Hromadko, T. Wagner, «Structural and optical properties of sol-gel processed ZnCdMgO nanostructured films as transparent conductor», Advanced Materials Letter, 5(10) (2014) 587-592, DOI : 10.5185/amlett.2014.6586.

[31] S. K. Mahadeva, «Magnetism in Band Gap Engineered Sputtered Mg<sub>x</sub>Zn<sub>(1-x)</sub>O Thin Films», Doctoral Thesis in Material Physics, KTH- The Royal Institute of Technology, (2013).

[32] M. H. Mamat, M. I. Che Khalin, N. N. Hafizah Nik Mohammad, Z. Khusaimi, D. Md Sin, S. S. Shariffudin, M. M. Zahidi and M. Rusop Mahmood, «Effects of Annealing Environments on the Solution-Grown, Aligned Aluminium-Doped Zinc Oxide Nanorod-Array-Based Ultraviolet Photoconductive Sensor», Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials, 2012 (2015) 1-15, ID 189279, pages doi:10.1155/2012/189279

[33] H. W. Ra, R. Khan, J. T. Kim, B. R. Kang, K. H. Bai, and Y. H. Im, « Effects of surface modification of the individual ZnO nanowire with oxygen plasma treatment,» Materials Letters, 63 : 28 (2009) 2516–2519.

# **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 khenchela, on a visualisé avec modération un aspect la recherche scientifique, nous a permis d'élaborés des matériaux sous forme de couche par un procédé chimique et synthèse des matériaux à l'échelle nanométrique. la caractérisation avec plusieurs techniques lourde, notre étude porté sur la synthèse et la caractérisation physique et chimique (La spectroscopie Raman) et structurelle (La diffraction de rayons X) et optique (La spectrophotométrie UV-Vis) et morphologique (La microscopie électronique à balayage), et l'application comme capture de gaz.

Dans ce travail de mémoire nous avons élaboré et caractérisé une série des couches minces de ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par la technique de spray pyrolyse sur des substrats de verre chauffés ( $T_s = 350^\circ$ ). Le recuit. L'état cristallin des deux oxydes ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est de haute qualité et la taille des cristallites est nanométriques de 26 et 10 nm, respectivement estimée à partir des résultats de DRX. ZnO a une orientation préférentielle selon l'axe *c*.

La morphologie de la couche ZnO/ ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> présentée la formation des grains de ZnO suivant des nanotiges révélant la fonctionnalité hexagonal et la présence de la structure cristalline de ZnO wurzite et une forme cubique pour (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

Pour augmenter la conductivité de système de deux oxydes aux questions, le mélange d'oxyde a été également synthétisé sur substrat de Si. Le rapport molaire entre les concentrations des solutions à base de sels de métaux Zn et Al varié entre 0,5 et 1, respectivement. Un traitement thermique des couches à  $T = 550^\circ\text{C}$  durant 1h a été appliqué. La qualité cristalline de ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> s'amélioré avec l'augmentation des concentrations et surtout le rapport molaire de 1.

La taille de cristallite des nanoparticules de ZnO varié entre 57 nm à 28 nm, quand le rapport molaire varié les cristallites de ZnO / ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont nanométrique 0,5 nm à 1, respectivement.

La détection de gaz de l'ammoniac NH<sub>3</sub> a été investiguer par le film mince déposé sur Si avec un rapport entre les molarités des précurseurs de 1. Le film ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> présente une grande réponse ou sensibilité (S) aux traces de gaz d'une concentration de 100 ppm et temps de repense-recouvrement très rapide. La sensibilité des a été empoiler 86,2% et temps de recouvrement 4s-5s.

Une série des films minces du ZnO non dopé et dopés au magnésium ZnO : Mg avec les taux (2%,5%,7% en masse) ont été également élaboré dans le but de les appliques une tant que capture de gaz ultérieurement. La plus faible taille des cristallites 40 nm était pour un taux de dopage de 2 % Mg.

