



République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique



Université Larbi Ben M'hidi-Oum Bouaghi
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie Electrique

Thèse Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat LMD

Domaine : Génie électrique

Filière : Electronique

Spécialité : Instrumentation

Thème :

**Synthèse des couches minces d'oxydes semi-conducteurs par voie chimique
et étude de leurs caractérisations. Application sensorielle**

Présenté par : BOUABIDA Seddik

Soutenu le: 16/06/2022

Devant le jury composé de:

Mr. Souheil MOUETSI	Professeur	Président	Univ. Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi.
Mme. Salima BENKARA	MCA	Directrice	Univ. Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi.
Mme. Houda GHAMRI	Professeur	Co-Directrice	Univ. Hadj Lakhder Batna.
Mr. Hamza LIDJICI	Professeur	Examineur	Univ. Amar Telidji Laghouat.
Mr. Abdelaziz AOUCHE	MCA	Examineur	Univ. Cheikh Larbi Tebessi Tebessa.
Mr. Abdelaziz AIT KAKI	MCA	Examineur	Univ. Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi.

Année universitaire : 2021/2022

Déclaration du candidat

Je soussigné Seddik BOUABIDA confirme que le travail présenté dans cette thèse est le mien. Lorsque des informations proviennent d'autres sources, je confirme que cela a été indiqué dans la thèse.

BOUABIDA Seddik

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du laboratoire de Physique des Composants Actifs (LCAM) de l'Université L'arbi Ben Mhidi d'Oum El Bouaghi sous la direction du professeur Gueumini Rebai en collaboration avec le laboratoire d'électronique et nouvelles technologies (LENT) de département de Génie Electrique sous la direction du professeur Lashab Mohamed de Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées de l'Université L'arbi Ben Mhidi d'Oum El Bouaghi

*Je tiens tout d'abord à remercier Mme. **BENKARA Salima**, Maitre de conférence à l'Université L'arbi Ben Mhidi d'Oum El Bouaghi, directrice de cette thèse, elle m'a donné toutes les chances nécessaires pour mener à bien ce travail. Ses directives, son aide, ses conseils avisés m'ont été très précieux tout au long de ce travail et ce fut pour moi un plaisir de travailler à ses côtés, et le Professeur Mme. **GHAMRI Houda**, Co-directrice de cette thèse, qui m'avoit donné des conseils avisés.*

Mes sincères remerciements sont adressés aux membres du jury :

*Mr. **MOUETSI Souheil** ; Professeur à l'Université L'arbi Ben Mhidi d'Oum El Bouaghi ; pour avoir acceptée de présider ce jury. Mr. **LIDJICI Hamza** ; Professeur à l'université de Amar Telidji de Laghouat ; et Mr. **AOUICHE Abdelaziz** ; Maitre de conférence à l'université Larbi tebessi de Tebessa ; et Mr. **AIT KAKI Abdelaziz** ; Maitre de conférence à l'Université L'arbi Ben Mhidi d'Oum El Bouaghi pour avoir acceptés d'être les examinateurs de cette thèse.*

*J'exprime ma gratitude à Mlle. **Houadsi Hanane**, doctorante à l'Université L'arbi Ben Mhidi d'Oum El Bouaghi pour son aide et savoir-faire inégalé, tout au long de la période que j'ai passé au laboratoire LCAM.*

*Je tiens à remercier Mr. **Boukhalfa Nour Addinne** ainsi que **Gherraf Nadia** de laboratoire LCAM pour leurs aides à réaliser mes échantillons, je tiens également à remercier toutes les personnes du laboratoire LCAM.*

*J'adresse de vifs remerciements à Mr. **Kahla Sami**, Docteur au Centre de recherche en technologies industrielles (CRTI) Pôle de Chéraga Alger, pour les caractérisations en microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM), et le directeur de laboratoire LMSSEF de l'Université L'arbi Ben Mhidi d'Oum El Bouaghi Mr. **Remeche Louardi** Maitre de conférence à l'Université L'arbi Ben Mhidi d'Oum El Bouaghi, ainsi que Mr. **Djermane Ali** pour les caractérisations par diffraction des rayons X (DRX).*

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

♥ *Avant tout à mes très chers parents et particulièrement à l'âme de mon père.*

♥ *A mon épouse et mes chers enfants : Youcef, Youssra, Oussama et mon petit oiseau Sadjida.*

♥ *A ma grande famille et tous mes amis.*

Qui m'ont apporté affection et soutien lors de la réalisation de ce travail.

Table des matières

Déclaration du Candidat	I
Remerciements	II
Dédicaces	III
Table des matières	IV
Liste des Figures	VIII
Liste des Tableaux	XII
Liste des Acronymes	XIII
Liste des Symboles	XIV
Introduction Générale	XV
Chapitre I. Généralités sur les matériaux à base d'Oxydes Métalliques Semi-conducteurs (OMSs) et l'oxyde de zinc (ZnO)	1
I.1. Définition des OMS	2
I.2. Propriétés des OMS	3
I.3. Les différents types d'OMS	3
I.4. Application des OMS nanostructurés	4
I.5. L'oxyde de zinc (ZnO): propriétés et domaines d'applications	4
I.5.1. Propriétés structurales et cristallographiques	5
I.5.2. Structure électronique	6
I.5.3. Propriétés physiques	7
I.5.3.1. Propriétés électriques	7
I.5.3.2. Propriétés optiques	7
I.5.4. Propriétés chimiques et catalytiques	8
I.5.5. Propriétés électromécaniques « effet piézoélectrique »	8
I.5.6. Matrice de ZnO dopé au fer (FZO)	8
I.5.7. Domaines d'applications de L'oxyde de zinc (ZnO)	9
I.5.7.1. Détection de gaz	10
I.5.7.2. Photo catalyse	10
I.5.7.3. Batteries lithium-ion	10
I.5.7.4. Varistances	11
I.5.7.5. Cellules photovoltaïques	11
I.5.7.6. Générateurs piézoélectriques	12
I.5.7.7. Applications en Spintronique	12
Références bibliographiques	12

Chapitre II. Techniques de synthèse et de caractérisation des couches minces nanostructurées	21
II.1. Techniques de synthèse des couches minces nanostructurées	22
II.1.1. Voies physiques	23
II.1.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	23
II.1.1.2. Dépôts par pulvérisation cathodique	24
II.1.1.3. Ablation laser	25
II.1.2. Voies chimiques	26
II.1.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	26
II.1.2.2. Sol-gel	27
II.1.2.3. Technique d'Hydrothermale	31
II.1.2.4. Technique de pyrolyse par pulvérisation «Spray pyrolysis»	31
II.2. Techniques de caractérisations des couches minces nanostructurées	32
II.2.1. Diffraction des Rayon X (DRX)	33
II.2.2. Microscope électronique à balayage (MEB)	34
II.2.3. Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)	36
II.2.4. Microscopie à Force Atomique (AFM)	36
II.2.5. Spectrophotométrie UV-Visible-IR	39
II.2.6. Mesures électriques sur couches minces	40
II.2.6.1. Mesures électriques par quatre pointes	40
II.2.6.2. Mesures électriques par Van der Pauw	41
II.2.6.3. Mesures électriques par effet Hall	42
II.2.6.4. Mesures électriques pour capteurs de gaz	43
Références bibliographiques	44
Chapitre III. Les oxydes métalliques nanostructurés comme matériaux semi-conducteurs (OMSs) pour la détection des gaz	49
III.1. Généralités sur les capteurs de gaz à base d'oxyde métallique semi-conducteurs	50
III.1.1. Principales critères d'évaluation des capteurs de gaz	50
III.1.1.1. Sensibilité	50
III.1.1.2. Température de fonctionnement	51
III.1.1.3. Sélectivité	53
III.1.1.4. Stabilité	53
III.1.1.5. Temps de réponse et de recouvrement	53
III.1.2. Avantages des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs	54
III.2. Phénomènes d'adsorption à la surface des oxydes métalliques semi-conducteurs	55
III.2.1. L'adsorption physique (physisorption)	55
III.2.2. L'adsorption chimique (chimisorption)	56
III.2.3. Désorption	56
III.3.4. Adsorption de l'oxygène	58
III.3. Modèles d'interaction OMS/GAZ	59
III.3.1. Cas d'oxydes métalliques semi-conducteurs type n	59

III.3.2. Cas d'oxydes métalliques semi-conducteurs type p	60
III.4. Mécanismes qui influencent sur les propriétés des capteurs de gaz à base d'OMS	61
III.4.1. Influence externes	61
III.4.1.1. Influence de la température de fonctionnement	61
III.4.1.2. Influence de l'humidité relative	62
III.4.2. Influence internes	63
III.4.2.1. Influence des ajouts métalliques (Dopage)	63
III.4.2.2. Influence de la microstructure	63
Références bibliographiques	66
Chapitre IV. Procédures expérimentales et interprétations	73
IV.1. Synthèses et caractérisations des nanostructures de L'oxyde de zinc pur et dopé au fer (FZO)	75
IV.1.1. Synthèse des couches minces nanostructurées de FZO	75
IV.1.1.1. Préparation et procédure de nettoyage des substrats	75
IV.1.1.2. Préparation des solutions	75
IV.1.1.3. Procédé de dépôt des couches minces de ZnO dopé Fe par «Dip-Coating»	78
IV.1.1.4. Traitement thermique des couches minces de ZnO dopé Fe	79
IV.1.2. Caractérisations des couches minces nanostructurées de FZO	82
IV.1.2.1. Caractérisation structurelle par diffraction des rayons X (DRX)	83
IV.1.2.2. Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)	90
IV.1.2.3. Caractérisation chimiques par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)	91
IV.1.2.4. Caractérisation morphologique par microscopie à Force Atomique (AFM)	92
IV.1.2.5. Caractérisation optiques par spectroscopie UV-Visible-IR	96
IV.1.2.6. Caractérisation électrique par effet Hall	99
IV.2. Détection de l'isobutane ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) par les nanostructures de FZO	101
IV.2.1. Dispositif expérimental	101
IV.2.1.1. Réalisation des contacts ohmiques (les électrodes)	101
IV.2.1.2. Conception d'un banc de mesure	102
IV.2.1.3. Enceinte de mesure	103
IV.2.2. Types de mesure	104
IV.2.2.1. Mesure de la résistance sous air ambiant	105
IV.2.2.2. Mesure de la résistance sous $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	105
IV.2.3. Mécanisme de détection d'isobutane ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$)	106
IV.2.4. Etude de la réponse des capteurs FZO envers isobutane ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$)	108
IV.2.4.1. Effet de la température de fonctionnement sur la réponse des capteurs FZO	109
IV.2.4.2. Effet de la concentration en $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ sur la réponse des capteurs FZO	111
IV.2.4.3. Réponse dynamique des capteurs FZO	112
IV.2.5. Caractéristiques des capteurs FZO envers isobutane ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$)	113
IV.2.5.1. Temps de réponse et de recouvrement des capteurs FZO	113
IV.2.5.2. Sélectivité	121
IV.2.5.3. Stabilité	122

IV.2.5.4. Reproductibilité	123
Références bibliographiques	125
Conclusion Générale et Perspectives de Travail	i
Publications et Communications	iv
ملخص / Abstract/ Résumé	ix
Profil du candidat	xii

Liste des figures

Chapitre I.	
Figure I.1: Différentes morphologies de nanostructures de ZnO	5
Figure I.2: Différentes structures cristallographiques de l'oxyde de Zinc.	6
Figure I.3: (a) Structure de bande de ZnO simplifiée, (b) Structure de bande calculée de ZnO.	6
Figure I.4: Utilisation mondiale de l'oxyde de zinc.	9
Chapitre II.	
Figure II.1: Présentation des principaux techniques de synthèse couches minces.	23
Figure II.2: Schéma du dépôt physique en phase vapeur.	24
Figure II.3: Schéma de principe du processus de pulvérisation cathodique.	25
Figure II.4: Le principe de l'ablation laser (PLD).	26
Figure II.5: Schéma de principe du processus de (CVD).	27
Figure II.6: Étapes de dépôt par trempage « <i>Dip-Coating</i> ».	28
Figure II.7: Schéma du processus de revêtement par immersion « <i>Dip-Coating</i> », montrant les étapes séquentielles du développement structurel de la couche mince.	29
Figure II.8: Schéma du processus de revêtement par centrifugation « <i>Spin-Coating</i> ».	30
Figure II.9: Schéma de l'autoclave en téflon.	31
Figure II.10: Schéma de la technique de pyrolyse par pulvérisation « <i>Spray pyrolysis</i> ».	32
Figure II.11: Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin.	33
Figure II.12: Photographie du diffractomètre EQUINOX 100 (LMSSEF).	34
Figure II.13: (a) l'ensemble des radiations émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons incident et l'échantillon. (b) : Poire d'interaction.	35
Figure II.14: Photographie du dispositif MEB «GEMINI SEM 300».	36
Figure II.15: Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM).	37
Figure II.16: Modes de fonctionnement d'un AFM :(a) Contact, (b) Non-contact et (c) Tapping.	38
Figure II.17: Photographie de l'appareil : Microscope à Force Atomique «ICON».	38
Figure II.18: Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible.	39
Figure II.19: Spectrophotomètre UV-visible de type «Jasco V-750».	40
Figure II.20: Illustration de mesure électrique d'une couche mince par quatre pointes alignées sur un substrat isolant.	41
Figure II.21: Illustration de mesure électrique d'une couche mince par Van der Pauw sur un substrat isolant.	41
Figure II.22: Système de mesure à effet Hall de type: Ecopia HMS-3000.	42
Figure II.23: Illustration du montage permettant les mesures électriques des échantillons par effet Hall.	43
Figure II.24: Schéma illustratif des capteurs de gaz conductimétriques à base d'OMS.	44
Chapitre III.	
Figure III.1: Illustration de variation de sensibilité typique avec la température de fonctionnement.	52

Figure III.2: Réponse au gaz en fonction de la température de fonctionnement du capteur à nanoplaque poreuse de ZnO à 100 ppm de chlorobenzène et d'éthanol.	52
Figure III.3: Variation de la réponse du capteur de gaz à base d'OMS en fonction du temps.	54
Figure III.4: Principe de L'adsorption physique (physisorption).	55
Figure III.5: Principe de L'adsorption chimique (chimisorption) moléculaire et dissociative.	56
Figure III.6: Phénomène de désorption simple.	57
Figure III.7: Phénomène de désorption avec recombinaison d'Eley-Rideal.	57
Figure III.8: Phénomène de désorption avec recombinaison de Langmuir-Hinshelwood.	58
Figure III.9: Principe d'adsorption de l'oxygène sur la surface de l'OMS.	59
Figure III.10: Illustration schématique du mécanisme de détection de gaz d'un oxyde métallique semi-conducteur (OMS) de type n et de son changement de bande d'énergie dans : l'air, gaz réducteur (H ₂) et oxydant (NO ₂).	60
Figure III.11: Illustration schématique du mécanisme de détection de gaz d'un oxyde métallique semi-conducteur (OMS) de type p et de son changement de bande d'énergie dans : l'air, gaz réducteur (H ₂) et oxydant (NO ₂).	61
Figure III.12: Modèle schématique de l'effet de la taille des grains sur les propriétés des capteurs de gaz à base d'OMS : (a) $D \gg 2L$; (b) $D \geq 2L$; (c) $D < 2L$.	64
Chapitre IV.	
Figure IV.1: Schéma des principales étapes de préparation des solutions de ZnO pur et dopé Fe.	77
Figure IV.2: Solutions finales de ZnO pur et de ZnO dopé Fe avec différentes concentrations (1, 3, 5, 7 et 9 %).	78
Figure IV.3: Photographies de « <i>Dip-Coater</i> » utilisé de marque (KSV Nima Dip Coater).	79
Figure IV.4: Influence du traitement thermique (séchage/recuit) sur la porosité des couches minces.	79
Figure IV.5: Etuve de séchage utilisé de marque (MEMMERT).	80
Figure IV.6: Four à moufle de type Nabertherm B-180 (30–3000°C).	80
Figure IV.7: Cycle thermique de recuit.	81
Figure IV.8: Processus de synthèse des couches minces de ZnO pur et dopé Fe.	82
Figure IV.9: Diffractogrammes de rayons X des nanostructures de ZnO dopé au Fe (a) 0 %.wt, (b) 1 %.wt, (c) 3 %.wt, (d) 5 %.wt, (e) 7 %.wt et (f) 9 %.wt.	83
Figure IV.10: Schéma de la structure hexagonale du ZnO.	84
Figure IV.11: Détermination de (β) à partir du pic de DRX.	85
Figure IV.12: Variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et la taille des cristallites (D) des couches minces de FZO en fonction de différentes concentrations de dopage Fe.	86
Figure IV.13: Paramètres de réseau des couches minces FZO avec différentes concentrations de dopage Fe.	88
Figure IV.14: Variation de la taille des cristallites (D) et la densité de dislocation (δ) des couches minces de FZO en fonction de différentes concentrations de dopage Fe.	89
Figure IV.15: Images MEB de nanostructures de ZnO pur et dopé Fe, avec images en encart de résolution de 200 nm: (a) 0 %.wt, (b) 1 %.wt, (c) 3 %.wt, (d) 5 %.wt, (e) 7 %.wt et (f) 9 %.wt.	91

Figure IV.16: Spectres EDS de nanostructures de ZnO dopé Fe ayant (a) 0 %.wt, (b) 1 %.wt, (c) 3 %.wt, (d) 5 %.wt, (e) 7 %.wt et (f) 9 %.wt.	92
Figure IV.17: Vue 3D (0,5 μm x 0,5 μm) d'images AFM de nanostructures de ZnO dopé Fe à différentes concentrations: (a) 0 %.wt, (b) 1 %.wt, (c) 3 %.wt, (d) 5 %.wt, (e) 7 %.wt et (f) 9 %.wt.	93
Figure IV.18: Evolution de la rugosité quadratique moyenne (R_q "RMS") et de la taille moyenne des grains (D) des nanostructures de FZO en fonction de différentes concentrations de dopage Fe.	95
Figure IV.19: Schéma descriptif montrant la différence entre la taille des cristallites et des grains.	96
Figure IV.20: Spectres de transmission optique des nanostructures de ZnO dopé Fe : (a) 0 %.wt, (b) 1 %.wt, (c) 3 %.wt, (d) 5 %.wt, (e) 7 %.wt et (f) 9 %.wt ; (encart : zoom de la région d'absorption bande à bande).	97
Figure IV.21: Tracé de la dérivée première de la transmission ($dT/d\lambda$) en fonction de la longueur d'onde (λ) des films de nanostructure à différentes concentrations de dopage.	98
Figure IV.22: Variation du gap optique avec différentes concentrations de dopage Fe.	99
Figure IV.23: Evolution des propriétés électriques des couches minces de FZO en fonction des concentrations de dopage.	101
Figure IV.24: Schéma des échantillons FZO avec des électrodes inter-digitées en pâte d'argent.	102
Figure IV.25: Vue schématique du banc de test électrique des capteurs FZO en présence d'air ambiant et d'isobutane.	102
Figure IV.26: Enceinte de mesure électrique des capteurs FZO sous air ambiant et gaz cible ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$).	104
Figure IV.27: Variation de la résistance des capteurs FZO en fonction de la température sous air ambiant (R_{air}).	105
Figure IV.28: Variation de la résistance des capteurs FZO en fonction de la température sous une concentration de 0,8 Vol.% d'isobutane (R_{gaz}).	106
Figure IV.29: Description schématique du mécanisme de détection d'isobutane ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$).	108
Figure IV.30: Réponses d'échantillons FZO à différentes température de fonctionnement vers 0,8 Vol.% d'isobutane.	110
Figure IV.31: Réponses d'échantillons FZO exposés aux différentes concentrations d'isobutane à la température de fonctionnement optimale (250°C).	111
Figure IV.32: Réponse dynamique (l'évolution de la résistance avec le temps) à différents Vol % de $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ des échantillons: (a) FZO0, (b) FZO1, (c) FZO3, (d) FZO5, (e) FZO7 et (f) FZO9.	112
Figure IV.33: Evolution de la résistance avec le temps de l'échantillon FZO0 vers 0,8 Vol.% d'isobutane à une température de fonctionnement optimale 250°C.	114
Figure IV.34: Variation du temps de réponse et de recouvrement de l'échantillon FZO0 à la température de fonctionnement optimale 250 °C avec différentes concentrations d'isobutane.	114
Figure IV.35: Evolution de la résistance avec le temps de l'échantillon FZO1 vers 0,8 Vol.% d'isobutane à une température de fonctionnement optimale 250°C.	115
Figure IV.36: Variation du temps de réponse et de recouvrement de l'échantillon FZO1 à la température de fonctionnement optimale 250 °C avec différentes concentrations d'isobutane.	116

Figure IV.37: Evolution de la résistance avec le temps de l'échantillon FZO3 vers 0,8 Vol.% d'isobutane à une température de fonctionnement optimale 250°C.	116
Figure IV.38: Variation du temps de réponse et de recouvrement de l'échantillon FZO3 à la température de fonctionnement optimale 250 °C avec différentes concentrations d'isobutane.	117
Figure IV.39: Evolution de la résistance avec le temps de l'échantillon FZO5 vers 0,8 Vol.% d'isobutane à une température de fonctionnement optimale 250°C.	118
Figure IV.40: Variation du temps de réponse et de recouvrement de l'échantillon FZO5 à la température de fonctionnement optimale 250 °C avec différentes concentrations d'isobutane.	118
Figure IV.41: Evolution de la résistance avec le temps de l'échantillon FZO7 vers 0,8 Vol.% d'isobutane à une température de fonctionnement optimale 250°C.	119
Figure IV.42: Variation du temps de réponse et de recouvrement de l'échantillon FZO7 à la température de fonctionnement optimale 250 °C avec différentes concentrations d'isobutane.	120
Figure IV.43: Evolution de la résistance avec le temps de l'échantillon FZO9 vers 0,8 Vol.% d'isobutane à une température de fonctionnement optimale 250°C.	120
Figure IV.44: Variation du temps de réponse et de recouvrement de l'échantillon FZO9 à la température de fonctionnement optimale 250 °C avec différentes concentrations d'isobutane.	121
Figure IV.45: Histogramme de sélectivité de l'échantillon FZO3 à une température de fonctionnement de 250 °C vis-à-vis de divers gaz à (0,8 Vol.%, 1,6 Vol.%, 3,2 Vol.%, 6,4 Vol.%) d'i-C ₄ H ₁₀ .	122
Figure IV.46: Test de stabilité de l'échantillon FZO3 vis-à-vis de 0,8 Vol.% d'isobutane à 250 °C pendant 16 jours.	123
Figure IV.47: Test reproductibilité de l'échantillon FZO3 vis-à-vis de 0,8 Vol.% d'isobutane à 250 °C pendant trois cycles de mesures.	123

Liste des tableaux

Chapitre I.	
Tableau I.1: Valeurs de la résistivité et de la mobilité de l'oxyde de zinc rapporté dans la littérature.	7
Chapitre III.	
Tableau III.1: Valeurs de la résistivité et de la mobilité de l'oxyde de zinc rapporté dans la littérature.	65
Chapitre IV.	
Tableau IV.1: Caractéristiques des différents réactifs utilisés.	76
Tableau IV.2: Les mesures de l'angle de diffraction θ , La largeur à mi-hauteur (FWHM) et la taille des cristallites D .	85
Tableau IV.3: Paramètres structuraux de nanostructures ZnO non dopé et dopé Fe.	90
Tableau IV.4: Résultats AFM : La taille moyenne des grains (D) et la rugosité quadratique moyenne (R_q "RMS").	94
Tableau IV.5: Propriétés électriques des couches minces de ZnO non dopé et dopé Fe avec différentes concentrations (1%, 3%, 5%, 7% et 9 %.wt).	100
Tableau IV.6: Comparaison des résultats de cette étude avec des nanostructures de ZnO rapportées précédemment pour différents types de gaz.	124

Liste des acronymes

Acronyme	Signification
OMS	Oxydes Métalliques Semi-conducteurs
ZnO	Oxyde de Zinc
Fe	Fer
FZO	Oxyde de Zinc dopé au Fer
Sol-Gel	Solution-Gélification (Procédé chimique)
i-C ₄ H ₁₀	Gaz Isobutane
GPL	Gaz de Pétrole Liquéfiés
PVD	Dépôts Physiques en phase Vapeur
CVD	Dépôt Chimique en phase Vapeur
DRX	Diffraction des Rayon X
MEB	Microscope Electronique à Balayage
EDS	Spectroscopie à Dispersion d'énergie
AFM	Microscopie à Force Atomique
UV-Visible-IR	UltraViolet-Visible - InfraRouge
T	Transmittance
A	Absorbance
Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	Acétate de Zinc Dihydraté
C ₂ H ₆ O	Ethanol
NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH (MEA)	Monoéthanolamine
FeCl ₃ ·6H ₂ O	Chlorure de Fer (III) Hexahydraté
FWHM	Largeur à Mi-Hauteur (Full Width at Half Maximum)
JCPDS	Comité mixte sur les normes de diffraction des poudres (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)
RMS	Rugosité Quadratique Moyenne (Root Mean Square)
RH	Humidité Relative
TF	Températures de Fonctionnement
Res(%)	Réponse relative
%.wt	Pourcentage Massique (Weight Percent)
%.at	Pourcentage Atomique (Atomic Percent)

Liste des symboles

Symbole	Description	Unité
a, b, c, V	Paramètres de réseau	[Å]
η	Viscosité	[Pa. s]
U_0	Vitesse de tirage	[m. s ⁻¹]
g	Force de gravité	[m. s ⁻²]
ρ	Masse volumique du milieu	[kg. m ⁻³]
γ_{LV}	Tension superficielle	[N. m ⁻¹]
λ	longueur d'onde des rayons X	[Å]
θ	Angle de diffraction de Bragg	[°]
d_{hkl}	Distance interréticulaire	[Å]
hkl	Indice de Miller	[Å]
ρ	Résistivité moyenne	[Ω. cm]
B	Champ magnétique	[V s/m ²]
V_H	Tension de Hall	[V]
I	Courant	[A]
q	Charge électronique	[C]
N	Concentration des porteurs de charge	[cm ⁻³]
C_H	Coefficient de Hall	[cm ³ C ⁻¹]
μ_H	Mobilité de Hall	[cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]
R_{air}	Résistance sous air	[Ω]
R_{gaz}	Résistance sous gaz	[Ω]
T	Température	[°C]
D	Taille des cristallites	[nm]
M	Masse molaire	[g/mol]
C	Concentration de la solution	[mol/l]
V	Volume	[l]
m	Masse	[g]
β	Largeur à mi-hauteur (FWHM)	[rad]
δ	Densité de dislocation	[lines/ m ²]
ϵ	Déformation du réseau	
R_q	Rugosité quadratique moyenne (RMS)	[nm]
E_g	Gap optique	[eV]
h	Constante de Planck	[J. s]
c	Vitesse de la lumière dans le vide	[m/s]
$R_{(i-C_4H_{10})}$	Résistance sous gaz isobutane	[Ω]
T_{res}	Temps de réponse	[s]
T_{rec}	Temps de recouvrement	[s]

Introduction Générale

Les nanosciences et les nanotechnologies ont connu un développement remarquable au cours de ces dernières décennies. Ils font l'objet d'un grand intérêt pour de nombreuses applications grâce au développement de nouveaux outils d'élaboration, d'observation et d'analyse.

La nanotechnologie, inventée par Norio Taniguchi en 1974 [1], peut être définie comme l'application des connaissances scientifiques en vue de contrôler et utiliser la matière à l'échelle du nanomètre. L'application de la nanotechnologie couvre la médecine, l'électronique, les capteurs, l'énergie et l'environnement, l'alimentation, le tissu et l'exploration de l'espace, etc. [2].

La nanotechnologie est divisée en 3 catégories : les nanooutils, les nanomatériaux et les nanodispositifs [1]. Nanooutils sont une agglomération de techniques et de méthodes pour évaluer les matériaux nanostructurés et les nanodispositifs. Les nanomatériaux sont des matériaux ayant une taille comprise entre 1 et 100 nm au moins dans une dimension. Les nanodispositifs sont des dispositifs utilisant des matériaux nanostructurés pour remplir une fonction spécifique, comme exemple les dispositifs de détection des gaz [3].

Les développements récents dans les nanomatériaux suggèrent une possibilité d'améliorer sensiblement la réponse de ces matériaux nanostructurés car leurs performances sont directement liées au rapport surface / volume plus élevé par rapport à celui des matériaux en grande échelle. La disponibilité de diverses nanostructures d'oxydes métalliques semi-conducteurs (OMS) offre de nouveaux espoirs pour améliorer les propriétés et les performances des capteurs de gaz. Depuis longtemps, l'oxyde de zinc (ZnO) est utilisé comme matériau prometteur pour les applications de détection de gaz [4] grâce à leur propriétés intéressantes. Les couches minces de ZnO peuvent être synthétisées par différentes méthodes telles que l'ablation laser pulsé (PLD), la pyrolyse par pulvérisation, la pulvérisation cathodique radiofréquence (RF), le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et le procédé sol-gel. Parmi ces méthodes, le sol-gel est largement utilisé en raison de sa croissance à température relativement basse, bonne adhérence interfaciale au substrat, contrôle facile de l'orientation cristalline préférée et densité de tassement élevée du film développé. Les couches minces de ZnO dérivés de sol-gel ont de diverses formes de nanostructure telles que les nanotiges, les nanofils, les nanofleurs et les nanoceintures, etc. Ils ont récemment suscité un intérêt de recherche considérable. Le ZnO peut être un bon candidat pour des applications potentielles comme les cellules solaires, les guides d'ondes optiques, les diodes électroluminescentes (LED) et les capteurs de gaz. Pour améliorer les propriétés des OMS, le ZnO doit être dopé avec différents éléments des groupes III et IV tels que B, Al, Pb et Sn. Les éléments du groupe VIII (Fe et Co) sont également utilisés comme dopants dans le ZnO pour améliorer son comportement de détection de gaz [5].

Selon la littérature, la transformation de la morphologie de surface affecte considérablement les propriétés de détection de gaz. L'effet de la transition, qui se produit par l'ajout d'un catalyseur métallique, sur la sensibilité des couches minces de ZnO au gaz a été étudié par Singh et al. [6]. Ils ont confirmé que la transition de la morphologie du ZnO, dopé par 5% de Ru, vers les nanoflakes a donné des meilleurs résultats dans la détection du GPL. Mondal et

al. [7] ont montré dans leurs étude une amélioration de la sensibilité du capteur de gaz formé des couches de ZnO lorsqu'elles sont dopées avec Al.

En outre, de nombreuses recherches ont été développées à base de ZnO dopé par Fe et qui sont potentiellement utilisé comme des nanomatériaux pour les dispositifs de détection de gaz. Ces études ont confirmé le rôle de Fe comme catalyseur aidant à la transition morphologique de la surface et fait augmenter la vitesse de réaction entre l'O₂ et le gaz cible. Cela nous a motivé à utiliser le fer comme dopant dans le ZnO pour les investigations de détection d'isobutane. Le fer, en tant que stable chimiquement et possédant un rayon ionique similaire à celui du Zn ($r_{Fe^{2+}} = 0,78 \text{ \AA}$ / $r_{Fe^{3+}} = 0,64 \text{ \AA}$ et $r_{Zn^{2+}} = 0,74 \text{ \AA}$) [8], est considéré comme l'un des dopants les plus prometteurs car il peut facilement s'incorporer dans la matrice Zn en site de substitution ou d'interstition. De plus, le Fe joue un rôle important dans la catalyse des taux de dissociation de l'isobutane sur les surfaces OMS [9].

De nombreuses recherches ont été menées pour étudier la détection des fuites des gaz toxiques, inflammables et explosifs susmentionnés, mais peu de rapports sont disponibles pour la détection d'isobutane (i-C₄H₁₀), en particulier, ceux concernant les nanostructures de ZnO dopé Fe.

Dans ce travail de recherche, nous avons choisi la détection de l'isobutane (i-C₄H₁₀) qui est l'un des composants majeurs du (GPL) en raison des risques potentiels tout comme dans les conditions domestiques et industrielles. Selon l'institut national pour la sécurité et la santé au travail (National Institute for Occupational Safety and Health «NIOSH»), la plage d'inflammabilité entre la limite inférieure d'explosivité (Lower Explosive Limit «LEL») et la limite supérieure d'explosivité (Upper Explosive Limit «UEL») de l'isobutane à température ambiante et pression atmosphérique est de (LEL : 1,8 % en volume dans l'Air / UEL : 8,4 % en volume dans l'Air). L'isobutane est un gaz incolore avec une légère odeur d'essence, qui est généralement expédié sous forme liquide sous pression. Il est utilisé comme réfrigérant (R600a), carburant et propulseur d'aérosol, et dans le caoutchouc. Par conséquent, il existe un risque d'accidents dus à des fuites ou à une erreur humaine. L'exposition à l'isobutane est dangereuse car elle peut remplacer l'oxygène et entraîner la suffocation. De plus, l'effet de l'exposition à ce gaz à une certaine concentration pourrait causer une irritation et des douleurs au nez, à la gorge et aux yeux. A cause de ces facteurs, la quantité la plus élevée d'isobutane autorisée telle qu'approuvée par la Conférence américaine des hygiénistes industriels gouvernementaux (American Conference of Governmental Industrial Hygienists «ACGIH») est limitée à 1000 ppm en moyenne sur 8 heures de travail. Ainsi, il est impératif de surveiller et de contrôler ce gaz hautement inflammable et explosif dans l'environnement en fabriquant des capteurs d'isobutane.

L'objectif principal de notre travail de thèse est la synthèse et la caractérisation des couches minces nanostructurées de ZnO non dopé et dopé au Fe (FZO), utilisant un procédé sol gel avec une technique de revêtement par immersion, et son application en détection du gaz Isobutane (i-C₄H₁₀). La réponse à l'isobutane (i-C₄H₁₀) des nanostructures de ZnO non dopé et dopé au Fe a été étudiée en fonction des températures de fonctionnement à différentes concentrations volumiques de gaz, où les paramètres de détection ont été calculés tels que les

temps de réponse/recouvrement, la réponse au gaz, la sélectivité, la stabilité et la reproductibilité.

Ce manuscrit de thèse comporte quatre chapitres, et chacun est subdivisé en plusieurs parties, qui sont organisés de la manière suivante :

La première partie du premier chapitre est consacré à des informations générales sur les matériaux à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs (OMS) en termes de leur définition, caractéristiques, types et applications. Ensuite, dans la deuxième partie on s'intéressera à l'oxyde de zinc (ZnO) qu'est l'un des oxydes métalliques semi-conducteurs les plus convoités, et l'effet du dopant Fe sur la matrice de ZnO, ainsi que les différents domaines d'applications de l'oxyde de zinc (ZnO).

Le deuxième chapitre est composé de deux parties distinctes. Dans la première partie, nous présenterons les différentes techniques de synthèse des couches minces nanostructurés. Nous focaliserons notre attention sur la technique de revêtement par trempage-retrait «Dip-Coating», qui est utilisée pour la synthèse de nos films de ZnO pur et dopé au Fe (FZO). La seconde partie de ce chapitre sera consacrée aux différentes techniques de caractérisations des couches minces nanostructurés. Telle que la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie UV-visible et les mesures électriques (*effet Hall*) qui sont utilisées pour caractériser nos échantillons FZO. Ensuite, nous exposerons les différentes méthodes de mesures électriques sur les couches minces, ainsi que les mesures électriques des capteurs de gaz.

Le chapitre III se décompose en quatre parties. La première partie est consacrée aux principaux critères d'évaluation des capteurs de gaz, tel que la sensibilité, la température de fonctionnement, la sélectivité, la stabilité et les temps de réponse/recouvrement. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous exposons les phénomènes d'adsorption à la surface des oxydes métalliques semi-conducteurs (OMS). La troisième partie présente les modèles d'interaction entre l'oxyde métallique semi-conducteur et le gaz cible. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée aux différents mécanismes qui influent sur les propriétés des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs (OMS).

Enfin, les parties du dernier chapitre qui est la plus "intéressante" de la thèse seront essentiellement dédiées aux procédures expérimentales et interprétations des résultats. La première partie du chapitre IV présente toutes les démarches expérimentales qu'on a eu à effectuer afin de réaliser nos échantillons en couches minces pour l'application de la détection de l'isobutane, commençant par le nettoyage des substrats en verre et la préparation des solutions de ZnO pur et dopé par les différentes concentrations de Fer (0%; 1%; 3%; 5%;7% et 9%), puis la synthèse des couches minces de l'oxyde de zinc pur et dopé par la technique «Dip-Coating», ensuite nous allons présenter et discuter les résultats de notre étude.

Les résultats porteront sur la caractérisation structurelle des échantillons par la technique de diffraction des rayons X et sur les différentes caractérisations morphologiques par la microscopie électronique à balayage et la microscopie à Force Atomique et les caractérisations chimiques (compositions élémentaires) par spectroscopie à dispersion d'énergie. L'étude des propriétés optiques a été faite à partir des spectres de transmission optique dans l'intervalle des longueurs d'onde 190-900 nm par spectroscopie UV-Visible-IR.

Les propriétés électriques telles que : la nature des porteurs de charge (type de conduction pour n), la concentration des porteurs de charges volumiques (N), la résistivité (ρ) et la mobilité de Hall (μ_H) ont été étudiées par des mesures à *effet Hall*. La seconde partie du chapitre IV sera consacrée à l'étude des propriétés de détection de l'isobutane ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) des couches minces de ZnO pur et dopé Fe (FZO) précédemment synthétisées. Dans un premier temps, nous présenterons le système de détection conçue pour l'étude des propriétés de détection du gaz isobutane, ainsi que la conception de l'enceinte de mesure. Le mécanisme de détection d'isobutane est également présenté. Ensuite, des études dépendantes de la température de fonctionnement et de la concentration de l'isobutane ont été réalisées pour déterminer la sensibilité au gaz cible ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) des capteurs FZO. La température de fonctionnement optimale, les temps de réponse et de recouvrement des nanostructures de ZnO pur et dopé au Fe ont été obtenus. Enfin, les propriétés de détection de l'isobutane des échantillons FZO à la température de fonctionnement optimale telle que la sélectivité en présence de divers gaz inflammables et toxiques (CH_4 , CO , CO_2), ainsi que l'étude de la stabilité seront présentées à la fin de cette partie.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus au cours de ce travail de thèse.

Références bibliographiques

- [1] N. Taniguchi, C. Arakawa, T. Kobayashi, On the basic concept of nano-technology. In Proceedings of the International Conference on Production Engineering, Tokyo, Japan. August 26–29. (1974).
- [2] A. P. Nikalje, Nanotechnology and its Applications in Medicine, Medicinal chemistry. 5 081–089. (2015). <http://doi.org/10.4172/2161-0444.1000247>.
- [3] D. H. Lien, J. R. D. Retamal, J. J. Ke, C. F. Kanga, J. H. He, Surface effects in metal oxide-based nanodevices, Nanoscale. 7 19874–19884. (2015). <https://doi.org/10.1039/C5NR06494E>.
- [4] V.S. Bhati, M. Hojamberdiev, M. Kumar, Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review, Energy Reports. 6 46–62. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.08.070>.
- [5] A. Ghosh, S.B. Majumder, Addressing the selectivity issue of cobalt doped zinc oxide thin film iso-butane sensors: Conductance transients and principal component analyses, Journal of Applied Physics. 122 034506. (2017). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4995279>.
- [6] P.K. Singh, N. Singh, M. Singh, S.K. Singh, P. Tandon, Development and characterization of varying percentages of Ru-doped ZnO ($x\text{Ru:ZnO}$; $1\% \leq x \leq 5\%$) as a potential material for LPG sensing at room temperature, Applied Physics A. 126 321. (2020). <https://doi.org/10.1007/s00339-020-3439-2>.
- [7] S. Mondal, S. Bhattacharya, P. Mitra, Structural, morphological, and LPG sensing properties of Al-doped ZnO thin film prepared by SILAR, Advances in Materials Science and Engineering. 2013 382380. (2013). <https://doi.org/10.1155/2013/382380>.
- [8] C. Han, L. Duan, X. Zhao, Z. Hu, Y. Niu, W. Geng, Effect of Fe doping on structural and optical properties of ZnO films and nanorods, Journal of Alloys and Compounds. 770 854–863. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.217>.
- [9] S. Santangelo, G. Messina, E. Piperopoulos, M. Lanza, G. Faggio, C. Milone, Effect of Fe load on the synthesis of C nanotubes by isobutane decomposition over Na-exchanged

montmorillonite-clay catalysts, *Diamond & Related Materials*. 23 54–60. (2012).
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2012.01.009>.

Chapitre I.

**Généralités sur les matériaux à base d'Oxydes
Métalliques Semi-conducteurs (OMSs) et
l'oxyde de zinc (ZnO)**

Chapitre I. Généralités sur les matériaux à base d'Oxydes Métalliques Semi-conducteurs (OMSs) et l'oxyde de zinc (ZnO)	1
I.1. Définition des OMS	2
I.2. Propriétés des OMS	3
I.3. Les différents types d'OMS	3
I.4. Application des OMS nanostructurés	4
I.5. L'oxyde de zinc (ZnO): propriétés et domaines d'applications	4
I.5.1. Propriétés structurales et cristallographiques	5
I.5.2. Structure électronique	6
I.5.3. Propriétés physiques	7
I.5.3.1. Propriétés électriques	7
I.5.3.2. Propriétés optiques	7
I.5.4. Propriétés chimiques et catalytiques	8
I.5.5. Propriétés électromécaniques « effet piézoélectrique »	8
I.5.6. Matrice de ZnO dopé au fer (FZO)	8
I.5.7. Domaines d'applications de L'oxyde de zinc (ZnO)	9
I.5.7.1. Détection de gaz	10
I.5.7.2. Photo catalyse	10
I.5.7.3. Batteries lithium-ion	10
I.5.7.4. Varistances	11
I.5.7.5. Cellules photovoltaïques	11
I.5.7.6. Générateurs piézoélectriques	12
I.5.7.7. Applications en Spintronique	12
Références bibliographiques	12

Les matériaux en oxyde métallique semi-conducteurs (OMS) sont des candidats prometteurs pour divers appareils électroniques. Ils ont attiré une attention considérable en raison de leurs performances électriques supérieures, haute transparence, excellente stabilité et uniformité [1]. Dans ce chapitre, nous introduisons principalement quelques idées base des OMSs.

I.1. Définition des OMSs

L'oxyde contient au moins un oxygène et un autre élément, existant en phase solide, liquide et gazeuse. Un exemple très courant d'oxydes liquides à température ambiante est l'oxyde d'hydrogène (H_2O) que nous appelons eau, utilisé comme solvant universel et nécessaire à la vie sur notre planète. Le dioxyde de carbone (CO_2) est l'un des gaz les plus importants de la planète, car les plantes l'absorbent et l'utilisent comme un ingrédient de la photosynthèse, il est considéré comme l'un des produits de la respiration. Outre l'eau et les oxydes de gaz, les oxydes solides (métalliques) jouent également un rôle important dans notre vie quotidienne. Par exemple, l'oxyde de silicium (SiO_2), également appelé silice, a de nombreuses

applications dans les nécessités quotidiennes, les architectures et les technologies [2]. Les oxydes métalliques semi-conducteurs représentent une classe de matériaux uniques en raison de leurs propriétés de transport de charge électronique par rapport aux semi-conducteurs covalents conventionnels tels que le silicium (Si). Les oxydes métalliques semi-conducteurs sont des composés de valence avec un degré élevé de liaison ionique. Leur minimum de bande de conduction et leur maximum de bande de valence se composent principalement de l'orbitale métal (M) ns et oxygène (O) 2p, respectivement. L'interaction entre les orbitales métalliques et oxydes entraîne une disparité significative du transport des porteurs de charge. En général, les orbitales (M) ns sont très dispersives tandis que celle de (O) 2p est localisée, ce qui entraîne une masse effective plus petite pour les électrons par rapport aux trous. Les oxydes métalliques semi-conducteurs typiques, tels que ZnO, SnO₂ et TiO₂ ainsi que leurs solutions solides, ont principalement une conductivité de type n [3].

Les OMS un très grand groupe de matériaux, ils diffèrent les uns des autres par leur structure cristalline, leurs défauts inhérents, leur niveau de bande d'énergie et d'autres aspects physicochimiques [2]. Par exemple, en termes de structure cristalline, le ZnO pourrait exister dans la wurtzite hexagonale ou la zincblende cubique. Cependant, dans les conditions ambiantes, la wurtzite hexagonale est plus stable et commune avec le groupe spatial de P63mc [4]. Les constantes de réseau du ZnO sous forme wurtzite sont $a = 3,250 \text{ \AA}$ et $c = 5,207 \text{ \AA}$, où le rapport c/a est de 1,633, proche de la valeur idéale [5]. En revanche, TiO₂ peut se présenter sous trois formes cristallines différentes à savoir l'anatase ($a = 3,785 \text{ \AA}$, $c = 9,513 \text{ \AA}$), le rutile ($a = 4,593 \text{ \AA}$, $c = 2,959 \text{ \AA}$) et la brookite ($a = 5,455 \text{ \AA}$, $b = 9,181 \text{ \AA}$, $c = 5,142 \text{ \AA}$) [6] tandis que SnO₂ appartient au rutile tétragonal et les constantes de réseau sont $a = 4,738 \text{ \AA}$, $c = 3,187 \text{ \AA}$ [7]. Ces diverses structures cristallines conduisent à différentes propriétés uniques d'OMS.

I.2. Propriétés des OMSs

Les propriétés des oxydes métalliques semi-conducteurs sont aussi liées fortement aux méthodes d'élaboration et aux conditions de préparation et de dépôt. La maîtrise de ces techniques et de ces conditions permette l'obtention d'un oxyde métallique semi-conducteur avec des propriétés physicochimiques bien déterminées.

I.3. Les différents types d'OMS

Les oxydes métalliques semi-conducteurs (OMS) peuvent être divisés en deux grandes familles. La première famille présente un comportement de type n comme exemple (ZnO, SnO₂, TiO₂, WO₃, Ta₂O₅ et Nb₂O₅) où les porteurs de charge sont des électrons libres. Les OMSs type n remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption. La seconde famille se caractérise par un comportement de type p comme exemple (CuO, NiO, Cr₂O₃, Mn₃O₄ et Co₃O₄) où les porteurs de charge sont des trous libres. Par conséquent, lorsque deux oxydes métalliques semi-conducteurs sont combinés pour former une hétérojonction, on obtient trois types d'hétérojonctions : jonction p-n, jonction n-n et jonction p-p [1].

Parmi ces oxydes métalliques précités, l'oxyde de zinc (ZnO) peut avoir des morphologies différentes et intéressantes telles que les nanofils [8], les nanotiges [9], les nanofleurs [10], les nanobelts [11], les nanoanneaux [12] et les nanotubes [13]. etc, qui les rendent utiles pour fabriquer des nanodispositifs pour des applications optoélectroniques et de détection.

I.4. Application des OMSs nanostructurés

Les OMSs sont largement utilisés dans de nombreux domaines de la technologie, ses applications liées directement à leurs propriétés, notamment en nanotechnologie, microélectronique, photovoltaïque, photocatalyse, pile rechargeable au lithium (Supercapacitor), électrodes et la détection des gaz. Dans cette dernière, les OMSs représentent un secteur d'activité en constante évolution. Ils ont fait l'objet de recherches et de développements approfondis en tant que dispositifs importants pour détecter les fuites de gaz et se retrouvent également dans divers domaines technologiques, notamment la qualité de l'air, la combustion, la transformation industrielle, l'industrie alimentaire et le diagnostic médical par l'analyse de l'air expiré [14].

I.5. L'oxyde de zinc (ZnO): propriétés et domaines d'applications

L'oxyde de zinc est l'un des oxydes métalliques semi conducteurs les plus convoités en raison de ses propriétés fondamentales attractives. Durant la dernière décennie, le ZnO a attiré beaucoup d'attention comme étant matériau non toxique et de futur en raison de leurs propriétés intéressantes et potentielles en tant que dispositifs pour l'électronique, l'optoélectronique et la détection des gaz. À l'état naturel, c'est un semi-conducteur du groupe II-VI de type n, mais de type p a été obtenu sous conditions spécifiques de synthèse. L'oxyde de zinc possède plusieurs propriétés telles qu'une large bande interdite de 3,37 eV [15], transparent dans le visible et dans le proche infrarouge avec une grande énergie de liaison d'exciton (~60 meV) à température ambiante [4] et excellentes propriétés physiques comme exemple une mobilité électronique élevée [17] et une bonne stabilité thermique [18].

Pour préparer des films minces de ZnO, plusieurs méthodes sont envisagées, ainsi que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [19], la pyrolyse par pulvérisation [20,21] et le procédé sol-gel [22,23]. Parmi ces méthodes, la synthèse sol-gel est la technique la plus préférée en raison de ses faibles coûts de produits chimiques et d'équipement, est simple à mettre en œuvre et conduit à la formation de matériaux de haute qualité [24]. Les films minces de ZnO dérivés du sol-gel ont diverses morphologies de nanostructures (cf. **Figure I.1**) telles que les nanobagues [12], les nanofils [8,25], les nanofleurs [26], les nanoceintures [27,28], les nanotiges [29,30] et les nanotubes [13], etc.

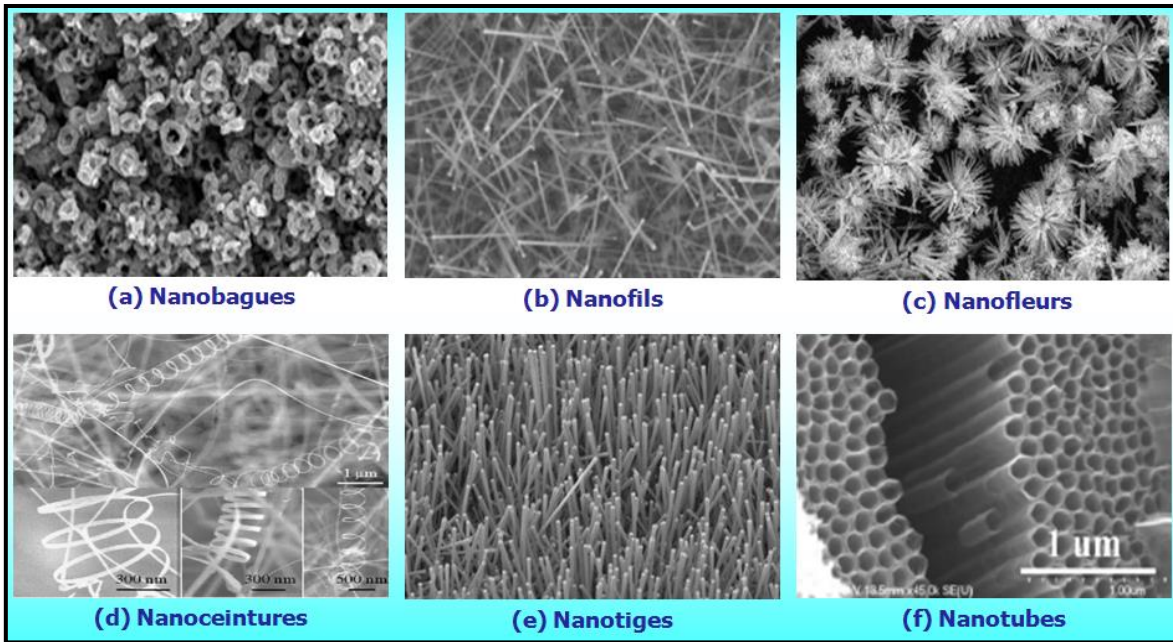


Figure I.1: Différentes morphologies de nanostructures de ZnO : (a) Nanobagues [12], (b) nanofils [8,25], (c) Nanofleurs [26], (d) Nanoceintures [27,28], (e) Nanotiges [29,30] et (f) Nanotubes [13].

I.5.1. Propriétés structurales et cristallographiques

L'oxyde de zinc est connu à son état naturel sous le nom «Zincite», qui se cristallise principalement selon trois structures ou phases cristallographiques. Ce sont la structure hexagonale nommée «Würtzite» [31], la structure cubique nommée «Rock salt» et la structure zinc blende comme le montre schématiquement la **Figure I.2** [32,33]. Parmi ceux-ci et dans les conditions ambiantes (température et pression), la structure thermodynamiquement stable est celle de la «Würtzite» appartenant au groupe d'espace P63mc [34] et des constantes de réseau varient principalement de 3,2475 à 3,2501 Å pour le paramètre a et de 5,2042 à 5,2075 Å pour le paramètre c. Et le rapport c/a varie de 1,5930 à 1,6035 [4]. Tandis que les structures blende et rock salt sont développées dans des conditions de croissance spécifiques. D'après Shannon [35] la structure «Würtzite» peut être décrite à partir de deux sous réseaux hexagonaux d'ions Zn^{2+} ($r_{Zn^{2+}}=0,74\text{Å}$) et d'ions O^{2-} ($r_{O^{2-}}=1,38\text{Å}$) décalés l'un par rapport à l'autre dans un site tétraédrique [36,37].

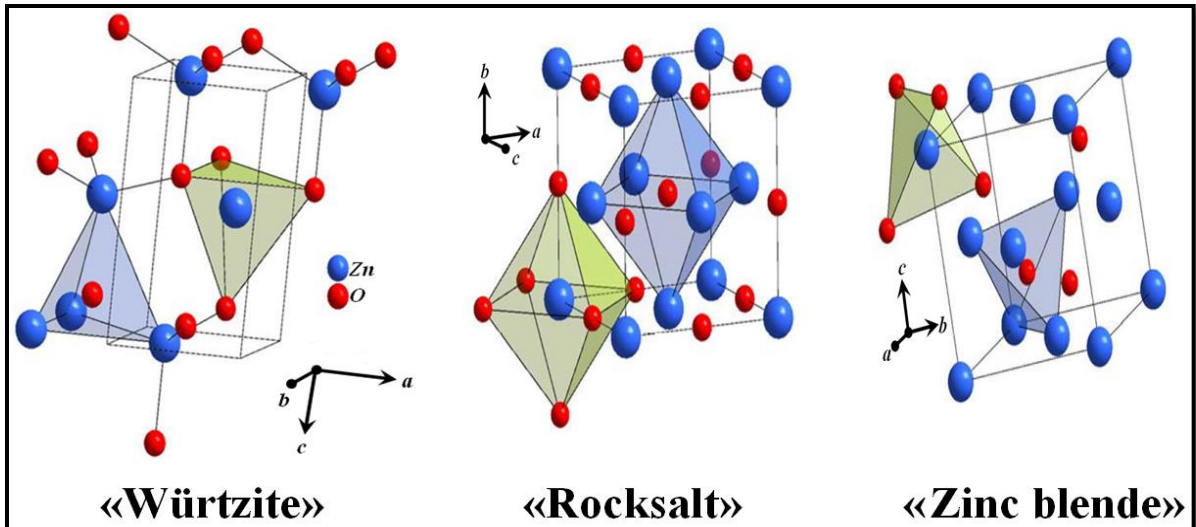


Figure I.2: Différentes structures cristallographiques de l'oxyde de Zinc [33].

I.5.2. Structure électronique

La configuration électronique des atomes de zinc et d'oxygène est respectivement Zn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ et O : $1s^2 2s^2 2p^4$, la bande de conduction a un caractère 4s (de zinc) prépondérant et la bande de valence à un caractère 2p (de l'oxygène) prépondérant que l'on représentera par la structure de bande simplifiée illustrée en **Figure I.3(a)** [33].

La configuration électronique de ZnO conduit à nombreuses études théoriques pour calculer la structure de bande à l'aide de calculs DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) en utilisant la fonctionnelle hybride HSE [38] présentée en **Figure I.3(b)**.