## مجسات الغاز: وضع وتوصيف أنظمة أكسيد أشباه الموصلات في الأغشية الرقيقة

### ملخص

في هذا العمل ، قمنا بإعداد طبقات رقيقة من  $ZnO / ZnAl_2O_4$  و منشطة بال مغنيسيوم  $ZnO: Mg$  والزجاج. يعتمد تكوين  $ZnAl_2O_4$  على شروط الترسيب والتلين الحراري. المعلمات الرئيسية التي تؤثر على عملية USP هي درجة حرارة الركيزة (Ts) ، وتركيزات السلائف. المعالجة الحرارية هي أيضًا عامل رئيسي في تكوين ألومينات الزنك أحادية الطور أو خليط الطور  $ZnO / ZnAl_2O_4$

تُظهر تحليلات الأغشية الرقيقة  $ZnO / ZnAl_2O_4$  باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية أن حجم الحبوب نانوي ، ويتناسب على الزجاج ما بين 10-26 نانومتر وعلى السيليكون في 28-57 نانومتر.  $ZnO$  عندما تذهب النسبة المولية من 2/1 إلى 1

أظهر التوصيف البصري للأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis) في وضع الانعكاس لأفلام  $ZnO / ZnAl_2O_4 / Si$  مع نسبة المولي بين سلائف  $Zn$  و  $Al$  ، أن طاقة الفجوة على سبيل المثال من أكاسيد  $ZnO$  و  $ZnAl_2O_4$  تتحول نحو القيم الكبيرة. عندما ترتفع درجة حرارة المعالجة الحرارية من 900 درجة مئوية إلى 550 درجة مئوية بسبب تقليل حجم التبلور والحالة البلورية

لوحظ وجود حساسية جيدة لمستشعر  $ZnO / ZnAl_2O_4 / Si$  (مع  $R = 1$ ) ، في درجة الحرارة المحيطة ، لغاز الأمونيا  $NH_3$  بنسبة 86.2% وتم تقدير وقت استجابة / استرداد سريع للغاية في  $s / 5s4$  تم تسجيلها لنفس مستشعر الأغشية الرقيقة. يمنع نظام ثنائي أكسيد إعادة تركيب زوج الإلكترون / ثقب الإلكترون ويحسن الإمكانيات الحفزية للطبقة. تم تطوير سلسلة من الأفلام الرقيقة لأكسيد الزنك المغنيسيوم المخدر (2 ، 5 ، و 7%) لغرض تطبيقه كجهاز استشعار للغاز. يبدو أن دمج المغنيسيوم يتم بنجاح في شبكة  $ZnO$ . حجم أصغر من البلورات يتوافق مع فيلم  $ZnO: 2$  .% ملغ في كتلة 40 نانومتر وأفضل جودة البلورية

**الكلمات الرئيسية:** رذاذ الانحلال الحراري  $ZnO / ZnAl_2O_4$  ؛ طبقة رقيقة ؛ مستشعر الغاز  $NH_3$  ؛  $ZnO: Mg$

## *Gas sensors: Elaboration and characterization of semiconductor oxide systems in thin films*

### **Abstract:**

In this work we have prepared thin layers of ZnO / ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnO-doped and ZnO: Mg magnesium-doped ZnO complex by USP ultrasonic chemical spraying technique (simple and economical technique) on silicon and glass substrates. . The formation of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> depends on the conditions of deposition and thermal annealing. The main parameters influencing the USP process are substrate temperature (Ts), precursor concentrations. Heat treatment is also a key factor in the formation of single phase zinc aluminate or ZnO / ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase mixture.

ZnO / ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin-film analyzes using the X-ray diffraction technique show that the size of the grains is nanoscale, deposited on glass is between 10-26 nm and on silicon at 28-57 nm. ZnO when the molar ratio goes from 1/2 to 1.

Optical characterization by UV-Vis in reflectance mode of the ZnO / ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / Si films with the molar ratio between the Zn and Al precursors, showed that the gap energy E<sub>g</sub> of the ZnO and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxides shifts towards the large values. when the temperature of the heat treatment goes from 900 ° C to 550 ° C due to the crystallization size minimization and the crystalline state.