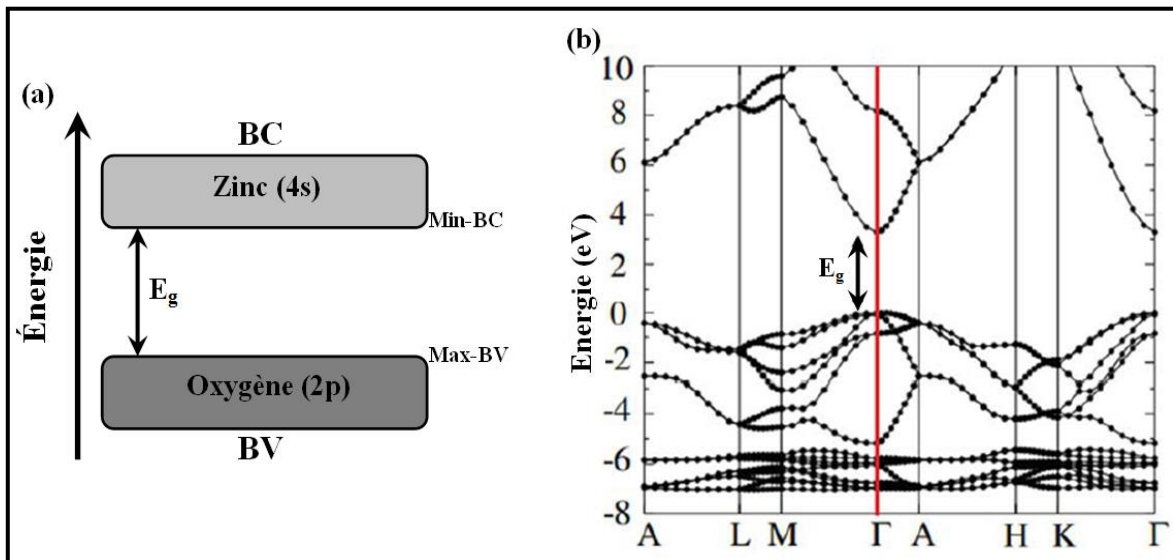


Figure I.3: (a) Structure de bande de ZnO simplifiée [33], (b) Structure de bande calculée de ZnO [38].

I.5.3. Propriétés physiques

I.5.3.1. Propriétés électriques

Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré à conductivité électrique de type n, due notamment au positionnement des atomes de Zn en sites interstitiels [39], a large gap direct d'environ 3,37eV à la température ambiante [15]. En effet, les propriétés électriques de l'oxyde de zinc peuvent être largement modifiées par la température d'élaboration, le dopage, les paramètres de la méthode de synthèse, etc. Le **Tableau I.1** montre des valeurs de la mobilité et la résistivité extraites de la littérature, qui peuvent être liées à la méthode de synthèse et le dopage. Les valeurs de la mobilité varient entre 0,34 à 54,5 cm²/V.s, alors que les valeurs de la résistivité se situent dans le domaine de 10⁻² à 10³ Ω.cm.

Tableau I.1: Valeurs de la résistivité et de la mobilité de l'oxyde de zinc rapporté dans la littérature.

Type de matériau	Technique de synthèse	Résistivité (Ω.cm)	Mobilité (cm ² /V.s)	Réf.
AZO	Ablation laser pulsé (PLD)	1×10 ⁻⁴	30	[40]
ZnO	pyrolyse par pulvérisation	2,7×10 ³	0,34	[41]
ZnO:Al	Pulvérisation cathodique magnétron	1,84×10 ⁻³	7,34	[42]
ZnO:B	Sol-Gel	2,2×10 ²	17,9	[43]
ZnO	pulvérisation radiofréquence	3,3×10 ⁻³	54,5	[44]
CZO	Ablation laser pulsé (PLD)	4,3×10 ⁻²	21	[45]
FZO	DC Pulvérisation cathodique magnétron	1,3×10 ⁻³	45,3	[46]

I.5.3.2. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent ayant un très grand gap optique pouvant varier de 3,1 à 3,4 eV et indice de réfraction sous sa forme massive égale à 2 [47]. Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc peuvent être étudiées par différentes techniques comme l'absorption optique, la transmission, la réflexion, et la photoluminescence PL ainsi que le gap optique [48], impliquent les phénomènes d'interaction rayonnement-matière (interactions entre le rayonnement électromagnétique et les atomes, les ions et les électrons). Parmi toutes ces interactions, la polarisation électronique [49] et les transitions énergétiques des électrons sont très importantes [50].

En général, en couche mince l'indice de réfraction du ZnO vari en fonction des conditions d'élaboration des couches entre 1,9 et 2,2 [51], et la transparence optique en fonction de la longueur d'onde peut aller parfois au-delà de 90% dans le domaine visible et le proche infrarouge [52]. Son seuil fondamental d'absorption se situe dans le proche-ultraviolet aux environ de 380 nm [53]. L'amélioration de la stœchiométrie de couche mince ZnO conduit à

une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [54,55].

I.5.4. Propriétés catalytiques et chimiques

Pour utiliser un matériau comme catalyseur, il doit y avoir une certaine interaction de ce matériau avec les réactifs tout en sachant que le catalyseur ne change pas la nature des réactifs, du produit ou de la réaction. Le ZnO possède également des propriétés catalytiques telles qu'une chimio-sélectivité élevée, une surface spécifique élevée, une compatibilité environnementale et un mode de fonctionnement plus facile [56]. En plus, les particules de ZnO sont peu coûteuses. Outre ces avantages, le ZnO peut jouer le rôle d'un catalyseur grâce à un certain nombre de réaction comme l'oxydation, la déshydrogénation et la désulfuration, dues au degré de perfection de son réseau cristallin et à ses propriétés conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels, etc.) [57].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique dans la détection des gaz inflammables et toxiques (CH_4 , H_2S , H_2 , CO_2) [58–61] ou d'humidité [62,63]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique dans le cadre de l'oxydation de l'oxygène en ozone et de l'ammoniacque en nitrate, la dégradation de polluants organiques (pesticides, colorants...), ou encore l'oxydation des phénols [64–66].

I.5.5. Propriétés électromécaniques « effet piézoélectrique »

Les dispositifs piézoélectriques sont basés sur un couplage électromécanique qui convertit l'énergie mécanique en énergie électrique et vice versa. Lorsque le matériau piézoélectrique est contraint, une polarisation électrique est générée, ou il est contraint lorsqu'un champ électrique lui est appliqué. En raison de ses coefficients de couplage électromécanique modérément élevés (très élevés pour un semi-conducteur), L'oxyde de zinc fut le premier matériau piézoélectrique en couches minces à être commercialisés (Filtres VIP à ondes acoustiques pour TV) [67]. La constante diélectrique relative de ZnO est 8,75 [68,108,109], ce qui lui confère un effet piézoélectrique élevé parmi les semi-conducteurs, cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions [69]. C'est pourquoi la piézoélectricité de ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'applications telles que les résonateurs à ondes acoustiques de volume et de surface, les filtres, les capteurs et les systèmes micro électromécaniques (MEMS) [32].

I.5.6. Matrice de ZnO dopé au fer (FZO)

Généralement, le processus de dopage consiste à introduire des impuretés en faible quantité dans la structure du matériau semi-conducteur pur pour améliorer ses caractéristiques électriques, optiques [70], ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques [71]. Il existe deux types de dopage: le dopage avec des impuretés donneurs conduit à un excès d'électrons négativement chargés et le dopage avec des impuretés accepteurs mène à un excès des trous

chargés positivement pour obtenir une conductivité élevée de type n ou de type p, respectivement.

Récemment, les nanostructures de ZnO dopé avec divers éléments ont été largement explorées pour leur application possible dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques. Les nanostructures de ZnO pur ont une conductivité électrique élevée et une transparence élevée dans la lumière visible [72], mais elles ont des propriétés électriques instables car la résistance de couche de ZnO augmente soit pour l'effet de chauffage, soit pour la chimisorption et la désorption de l'oxygène à haute température [73]. Mais les nanostructures de ZnO dopé présentent des propriétés électriques et optiques stables contrairement au ZnO pur. Le dopage de la nanostructure de ZnO avec un métal de transition est une approche efficace pour modifier les niveaux d'énergie et les états de surface et donc altérer considérablement ses propriétés.

Une matrice de ZnO dopé avec des métaux de transition 3d tels que Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu présentent de meilleures propriétés optiques, électriques et de détection de gaz [74–80]. En général, l'efficacité de l'élément dopant dépend de son électronégativité et de la différence entre le rayon ionique du dopant et le rayon ionique du zinc. Par conséquent, parmi ces dopants de métaux de transition, le fer (Fe) est chimiquement stable et existe sous deux états d'oxydation possibles, Fe^{2+} et Fe^{3+} ayant des rayons ioniques (0,78 Å et 0,64 Å) proches du rayon ionique de Zn^{2+} (0,74 Å) [81,82]. Ainsi, il peut facilement entrer dans les sites du réseau de Zn de manière substitutionnelle ou interstitielle sans perturber la structure cristalline du ZnO et peut apporter plus de porteurs de charge afin d'améliorer sa conductivité.

I.5.7. Domaines d'applications de l'oxyde de zinc (ZnO)

En raison de ses diverses propriétés, à la fois chimiques et physiques, l'oxyde de zinc est largement utilisé dans de nombreux domaines d'applications tels que la céramique, les lubrifiants, les pommades, les adhésifs ou l'industrie du caoutchouc, les peintures, les produits chimiques, les produits pharmaceutiques et l'agriculture. Le diagramme circulaire de la **Figure I.4** montre l'utilisation mondiale d'oxyde de zinc par région [83].

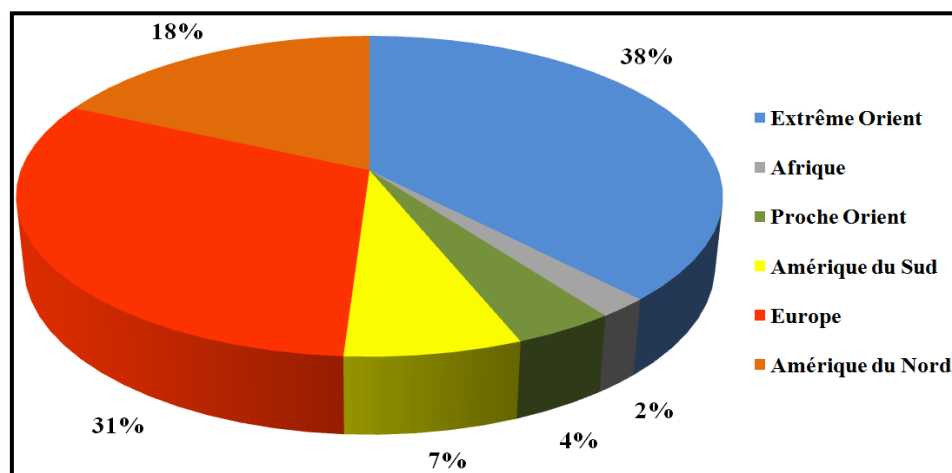


Figure I.4: Utilisation mondiale de l'oxyde de zinc [83].

L'oxyde de zinc en couches minces occupe une place importante dans l'industrie électronique, nous avons citées quelques applications ci-dessous :

I.5.7.1. Détection de gaz

Le ZnO en couches minces est un très bon candidat pour la détection des gaz inflammables et toxiques. Des capteurs en couches minces d'oxyde de zinc ont été utilisés avec succès comme détecteurs de gaz. Ces dernières années un nombre important de recherche ont été consacrées à ce OMS, capteur de gaz de type Taguchi [84,85].

L'oxyde de zinc est également utilisé dans les capteurs de gaz. C'est un matériau stable dont la faible sélectivité vis-à-vis de certains gaz peut être améliorée en ajoutant d'autres éléments (dopage). La température de travail du ZnO est relativement élevée (400 à 500 °C), mais lorsque des particules nanométriques sont utilisées, elle peut être réduite à environ 300 °C [83]. L'échange de charges entre les espèces gazeuses adsorbées et la surface de ZnO entraînant des changements de conduction de surface. Les effets de la morphologie de surface, de la taille des grains et de la taille des pores des particules d'OMS, ainsi que l'épaisseur du film du capteur jouent un rôle majeur dans le choix de la sensibilité. Les nanostructures de ZnO sont des candidats très prometteurs pour la détection de CO, NO₂, i-C₄H₁₀ et NH₃ [86–89].

I.5.7.2. Photocatalyse

Des travaux scientifiques intensifs ont été menés ces dernières années sur la photocatalyse. Dans ce processus, une paire électron-trou est produite en dessous de l'intensité de la lumière au moyen de réactions d'oxydation ou de réduction se déroulant à la surface du catalyseur. La photo catalyse est une méthode alternative de traitement des polluants organiques présents dans l'eau, par exemple la photo- excitation d'un semi-conducteur sous rayonnement ultra violet (UV) assure la production de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), l'une des espèces les plus oxydantes produites en solution [90,91].

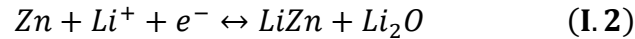
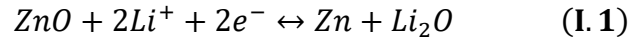
Les matériaux catalyseurs les plus couramment utilisés sont le TiO₂ et le ZnO. Le TiO₂ présente une activité photocatalytique inférieure à l'intensité de la lumière UV [92,93]. Le ZnO offre une activité similaire ou supérieure à celle du TiO₂, mais moins stable et moins sensible à la photocorrosion [94]. Une meilleure stabilité, cependant, est fournie par l'oxyde de zinc de dimensions nanométriques, qui offre une meilleure cristallinité et des défauts plus petits [95]. L'activité photocatalytique du ZnO peut être encore améliorée, et la gamme du spectre visible de l'oxyde de zinc peut être étendue, en ajoutant d'autres composants [96].

I.5.7.3. Batteries Lithium-Ion

Les batteries lithium-ion rechargeables (BLI) sont largement utilisées en raison de leur énergie spécifique élevée, de leurs performances électrochimiques élevées et de leur durée de vie prolongée [97]. Ils sont largement adoptés pour alimenter divers appareils électroniques, tels que les ordinateurs portables et les téléphones portables. Cependant, le graphite, utilisé comme anode dans les BLI, limite leurs applications pratiques en raison de sa faible capacité théorique (372 mAh g⁻¹) [98]. Les oxydes métalliques semi-conducteurs (OMS) ont le

potentiel d'améliorer les performances des BLI en raison de leur capacité théorique et de leur sécurité plus élevées que les matériaux traditionnels, tels que les matériaux carbonés [99]. Parmi les OMSs, l'oxyde de zinc (ZnO) (978 mAh g⁻¹) a une excellente capacité théorique [100].

Le mécanisme électrochimique général d'une anode en ZnO dans un BLI est le suivant [101]:



L'équation (I. 1) est une réaction de conversion et l'équation (I. 2) est une réaction d'alliage-désalliage. En (I. 1), le ZnO capte plus d'ions lithium (Li⁺) que les anodes traditionnelles, ce qui s'avère bénéfique en (I. 2) [101].

I.5.7.4. Varistances

Les applications des varistances à base d'oxyde de zinc sont principalement dans le domaine de la protection contre les surtensions des circuits, cette protection est une nécessité à la fois pour les circuits électroniques et dans les secteurs de la distribution et du transport d'énergie électrique. Les varistances sont produites par un procédé de frittage céramique qui fournit une structure largement composée de grains de ZnO conducteurs entourés de fines barrières électriquement isolantes, donnant des caractéristiques courant-tension hautement non linéaires (forte variation de courant provoque une faible variation de tension) similaires aux diodes Zener dos à dos [102].

I.5.7.5. Cellules photovoltaïques

L'énergie photovoltaïque est basée sur la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique au moyen d'une cellule solaire photovoltaïque. Ces cellules ont la particularité de fournir directement une puissance électrique continue lorsqu'elles sont exposées au rayonnement solaire. Les matériaux de base utilisés pour fabriquer des cellules solaires photovoltaïques sont les semi-conducteurs qui possèdent un gap situé dans la gamme du rayonnement solaire (entre 1 et 5 eV) pour absorber le maximum de photons [103,104]. Un photon de lumière incidente permet de mettre en mouvement un électron qui est éjecté du matériau semi-conducteur, produisant ainsi un courant électrique [106]. L'oxyde de zinc en couches minces a une grande variété d'applications, y compris des applications dans des dispositifs optoélectroniques tels que des cellules solaires. Où, plusieurs types de cellules photovoltaïques ont été produits, grâce à leurs avantages comme la surface spécifique active élevée, la bonne absorption de la lumière grâce à un piégeage optique efficace que possèdent [105].

I.5.7.6. Générateurs piézoélectriques

La piézoélectricité est la charge qui s'accumule dans certains matériaux solides en réponse à une force mécanique appliquée. Le mot piézoélectricité signifie électricité résultant de la pression. La génération interne d'une charge électrique à partir d'une force mécanique appliquée est connue sous le nom d'effet piézoélectrique direct. La génération interne d'une contrainte mécanique résultant d'un champ électrique appliqué est connue sous le nom d'effet piézoélectrique inverse. L'effet piézoélectrique inverse traite de la propriété motrice d'un cristal. L'effet piézoélectrique est l'interaction linéaire entre les systèmes électriques et mécaniques [107].

L'oxyde de zinc est un matériau piézoélectrique : sous l'effet d'une force mécanique (compression ou tension) le cristal se polarise et inversement, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal. En effet, les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques qui entraînent un décalage du centre de charge lors de la déformation du matériau. Ce déséquilibre fait apparaître un moment dipolaire et une polarisation spontanée suivant l'axe 'c' qui crée une différence de potentiel entre les faces du cristal. Inversement, lorsqu'on applique un champ électrique externe, les charges ioniques se déplacent à l'intérieur du cristal par des forces électrostatiques. Ce déplacement conduit à la déformation mécanique du cristal. Ainsi, le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8,75) [108,109].

I.5.7.7. Applications en Spintronique

La spintronique est un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques. De nombreux groupes de recherches signalant un ferromagnétisme à température ambiante dans des films de ZnO dopé avec des métaux de transition lors de la croissance ou par implantation ionique [110,111]. Ainsi, on peut dire que l'oxyde de zinc est un matériau très prometteur pour les dispositifs basés sur la spintronique tels que les diodes de spin électroluminescentes (Spin-LED) [112], les transistors à effet de champ de spin (Spin-FET) [113], le couple de spin oscillateur (STO) [114] et les têtes de lecture des disques durs qu'utilisent l'effet de la magnétorésistance [16,115].

Références bibliographiques

- [1] Y. Deng, *Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing*. Springer Nature Singapore Pte Ltd. ISBN: 978-981-13-5852-4. (2019). <https://doi.org/10.1007/978-981-13-5853-1>.
- [2] S. R. Zhang and Y. Zhou, *Introduction to semiconducting metal oxides*. IOP Publishing Ltd. (2021). <https://doi.org/10.1088/978-0-7503-2556-1ch1>.
- [3] H. He, *Metal oxide semiconductors and conductors. Solution Processed Metal Oxide Thin Films for Electronic Applications*. Elsevier Inc. (2020). <http://doi.org/10.1016/B978-0-12-814930-0.00002-5>.

- [4] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics*. 98 041301. (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- [5] Z. Fan, J.G. Lu, Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5 1561–1573. (2005). <https://doi.org/10.1166/jnn.2005.182>.
- [6] C. Pighini, Synthèses de nanocristaux de TiO₂ anatase à distribution de taille contrôlée, Université de Bourgogne. (2006).
- [7] O. Erken, O. M. Ozkendir, M. Gunes, E. Harputlu, C. Ulutas, C. Gumusf, A study of the electronic and physical properties of SnO₂ thin films as a function of substrate temperature, *Ceramics International*. 45 19086–19092. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.153>.
- [8] S. Rackauskas, N. Barbero, C. Barolo, G. Viscardi, ZnO nanowire application in chemoresistive sensing: A review, *Nanomaterials*. 7 381. (2017). <https://doi.org/10.3390/nano7110381>.
- [9] Y. H. Liu, S. J. Young, C. H. Hsiao, L.W. Ji, T. H. Meen, W. Water, S. J. Chang, Visible-Blind Photodetectors with Mg-Doped ZnO Nanorods, *IEEE Photonics Technology Letters*. 26 645–648. (2014). <https://doi.org/10.1109/LPT.2014.2301845>.
- [10] M. Saleem, A. Ahmad, M. Fang, L. R. Raza, M. N. Akhtar, S. U. Rehman, Solution-derived ZnO nanoflowers based photoelectrodes for dye-sensitized solar cells, *Materials Research Bulletin*. 96 211–217. (2017). <http://doi.org/doi:10.1016/j.materresbull.2017.03.028>.
- [11] S. J. S. Sandhu, ZnO Nanobelts: An Efficient Catalyst for Synthesis of 5-Arylidine-2, 4-Thiazolidinediones and 5-Arylidine-Rhodanines, *International Journal of Organic Chemistry*. 2 305–310. (2012). <https://doi.org/10.4236/ijoc.2012.223042>.
- [12] X. Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, Z. L. Wang, Single-Crystal Nanorings Formed by Epitaxial Self-Coiling of Polar Nanobelts, *Science*. 303 1348–1351. (2004). <https://doi.org/10.1126/science.1092356>.
- [13] X. Ren, C.H. Jiang, D.D. Li, L. He, Fabrication of ZnO nanotubes with ultrathin wall by electrodeposition method, *Materials Letters*. 62 3114–3116. (2008). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.01.112>.
- [14] E. K. Heidari, C. Zamani, E. Marzbanrada, B. Raissi, S. Nazarpour, WO₃-based NO₂ sensors fabricated through low frequency AC electrophoretic deposition, *Sens Actuators B*. 146 165–170. (2010). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.01.073>.
- [15] K. Davis, R. Yarbrough, M. Froeschle, J. White, H. Rathnayake, Band gap engineered zinc oxide nanostructures via a sol-gel synthesis of solvent driven shape-controlled crystal growth, *RSC Adv*. 9 14638–14648. (2019). <https://doi.org/10.1039/C9RA02091H>.
- [16] C. Song, X. X. Wei, K. W. Geng, F. Zeng, and F. Pan, Magnetic-moment enhancement and sharp positive magnetoresistance in Co/Ru multilayers, *Physical Review B*. 72 184412. (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.184412>.
- [17] E.M. Kaidashev, M. Lorenz, H. Wenckstern, A. Rahm, H.C. Semmelhack, K.H. Han, G. Benndorf, C. Bundesmann, H. Hochmuth, M. Grundmann, High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition, *Appl. Phys. Lett.* 82 3901. (2003). <https://doi.org/10.1063/1.1578694>.

- [18] K. Skorenko, R.T. Bernier, J. Liu, B. Galusha, F. Goroleski, B.P. Hughes, W.E. Bernier, W.E. Jones, Thermal stability of ZnO nanoparticle bound organic chromophores, *Dyes and Pigments*. 131 69–75. (2016). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.03.011>.
- [19] C.-Y. Tsai, J.-D. Lai, S.-W. Feng, C.-H. Chen, F.-W. Yang, H.-C. Wang, L.-W. Tu, Characterizations and growth of textured well-faceted ZnO films by low-pressure chemical vapor deposition on ITO glass substrates, *Superlattices and Microstructures*. 111 1073–1081. (2017). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.08.015>.
- [20] T. Srinivasulu, K. Saritha, K.T.R. Reddy, Synthesis and characterization of Fe-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis, *Modern Electronic Materials*. 3 76–85. (2017). <https://doi.org/10.1016/j.moem.2017.07.001>.
- [21] D. Mahesh, M.C.S. Kumar, Synergetic effects of aluminium and indium dopants in the physical properties of ZnO thin films via spray pyrolysis, *Superlattices and Microstructures*. 142 106511. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106511>.
- [22] W. Chebil, M.A. Boukadhaba, A. Fouzri, Epitaxial growth of ZnO on quartz substrate by sol-gel spin-coating method, *Superlattices and Microstructures*. 95 48–55. (2016). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.04.033>.
- [23] S.V. Graylia, G.W. Leachb, B. Bahreyni, Sol-gel deposition and characterization of vanadium pentoxide thin films with high TCR, *Sensors and Actuators A: Physical*. 279 630–637. (2018). <https://doi.org/10.1016/j.sna.2018.07.002>.
- [24] A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepf, The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis, *Mater. Horiz.* 3 91–112. (2016). <http://doi.org/10.1039/C5MH00260E>.
- [25] Y. Sun, X. Gu, Y. Zhao, L. Wang, Y. Qiang, Temperature-dependent photoluminescence analysis of ZnO nanowire array annealed in air, *Superlattices and Microstructures*. 117 520–526. (2018). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.03.083>.
- [26] M. Kumar, H. Jeong, D. Lee, UV photodetector with ZnO nanoflowers as an active layer and a network of Ag nanowires as transparent electrodes, *Superlattices and Microstructures*. 126 132–138. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.12.004>.
- [27] X. Wang, Y. Ding, C.J. Summers, Z.L. Wang, Large-scale synthesis of six-nanometer-wide ZnO nanobelts, *J. Phys. Chem. B*. 108 8773–8777. (2004). <https://doi.org/10.1021/jp048482e>.
- [28] B. Alemán, J.A. García, P. Fernández, J. Piqueras, Luminescence and Raman study of Zn₄In₂O₇ nanobelts and plates, *Superlattices and Microstructures*. 56 1–7. (2013). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.12.017>.
- [29] A. Khayatian, V. Asgari, A. Ramazani, S.F. Akhtarianfar, M.A. kashi, S. safe, Diameter-controlled synthesis of ZnO nanorods on Fe-doped ZnO seed layer and enhanced photodetection performance, *Materials Research Bulletin*. 94 77–84. (2017). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.05.023>.
- [30] S. Hussain, J. Jacob, Z. Usman, K. Mahmood, A. Ali, M.I. Arshad, W.S. Khan, Z. Farooq, M.U. Farooq, A. Ashfaq, U. Rehman, Length dependent performance of Cu₂O/ZnO nanorods solar cells, *Superlattices and Microstructures*. 126 181–185. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.01.004>.

- [31] R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar, A. Umar, Zinc Oxide Nanostructures for NO₂ Gas–Sensor Applications: A Review, *Nano-Micro Lett.* 57 97–120. (2017). <https://doi.org/10.1007/s40820-014-0023-3>.
- [32] H. Morkoç, Ü. Özgür, Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 978-3-527-40813-9. (2009).
- [33] A. Valour, Synthèse d'oxyde de zinc dopé azote sous formes de poudre et de couche mince : caractérisation du type de semiconductivité, Université RENNES 1. (2017).
- [34] L. Börnstein, *Crystal Research and Technology*. Wiley Online Library. (1983). <https://doi.org/10.1002/crat.2170181018>.
- [35] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides. Wiley Online Library. (1969). <https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>.
- [36] C. Jagadish, S. Pearton, Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures. Oxford: Elsevier Science Ltd. ISBN: 978-0-080-44722-3. (2006).
- [37] B. Wen, Y. Huang, J. J. Boland, Controllable Growth of ZnO Nanostructures by a Simple Solvothermal Process, *J. Phys. Chem. C.* 112 106–111. (2008). <https://doi.org/10.1021/jp076789i>.
- [38] A. Janotti, C. G. V. de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Rep. Prog. Phys.* 72, 126501. (2009). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>.
- [39] G.K. Bhaumik, A.K. Nath, S. Basu, Laser annealing of zinc oxide thin film deposited by spray-CVD, *Materials Science and Engineering: B.* 52 25–31. (1998). [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(97\)00272-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(97)00272-9).
- [40] H. Tanaka, K. Ihara, T. Miyata, H. Sato, T. Minami, Low resistivity polycrystalline ZnO: Al thin films prepared by pulsed laser deposition, *Journal of Vacuum Science & Technology A.* 22 1757. (2004). <http://dx.doi.org/10.1116/1.1763903>.
- [41] T. PrasadaRao, M. C. SanthoshKumar, A. Safarulla, V. Ganesan, S. R. Barman, C. Sanjeeviraja, Physical properties of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures using spray pyrolysis, *Physica B.* 405 2226–2231. (2010). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.02.016>.
- [42] T.L. Yang, D.H. Zhang, J. Ma, H.L. Ma, Y. Chen, Transparent conducting ZnO: Al films deposited on organic substrates deposited by r.f. magnetron-sputtering, *Thin Solid Films.* 326 60–62. (1998). [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)00763-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00763-9).
- [43] C. Y. Tsay, W.T. Hsu, Sol–gel derived undoped and boron-doped ZnO semiconductor thin films: Preparation and characterization, *Ceramics International.* 39 7425–7432. (2013). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.086>.
- [44] A. B. Bautista, D. Olguín, S. J. Sandoval, n- to p-type conductivity transition and band-gap renormalization in ZnO: (Cu+Te) codoped films, *Phys. Rev. Materials.* 5 065402. (2021). <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.065402>.
- [45] S. L. Ou, H. R. Liu, S. Y. Wang, D. S. Wu, Co-doped ZnO dilute magnetic semiconductor thin films by pulsed laser deposition: Excellent transmittance, low resistivity and high mobility, *Journal of Alloys and Compounds.* 663 107–115. (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.101>.
- [46] A. T. T. Pham, N. M. Ngo, O. K. T. Le, D. V. Hoang, T. H. Nguyen, T. B. Phan, V. C. Tran, High-mobility sputtered F-doped ZnO films as good-performance transparent

- electrode layers, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 6 446–452. (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2021.05.004>.
- [47] A. Ma, Etude et optimisation d'un procédé plasma basse puissance pour le dépôt de ZnO dopé et non dopé à propriétés photovoltaïques à partir d'une solution aqueuse, Université Pierre et Marie Curie. (2015).
- [48] M. HOSNI, Optimisation du Procédé Polyol pour la Synthèse de Nanoparticules d'Oxyde de Zinc : Mise à l'échelle du Procédé et Applications Photovoltaïques, Thèse en cotutelle, Universités Paris XIII & Tunis el manar. (2014).
- [49] William D. Callister, Jr., *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 0-471-39551-X. (2001).
- [50] R. Eason, *Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials*. John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 0-471-44709-9. (2007).
- [51] J. Song, I. J. Park, K. H. Yoon, W. Y. Cho, K. S. Lim, Electrical and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by the Pyrosol Method, *Journal of Korean Physical Society*. 29 219–224. (1996). <http://hdl.handle.net/10203/70703>.
- [52] S. A. Kamaruddin, K. Y. Chan, H. K. Yow, M. Z. Sahdan, H. Saim, D. Knipp, Zinc oxide films prepared by sol–gel spin coating technique, *Appl Phys A*. 104 263–268. (2011). <https://doi.org/10.1007/s00339-010-6121-2>.
- [53] J. Yu, C. X. Shan, Q. Qiao, X. H. Xie, S. P. Wang, Z. Z. Zhang, D.Z. Shen, Enhanced Responsivity of Photodetectors Realized via Impact Ionization, *Sensors*. 12 1280–1287. (2012). <https://doi.org/10.3390/s120201280>.
- [54] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch. H. Fischer, Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition, *Applied Physics Letters*. 80 3518. (2002). <https://doi.org/10.1063/1.1479211>.
- [55] F. N. C. Chin, M. Roslin, Z. H. Gu, T. Z. Fahidy, On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 L71. (1998). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/19/002>.
- [56] M. Gao, C. Yan, B. Z. Li, L. J. Zhou, J. C. Yao, Y. J. Zhang, H. L. Liu, L. H. Cao, Y. T. Cao, J. H. Yang, Y. X. Wang, Strong red emission and catalytic properties of ZnO by adding Eu₂O₃ shell, *Journal of Alloys and Compounds*. 724 537–542. (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.060>.
- [57] J. C. Védrine, Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides, *Catalysts*. 7 341. (2017). <https://doi.org/10.3390/catal7110341>.
- [58] Y. Wang, X. Meng, M. Yao, G. Sun, Z. Zhang, Enhanced CH₄ sensing properties of Pd modified ZnO nanosheets, *Ceramics International*. 45 13150–13157. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.250>.
- [59] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, K. Sohail, Kinetics of the Absorption of Hydrogen Sulfide by High Purity and Doped High Surface Area Zinc Oxide, *Ceramics International*. 34 2981–2989. (1995). <https://doi.org/10.1021/ie00048a008>.
- [60] A. Katoch, S. W. Choi, H. W. Kim, S. S. Kim, Highly sensitive and selective H₂ sensing by ZnO nanofibers and the underlying sensing mechanism, *Journal of Hazardous Materials*. 286 229–235. (2015). <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.007>.

- [61] S. Kanaparthi S. G. Singh, Chemiresistive Sensor Based on Zinc Oxide Nanoflakes for CO₂ Detection, *ACS Appl. Nano Mater.* 2 700–706. (2019). <http://doi.org/10.1021/acsanm.8b01763>.
- [62] Q. Qi, T. Zhang, Q. Yu, R. Wang, Y. Zeng, L. Liu, H. Yang, Properties of humidity sensing ZnO nanorods-base sensor fabricated by screen-printing, *Sensors and Actuators B.* 133 638–643. (2008). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.03.035>.
- [63] A. Erol, S. Okur, B. Comba, O. Mermer, M.C. Arıkan, Humidity sensing properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel process, *Sensors and Actuators B.* 145 174–180. (2010). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.11.051>.
- [64] A. A. Abicha, Elaboration et caractérisation de AZO 2% en couches minces et son application à la détection de gaz par la mesure du bruit basse fréquence, Université de Littoral Côte d'Opale. (2019).
- [65] K. Byrappa, A. K. Subramani, S. Ananda, K. M. Lokanatha Rai, R. Dinesh, M. Yoshimura, Photocatalytic degradation of rhodamine B dye using hydrothermally synthesized ZnO, *Bulletin of Materials Science.* 29 433–438. (2006). <https://doi.org/10.1007/BF02914073>.
- [66] S. Navarro, J. Fenoll, N. Vela, E. Ruiz, G. Navarro, Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight, *Journal of Hazardous Materials.* 172 1303–1310. (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.137>.
- [67] H. Fujishima, Surface acoustic wave VIF filters for TV using ZnO sputtered films, Washington: Electronic Industries Assoc. 172 119–122. (1976). <https://doi.org/10.1109/FREQ.1976.201304>.
- [68] N. El-Atab, A. Rizk, A. K. Okyay, A. Nayfeh, Zinc-oxide charge trapping memory cell with ultra-thin chromium-oxide trapping layer, *AIP Advances.* 3 112116. (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4832237>.
- [69] V. Consonni, A. M. Lord, Polarity in ZnO nanowires: A critical issue for piezotronic and piezoelectric devices, *Nano Energy.* 83 105789. (2021). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105789>.
- [70] R. Mohammadigharehbagh, S. Pat, N. Akkurt, S. Korkmaz, Studies on the morphological, structural, optical and electrical properties of Fe-doped ZnO magnetic nano-crystal thin films, *Physica B.* 609 412921. (2021). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.412921>.
- [71] K. Kumar, M. Chitkara, I. S. Sandhu, D. Mehta, S. Kumar, Photocatalytic, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles prepared by chemical route, *Journal of Alloys and Compounds.* 588 681–689. (2014). <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.127>.
- [72] W. Gopel, U. Lampe, Influence of defects on the electronic structure of zinc oxide surfaces, *PHYSICAL REVIEW B.* 22 6447. (1980). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.22.6447>.
- [73] T. Minami, H. Nanto, S. Takata, Highly Conductive and Transparent Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering, *Jpn. J. Appl. Phys.* 23 L280. (1984). <https://doi.org/10.1143/JJAP.23.L280>.

- [74] K. Zheng, L. Gu, D. Sun, X. Mo, G. Chen, The properties of ethanol gas sensor based on Ti doped ZnO nanotetrapods, *Materials Science and Engineering B*. 166 104–107. (2010). <http://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.09.029>.
- [75] P. Nakarungsee, S. Srirattanapibul, C. Issro, I. M. Tang, S. Thongmee, High performance Cr doped ZnO by UV for NH₃ gas sensor, *Sensors and Actuators A: Physical*. 314 112230. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112230>.
- [76] F. Ahmed, N. Arshi, M. S. Anwar, R. Danish, B. H. Koo, Mn-doped ZnO nanorod gas sensor for oxygen detection, *Current Applied Physics*. 13 S64–S68. (2013). <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.12.029>.
- [77] S. Bai, T. Guo, Y. Zhao, J. Sun, D. Li, A. Chen, C. C. Liu, Sensing performance and mechanism of Fe-doped ZnO microflowers, *Sensors and Actuators B*. 195 657–666. (2014). <http://doi.org/10.1016/j.snb.2014.01.083>.
- [78] Y. L. Chu, S. J. Young, L. W. Ji, T. T. Chu, K. T. Lam, Y. J. Hsiao, I. T. Tang, T. H. Kuo, Characteristics of Gas Sensors Based on Co-Doped ZnO Nanorod Arrays, *J. Electrochem. Soc.* 167 117503. (2020). <https://doi.org/10.1149/1945-7111/aba00d>.
- [79] X. Wang, M. Zhao, F. Liu, J. Jia, X. Li, L. Cao, C₂H₂ gas sensor based on Ni-doped ZnO electrospun nanofibers, *Ceramics International*. 39 2883–2887. (2013). <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.062>.
- [80] K. G. Girija, K. Somasundaram, A. Topkar, R. K. Vatsa, Highly selective H₂S gas sensor based on Cu-doped ZnO nanocrystalline films deposited by RF magnetron sputtering of powder target, *Journal of Alloys and Compounds*. 684 15–20. (2016). <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.062>.
- [81] A. Yu, J. Qian, H. Pan, Y. Cui, M. Xu, L. Tu, Q. Chai, X. Zhou, Micro-lotus constructed by Fe-doped ZnO hierarchically porous nanosheets: Preparation, characterization and gas sensing property, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 158 9–16. (2011). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.03.052>.
- [82] C. Han, L. Duan, X. Zhao, Z. Hu, Y. Niu, W. Geng, Effect of Fe doping on structural and optical properties of ZnO films and nanorods, *Journal of Alloys and Compounds*. 770 854–863. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.217>.
- [86] C. Özbek, S. Okur, Ö. Mermer, M. Kurt, S. Sayın, M. Yılmaz, Effect of Fe doping on the Co gas sensing of functional calixarene molecules measured with quartz crystal microbalance technique, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 215 464–470. (2015). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.004>.
- [87] R.S. Ganesh, V.L. Patil, E. Durgadevi, M. Navaneethan, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, S. Kawasaki, P.S. Patil, Y. Hayakawa, Growth of Fe doped ZnO nanoellipsoids for selective NO₂ gas sensing application, *Chemical Physics Letters*. 734 136725. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136725>.
- [88] A. Ghosh, S.B. Majumder, Addressing the selectivity issue of cobalt doped zinc oxide thin film iso-butane sensors: Conductance transients and principal component analyses, *Journal of Applied Physics*. 122 034506. (2017). <http://doi.org/10.1063/1.4995279>.
- [89] Y. Vijayakumar, P. Nagaraju, V. Yaragani, S.R. Parne, N.S. Awwad, M.V.R. Reddy, Nanostructured Al and Fe co-doped ZnO thin films for enhanced ammonia detection, *Physica B*. 581 411976. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411976>.

- [90] N. Jain, A. Bhargava, J. Panwar, Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue using biologically synthesized “protein-capped” ZnO nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*. 4243 549–555. (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.085>.
- [91] S. M. Lam, J. C. Sin, A. Z. Abdullah, A. R. Mohamed, Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: a review, *Desalination and Water Treatment*. 41 131–169. (2012). <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.664698>.
- [92] T. J. Kuo, C. N. Lin, C. L. Kuo, M. H. Huang, Growth of Ultralong ZnO Nanowires on Silicon Substrates by Vapor Transport and Their Use as Recyclable Photocatalysts, *Chem. Mater.* 19 5143–5147. (2007). <https://doi.org/10.1021/cm071568a>.
- [93] S. J. Darzi, A. R. Mahjoub, Investigation of phase transformations and photocatalytic properties of sol–gel prepared nanostructured ZnO/TiO₂ composites, *Journal of Alloys and Compounds*. 486 805–808. (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.07.071>.
- [94] C. Hariharan, Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited, *Applied Catalysis A: General*. 304 55–61. (2006). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.02.020>.
- [95] Q. Xiao, L. Ouyang, Photocatalytic photodegradation of xanthate over Zn_{1-x}Mn_xO under visible light irradiation, *Journal of Alloys and Compounds*. 479 L4–L7. (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.085>.
- [96] M. Bizarro, High photocatalytic activity of ZnO and ZnO: Al nanostructured films deposited by spray pyrolysis, *Applied Catalysis B: Environmental*. 97 198–203. (2010). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.03.040>.
- [97] S. Kang, Y. Li, M. Wu, M. Cai, P. K. Shen, Synthesis of hierarchically flower-like FeWO₄ as high performance anode materials for Li-ion batteries by a simple hydrothermal process, *International Journal of Hydrogen Energy*. 39 16081–16087. (2014). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.101>.
- [98] Q. H. Nguyen, V. D. Phung, W. G. Kidanu, Y. N. Ahn, T. L. Nguyen, I. T. Kim, Carbon-free Cu/Sb_xO_y/Sb nanocomposites with yolk-shell and hollow structures as high-performance anodes for lithium-ion storage, *Journal of Alloys and Compounds*. 878 160447. (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160447>.
- [99] J. Zhu, G. Zhang, S. Gu, B. Lu, SnO₂ Nanorods on ZnO Nanofibers: A New Class of Hierarchical Nanostructures Enabled by Electrospinning as Anode Material for High-Performance Lithium-Ion Batteries, *Electrochimica Acta*. 150 308–313. (2014). <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.149>.
- [100] X. Shen, D. Mu, S. Chen, B. Wu, F. Wu, Enhanced Electrochemical Performance of ZnO-Loaded/Porous Carbon Composite as Anode Materials for Lithium Ion Batteries, *Appl. Mater. Interfaces*. 5 3118–3125. (2013). <http://doi.org/10.1021/am400020n>.
- [101] J. Zhang, P. Gu, J. Xu, H. Xue, H. Pang, High performance of electrochemical lithium storage batteries: ZnO-based nanomaterials for lithium-ion and lithium-sulfur battery, *Nanoscale*. 8 18578–18595. (2016). <https://doi.org/10.1039/C6NR07207K>.
- [102] L. Levinson, H. R. Philipp, Zinc Oxide Varistors - A review, *American Ceramic Society Bulletin*. 65 639–646. (1986). <https://www.researchgate.net/publication/279896134>.

- [103] G. Zhang, S. Finefrock, D. Liang, G. G. Yadav, H. Yang, H. Fang, Y. Wu, Semiconductor nanostructure-based photovoltaic solar cells, *Nanoscale*. 3 2430–2443. (2011). <https://doi.org/10.1039/C1NR10152H>.
- [104] C. Wang, Y. Jing, X. Zhou, Y. Li, Sb₂TeSe₂ Monolayers: Promising 2D Semiconductors for Highly Efficient Excitonic Solar Cells, *ACS Omega*. 6 20590–20597. (2021). <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02746>.
- [105] S. Ahmad, H. Abbas, M. B. Khan, V. Nagal, A.K. Hafiz, Z. H. Khan, ZnO for stable and efficient perovskite bulk heterojunction solar cell fabricated under ambient atmosphere, *Solar Energy*. 216 164–170. (2021). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.01.015>.
- [106] A. Maache, Elaboration et caractérisation optique des couches minces de ZnO dopé ou Co-dopé obtenues par méthode sol-gel, Université de Sétif 1. (2021).
- [107] W. Heywang, K. Lubitz, W. Wersing, Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology. Springer Series in Materials Science. ISBN: 978-3-540-68680-4. (2008).
- [108] E. Zehani, Etude du dopage dans les nanofils d'oxyde de zinc, Université de Versailles (STV). (2015).
- [109] S.J. Chena, Y.C. Liu, H. Jiang, Y.M. Lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fan, Raman and photoluminescence studies on nanocrystalline ZnO grown on GaInPAs substrates, *Journal of Crystal Growth*. 285 24–30. (2005). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.07.036>.
- [110] B. Martínez, F. Sandiumenge, Li. Balcells, Structure and magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles, *Physical Review B*. 72 165202. (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.165202>.
- [111] B. Asma, Synthèse et caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) pour des dispositifs à application, Université de Telemcen. (2015).
- [112] T. Hanna, D. Yoshida, H. Munekata, Preparation characterization of MnSb–GaAs spin LED, *Journal of Crystal Growth*. 323 383–386. (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.11.146>.
- [113] G. Wang, Z. Wang, J.O. Klein, W. Zhao, Modeling for Spin-FET and Design of Spin-FET-Based Logic Gates, *IEEE Transactions on Magnetics*. 53 1600106. (2017). <https://doi.org/10.1109/TMAG.2017.2704881>.
- [114] P. M. Braganca, B. A. Gurney, B. A. Wilson, J. A. Katine, S. Maat, J. R. Childress, Nanoscale magnetic field detection using a spin torque oscillator, *Nanotechnology*. 21 235202. (2017). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/23/235202>.
- [115] F. Pan, C. Song, X.J. Liu, Y.C. Yang, F. Zeng, Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films, *Materials Science and Engineering R*. 62 1–35. (2008). <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.04.002>.

Chapitre II.

Techniques de synthèse et de caractérisation des couches minces nanostructurées

Chapitre II. Techniques de synthèse et de caractérisation des couches minces nanostructurées	21
II.1. Techniques de synthèse des couches minces nanostructurées	22
II.1.1. Voies physiques	23
II.1.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	23
II.1.1.2. Dépôts par pulvérisation cathodique	24
II.1.1.3. Ablation laser	25
II.1.2. Voies chimiques	26
II.1.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	26
II.1.2.2. Sol-gel	27
II.1.2.3. Technique d'Hydrothermale	31
II.1.2.4. Technique de pyrolyse par pulvérisation «Spray pyrolysis»	31
II.2. Techniques de caractérisations des couches minces nanostructurées	32
II.2.1. Diffraction des Rayon X (DRX)	33
II.2.2. Microscope électronique à balayage (MEB)	34
II.2.3. Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)	36
II.2.4. Microscopie à Force Atomique (AFM)	36
II.2.5. Spectrophotométrie UV-Visible-IR	39
II.2.6. Mesures électriques sur couches minces	40
II.2.6.1. Mesures électriques par quatre pointes	40
II.2.6.2. Mesures électriques par Van der Pauw	41
II.2.6.3. Mesures électriques par effet Hall	42
II.2.6.4. Mesures électriques pour capteurs de gaz	43
Références bibliographiques	44

II.1. Techniques de synthèse des couches minces nanostructurées

Les couches minces de l'oxyde de zinc ont été préparées par diverses techniques de dépôt, qui peuvent être divisées en deux catégories en fonction de la nature du processus de dépôt, à savoir, physique ou chimique. Les méthodes (voies) physiques comprennent le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [1], pulvérisation cathodique [2] et l'ablation laser [3]. Les méthodes (voies) chimiques comprennent le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [4], sol-gel [5], hydrothermale [6] et spray pyrolyse [7]. Le but de toute technique de dépôt est la préparation de couches minces de manière reproductible, contrôlable et prédictive [8].

Les techniques les plus utilisées de dépôts des couches minces découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme (cf. **Figure II.1**) suivant :

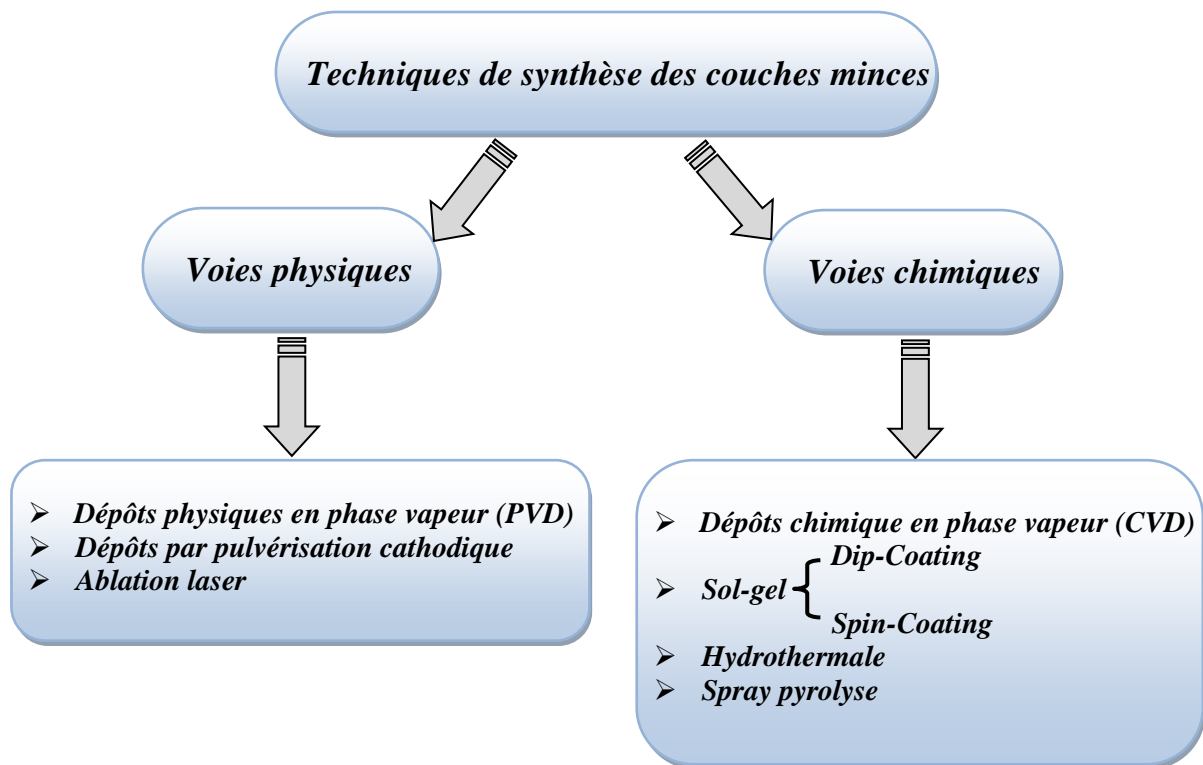


Figure II.1: Présentation des principaux techniques de synthèse couches minces.

Parmi ses diverses techniques de synthèse, les méthodes chimiques sont très économiques et impliquent des procédures simples pour produire des couches minces de bonne qualité. D'un autre côté, les méthodes physiques sont coûteuses, mais donnent des couches minces relativement plus fiables et reproductibles. Ainsi, en fonction des besoins, de la disponibilité et de l'exigence, des techniques adaptées sont choisies. La technique sol-gel sera discutée en détail dans ce chapitre car nous avons utilisé cette technique pour synthétiser les couches minces de l'oxyde de zinc non dopé et dopé rapportées dans cette thèse.

II.1.1. Voies physiques

II.1.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Le terme « physical vapor deposition (PVD) » a été posé pour la première fois en 1966 dans le livre "Vapor deposition" par CF Powell, JH Oxley et JM Blocher [9]. Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) implique la génération d'un flux de vapeur et sa condensation ultérieure sous la forme d'un film mince sur un substrat dans une chambre à vide [10].

Il s'agit d'une méthode de revêtement en couche mince qui implique des revêtements de métaux, d'alliages et de céramiques d'une épaisseur allant de quelques nm à mille nm sur un substrat. Il comporte quatre étapes : l'évaporation, le transport, la réaction et le dépôt. L'évaporation signifie que le matériau est converti en vapeur par haute température et sous vide. Le transport signifie que la vapeur est transportée de la source au substrat. L'étape de

réaction comprend l'atome de substrat qui réagit avec les gaz présents et la dernière étape implique la condensation de la vapeur sous la forme d'un film mince sur le substrat [11,12]. La **Figure II.2** présente un schéma du dépôt physique en phase vapeur.

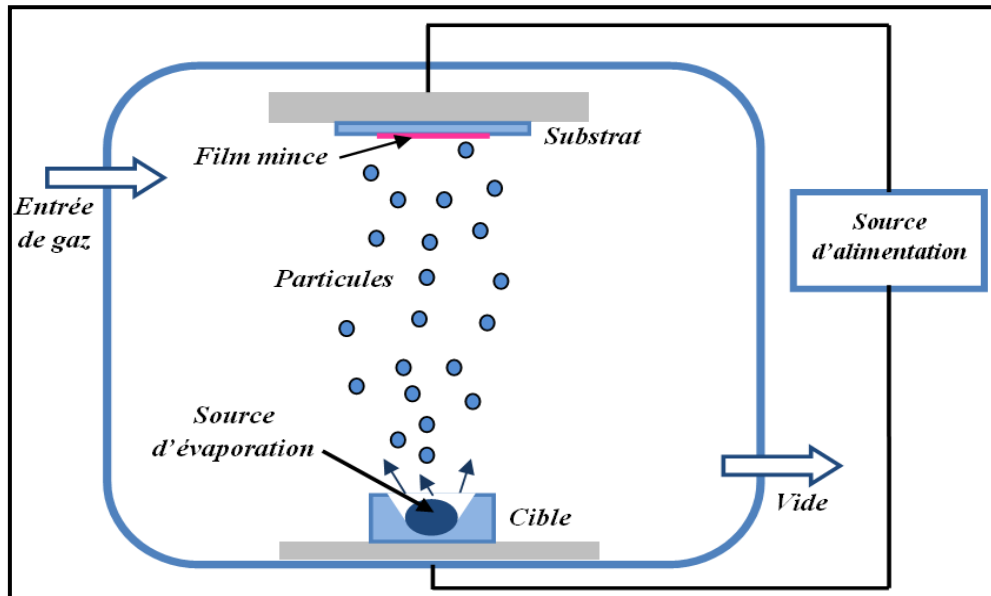


Figure II.2: Schéma du dépôt physique en phase vapeur.

II.1.1.2. Dépôts par pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique « Sputtering » est l'éjection d'atomes d'une surface solide, lorsqu'elle est bombardée de particules à haute énergie. L'interaction entre l'ion énergétique et la surface solide dépend du type d'ion (masse et charge), de la nature des atomes de surface impliqués et surtout de l'énergie ionique. Un système de pulvérisation cathodique simple peut être expliqué comme étant constitué d'un ensemble d'électrodes avec la cible (cathode) à pulvériser et le substrat (anode) à revêtir formant les deux électrodes comme le montre la **Figure II.3**. L'alimentation en courant continu entre eux génère des électrons, qui ionisent le gaz inerte présent entre les électrodes, il en résulte que les ions sont accélérés vers la surface cible. Ces ions énergétiques provoquent une pulvérisation et le film commence à se développer sur le substrat [13]. Les besoins de dépôt de différentes familles de matériaux, et avec des spécifications strictes, donnent lieu à diverses techniques de pulvérisation cathodique. L'inconvénient majeur de la pulvérisation cathodique DC (tension continue) pour ne pas pouvoir pulvériser le substrat non conducteur a ouvert la voie au concept de pulvérisation cathodique RF (tension radiofréquence $f=13,56$ MHz) [14]. L'avènement de cette technique permet le dépôt de matériaux diélectriques comme les oxydes. Cependant, la pulvérisation cathodique des matériaux cibles d'oxyde est difficile en raison de la pulvérisation cathodique préférentielle et les films déposés se révèlent déficients en oxygène dans de nombreux cas. Par conséquent, pour améliorer la stœchiométrie des films d'oxyde déposés, de l'oxygène gazeux est autorisée avec le gaz inerte dans la chambre pendant le

dépôt. Le processus consistant à laisser passer les gaz réactifs tels que l'oxygène ou l'azote pendant le dépôt est connu sous le nom de pulvérisation cathodique réactive [15].