A good sensitivity of the ZnO / ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / Si sensor (with R = 1), at ambient temperature, to the ammonia gas NH<sub>3</sub> of the order of 86.2% was observed and a very fast response / recovery time estimated at 4s / 5s been recorded for the same thin film sensor. The two-oxide system inhibits electron-hole / electron pair recombination and improves the catalytic potential of the layer.

A series of thin films of magnesium-doped zinc oxide (2, 5 and 7%) has been developed for the purpose of its application as a gas sensor. The incorporation of Mg seems to be successfully done in the ZnO network. The smaller size of the crystallites corresponds to the ZnO film: 2%. Mg in mass of 40 nm and a better crystalline quality.

**Key words:** Pyrolysis spray; ZnO / ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ; thin layer ; gas sensor; NH<sub>3</sub>; ZnO: Mg

## ***Capteurs de gaz : Elaboration et caractérisation de système d'oxydes semi-conducteurs en films minces***

### ***Résumé :***

Dans ce travail nous avons préparé des couches minces du mélange d'oxyde complexe ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et ZnO non dopé et dopés au magnésium ZnO : Mg par la technique de pulvérisation chimique ultrasonique USP (technique simple et économique) sur des substrats en silicium et verre. La formation de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dépend des conditions de dépôt et de recuit thermique. Les principaux paramètres influant dans le procédé USP sont la température du substrat (T<sub>s</sub>), les concentrations des précurseurs. Le traitement thermique en est également un facteur capital dans la formation de l'aluminate de zinc en phase unique ou en mélange de phases ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

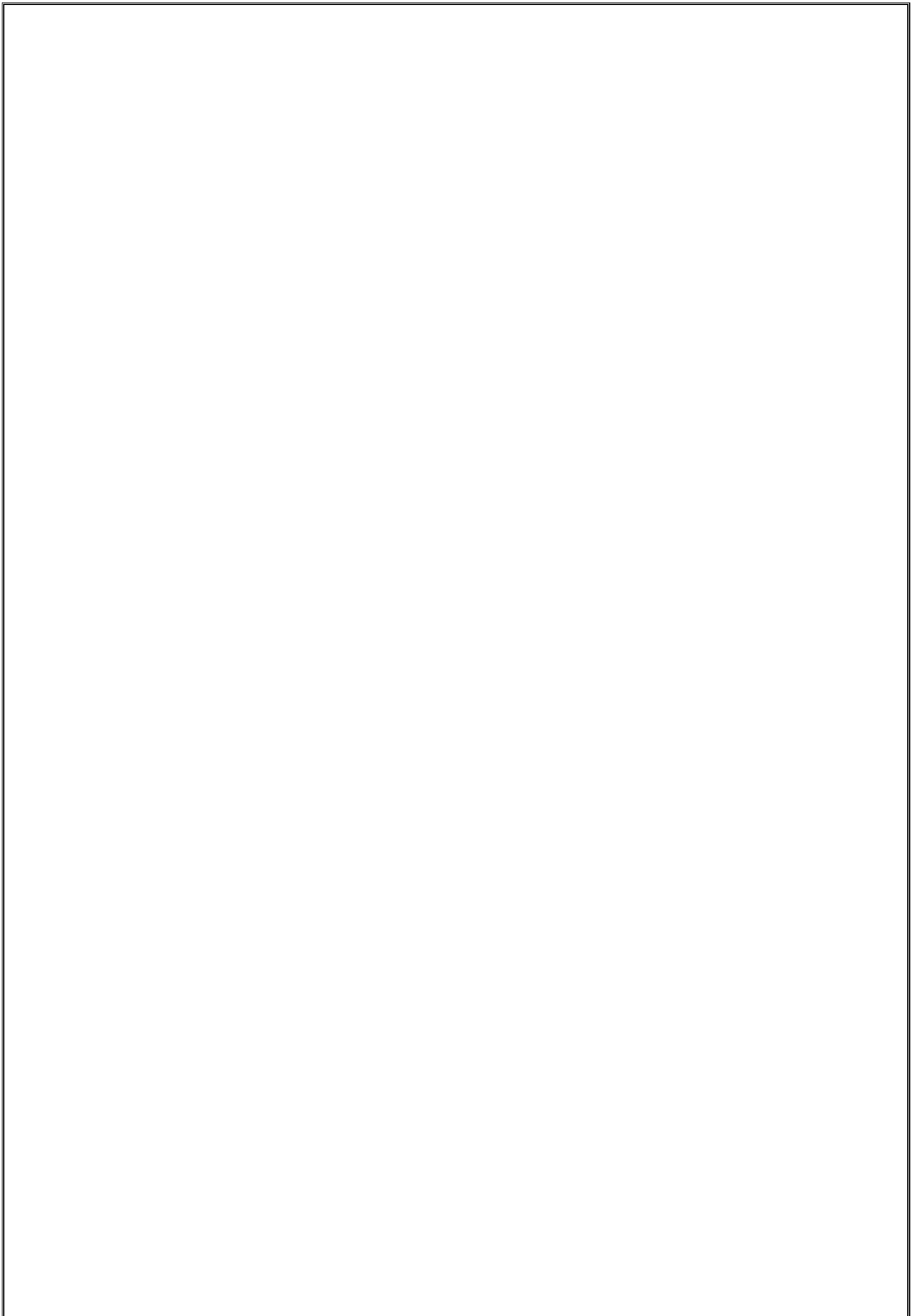
Les analyses des couches minces de ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> selon la technique de la diffraction des rayons X montrent que la taille des grains est à l'échelle nanométrique, déposées sur verre est entre 10-26 nm et sur silicium ~ 28-57 nm pour le ZnO quand le rapport molaire passe de 1/2 à 1.