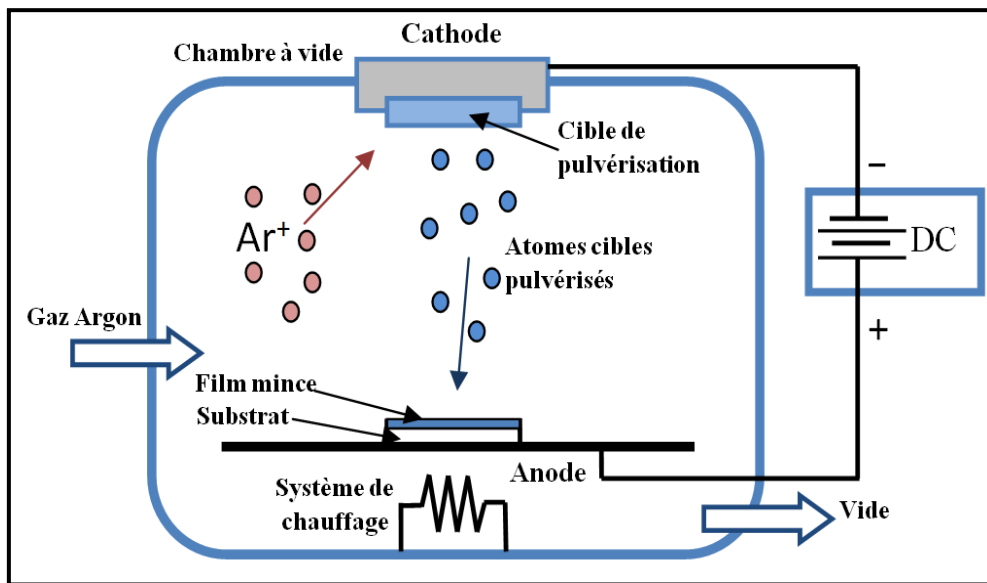


Figure II.3: Schéma de principe du processus de pulvérisation cathodique [16].

II.1.1.3. Ablation laser

Dans l'ablation laser, également appelée dépôt laser pulsé (PLD Pulsed Laser Déposition), un faisceau laser intense et pulsé irradie la cible. Lorsque l'impulsion laser est absorbée par la cible, son énergie est d'abord utilisée pour l'excitation électronique, puis convertie en formes d'énergie thermique, chimique et mécanique, entraînant l'évaporation, l'ablation, la formation de plasma et même l'exfoliation. Le matériau éjecté se dilate dans le vide environnant sous la forme d'un panache contenant de nombreuses espèces énergétiques, notamment des atomes, des molécules, des électrons, des ions et des particules. Ces diverses espèces se condensent finalement sur un substrat sous la forme d'une couche mince [10]. La Figure II.4 montre un diagramme schématique d'un système PLD typique [16].

Le dépôt de couches minces par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [17]. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des films sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [18].

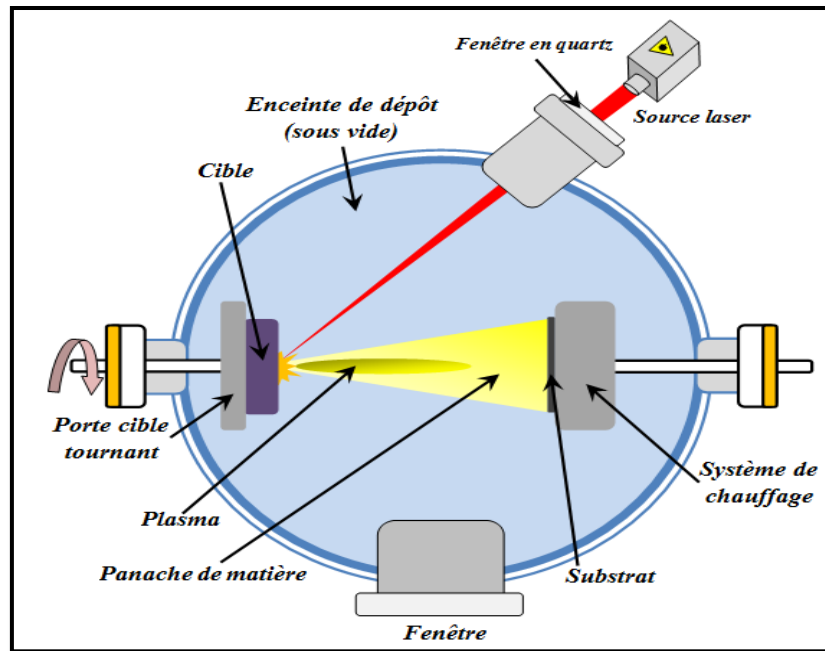


Figure II.4: Le principe de l'ablation laser (PLD) [16].

II.1.2. Voies chimiques

II.1.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

En principe, la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un processus simple qu'utilisent des matériaux en phase gazeuse introduits dans une chambre de réaction où s'évaporent et se diffusent à la surface du substrat pour former des couches minces par des réactions chimiques entre les différents atomes de matériaux et le substrat. Les gaz résiduels sont évacués de la chambre (cf. **Figure II.5**). Le point clé de la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est que le processus d'évaporation thermique est très sensible à la température locale, à la pression, à la concentration du gaz de réaction et au débit de gaz [19]. Il existe plusieurs procédés d'utilisation de cette technique :

- CVD statique ou dynamique [20].
- CVD à pression atmosphérique [21].
- CVD basse pression (LPCVD) [22].
- CVD assistée par plasma (PACVD) ou laser (LACVD) [23].

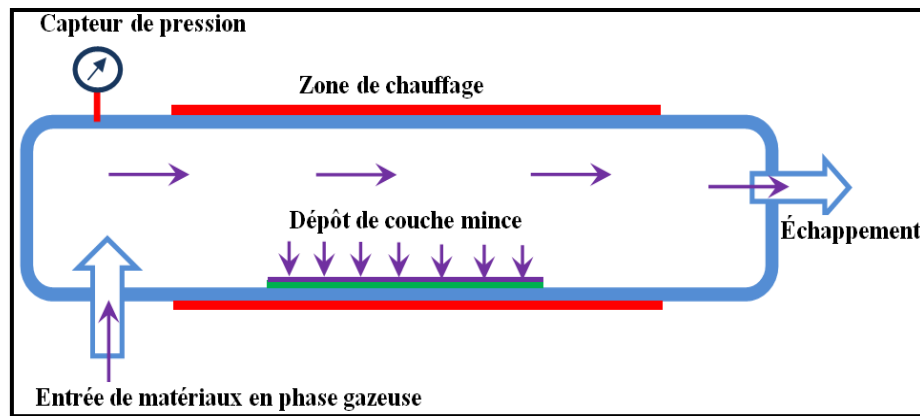


Figure II.5: Schéma de principe du processus de (CVD) [24].

II.1.2.2. Sol-gel

La méthode Sol-Gel «Solution-Gélification» est largement utilisée pour obtenir divers types de couches d'oxydes métalliques fonctionnels, y compris l'oxyde de zinc pur et dopé [25]. Il présente de nombreux avantages par rapport à d'autres procédés en raison de sa simplicité et des faibles coûts d'équipement. D'autres avantages résident dans la bonne adhérence entre la couche mince et le substrat, le contrôle facile des niveaux de dopage et la possibilité de déposer les multicouches sur des substrats [26]. Le type de matériaux traités par cette méthode couvre les matériaux métalliques, organiques, inorganiques et hybrides où les morphologies synthétisées par cette technique comprennent des nanoparticules, des nanotiges, des nanorubans, des nanoflocons et des nanosphères, etc. Les domaines technologiques couverts par cette méthode sont l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Ceux-ci indiquent que la méthode sol-gel peut être appliquée au traitement d'un très grand nombre de types de matériaux [27].

Le principe de base du procédé Sol-Gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation). Il est notamment attractif car il permet d'élaborer de formes très variées (aérogels, verres monolithiques, nanoparticules, couches minces.....etc.) plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie douce.

Nous pouvons dire que le processus Sol-Gel se fait en quatre grandes étapes [28]:

1. Etape physico-chimique où prédominent les paramètres chimiques, c'est en fait l'étape de préparation de la solution de dépôt.
2. Etape de dépôt des couches minces, où les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important. C'est à cette étape que se forme la couche mince de gel.
3. Etape de séchage, où la température joue un rôle fondamental. C'est à cette étape que se forme la couche mince de xérogel amorphe.
4. Etape de densification où les paramètres physiques et mécaniques influent grandement sur les performances de la couche finale. Dans cette étape de traitements thermiques, se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales.

Les principales techniques de dépôt les plus utilisées dans le cadre du procédé sol-gel sont les suivantes:

➤ **Technique de revêtement par trempage-retrait «Dip-Coating»**

La technique de revêtement par trempage ou «Dip-Coating» est la technique la plus couramment utilisée dans les universités et l'industrie pour de nombreux projets de recherche en génie chimique et en nanomatériaux. Le procédé consiste à plonger un substrat dans une solution et à le retirer dans des conditions de vitesse, de température et d'atmosphère contrôlées et enfin à lui permettre de s'égoutter pour obtenir une couche mince d'épaisseur uniforme et poreuse [29]. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. Ce procédé a été décrit en cinq étapes : l'immersion, le début de sortie du substrat, le dépôt du liquide et début de l'écoulement, l'écoulement par gravitation (drainage) et l'évaporation comme le montre sur la **Figure II.6**.

- 1. Immersion:** A vitesse constante, le substrat est plongé dans la solution de revêtement. En fonction du type de substrat.
- 2. Démarrage:** le substrat reste dans la solution pendant une durée déterminée, puis il commence à être retiré.
- 3. Dépôt:** Pendant que le substrat est retiré, le revêtement en film mince commence à se déposer dessus. L'épaisseur du revêtement dépend directement de la vitesse d'extraction du substrat. Plus la traction est lente, plus la couche de revêtement est fine.
- 4. Drainage:** Dans cette étape, l'excès de liquide est drainé de la surface du substrat.
- 5. Évaporation:** Le solvant commence à s'évaporer de la surface du substrat pour former un film mince.

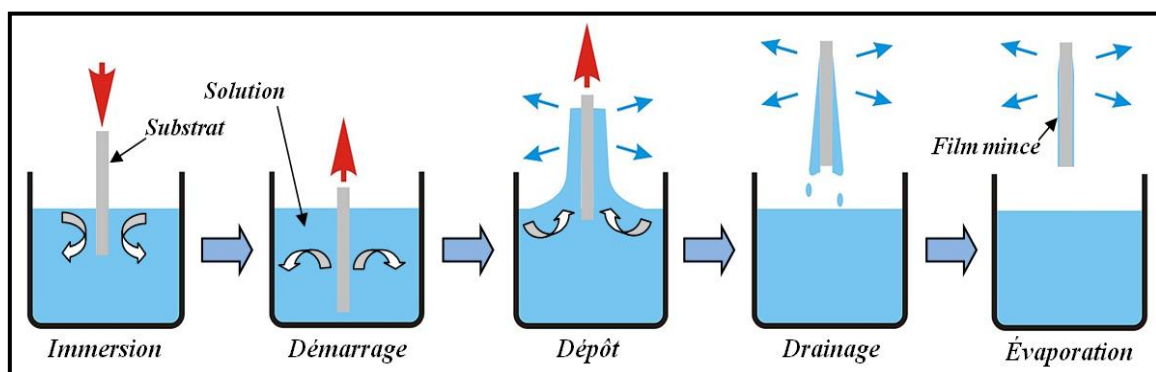


Figure II.6: Étapes de dépôt par trempage «Dip-Coating».

L'épaisseur des couches minces en «Dip-Coating» est contrôlée par la viscosité de la solution, sa densité (concentration), la tension d'interface liquide-vapeur, la gravité terrestre et la vitesse de dépôt [30].

Cependant, quand la viscosité η (Pa.s) du liquide et la vitesse de tirage U_0 (m.s⁻¹) sont suffisamment élevées pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur déposée h est celle qui équilibre la force de tirage et la force de gravité g (m.s⁻²) [30,31] :

$$h = C_1 \left(\frac{\eta U_0}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (\text{II. 1})$$

Où : C_1 est une constante égale à 0,8 pour les liquides Newtoniens, ρ (kg.m⁻³) est la masse volumique du milieu.

En fait, pour les solutions de plus faible viscosité, les vitesses de tirages sont lentes et l'équilibre entre les forces d'entraînement et la force de drainage dépend également du mouvement entraîné par la tension superficielle γ_{LV} (N.m⁻¹) de la solution et obéit à la théorie de Landau-Levich suivante [30–32] :

$$h = 0.94 \frac{(\eta U_0)^{2/3}}{(\gamma_{LV})^{1/6} (\rho g)^{1/2}} = D U_0^{2/3} \quad (\text{II. 2})$$

Où D est une constante globale regroupant les paramètres physico-chimiques de la solution sol-gel ainsi que la gravité terrestre.

La **Figure II.7** [30] montre les changements structuraux de la couche déposée par «*Dip-Coating*». Ces changements sont produits par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. Tous ces phénomènes physico-chimiques se produisent simultanément.

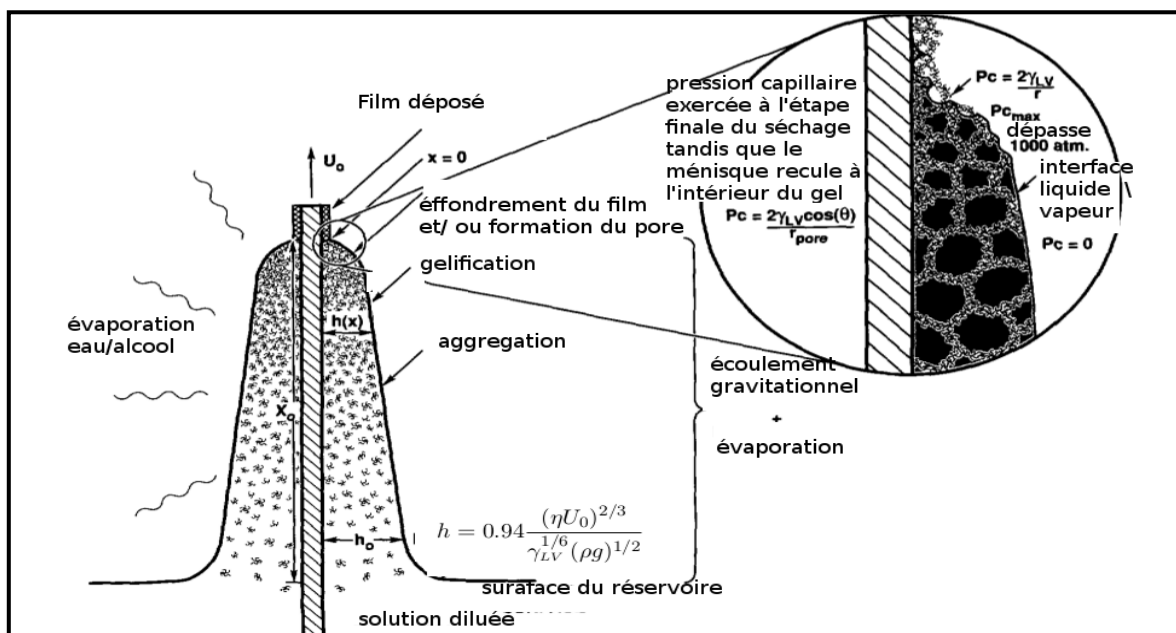


Figure II.7: Schéma du processus de revêtement par immersion «*Dip-Coating*», montrant les étapes séquentielles du développement structural de la couche mince [30].

La variation de l'épaisseur du film manifestée par «*Dip-Coating*» est montrée en jouant sur différents paramètres tel que: la vitesse de tirage, la viscosité du sol et la tension d'interface. Nous revenons cette méthode dans le **Chapitre IV** vu que nous l'avons utilisé dans notre travail.

➤ **Technique de revêtement par centrifugation «*Spin-Coating*»**

Le liquide ou la suspension est étalé sur le substrat fixe, qui est mis en rotation à une vitesse souhaitée afin de répartir le fluide de manière homogène par force centrifuge. La solution de précurseur est distribuée sur le substrat généralement par une seringue ou une pipette à vitesse angulaire constante. L'épaisseur de couches déposées dépend des paramètres suivants à savoir la viscosité de la solution de précurseur, la concentration de la solution, l'évaporation du solvant, la vitesse angulaire, la vitesse de rotation et le temps de rotation. La **Figure II.8** montre un schéma du processus de revêtement par centrifugation «*Spin-coating*». Le revêtement par centrifugation est l'une des méthodes rapides et faciles pour développer des couches minces homogènes [33].

Voici les processus impliqués dans le dépôt chimique utilisant le revêtement par centrifugation :

- Dépôt d'une solution aqueuse sur un substrat plat.
- Accélération du substrat (provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat) jusqu'à la vitesse de rotation finale souhaitée.
- La rotation est poursuivie à vitesse constante qui permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et donc la diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme et début de l'évaporation du solvant.
- Après évaporation du solvant complet, une formation de couche solide se produit à la surface du substrat.
- Les couches ont été séchées dans la plaque chauffante à environ 120 °C.
- Le revêtement par centrifugation est répété pour obtenir des couches successives en fonction de l'épaisseur requise.

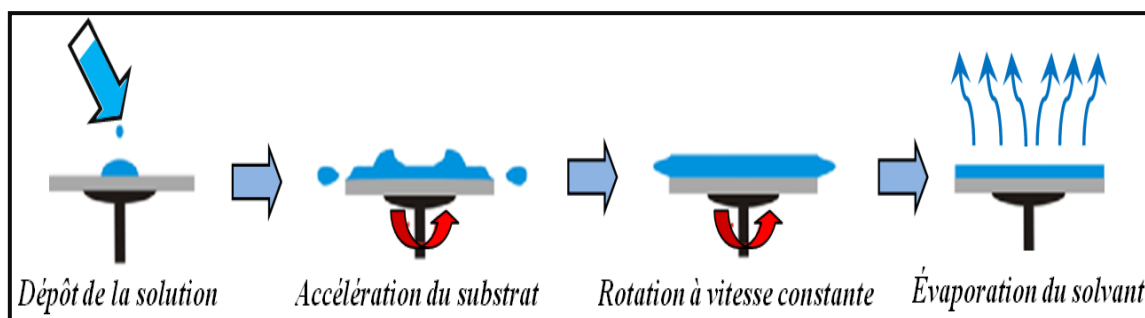


Figure II.8: Schéma du processus de revêtement par centrifugation «*Spin-Coating*» [33].

Les couches revêtues par les deux techniques de revêtement «*Dip-Coating*» et «*Spin-coating*» ont été recuits dans le four tubulaire à température entre 450 °C et 600 °C tout dépend de la nature du substrat (verre, quartz et silicium) pour obtenir des couches minces cristallines.

II.1.2.3. Technique d'Hydrothermale

L'hydrothermie est l'une des meilleures techniques pour la formation de nanostructures d'oxydes métalliques. L'ensemble du processus de synthèse est réalisé par la réaction en solution aqueuse maintenue dans un récipient entouré d'une pression et d'une température contrôlée appelé autoclave [34]. Le téflon est le matériau le plus couramment utilisé pour l'intérieur d'un autoclave. C'est une technique utile pour réguler la phase cristalline, la morphologie et la taille des grains en contrôlant la composition, la pression, la température, les additifs, les propriétés du solvant et le temps de vieillissement, etc. Dans cette méthode, les réactifs sont dissous dans l'eau et forment des ions. Les ions sont séparés en raison de la différence de température dans l'autoclave [34,35]. Les ions se déplacent vers la région à basse température et forment une solution sursaturée en raison de la croissance du cristal. La matière dissoute cristallise et le même cristal peut avoir une morphologie différente en raison de conditions de croissance différentes [36]. La **Figure II.9** présente le schéma de l'autoclave en téflon.

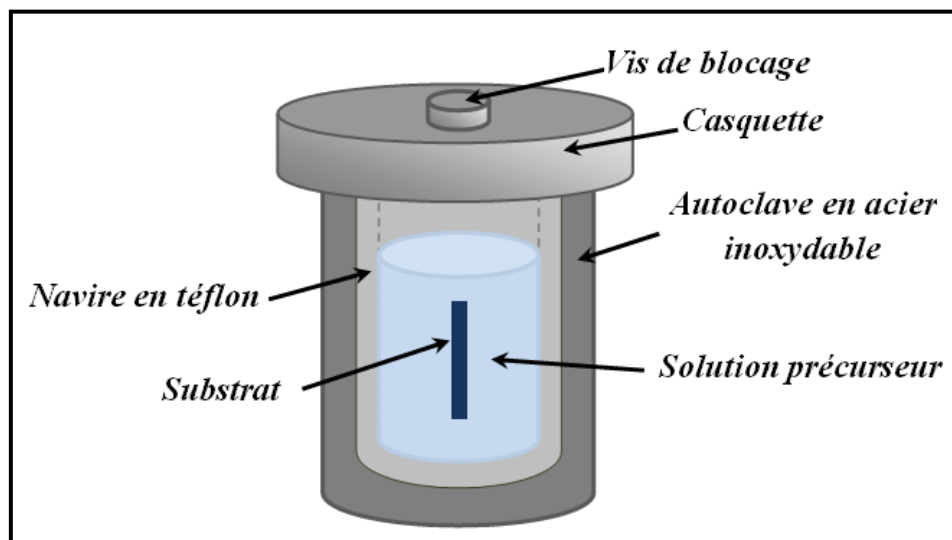


Figure II.9: Schéma de l'autoclave en téflon [36].

II.1.2.4. Technique de pyrolyse par pulvérisation «*Spray pyrolysis*»

La technique de pulvérisation chimique réactive spray est un processus technique de traitement envisagée dans la recherche pour préparer des couches minces, des revêtements céramiques et des poudres. Contrairement de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches minces, la technique de pyrolyse par pulvérisation représente une méthode de traitement très simple et relativement rentable.

Elle offre un processus de synthèse extrêmement simple pour préparer des couches minces de n'importe quelle composition. La pyrolyse par pulvérisation ne nécessite pas de produits chimiques ou de substrats de haute qualité. Le procédé a été utilisé pour le dépôt de couches denses, de couches poreuses et pour la production de poudre. Même les films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique. Cette technique est utilisée depuis plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de cellules solaires [37,38].

L'équipement typique de pyrolyse par pulvérisation se compose d'un pulvérisateur, d'une solution précurseur, d'une plaque de résistance de chauffage du substrat, d'un contrôleur de température et d'un compresseur d'air. Plusieurs pulvérisateurs ont été employés dans la technique de pyrolyse par pulvérisation tel que : jet d'air, ultrasonique et électrostatique [39]. Le schéma de principe du système de dépôt par «*Spray pyrolysis*» est montré sur la **Figure II.10**.

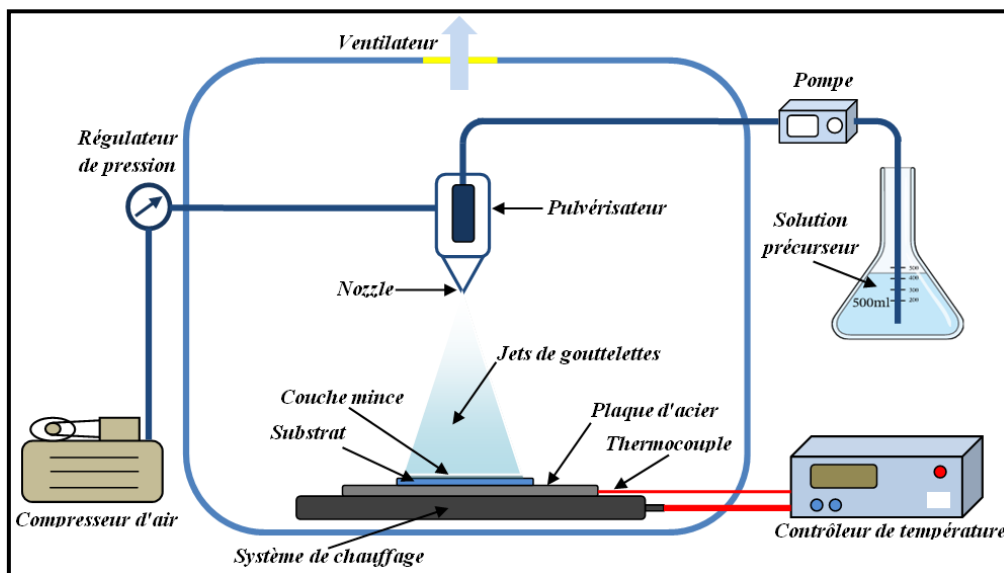


Figure II.10: Schéma de la technique de pyrolyse par pulvérisation «*Spray pyrolysis*» [39].

II.2. Techniques de caractérisations des couches minces nanostructurées

Pour interpréter les propriétés et l'application des couches minces, les techniques de caractérisation ont joué un rôle très important. Les techniques de caractérisation dépendantes de la diffractométrie des rayons X (DRX) qui fournissent des informations sur les propriétés structurales. Les techniques de caractérisation dépendantes de la microscopie incluent la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM) qui fournissent des informations sur la taille des particules et la morphologie. Les techniques de caractérisation dépendantes de la spectroscopie comprennent la spectroscopie UV-Vis qui fournit des informations sur les propriétés optiques des nanomatériaux et la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) qui fournit des informations sur les caractérisations chimiques (composition élémentaire). Ces techniques sont adoptées pour caractériser les échantillons synthétisés de notre travail de recherche.

II.2.1. Diffraction des Rayon X (DRX)

Le physicien allemand Von Laue en 1912 a été le premier à explorer le problème de la diffraction des rayons X (DRX) en raison que « si les cristaux étaient composés d'atomes régulièrement espacés qui pourraient agir comme des centres de diffusion pour les rayons X et si les rayons X étaient des ondes électromagnétiques de longueur d'onde à peu près égale aux distances interatomiques dans les cristaux, alors il devrait être possible de diffracter les rayons X au moyen de cristaux » [40]. De nos jours, la diffraction des rayons X est la technique non destructive la plus utile pour la caractérisation des matériaux. De nombreuses informations concernant la nature cristalline, la nature de la phase, le paramètre de réseau et la taille des grains, la qualité, l'orientation, la composition, les défauts, les contraintes et les déformations peuvent être collectées à partir du DRX pour toutes les formes d'échantillons (poudres ou couches minces) [41,42].

Lorsque le faisceau de rayons X monochromatique interagit avec l'échantillon, l'interférence constructive n'aura lieu que lorsque la distance parcourue par les rayons diffractés à partir de plans successifs ne diffère que d'un entier n de la longueur d'onde des rayons X comme le montre la **Figure II.11**. La condition de la loi de Bragg doit être remplie pour que les schémas d'interférence constructifs aient lieu. La condition de la loi de Bragg [43] est donnée par :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{II. 3})$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X, n est l'ordre de diffraction (nombre entier), d_{hkl} est la distance entre deux plans et θ angle de diffraction (angle de Bragg).

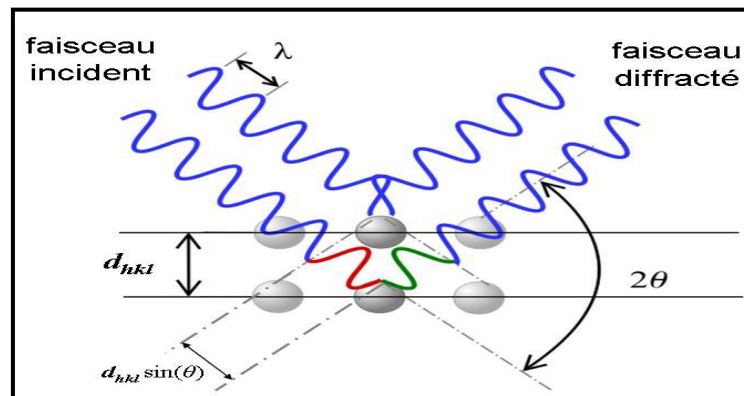


Figure II.11: Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin [44].

Dans le cadre de notre étude, la caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) est effectuée à l'aide d'une machine DRX de EQUINOX 100 (cf. **Figure II.12**) avec un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) de l'Université L'arbi Ben Mhidi d'Oum El Bouaghi, au Laboratoire des Matériaux et Structure des Systèmes Electromécaniques et leur Fiabilité (LMSSEF).



Figure II.12: Photographie du diffractomètre EQUINOX 100 (LMSSEF).

II.2.2. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est un outil très important pour l'étude de la morphologie de surface ainsi que le diamètre, la longueur, l'épaisseur, l'orientation, la forme et la densité des particules. Les microscopes électroniques sont des instruments scientifiques qui ont été construits en raison des limitations des microscopes optiques et introduisent un faisceau d'électrons énergétiques pour étudier des objets à une échelle très précise. La microscopie électronique à balayage (MEB) a été développée pour la première fois en 1938 par Von Ardenne [45]. Le microscope électronique à balayage peut fournir une image très agrandie de la surface et des informations élémentaires sur un matériau. La résolution du MEB peut atteindre près de quelques nanomètres et les grossissements peuvent être facilement ajustés d'environ 10 fois à 300.000 fois. En MEB, pour balayer un échantillon, il a besoin d'un faisceau d'électrons accéléré par une tension allant de 1 à 30 kV. Lorsque le faisceau d'électrons frappe la surface de l'échantillon, un grand nombre de signaux sont créés à partir de la surface sous forme d'électrons (secondaires et rétrodiffusés) et des photons de rayons X et sont collectés par les détecteurs pour former des images à afficher sur un écran à tube cathodique. Généralement, trois principaux signaux utilisés en microscopie électronique à balayage (cf. **Figure II.13**) [46,47]. Chacun de ces éléments présente des caractéristiques liées aux propriétés chimiques du matériau et au relief du matériau.

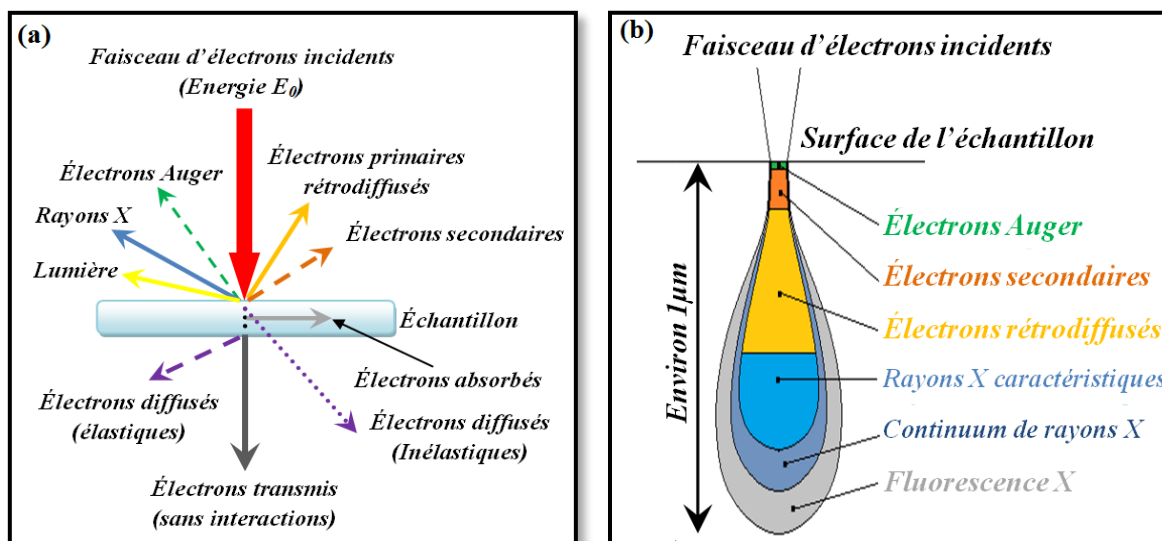


Figure II.13: (a) l'ensemble des radiations émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons incident et l'échantillon [46]. (b) : Poire d'interaction [47].

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

Dans le cadre de notre étude, les analyses ont été réalisées au sein de Centre de recherche en technologies industrielles (CRTI) Pôle de Chéraga Alger, les échantillons ont été examinés à l'aide d'un microscope électronique de type (GEMINI SEM 300) marque (Zeiss) équipé d'un système de microanalyse par dispersion d'énergie (EDS) dont l'appareil utilisé est illustré sur la **Figure II.14**.



Figure II.14: Photographie du dispositif MEB «GEMINI SEM 300».

II.2.3. Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)

Comme on l'a expliqué auparavant avec un MEB, une variété de signaux offrent différentes informations sur un échantillon donné. Par exemple, les électrons rétrodiffusés produisent des images contrastées qui contiennent des informations sur les différences de numéro atomique, tandis que les électrons secondaires produisent des informations topographiques sur l'échantillon. Pourtant, lorsque le MEB est associé à un détecteur (EDX ou EDS), les rayons X peuvent également être utilisés comme signal pour produire des informations chimiques. L'analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX ou EDS) est une technique largement utilisée par les scientifiques des matériaux d'aujourd'hui. Cette méthode permet d'obtenir rapidement des informations sur la composition chimique des échantillons, y compris les éléments présents ainsi que leur distribution et leur concentration. En raison de ses nombreux avantages, l'analyse (EDX ou EDS) est devenue une pratique courante dans tous les secteurs, allant de la fabrication ou de la recherche à l'énergie et la gestion des ressources en passant par les produits de consommation.

II.2.4. Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est l'une des techniques les plus récentes pour la caractérisation de la morphologie des échantillons conducteurs et isolants. Les informations fournies par l'AFM sont généralement assez complémentaires avec celles de la MEB. Les photos MEB peuvent être utilisées pour étudier des caractéristiques de surface de plusieurs dixièmes de nanomètres alors que la résolution de l'AFM est inférieure à 0,1 nm. Par conséquent, l'AFM a la capacité de distinguer des objets sur des surfaces lisses de dimensions moléculaires. En fait, dans des conditions optimales, la microscopie à force atomique a pu atteindre une résolution à l'échelle atomique. La résolution la plus élevée est obtenue pour les surfaces telles que les métaux purs utilisés pour les électrodes ou pour les matériaux en silicium utilisés dans les dispositifs à semi-conducteurs. Il trouve également son application

pour l'analyse d'échantillons dans différentes conditions environnementales. L'AFM permet d'analyser une surface point par point grâce à un balayage par une sonde. Cette dernière se compose d'un micro-levier flexible avec une pointe très fine à son extrémité. Lorsque la pointe est rapprochée de la surface de l'échantillon, en fonction de la nature des forces qui existent entre la pointe et l'échantillon, cela entraîne une déviation du levier. La déviation en levier est mesurée à l'aide d'un point laser réfléchi par la surface de l'échantillon et collecté par le réseau de photodiodes. La position de l'échantillon est contrôlée par un scanner piézoélectrique sur laquelle l'échantillon est monté. Cette sonde est flexible pour se déplacer avec précision dans les axes x, y et z. Ces déflexions mesurées en levier sont utilisées pour générer une carte de la topographie de la surface [48]. La **Figure II.15** montre un diagramme schématique d'un microscope à force atomique.

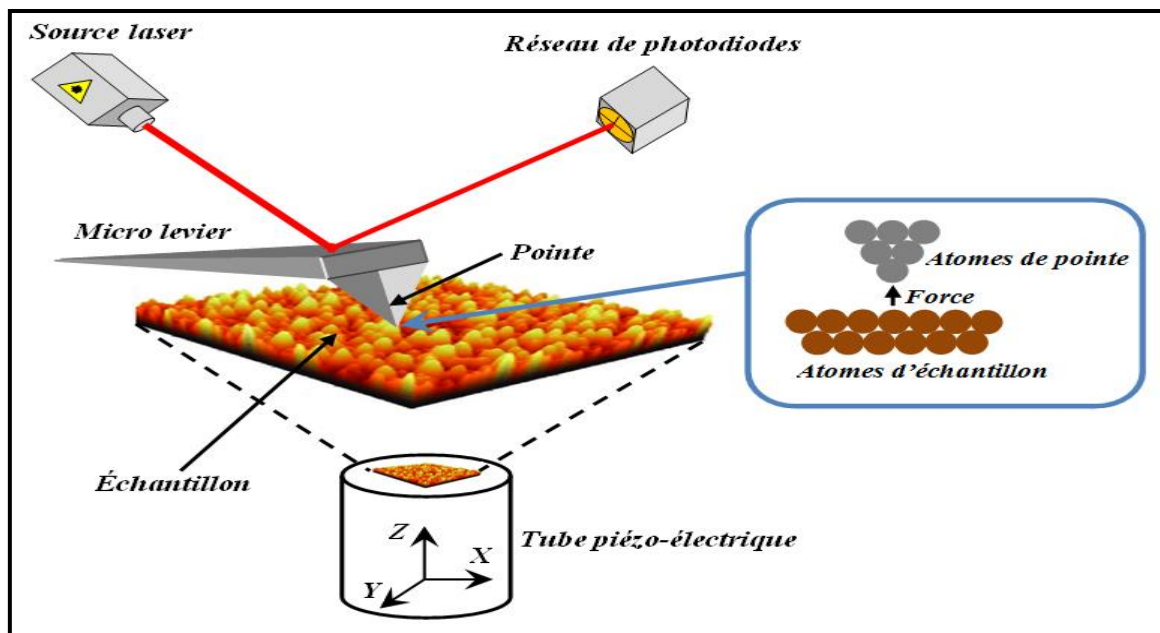


Figure II.15: Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM).

Il existe trois modes principaux utilisés pour faire fonctionner l'AFM (cf. **Figure II.16**) [49]: Contact, non contact et contact intermittent «**Tapping**».

- **Mode contact:** Le mode contact est utilisé le plus souvent dans les premiers jours de l'AFM. Comme son nom l'indique, la pointe de l'AFM est en contact avec la surface de l'échantillon. La déviation se produit en raison des ondulations de surface pendant le balayage de la surface de l'échantillon.
- **Mode non contact:** Dans ce mode, la distance entre la pointe et l'échantillon est ajustée pour maintenir la déviation constante. Il est peu utilisé en pratique mais ne détruit pas la surface de l'échantillon.
- **Mode contact intermittent «Tapping»:** En mode tapping, le levier est oscillé avec une amplitude comprise entre quelques dixièmes et quelques dizaines de nanomètres en approché de la surface de l'échantillon, ce changement d'amplitude ou de fréquence de

résonance dû à la variation de la surface de l'échantillon est mesuré pendant le balayage de surface. Ce mode est le plus couramment utilisé pour la caractérisation.

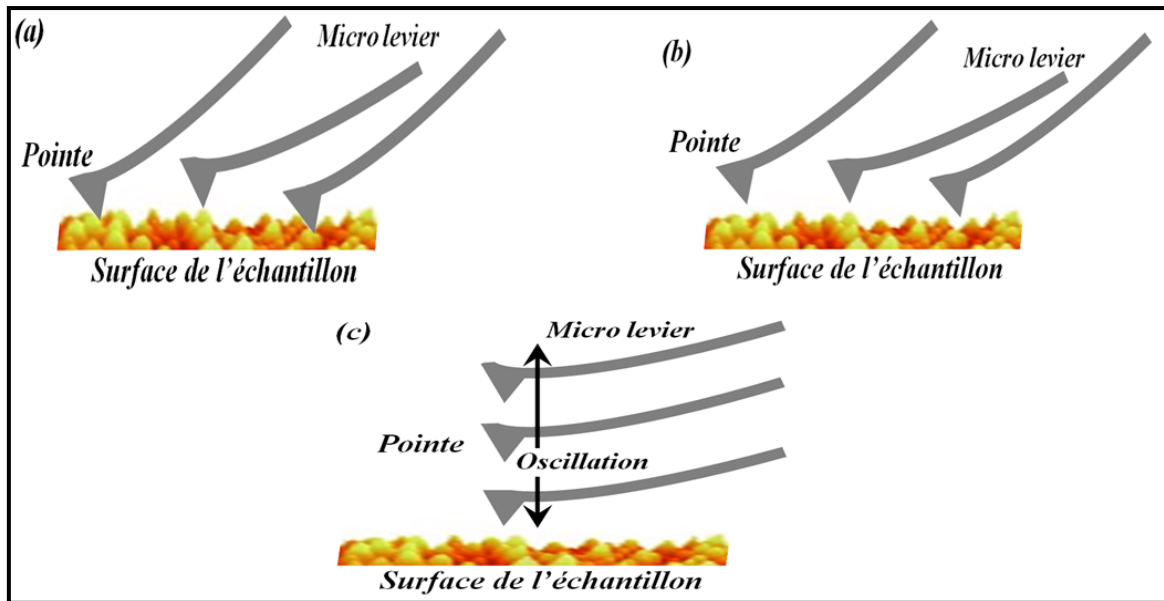


Figure II.16: Modes de fonctionnement d'un AFM : (a) Contact, (b) Non-contact et (c) Tapping [49].

L'étude en microscopie à force atomique (AFM) a été effectuée au sein de Centre de recherche en technologies industrielles (CRTI) Pôle de Chéraga Alger. Les analyses ont été réalisées par un AFM de marque BRUKER (ICON) dont l'appareil utilisé est montré par la **Figure II.17**. Les résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus en utilisant le mode «Non-contact».



Figure II.17: Photographie de l'appareil : Microscope à Force Atomique «ICON».

II.2.5. Spectrophotométrie ultraviolet-visible (UV-Vis)

C'est une étude de l'interaction de la matière avec le rayonnement ultraviolet visible (UV-Vis). On l'appelle aussi spectrophotométrie d'absorption moléculaire. Il s'agit d'une technique informatique qui enregistre les spectres d'absorption de divers échantillons inconnus à l'aide de la lumière UV-Vis par un instrument appelé spectrophotomètre. Un diagramme schématique du spectrophotomètre UV-Visible est présenté à la **Figure II.18**. Les éléments de base du spectrophotomètre se composent d'une source lumineuse constituée de deux lampes qui permettent une émission continue sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible, un porte échantillon, un monochromateur et un photodétecteur. La longueur d'onde s'étend dans le domaine du visible de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm. Cette lumière polychromatique est introduite dans le monochromateur pour séparer ses différentes composantes de longueur d'onde. Avant que le faisceau monochromatique puisse atteindre les échantillons, le faisceau est divisé en deux faisceaux d'intensités égales, qui sont ensuite autorisés à traverser la référence et l'échantillon. Le signal transmis de la référence et de l'échantillon est collecté par le photodétecteur. Le faisceau obtenu à partir de la référence est soustrait de l'échantillon. Le rapport de deux intensités du faisceau est appelé facteur de transmission ou transmittance (T). Le logarithme décimal négatif de la transmittance est appelé absorbance ou densité optique (A) [50,51].

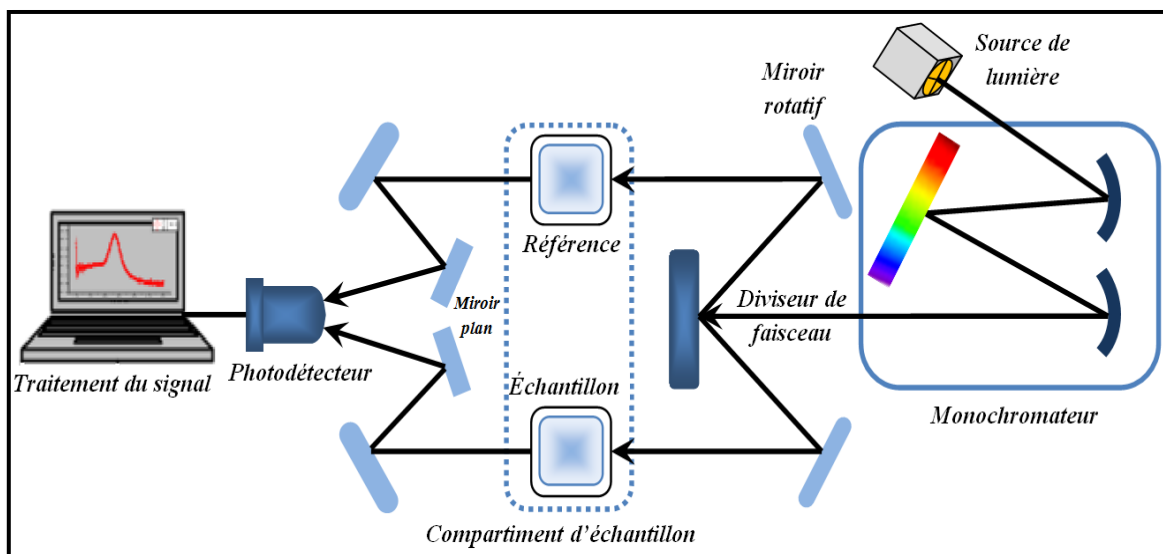


Figure II.18: Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible [51].

Les caractérisations optiques de nos couches minces ont été réalisées en utilisant un spectrophotomètre de type Jasco (Model V-750) à double faisceau dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 190 nm à 900 nm (cf. **Figure II.19**). L'étude a été effectuée au Laboratoire de Physique des Composants Actifs (LCAM) de l'Université L'arbi Ben Mhidi d'Oum El Bouaghi,



Figure II.19: Spectrophotomètre UV-visible de type «Jasco V-750».

II.2.6. Mesures électriques sur couches minces

II.2.6.1. Mesures électriques par quatre pointes

Les mesures électriques par la méthode de quatre pointes utilisent quatre sondes pointues disposées en réseau linéaire. Un courant connu (I) est injecté entre deux sondes, et la tension résultante (V) est mesurée avec les deux autres sondes. La principale limitation de cette méthode est que pour les mesures de couches minces, le courant doit être confiné dans la couche, nécessitant généralement une couche isolante en dessous pour empêcher les fuites de courant à travers le substrat (cf. **Figure II.20**). Dans le cas habituel où quatre sondes en ligne sont utilisées pour mesurer un échantillon très mince, la résistance carrée $R_{carrée}$ de la couche mince est simplement proportionnelle au rapport de tension et de courant comme le montre la formule suivante [52]:

$$R_{carrée} = C \left(\frac{V}{I} \right) \quad (\text{II. 4})$$

La constante de proportionnalité (C) dépend de dimensions entre les quatre sondes (s), les dimensions latérales de l'échantillon (x, y) et l'épaisseur (w) qui sont automatiquement calculées par l'instrument. La résistivité moyenne ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) de la couche peut être calculée directement en multipliant la résistance carrée et l'épaisseur w de la couche mince :

$$\rho = R_{carrée} w \quad (\text{II. 5})$$

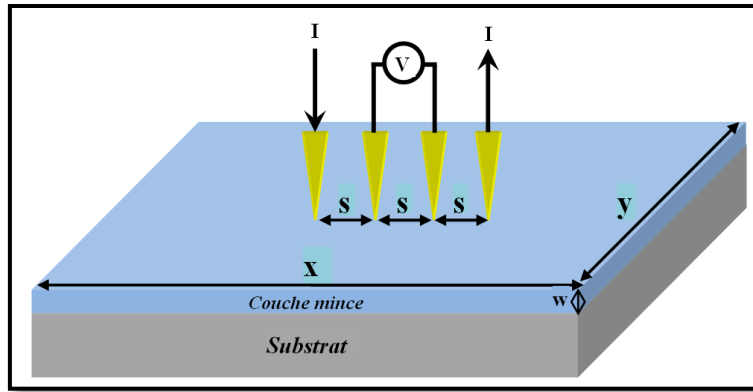


Figure II.20: Illustration de mesure électrique d'une couche mince par quatre pointes alignées sur un substrat isolant.

II.2.6.2. Mesures électriques par Van der Pauw

Cette technique permet également de mesurer la résistivité d'une couche mince, le courant (I_{AB}) d'une source de courant constant est appliqué entre les deux contacts adjacents (A et B) et la tension (V_{CD}) entre les deux autres contacts (C et D) est mesurée à l'aide d'un multimètre numérique. Les contacts ohmiques se trouvent sur les quatre côtés de couche mince tels que la montre la **Figure II.21**. Des mesures similaires sont effectuées entre les bornes B et C (I_{BC}) et entre D et A (V_{DA}). La résistivité ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) de la couche mince est calculée en utilisant la relation [53,54] :

$$\rho = \frac{\pi w}{2 \ln 2} \left[\frac{V_{CD}}{I_{AB}} + \frac{V_{DA}}{I_{BC}} \right] F \left(\frac{V}{I} \right) \quad (\text{II. 6})$$

Où, $F \left(\frac{V}{I} \right)$ est le facteur de correction de Van der Pauw et (w) est l'épaisseur du couche mince. Pour des échantillons uniformes (carrés), le facteur de correction $F \left(\frac{V}{I} \right)$ est égal à 1.

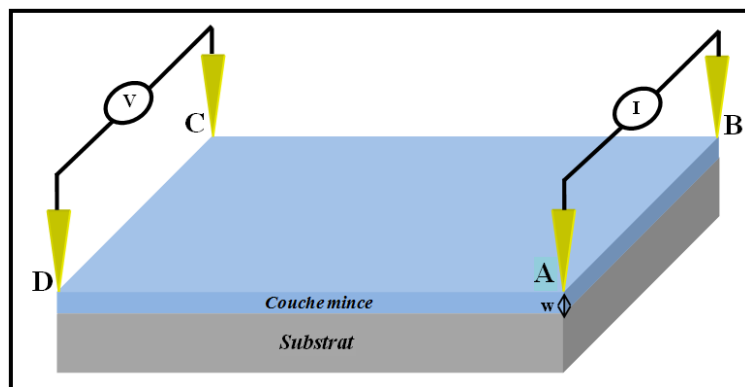


Figure II.21: Illustration de mesure électrique d'une couche mince par Van der Pauw sur un substrat isolant.

II.2.6.3. Mesures électriques par effet Hall

La nature des porteurs de charge (type de conduction p ou n) des couches minces élaborées et la concentration des porteurs de charges volumiques (N), la résistivité (ρ) et la mobilité de Hall (μ_H) sont déterminés par des mesures à effet Hall, et ont été effectuées à température ambiante dans la configuration Van der Pauw au moyen d'un système de mesure Ecopia HMS-3000 (cf. **Figure II.22**), dans Laboratoire de Physique des Composants Actifs (LCAM) de l'Université L'arbi Ben Mhidi d'Oum El Bouaghi.



Figure II.22: Système de mesure à effet Hall de type: Ecopia HMS-3000.

La géométrie du montage utilisé et le principe de base pour les mesures à effet Hall sont illustrés à la **Figure II.23**. Les contacts sont réalisés sur les quatre côtés des films à l'aide de laque conductrice d'argent, qui ont servi de contacts ohmiques. La configuration la plus couramment utilisée est la géométrie Van der Pauw qui consiste à appliquer un champ magnétique B [Tesla ($V \cdot s/m^2$)] perpendiculaire (positif ou négatif) à la surface de la couche mince et à injecter un courant I (A) entre deux coins opposés, par exemple 1 et 3. Les porteurs de charge subissant la force de Lorentz, vont s'accumuler sur un des coins 2 ou 4, créant ainsi une tension V_{24} appelée tension de Hall V_H (V) d'après Edwin Herbert Hall qui l'a découverte en 1879 [55–57]. Le signe de la tension de Hall permis de déterminer le type des porteurs de charge (électrons ou trous).

La tension de Hall peut être calculée à l'aide de l'équation suivante [58] :

$$V_H = \frac{I B}{q N w} = C_H \left(\frac{I B}{w} \right) \quad (\text{II. 7})$$

Où, q (C) est la charge électronique, w l'épaisseur du couche mince et N (cm^{-3}) la concentration des porteurs de charge.

C_H ($\text{cm}^3 \text{C}^{-1}$) le coefficient de Hall, traduit le type de porteurs majoritaires dans le semi-conducteur par la valeur de q . Ce coefficient sera négatif pour des porteurs majoritaires de type électrons, et positif pour des porteurs majoritaires de type trous. Il est donné par l'équation suivante [58]:

$$C_H = \frac{1}{q N} \quad (\text{II. 8})$$

Après avoir calculé la résistivité ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) de la couche mince à partir de l'équation de van der Pauw, la mobilité de Hall μ_H ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) est calculée en utilisant la relation suivante [59]:

$$\mu_H = \frac{C_H}{\rho} = \frac{1}{\rho |q| N} \quad (\text{II. 9})$$

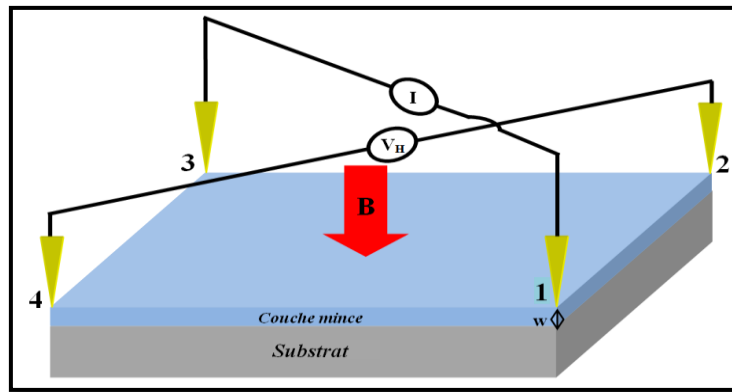


Figure II.23: Illustration du montage permettant les mesures électriques des échantillons par effet Hall.

II.2.6.4. Mesures électriques pour capteurs de gaz

Parmi les différents types de capteurs, les capteurs de gaz conductimétriques ou chimirésistances sont l'une des familles de capteurs les plus étudiées. Dans les chimirésistances, les oxydes métalliques semi-conducteurs (OMS) sont généralement utilisés comme matériaux de détection de gaz, qui modifient leur résistance électrique lorsque des gaz oxydants ou réducteurs sont appliqués (cf. **Figure II.24**) [60]. Ces capteurs sont souvent appelés « capteurs de gaz à oxyde métallique semi-conducteur ». Ils ont suscité un intérêt considérable dans les domaines publics et industriels en raison de leurs caractéristiques exceptionnelles, telles qu'un faible coût et une flexibilité de production, la simplicité de fonctionnement et une large application dans divers domaines avec un grand nombre de gaz détectables [61]. Ce type de capteur est utilisé dans cette thèse.

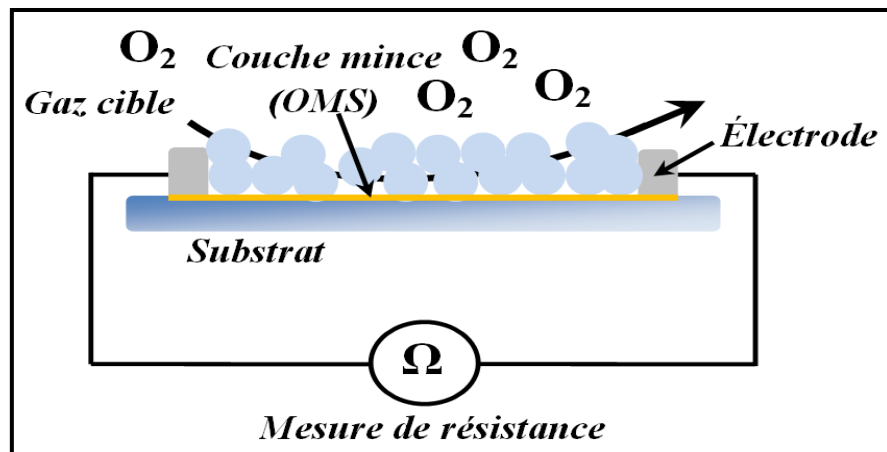


Figure II.24: Schéma illustratif des capteurs de gaz conductimétriques à base d'OMS.