La caractérisation optique par UV-Vis en mode réflectance des films ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Si avec le rapport molaire entre les précurseurs de Zn et d'Al, a montré que l'énergie du gap E<sub>g</sub> des oxydes ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> décale vers les grandes valeurs quand la température du traitement thermique passe de 900°C à 550°C dû à la minimisation de la taille de cristallites et l'état cristallin.

Une bonne sensibilité du senseur ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Si (avec R = 1), à température ambiante, au gaz de l'ammoniac NH<sub>3</sub> de l'ordre de 86,2 % a été observé et un temps de réponse/recouvrement très rapide estimé à 4s/5s été enregistré pour le même capteur en couches minces. Le système des deux oxydes inhibe la recombinaison des paires électrons/trous et améliore le potentiel catalytique de la couche.

Une série de films minces de l'oxyde de zinc dopé par le magnésium (2, 5 et 7 %) a été élaboré dans le but de son application comme capteur de gaz. L'incorporation de l'Mg semble être faite avec succès dans le réseau du ZnO. La plus faible taille des cristallites correspond au film ZnO : 2%. Mg en masse de 40 nm et une meilleure qualité cristalline.

**Mots clés :** Spray pyrolyse ; composites ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ; couche mince ; capteur de gaz ; NH<sub>3</sub> ; ZnO : Mg



# Annexe

---

## Name and formula

Reference code:	00-036-1451
Mineral name:	Zincite, syn
Common name:	chinese white
PDF index name:	Zinc Oxide
Empirical formula:	OZn
Chemical formula:	ZnO

## Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63mc
Space group number:	186
a (Å):	3.2498
b (Å):	3.2498
c (Å):	5.2066
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	120.0000
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	47.62
Z:	2.00
RIR:	-

## Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic Corrosion Common Phase Educational pattern Forensic NBS pattern Pharmaceutical Pigment/Dye
Quality:	Star (S)

## Comments

Color:	Colorless
General comments:	The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2).
Sample source:	The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, Pennsylvania, USA.
Optical data:	B=2.013, Q=2.029, Sign=+
Polymorphism:	A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4).
Additional pattern:	To replace 5-664 (5).
Temperature:	The approximate temperature of data collection was 26 C.
Powder data (additional reference):	References to other early patterns may be found in

# Annexe

reference (5).