Références bibliographiques

- [1] J. E. Mahan, Physical Vapor Deposition of Thin Films. Wiley-VCH. ISBN: 0-471-33001-9. (2000).
- [2] T.L. Yang, D.H. Zhang, J. Ma, H.L. Ma, Y. Chen, Transparent conducting ZnO:Al films deposited on organic substrates deposited by r.f. magnetron-sputtering, Thin Solid Films. 326 60–62. (1998). [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)00763-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00763-9).
- [3] S. L. Ou, H. R. Liu, S. Y. Wang, D. S. Wu, Co-doped ZnO dilute magnetic semiconductor thin films by pulsed laser deposition: Excellent transmittance, low resistivity and high mobility, Journal of Alloys and Compounds. 663 107–115. (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.101>.
- [4] A. Nanda, V. Singh, R. K. Jha, J. Sinha, S. Avasthi, N. Bhat, Growth-Temperature Dependent Unpassivated Oxygen Bonds Determine the Gas Sensing Abilities of Chemical Vapor Deposition- Grown CuO Thin Films, ACS Appl. Mater. Interfaces. 13 21936–21943. (2021). <https://doi.org/10.1021/acsami.1c01085>.
- [5] C. Y. Tsay, W.T. Hsu, Sol-gel derived undoped and boron-doped ZnO semiconductor thin films: Preparation and characterization, Ceramics International. 39 7425–7432. (2013). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.086>.
- [6] R. Tang, X. Wang, W. Lian, J. Huang, Q. Wei, M. Huang, Y. Yin, C. Jiang, S. Yang, G. Xing, S. Chen, C. Zhu, X. Hao, M. A. Green, T. Chen, Hydrothermal deposition of antimony selenosulfide thin films enables solar cells with 10% efficiency, Nature Energy. 5 587–595. (2020). <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0652-3>.
- [7] T. PrasadaRao, M. C. SanthoshKumar, A. Safarulla, V. Ganesan, S. R. Barman, C. Sanjeeviraja, Physical properties of ZnO thin films deposited a tvarious substrate temperatures using spray pyrolysis, Physica B. 405 2226–2231. (2010). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.02.016>.
- [8] J. Orava, T. Kohoutek, T. Wagner, Deposition techniques for chalcogenide thin films, Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications. 265–309. (2014). <https://doi.org/10.1533/9780857093561.1.265>.

- [9] C. F. Powell, J. H. Oxley, J. M. Blocher, Vapour Deposition, John Wiley & Sons, Inc., USA, ISBN-10: 1-11413-513-5. (1966).
- [10] R. J. M. Palma, A. Lakhtakia, Vapor-Deposition Techniques, book published by Elsevier Inc (chapter 15). ISBN: 9780124159952. (2013). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415995-2.00015-5>.
- [11] A. Inspektor, P. A. Salvador, Architecture of PVD coatings for metalcutting applications: A review, Surface and Coatings Technology. 257 138–153. (2014). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.068>.
- [12] Y. Wang, W. Chen, B. Wang, Y. Zheng, Ultrathin Ferroelectric Films: Growth, Characterization, Physics and Applications, Materials. 7 6377–6485. (2014). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.068>.
- [13] K. Wasa I. Kanno H. Kotera, Handbook of Sputter Deposition Technology. Elsevier Inc. ISBN: 978-1-4377-3483-6. (2012). <https://doi.org/10.1016/C2010-0-67037-4>.
- [14] A. Behera, S. Aich, T. Theivasanthi, Chapter 8 - Magnetron sputtering for development of nanostructured materials, Design, Fabrication, and Characterization of Multifunctional Nanomaterials: Micro and Nano Technologies. 7 177–199. (2022). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820558-7.00002-9>.
- [15] J. Kim, J. Park, G. Yoon, A. Khushabu, Jin-S. Kim, S. Pae, E.C. Cho, J. Yi, Effect of IGZO thin films fabricated by Pulsed-DC and RF sputtering on TFT characteristics, Materials Science in Semiconductor Processing. 120 105264. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106638>.
- [16] M. Bellardita, A. D. Paola, S. Yurdakal, L. Palmisano, Chapter 2 - Preparation of Catalysts and Photocatalysts Used for Similar Processes, Heterogeneous Photocatalysis: Relationships with Heterogeneous Catalysis and Perspectives. 25–56. (2019). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64015-4.00002-X>.
- [17] S. Zhang, L. Zhang, L. Wang, F. Wang, G. Pan, A Flexible e-skin based on micro-structured PZT thin films prepared via a low-temperature PLD method, J. Mater. Chem. C. 4760–4769. (2019). <https://doi.org/10.1039/C8TC06350H>.
- [18] S. Jai, P. K. Srivastava, P. K. Siwach, H. K. Singh, R. S. Tiwari, O. N. Srivastava, PLD Deposited ZnO Films on Different Substrates and Oxygen Pressure: A Study of Surface Morphology and Optical Properties, Science of Advanced Materials. 4 467–474. (2012). <https://doi.org/10.1166/sam.2012.1303>.
- [19] A. M. T. Huerta, M. A. D. Crespo, A. L. Oyama, Chemical Vapor Deposition - Recent Advances and Applications in Optical, Solar Cells and Solid State Devices. InTech. ISBN: 978-953-51-2572-3. (2016). <http://doi.org/10.5772/61559>.
- [20] M. P. Smith, Static and Dynamic Physical Activity are Independently Cardioprotective Throughout Adulthood, ACC International Conferences Best Posters. 73 1108-079. (2019).
- [21] I. Vlassiouk, P. Fulvio, H. Meyer, N. Lavrik, S. Dai, P. Datskos, S. Smirnov, Large scale atmospheric pressure chemical vapor deposition of graphene, Carbon. 54 58–67. (2013). <https://doi.org/10.1166/sam.2012.1303>.
- [22] S. N. Dharmadhikari, Low Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD) of Titanium Nitride: Synthesis and Characterisation, New Jersey Institute of Technology. (1999).

- [23] G. Franz, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Organic Polymers, Processes. 9 980. (2020). <https://doi.org/10.3390/pr9060980>.
- [24] Q. Zhang, D. Sando, V. Nagarajan, Chemical route derived bismuth ferrite thin films and nanomaterials, J. Mater. Chem. C. 4 4092–4124. (2016). <https://doi.org/10.1039/C6TC00243A>.
- [25] A. Verma, F. Khan, D. Kumar, M. Kar, B.C. Chakravarty, S.N. Singh, M. Husain, Sol-gel derived aluminum doped zinc oxide for application as anti-reflection coating in terrestrial silicon solar cells, Thin Solid Films. 518 2649–2653. (2010). <https://doi.org/10.1039/C6TC00243A>.
- [26] Y. H. Hwang, S. J. Seo, B. S. Bae, Fabrication and characterization of sol-gel-derived zinc oxide thin-film transistor, Journal of Materials Research. 25 695–700. (2010). <https://doi.org/10.1557/JMR.2010.0103>.
- [27] S. Sakka, Handbook of Sol-Gel Science and Technology: application of sol-gel technology. Springer US (volume III). (2015).
- [28] B. Ahlem, Etude des propriétés optiques, morphologiques, et photocatalytiques des couches minces de l'oxyde zinc « ZnO » dopé au Fer, Université d'Oum El Bouaghi. (2018).
- [29] C. A. Dargham, Films piézoélectriques sans plomb par une approche sol gel et applications potentielles dans les MEMS, Lebanese American University. 2016.
- [30] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, C. S. Ashiley, Fundamentals of Sol-Gel Dip Coating, Thin Solid Films. 201 97–108. (1991).
- [31] S.M. Attia, J. Wang, G. Wu, j. shen, Review on sol-gel derived coatings: Process, techniques and optical applications, Journal of Materials Science and Technology. 18 211–218. (2002).
- [32] J. Landau, B. Levieh, Dragging of a Liquid by a Moving Plate, Acta Physicochimica U.R.S.S. XVII 1–2. (1942).
- [33] A. Mishra, N. Bhatt, A. K. Bajpai, Chapter 12 - Nanostructured superhydrophobic coatings for solar panel applications, Nanomaterials-Based Coatings: Fundamentals and Applications Micro and Nano Technologies. 397–424. (2019). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815884-5.00012-0>.
- [34] Y.X. Gan, A. H. Jayatissa, Z. Yu, X. Chen, M. Li, Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials, Journal of Nanomaterials. ID 8917013. (2020). <https://doi.org/10.1155/2020/8917013>.
- [35] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Progress in Solid State Chemistry. 32 33–177. (2004). <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>.
- [36] B. PrasadKafle, Chapter 6 - Introduction to nanomaterials and application of UV-Visible spectroscopy for their characterization, Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry. 147–198. (2020). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814866-2.00006-3>.
- [37] S. Kozhukharov, S. Tchaoushev, Spray Pyrolysis Equipment for Various Applications, Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 48 111–118. (2013).

- [38] M. Krunk, A. Katerski, T. Dedova, I. O. Acik, A. Mere, Nanostructured solar cell based on spray pyrolysis deposited ZnO nanorod array, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 92 1016–1019. (2008). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.03.002> .
- [39] B. Fouad, Deposition and analysis of Zinc Oxide thin films elaborated using spray pyrolysis for photovoltaic applications, University of Biskra. 2019.
- [40] L. Max, F. Walter, K. Paul, Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen, *Sitzungsb. k. Bayer. Akad. Wiss., math.-phys.* 303–322. Photographic plates. (1912).
- [41] W. Daranf, M.S. Aida, A. Hafdallah, H. Lekiket, Substrate temperature influence on ZnS thin films prepared by ultrasonic spray, *Thin Solid Films*. 518 1082–1084. (2009). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.227>.
- [42] D. Djouadi, M. Meddouri, A. Chelouche, Structural and optical characterizations of ZnO aerogel nanopowder synthesized from zinc acetate ethanolic solution, *Optical Materials*. 37 567–571. (2014). <http://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.07.023>.
- [43] B. Geenberg, Bragg's law with refraction, *Acta Cryst.* A45 238–241. (1989). <https://doi.org/10.1107/S0108767388012243> .
- [44] O. Abbes, Etude de la diffusion réactive entre Mn et Ge à l'échelle nanométrique pour des applications en spintronique, Université d'aix Marseille. (2013).
- [45] W. Vanderlinde, The early history of the scanning electron microscope. *Journal of Applied Physics*. 53, R1. (1982). <https://doi.org/10.1063/1.331666>.
- [46] Y. Deng, Scannin Electron Microscopy. ASM Technical Books. (2019). <https://doi.org/10.31399/asm.tb.mfadr7.t91110413>.
- [47] E. Haye, Substitutions anioniques et cationiques de films minces d'orthoferrite de lanthane LaFeO₃ élaborés par pulvérisation cathodique magnétron, Université de Lorraine. (2016).
- [48] G. Haugstad, Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications. Jhon Wiley & Sons, New Jersey. ISBN: 978-0-470-63882-8. (2012).
- [49] B. Farés, Synthèse et caractérisations de nanostructures d'oxyde de zinc par voie chimique : vers un dopage de type p pour des applications en optoélectronique, Université de Bejaia. (2017).
- [50] Z. Raheem, Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. Prentice Hall PTR. ISBN: 0-13-177338-0. (2019).
- [51] A. Yangui, Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb : émission de lumière blanche, Universités de Paris-Saclay et de Sfax. (2016).
- [52] F.M. Smits, Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe, *Bell System Technical Journal*. 37 711–718. (1958). <http://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1958.tb03883.x>.
- [53] L.J. Van der Pauw, A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape, *Philips Technical Review*. 20 220–224. (1958).
- [54] L.J. Van der Pauw, A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape, *Philips Research Reports*. 13 1–9. (1958).
- [55] A. S., On a new Action of the Magnet on Electric Currents, *Nature*. 21 361. (1880). <https://doi.org/10.1038/021361a0>.

- [56] G. Patel, D. Chudasama, Investigate the Origin of the Hall Effect, *Nanoscience, Nanoengineering & Applications*. 11 8–16. (2021). <http://doi.org/10.37591/JoNSNEA>.
- [57] T. Lyman, Edwin Herbert Hall (1855-1938), *American Academy of Arts & Sciences*. 74 126–130. (1940). <https://www.jstor.org/stable/20023374>.
- [58] B. Chavillon, *Synthèse et caractérisation d'oxydes transparent conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant*, Université de Nantes. (2011).
- [59] B. Patin, *Matériaux et Dispositifs Optoélectroniques pour la Génération et la Détection de Signaux THz Impulsionnels par Photocommutation à 1,55 μm*, Université de Grenoble. (2013).
- [60] G. Korotcenkov, B.K.Cho, Metal oxide composites in conductometric gas sensors: Achievements and challenges, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 244 182–210. (2017). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.117>.
- [61] M. S. Wagh, G. H. Jain, D. R. Patil, S. A. Patil, L. A. Patil, Modified zinc oxide thick film resistors as NH₃ gas sensor, *Sensors and Actuators B*. 244 128–133. (2006). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.08.030>.

Chapitre III.

**Les oxydes métalliques nanostructurés comme
matériaux semi-conducteurs (OMSs) pour la
détection des gaz**

Chapitre III. Les oxydes métalliques nanostructurés comme matériaux semi-conducteurs (OMSs) pour la détection des gaz	49
III.1. Généralités sur les capteurs de gaz à base d'oxyde métallique semi-conducteurs	50
III.1.1. Principales critères d'évaluation des capteurs de gaz	50
III.1.1.1. Sensibilité	50
III.1.1.2. Température de fonctionnement	51
III.1.1.3. Sélectivité	53
III.1.1.4. Stabilité	53
III.1.1.5. Temps de réponse et de recouvrement	53
III.1.2. Avantages des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs	54
III.2. Phénomènes d'adsorption à la surface des oxydes métalliques semi-conducteurs	55
III.2.1. L'adsorption physique (physisorption)	55
III.2.2. L'adsorption chimique (chimisorption)	56
III.2.3. Désorption	56
III.3.4. Adsorption de l'oxygène	58
III.3. Modèles d'interaction OMS/GAZ	59
III.3.1. Cas d'oxydes métalliques semi-conducteurs type n	59
III.3.2. Cas d'oxydes métalliques semi-conducteurs type p	60
III.4. Mécanismes qui influencent sur les propriétés des capteurs de gaz à base d'OMS	61
III.4.1. Influence externes	61
III.4.1.1. Influence de la température de fonctionnement	61
III.4.1.2. Influence de l'humidité relative	62
III.4.2. Influence internes	63
III.4.2.1. Influence des ajouts métalliques (Dopage)	63
III.4.2.2. Influence de la microstructure	63
Références bibliographiques	66

III.1. Généralités sur les capteurs de gaz à base d'oxyde métallique semi-conducteur

III.1.1. Principales critères d'évaluation des capteurs de gaz

Dans cette partie, nous allons introduire la définition et la compréhension de plusieurs critères d'évaluation les plus importants pour les capteurs de gaz. Ces critères sont la sensibilité, la température de fonctionnement, la sélectivité, la stabilité, le temps de réponse et de recouvrement.

III.1.1.1. Sensibilité

Le premier critère de qualité que l'on cherche pour un capteur est sa sensibilité aux gaz. La sensibilité est la caractéristique du dispositif permettant d'identifier la variation des propriétés

physiques et/ou chimiques du matériau de détection lorsqu'il est exposé au gaz cible. Un capteur de gaz à base d'oxyde métallique semi-conducteur (OMS) est d'autant plus sensible qu'une faible variation de concentration du gaz cible entraînera une variation importante de la résistance mesurée du matériau (OMS). D'une manière générale, la sensibilité n'est pas constante (problème de linéarité) dans ce cas on utilise la réponse relative extraite du calcul différentiel et relatif [1]. Cette réponse dépend de la nature du gaz (réducteur ou oxydant). Elle s'exprime [2]:

- Pour gaz réducteur:

$$\text{Réponse différentielle et relative} = \frac{R_{air} - R_{gaz}}{R_{air}} \quad (\text{III. 1})$$

$$\text{Réponse relative} = \frac{R_{air}}{R_{gaz}} \quad (\text{III. 2})$$

- Pour gaz oxydant:

$$\text{Réponse différentielle et relative} = \frac{R_{gaz} - R_{air}}{R_{gaz}} \quad (\text{III. 3})$$

$$\text{Réponse relative} = \frac{R_{gaz}}{R_{air}} \quad (\text{III. 4})$$

Où R_{air} et R_{gaz} représentent respectivement la résistance sous air et la résistance sous gaz.

La sensibilité aux gaz doit être mesurée sur une plage de températures, à partir de l'étude des sensibilités, une température optimale peut être déterminée.

III.1.1.2. Température de fonctionnement

Le fonctionnement de détection de tout capteur de gaz à base d'oxyde métallique semi-conducteur (OMS) dépend fortement de la température. Ainsi, toutes les mesures doivent être effectuées à un certain nombre de températures. La plage de température qui nous intéresse est inégale pour différents oxydes et différents gaz. En règle générale, les capteurs de gaz à base d'OMS fonctionnent à des températures élevées, bien qu'il existe des capteurs qui fonctionnent à température ambiante. C'est pourquoi on peut dire qu'ils fonctionnent dans la plage allant de la température ambiante (environ 25 °C) à la température de 500 °C. La variation de la température de fonctionnement est utilisée pour trouver la valeur optimale à laquelle la sensibilité atteint sa valeur maximale [3–5]. Dans la plupart des cas, la réponse d'un capteur à certains gaz augmente et diminue avec l'augmentation de la température de fonctionnement, ce qui conduit à la formation d'une courbe volcanique comme illustré sur la **Figure III.1** [6]. Le changement de sensibilité par rapport à la température est principalement dû à l'équilibre entre l'activité des espèces d'oxygènes adsorbés et la désorption des réactifs sur la surface du matériau de détection (OMS). Lorsque la température est relativement basse (cf. zone I de la **Figure III.1**), la sensibilité augmente avec l'augmentation de la température en raison de l'augmentation de l'activité des espèces d'oxygène adsorbé. Plus la température est élevée, plus la désorption des réactifs adsorbés en surface sera facile, ce qui provoque

moins de transfert d'électrons entre le gaz cible et la surface du matériau et diminue ainsi la sensibilité. Par conséquent, une augmentation supplémentaire de la température de fonctionnement entraîne une diminution de la réponse du capteur en raison de la réduction de la couverture de surface par désorption progressive du gaz (cf. zone II de la **Figure III.1**).

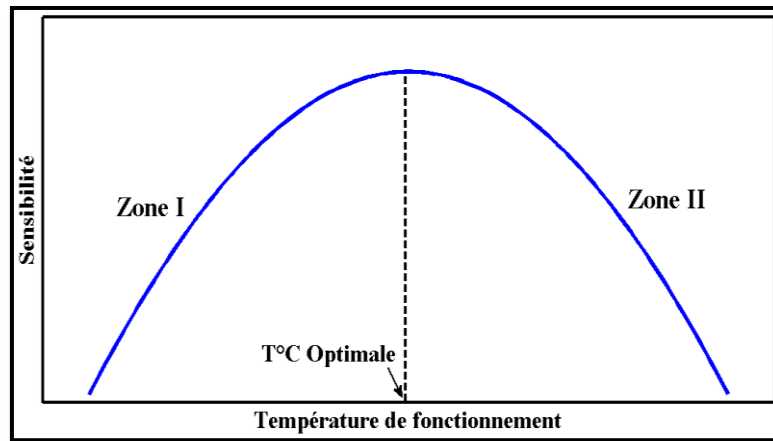


Figure III.1: Illustration de variation de sensibilité typique avec la température de fonctionnement.

Jing Z. et al. ont rapportés des nanoplaque poreuse de ZnO en tant que matériau de détection de deux différents gaz : l'éthanol et le chlorobenzène sous l'influence de la température [7]. La sensibilité maximale au chlorobenzène obtenue était à 200 °C, alors qu'à 380 °C pour l'éthanol (cf. **Figure III.2**).

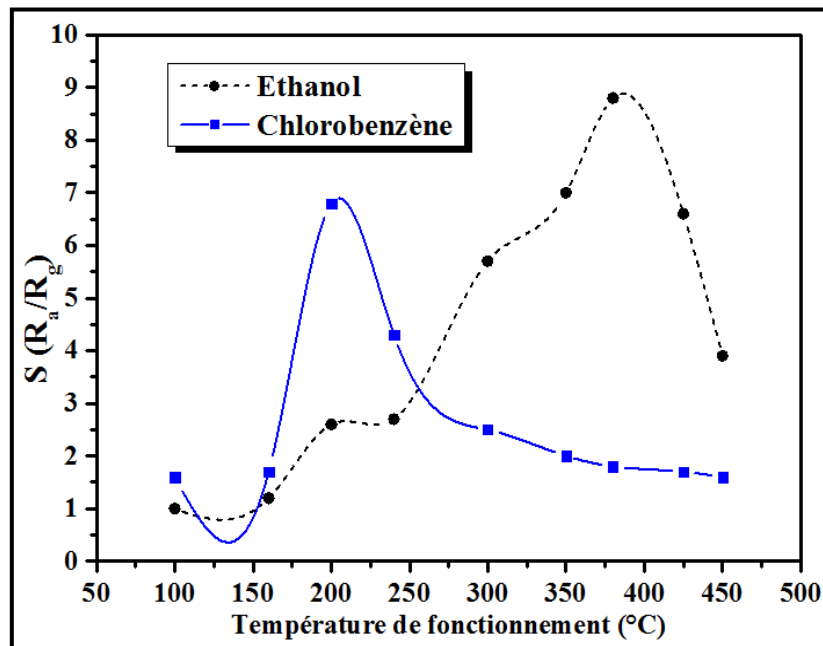


Figure III.2: Réponse au gaz en fonction de la température de fonctionnement du capteur à nanoplaque poreuse de ZnO à 100 ppm de chlorobenzène et d'éthanol [7].

III.1.1.3. Sélectivité

La sélectivité de détection représente la capacité d'un capteur à pouvoir répondre à un certain gaz en présence de gaz interférents. Suivant l'équation (III.5) [8], la sélectivité est définie comme le rapport de la sensibilité (ou de réponse relative) d'un gaz désiré (A) par rapport à un autre gaz (B) dans les mêmes conditions (température de fonctionnement et concentration). Elle constitue la plus grande limitation au développement des capteurs de gaz et plus précisément des capteurs à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs [9]. Un inconvénient majeur de certains OMS en tant que matériau de détection est sa faible sélectivité, en raison de la présence d'une large gamme de sites d'adsorption à sa surface qui ne peuvent pas distinguer la contribution de chaque type de molécules gazeuses [10]. L'un des moyens d'améliorer sa sélectivité est la modification de surface de la matrice de l'oxyde métallique par le dopage avec des métaux de transition ou leurs oxydes, ce qui peut affecter les propriétés électrophysiques et chimiques de la surface [11–13].

$$\text{Sélectivité}_{\text{gaz A/gaz B}} = \frac{\text{Réponse}_{\text{relative}(\text{gaz A})}}{\text{Réponse}_{\text{relative}(\text{gaz B})}} \quad (\text{III. 5})$$

III.1.1.4. Stabilité

La stabilité d'un capteur de gaz est la capacité de produire la même réponse pour la même entrée sur des mesures successives dans des conditions de fonctionnement et d'environnement constantes. La notion de manque de stabilité est associée à des problèmes de dérives temporelles à court et long terme. Ces dérives sont détectées par une évolution des réponses (amplitude, forme) pour un gaz donné ou par la variation de la résistance du capteur à l'air (ligne de base "offset") avec le temps dans les mêmes conditions. Ces dérives peuvent avoir plusieurs origines liées aussi bien au matériau sensible qu'au système de chauffage [14,15]. Les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs sont les types les plus largement utilisés en raison de la stabilité thermique et chimique des oxydes métalliques. La cristallisation et la croissance des grains des oxydes métalliques entraînent un décalage de la résistance du capteur à l'air (ligne de base) ainsi qu'une diminution de la sensibilité d'un capteur. Par conséquent, les matériaux de détection avec une cristallinité plus élevée présentent souvent une meilleure stabilité à long terme que les oxydes métalliques amorphes ou polycristallins [16–18].

III.1.1.5. Temps de réponse et de recouvrement

Une réponse rapide et un comportement de recouvrement sont toujours préférés dans les applications de détection de gaz. Les temps de réponse ou de recouvrement sont exprimés en intervalle de temps ΔT (généralement 90 %) comme le montre la **Figure III.3** [19].

Le temps de réponse est l'intervalle de temps d'un capteur pour obtenir 90 % de la valeur finale, lorsque la concentration totale de gaz est exposée. Il est calculé par l'équation suivante:

$$T_{\text{réponse}} = [t_{0\% \text{Gaz}} \quad t_{90\% \text{Gaz}}] \quad (\text{III. 6})$$

Le temps de recouvrement est l'intervalle de temps d'un capteur lorsqu'il se réduit à 10 % de la valeur maximale après avoir exposé la pleine concentration du gaz. Il est déterminé par l'équation suivante:

$$T_{recouvrement} = [t_{100\%Gaz} \quad t_{10\%Gaz}] \quad (III. 7)$$

En général, les matériaux de détection avec une porosité plus élevée fournissent plus de canaux pour la diffusion des gaz et assurent ainsi une réponse et un recouvrement plus rapides que les matériaux solides [20–23]. L'augmentation de la température de fonctionnement peut également accélérer les comportements de réponse et de recouvrement en améliorant la vitesse de réaction.

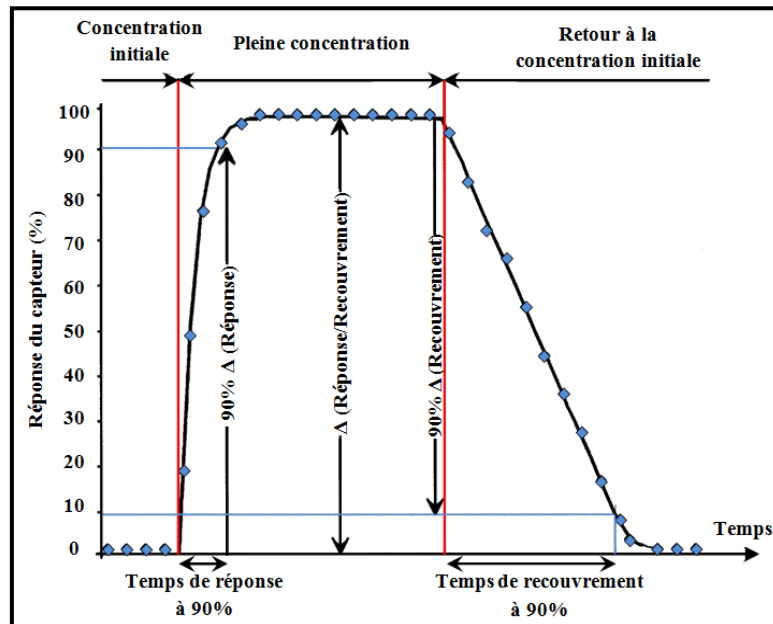


Figure III.3: Variation de la réponse du capteur de gaz à base d'OMS en fonction du temps [19].

III.1.2. Avantages des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs

Ces dernières années, les capteurs de gaz à base d'oxyde métalliques semi-conducteurs (OMS) ont suscité une grande attention et ont été considérés comme les capteurs les plus prometteurs pour la détection des gaz toxiques, inflammables et explosifs tels que CO, NH₃, NO₂ [24–27], y compris les gaz de pétrole liquéfiés (GPL) [28–30]. Au cours des applications pratiques, les oxyde métalliques semi-conducteurs (OMS) produisent une transformation forte de résistance une fois qu'ils touchent les gaz cibles [31], peuvent fournir une sensibilité élevée et montrer une réponse élevée pour une faible concentration [32]. En outre, les OMSs possèdent également des avantages supplémentaires pour les applications de détection, notamment un faible coût de fabrication, une réelle simplicité de fonctionnement basée sur la variation de leur résistance électrique, un temps de réponse/recouvrement rapide, une stabilité

à long terme, une interface électronique simple, une maintenance réduite et une capacité à détecter un grand nombre de gaz.