## References

Primary reference: McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettliger, L., Hubbard, C., *Powder Diffraction*, **1**, 76, (1986)

Structure: 1. Bragg, W., *Philos. Mag.*, **39**, 647, (1920)

Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*, **I**, 504

Polymorphism: 3. Bates, C., White, W., Roy, R., *Science*, **137**, 993, (1962)

Additional pattern: 5. Swanson, H., Fuyat, R., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539*, **2**, 25, (1953)

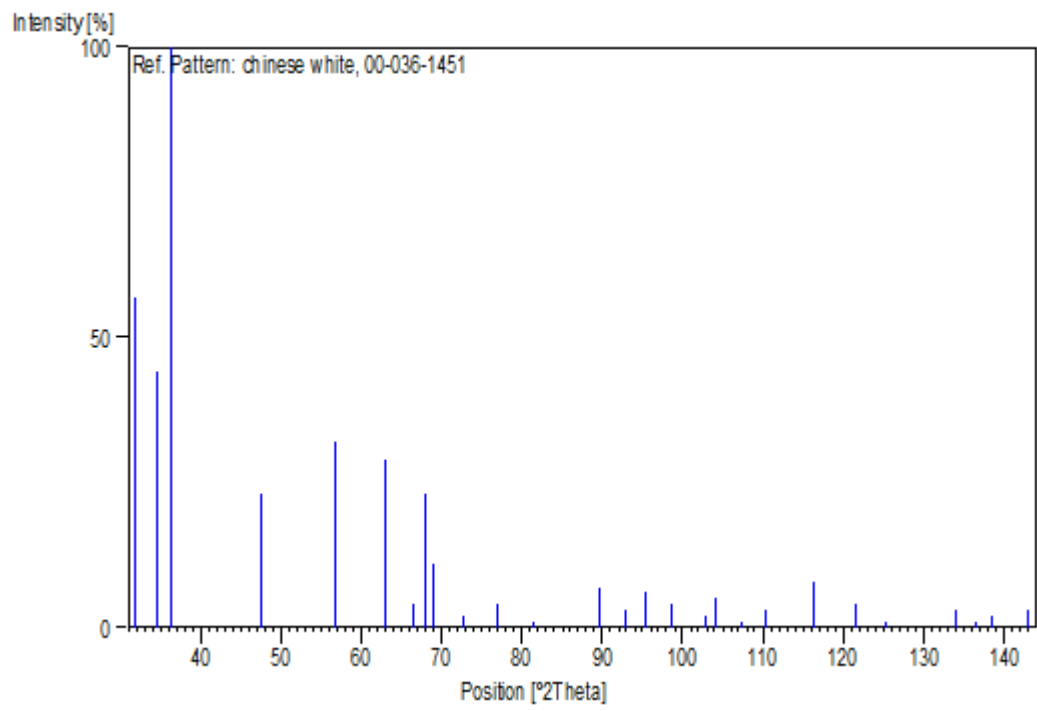
## Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2.81430	31.770	57.0
2	0	0	2	2.60332	34.422	44.0
3	1	0	1	2.47592	36.253	100.0
4	1	0	2	1.91114	47.539	23.0
5	1	1	0	1.62472	56.603	32.0
6	1	0	3	1.47712	62.864	29.0
7	2	0	0	1.40715	66.380	4.0
8	1	1	2	1.37818	67.963	23.0
9	2	0	1	1.35825	69.100	11.0
10	0	0	4	1.30174	72.562	2.0
11	2	0	2	1.23801	76.955	4.0
12	1	0	4	1.18162	81.370	1.0
13	2	0	3	1.09312	89.607	7.0
14	2	1	0	1.06384	92.784	3.0
15	2	1	1	1.04226	95.304	6.0
16	1	1	4	1.01595	98.613	4.0
17	2	1	2	0.98464	102.946	2.0
18	1	0	5	0.97663	104.134	5.0
19	2	0	4	0.95561	107.430	1.0
20	3	0	0	0.93812	110.392	3.0
21	2	1	3	0.90694	116.279	8.0
22	3	0	2	0.88256	121.572	4.0
23	0	0	6	0.86768	125.188	1.0
24	2	0	5	0.83703	133.932	3.0
25	1	0	6	0.82928	136.521	1.0
26	2	1	4	0.82370	138.513	2.0
27	2	2	0	0.81247	142.918	3.0

## Stick Pattern

# Annexe

---



# Annexe

## Name and formula

Reference code: 01-073-1961  
Mineral name: Gahnite, syn  
ICSD name: Zinc Aluminum Oxide  
Empirical formula:  $\text{Al}_2\text{O}_4\text{Zn}$   
Chemical formula:  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

## Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic  
Space group: Fd-3m  
Space group number: 227  
a (Å): 8.0660  
b (Å): 8.0660  
c (Å): 8.0660  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 90.0000  
Gamma (°): 90.0000  
Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 4.64  
Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 4.58  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 524.78  
Z: 8.00  
RIR: 3.82

## Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
Mineral  
Corrosion  
Modelled additional pattern  
Quality: Calculated (C)

## Comments

Additional pattern: See PDF 5-669.  
ICSD collection code: 024494  
Test from ICSD: No R value given.  
At least one TF missing.  
Calc. density unusual but tolerable.

## References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*  
Structure: Passerini, L., *Gazz. Chim. Ital.*, **60**, 389, (1930)

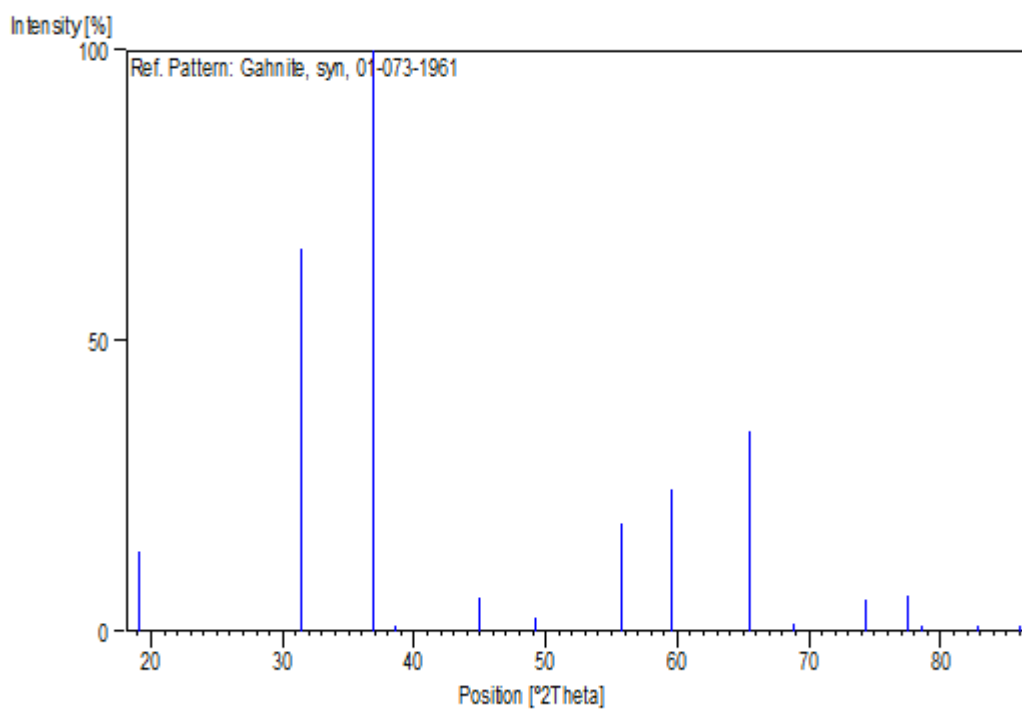
## Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	4.65691	19.042	13.8
2	2	2	0	2.85176	31.342	66.1

## Annexe

3	3	1	1	2.43199	36.931	100.0
4	2	2	2	2.32845	38.637	0.6
5	4	0	0	2.01650	44.915	5.9
6	3	3	1	1.85047	49.199	2.5
7	4	2	2	1.64647	55.790	18.4
8	5	1	1	1.55230	59.502	24.4
9	4	4	0	1.42588	65.398	34.5
10	5	3	1	1.36340	68.802	1.2
11	6	2	0	1.27535	74.313	5.6
12	5	3	3	1.23005	77.546	6.2
13	6	2	2	1.21600	78.613	0.1
14	4	4	4	1.16423	82.850	0.5
15	5	5	1	1.12947	86.000	0.4

### Stick Pattern



Détermination du gap optique

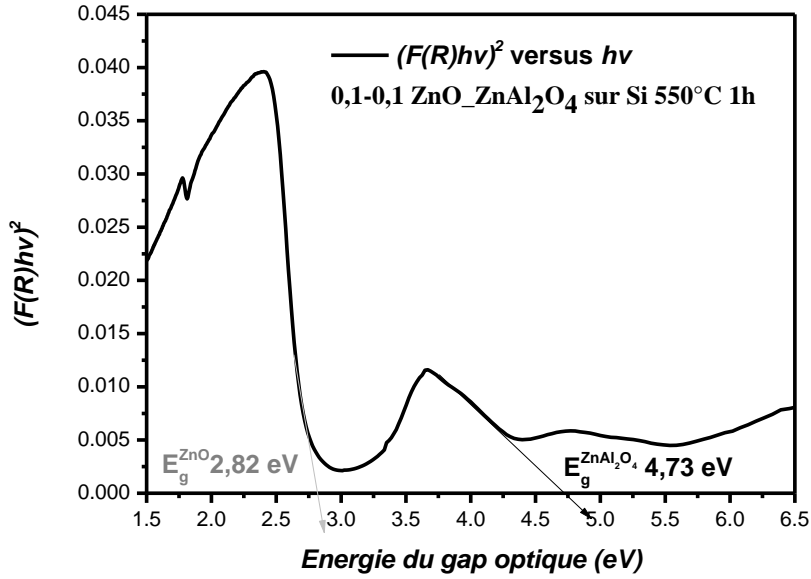


Figure 1. Tracé de  $(F(R) E)^2$  en fonction de l'énergie E.

La théorie de Kubelka-Munk (K-M) nous permet de calculer l'énergie du gap optique des films minces sur substrats non transparents.  $E_g$  a été déterminée à l'aide des spectres de réflectance au moyen de la formule de K-M. Les données de réflectance de ont été transformées à l'aide de la fonction Kubelka-Munk par la relation suivante [1] :

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{R} = \frac{K}{s}$$

où R est la réflectance diffuse de l'échantillon ; F (R) est la fonction K-M, qui correspond à l'absorbance K est le coefficient d'absorption ; et s est le coefficient de diffusion. La fonction Kubelka-Munk est directement proportionnelle à l'absorbance ( $\alpha = F(R)/t$  ; où t est l'épaisseur du film).

Le coefficient d'absorption d'un semi-conducteur à bande interdite directe est lié à l'équation de Tauc [2, 3] :

$$\alpha(\nu) = \frac{\alpha_0 (h\nu - E_{opt})^n}{h\nu}$$

## Annexe

---

Les valeurs de  $n$  pour les transitions directes permises, indirectes permises et directes interdites sont  $n = 1/2$ , 2, et  $2/3$ , respectivement. La valeur de  $E_{opt}$  et  $n$  peuvent être déterminées en traçant une relation entre  $(\alpha hv)^{1/n}$  et  $hv$  comme le montre la figure 2. A partir de la figure ci-dessus, il peut être constaté que le  $n$  est égal à  $1/2$ , ce qui est le trait du comportement de la transition directe autorisée dans tous les échantillons étudiés [38, 170].

- [1] K. Kara, E. S. E. Tuzemen, R. Esen, ‘‘Annealing effects of ZnO thin films on p-Si(100) substrate deposited by PFCVAD’’, Turk. J. Phys.(2014) 38: 238-244, doi:10.3906/\_z-1310-3
- [2] J. Tauc, ‘‘In Optical Properties of Solids’’, ed. by F. Abeles (North-Holland), Amsterdam (1970) 277.
- [3] J. Yu, C. Li, S. Liu, ‘‘Effect of PSS on morphology and optical properties of ZnO’’, Journal of Colloid Interface Science, 326 (2008) 433–438.