III.2. Phénomènes d'adsorption à la surface des oxydes métalliques semi-conducteurs

L'adsorption est définie comme la fixation superficielle d'espèces chimiques d'une phase gazeuse ou molécules de gaz «Adsorbat» à la surface de la couche oxydes métallique semi-conducteurs «Adsorbant» grâce à des sites d'adsorption présents en surface: atomes de métal ou d'oxygène, ou des lacunes [33–35].

Ce phénomène «Adsorption» entre le gaz et la couche sensible se traduit par des échanges d'électrons et provoque par la suite des modifications de la résistance de la couche oxydes métallique semi-conducteurs. Selon la nature des interactions et l'énergie mise en jeu (température de fonctionnement) pendant l'interaction entre le gaz et la couche sensible (OMS), l'adsorption peut être classée en deux types: l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Le phénomène inverse qui est la désorption est activé par une croissance du gradient de température [1,36].

III.2.1. L'adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique est définie comme le processus dans lequel la structure d'une molécule ou un atome est instable. L'adsorption physique est également connue sous le nom «physisorption», signifiant une faible interaction entre les molécules gazeuse «Adsorbat» et la surface de l'oxyde métallique semi-conducteur «Adsorbant». Lors d'une physisorption, des forces intermoléculaires d'origine électrostatique entre les adsorbants et les adsorbats de type «Van Der Waals» sont mises en jeu [34], avec des chaleurs d'adsorption de 5 à 20 kJ/mol. Il n'y a pas d'échange d'électrons et aucune nouvelle espèce ne se forme à la surface de l'OMS [37] comme la montre la **Figure III.4**. La physisorption est en général réversible.

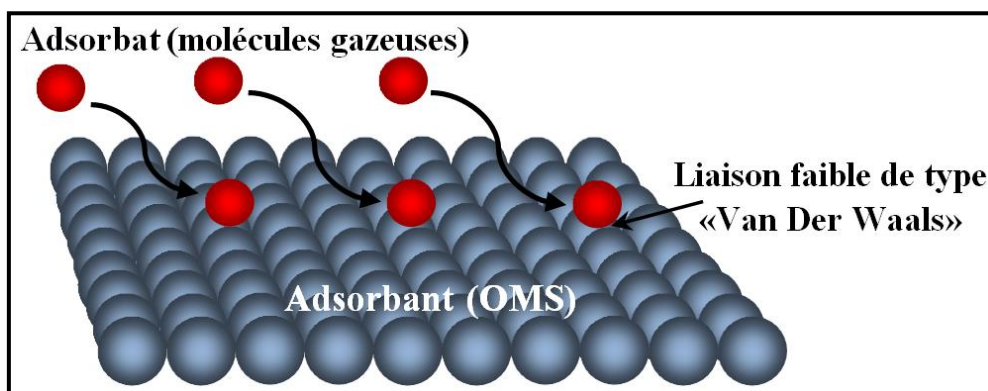


Figure III.4: Principe de L'adsorption physique (physisorption).

III.2.2. L'adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique est définie comme un processus dans lequel les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant sont principalement des réactions chimiques qui font intervenir des échanges d'électrons entre les molécules gazeuses et le matériau sensible (OMS) qui modifie par la suite les propriétés électroniques (résistance électrique) [38]. L'adsorption chimique est également connue sous le nom «chimisorption». La chimisorption est de nature spécifique nécessite la formation des interactions de forte énergie (des liaisons chimiques entre les adsorbants et les adsorbats de nature ioniques ou covalentes) avec des chaleurs d'adsorption importante de l'ordre de 40 à 200 kJ/mol. Suivant les molécules gazeuse et le site d'adsorption (endroits précis de la surface d'OMS), la chimisorption est déclinée en 2 mécanismes différents : moléculaire ou dissociative (aussi appelée ionosorption) si la molécule se décompose sur la surface du matériau sensible pour former des ions et cela pour une température assez élevée (cf. **Figure III.5**) [39]. La chimisorption est souvent irréversible (ou difficilement réversible) [40].

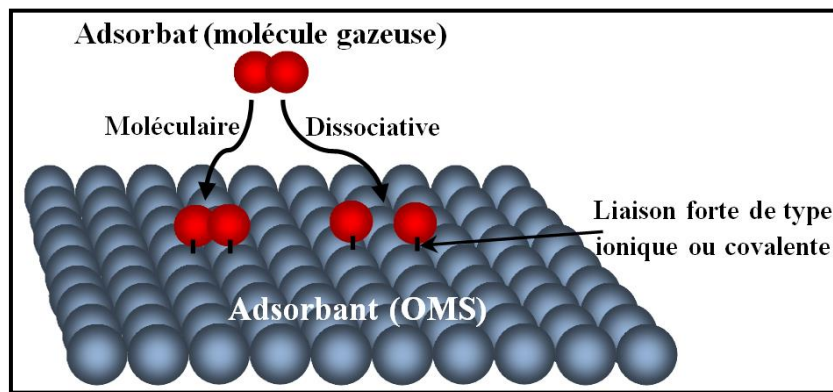


Figure III.5: Principe de L'adsorption chimique (chimisorption) moléculaire et dissociative.

III.2.3. Désorption

Les molécules ou les ions adsorbés peuvent se libérer de la surface du matériau sensible (OMS) s'il y a un apport d'énergie assez important, c'est le phénomène de désorption. La physisorption est aisément réversible car ce phénomène se réalise avec de très faibles énergies de liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant, contrairement à la chimisorption où la molécule gazeuse est fortement liée à la surface du semi-conducteur. Cette dernière nécessitera un apport d'énergie plus important pour être libérée, ce qui va rendre la désorption difficile, et pourra être même irréversible si l'énergie de désorption n'est pas atteinte: c'est l'empoisonnement de surface [40].

Des recombinaisons entre les espèces adsorbées sur la surface et celles dans la phase gazeuse peuvent conduire à plusieurs mécanismes de désorption [40–42]:

- **Désorption atomique simple**

C'est la capacité d'un atome de quitter le matériau et retourner dans sa phase gazeuse initiale car l'atome possède suffisamment d'énergie cinétique pour être désorbé (cf. **Figure III.6**).

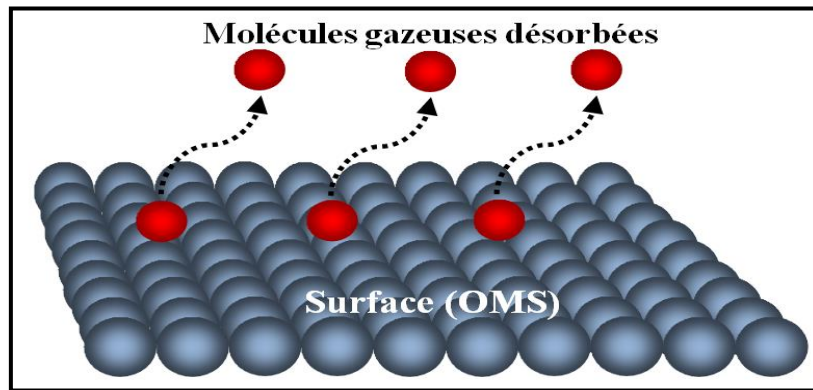


Figure III.6: Phénomène de désorption simple.

- **Désorption avec recombinaison d'Eley-Rideal**

Dans ce mécanisme, une espèce en phase gazeuse va réagir avec une espèce adsorbée en surface du matériau, l'atome ou la molécule issu(e) de la phase gazeuse aura la capacité d'entrer en collision avec un autre atome ou une molécule déjà adsorbé(e) à la surface du matériau en créant une liaison chimique entre les deux espèces. La nouvelle espèce ainsi créée pourra par la suite être désorbée de la surface (cf. **Figure III.7**).

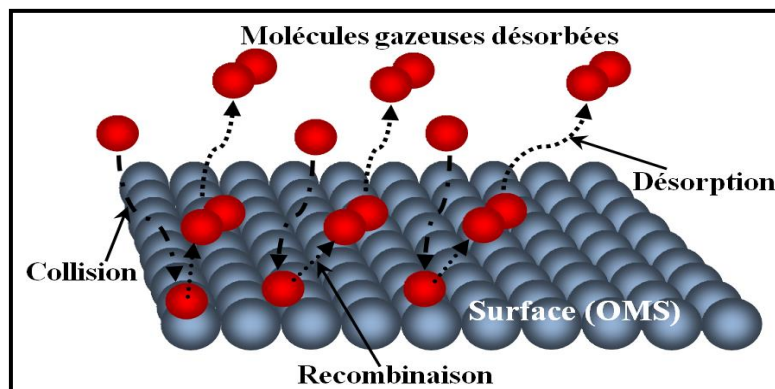


Figure III.7: Phénomène de désorption avec recombinaison d'Eley-Rideal.

- **Désorption avec recombinaison de Langmuir-Hinshelwood**

Ce mécanisme consiste à mettre en jeu les espèces (atomes, ions ou molécules) adsorbées auparavant sur la surface qui sont en équilibre thermique avec la surface et peuvent se recombinaison entre elles lors de leurs diffusions, afin de produire une nouvelle espèce qui pourra subir une désorption rapide (cf. **Figure III.8**). Ce phénomène aura lieu uniquement si l'une des espèces a l'énergie nécessaire pour migrer vers un autre. Cette désorption nécessite des réactions à haute température afin de pouvoir rompre les liaisons avec la surface.

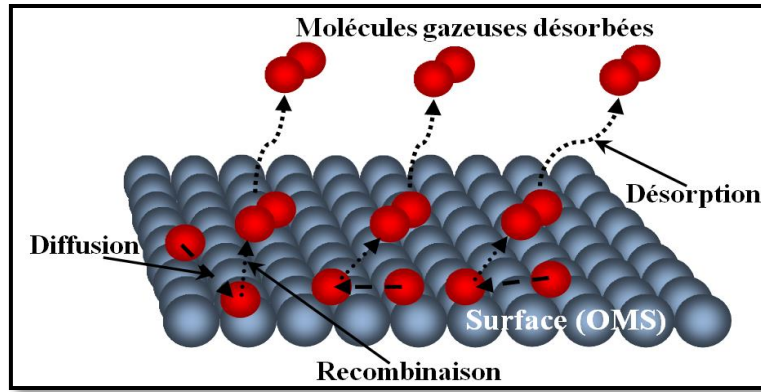
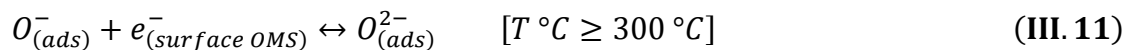
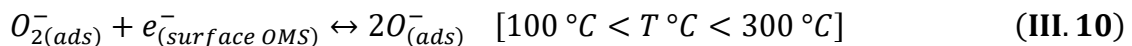
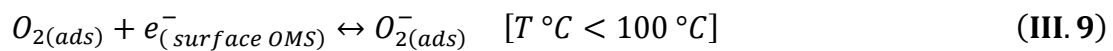


Figure III.8: Phénomène de désorption avec recombinaison de Langmuir-Hinshelwood.

III.3.4. Adsorption de l'oxygène

La présence d'oxygène constitue une importance primordiale dans les réactions de détection des gaz par les capteurs à base d'oxyde métallique semi-conducteur, puisqu'ils sont (sauf exception) destinés à fonctionner dans l'air, où la détection est essentiellement basée sur la variation de sa concentration à la surface de la couche sensible (OMS). L'adsorption de l'oxygène s'accompagne d'un transfert partiel d'électrons du matériau sensible vers les niveaux énergétiques de l'oxygène, qui se traduit à une variation de la concentration des électrons au niveau de la couche sensible. Cette modification dépend essentiellement de la nature de l'OMS utilisé (type n ou type p) [43]. Les molécules d'oxygène neutre adsorbées ($O_{2(ads)}$) sont partiellement ionisées en ions moléculaires (O_2^-) et atomiques (O^- , O^{2-}) à la surface de l'OMS en fonction de la température de travail. Généralement, en dessous de 100 °C, la forme moléculaire domine tandis qu'au-dessus de cette température, on trouve les espèces atomiques (cf. Figure III.9) [44,45].

Les conversions successives des différents ions d'oxygène sont décrites par les équations suivantes [46]:



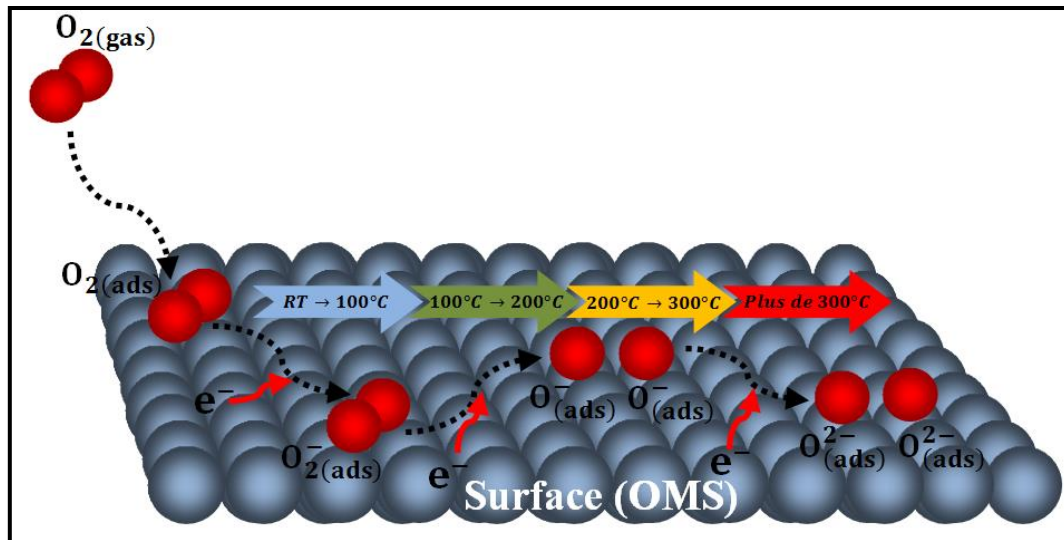


Figure III.9: Principe d'adsorption de l'oxygène sur la surface de l'OMS.

III.3. Modèles d'interaction OMS/GAZ

Nous avons vu précédemment que le phénomène d'adsorption regroupe deux types d'interactions selon les énergies mises en jeu. L'adsorption chimique ou chimisorption est un processus fondamental dans la détection de gaz. L'influence des espèces chimisorbées en surface sur la réponse du capteur est particulièrement bien décrite par les modèles de Wolkenstein et de Langmuir [47]. Le plus souvent, un changement de résistance ou de conductivité du matériau agit comme une entrée pour un système de détection de gaz. Mais la variation de la résistance du matériau dépend du type de matériau sensible et du gaz cible. Le comportement de la résistance d'un semi-conducteur de type n avec un gaz réducteur ressemble à celui d'un semi-conducteur de type p avec un gaz oxydant et vice versa. Dans ce qui suit nous allons successivement présenter les principes relatifs à l'adsorption d'un gaz (réducteur/oxydant) sur la surface du matériau sensible (type n/ type p) et les mécanismes de recombinaison qui l'accompagnent.

III.3.1. Cas d'oxydes métalliques semi-conducteurs type n

Dans le cas où l'adsorbant est un oxyde métallique semi-conducteur de type n et l'adsorbat est un gaz réducteur (donneurs d'électrons par exemple, H_2), le processus de la réaction chimique va entraîner une diminution de la zone de déplétion des électrons et réduit la barrière de potentielle de l'énergie ($\Delta\phi$). En conséquence, la résistance de surface de l'OMS est diminuée, et cela se fait par la libération des électrons dans la bande de conduction qui provient de l'interaction avec les ions d'oxygène (O_2^- , O^- , O^{2-}) chimisorbées précédemment à la surface de l'OMS. La résistivité surfacique du matériau varie avec la quantité de gaz adsorbé. En revanche, si l'adsorbat est un gaz oxydant (accepteurs d'électrons par exemple, NO_2), la réaction avec les ions d'oxygène chimisorbés captera les électrons, ce qui élargira la zone de déplétion des électrons, entraînant une augmentation de la barrière de potentielle de l'énergie ($\Delta\phi$). En conséquence, la résistance de surface de l'OMS est augmentée. En résumé, la résistance des capteurs à base d'OMS de type n sera diminuée en présence des gaz

réducteurs, alors que leur résistance sera augmentée en présence des gaz oxydants. Le mécanisme de détection des OMS de type n au gaz réducteur/oxydant est représenté schématiquement sur la **Figure III.10** [46].

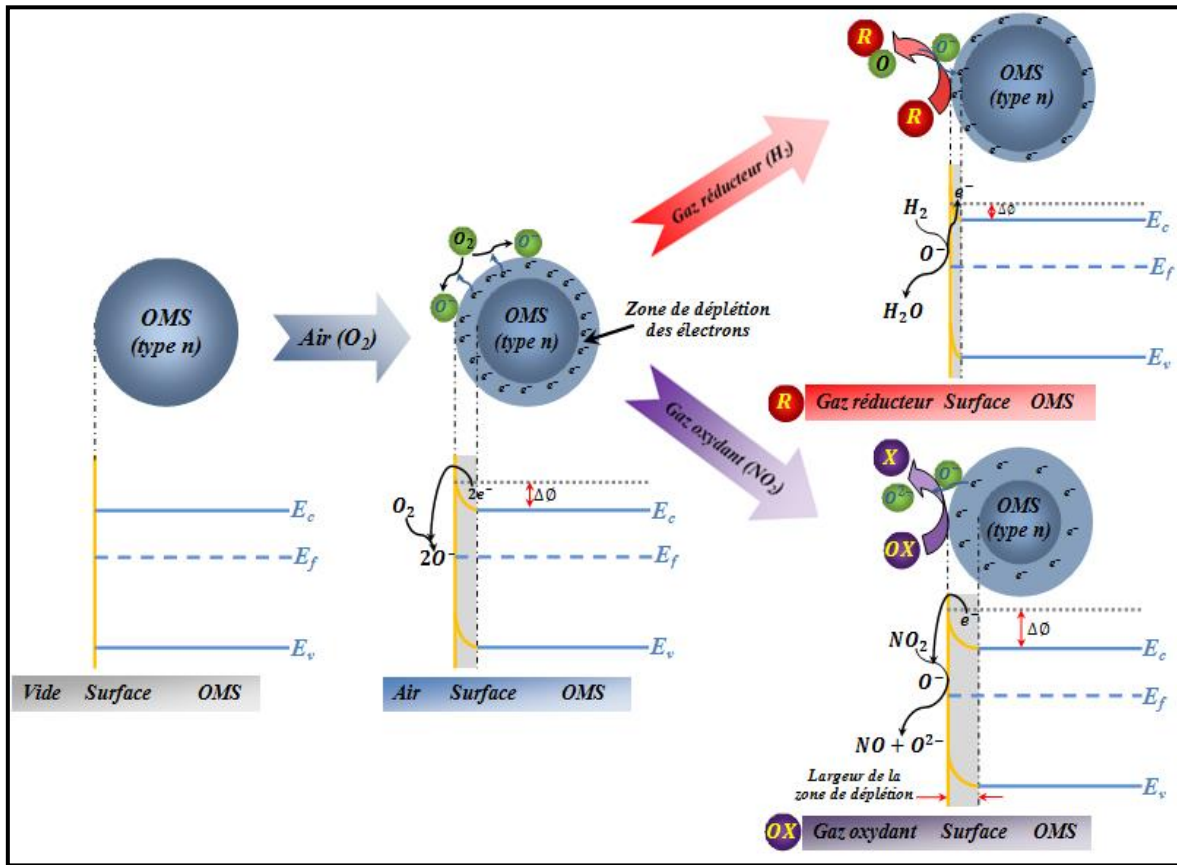


Figure III.10: Illustration schématique du mécanisme de détection de gaz d'un oxyde métallique semi-conducteur (OMS) de type n et de son changement de bande d'énergie dans : l'air, gaz réducteur (H_2) et oxydant (NO_2) [46].

III.3.2. Cas d'oxydes métalliques semi-conducteurs type p

Dans le cas où l'adsorbant est un oxyde métallique semi-conducteur de type p et l'adsorbant est un gaz réducteur (donneurs d'électrons par exemple, H_2), Lorsque les molécules de gaz réducteur sont adsorbées à la surface de l'OMS, la réaction entre les molécules de gaz et les ions d'oxygène (O_2^- , O^- , O^{2-}) chimisorbées précédemment à la surface de l'OMS libérera des électrons, qui se combineront avec les trous, entraînant une augmentation du niveau de Fermi et une réduction de la couche d'accumulation de trous. Par conséquent, la résistivité de la couche d'OMS est augmentée. Cependant, pour les gaz oxydants (par exemple, NO_2), plus d'électrons libres sont capturés à la surface de l'OMS de type p. Cela augmente considérablement les concentrations de porteurs de trous, entraînant ainsi une diminution de la résistivité de la couche d'OMS. En résumé, la résistance des capteurs à base d'OMS de type p sera augmentée en présence des gaz réducteurs, alors que leur résistance sera diminuée en présence des gaz oxydants. Le mécanisme de détection des OMS de type p au gaz réducteur/oxydant est représenté schématiquement sur la **Figure III.11** [46].

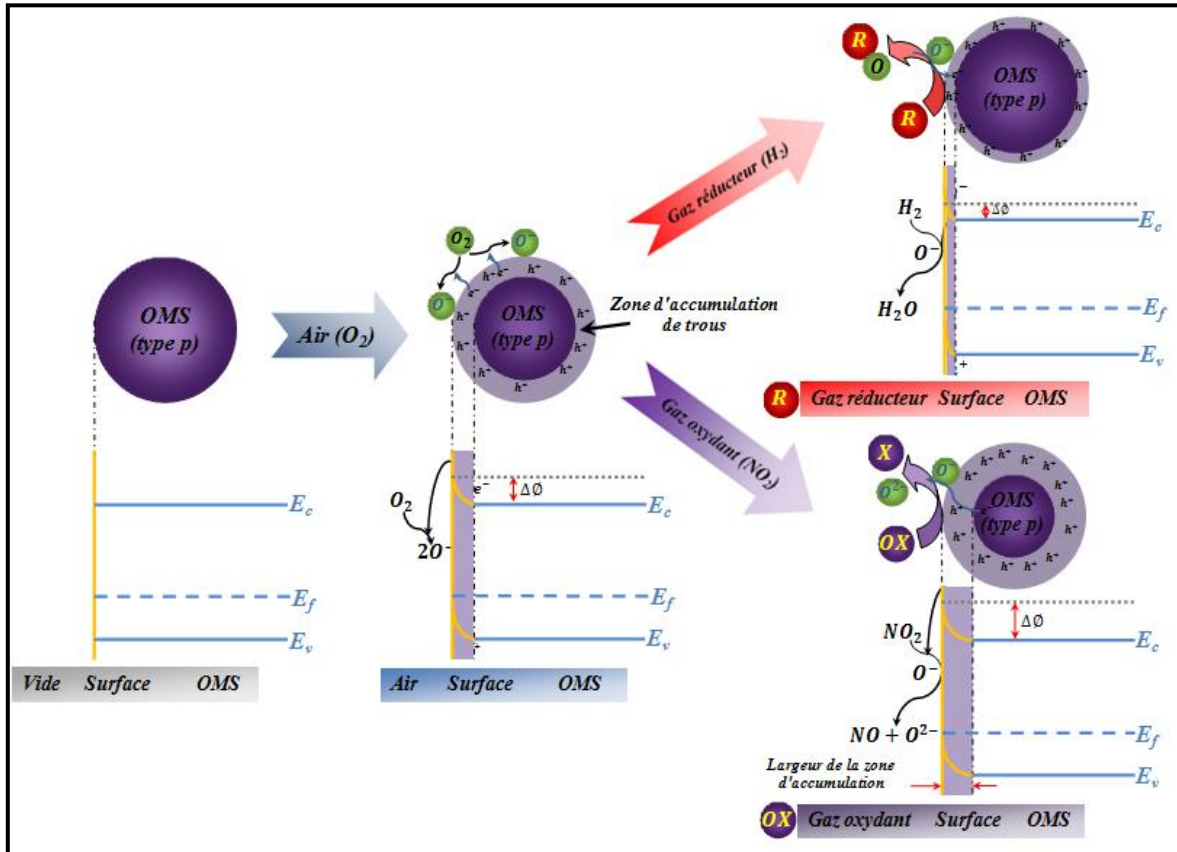


Figure III.11: Illustration schématique du mécanisme de détection de gaz d'un oxyde métallique semi-conducteur (OMS) de type p et de son changement de bande d'énergie dans : l'air, gaz réducteur (H_2) et oxydant (NO_2) [46].

III.4. Mécanismes qui influencent sur les propriétés des capteurs de gaz à base d'OMS

L'influence sur les performances de détection de gaz des oxydes métalliques semi-conducteurs dépendent fortement de facteurs internes et externes, et sont liés à l'environnement de détection tel que : la température de fonctionnement et l'humidité relative, et à la morphologie de la couche sensible tel que : les ajouts métalliques (Dopage) et la microstructure de la couche de détection (la taille des grains, le rapport surface / volume de matériau). Cette partie vise à fournir une compréhension approfondie de l'effet des facteurs internes et externes qui influencent les performances d'un capteur de gaz à OMS et en particulier la sensibilité et la sélectivité.

III.4.1. Influences externes

III.4.1.1. Influence de la température de fonctionnement

Les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs fonctionnent généralement à haute température (≥ 150 °C), et leur réponse dépend fortement de la température [48]. En effet, Comme nous l'avons relèvé auparavant, la température a un effet dans les principaux

mécanismes physico-chimiques qui se déroulent à la surface de l'OMS telles que les phénomènes d'adsorption et de désorption de substances chimiques sur la surface de la couche sensible. Aussi la couverture de surface par des molécules ou des espèces ioniques et d'autres réactions chimiques sont affectés par la température. Pour un capteur donné, la réponse la plus élevée pour un gaz spécifique est obtenue à une température spécifique dite optimale, où l'équilibre est atteint entre le taux d'adsorption et de désorption. La température dite optimale est différente d'un gaz à l'autre, ce qui permet de distinguer le gaz étudié des gaz interférents. Donc l'optimisation de la température de fonctionnement du capteur par la détection d'un gaz cible est généralement utilisée pour améliorer la sélectivité. Aussi, Les réponses dynamiques du capteur telles que le temps de réponse, le temps de recouvrement et les caractéristiques statiques dépendent également de la température de fonctionnement car les réactions cinétiques entre les surfaces de l'OMS et les gaz dépendent de la température [49]. L'utilisation de hautes températures (≥ 150 °C) de fonctionnement affranchissent le problème d'humidité.

III.4.1.2. Influence de l'humidité relative

L'humidité relative de l'environnement, qui réagit comme un gaz réducteur, peut fortement affecter la ligne (résistance) de base et la sensibilité du capteur. La variation de ce paramètre à la surface des OMSs peut influencer les performances du capteur pendant son travail. Plusieurs études ont montré que les capteurs de gaz à base d'oxyde métalliques semi-conducteurs sont sensibles à la vapeur d'eau et leur réponse aux gaz peut être affectée par l'humidité ambiante [50,51]. En effet, la vapeur d'eau a une grande influence. Pour expliquer leur influence sur la détection du gaz, deux considérations peuvent être faites:

- Premièrement, un inconvénient réside à la limitation de la détection. En présence d'humidité, l'adsorption des molécules d' H_2O réduit le nombre de sites d'adsorption disponibles, ce qui réduit le nombre d'espèces d'oxygène adsorbées à la surface de l'oxyde métalliques semi-conducteurs [52].
- La deuxième chose, un avantage quand elle favorise la détection. Les molécules d'eau adsorbées à la surface de l'oxyde métallique semi-conducteur sont impliquées dans la réaction d'adsorption dissociative et forment des ions hydroxyles (OH^-) et hydrogènes (H^+) à une température de fonctionnement spécifique [53], comme indiqué dans l'équation (III.12) [54]:



Les groupements hydroxyles OH^- agissent comme des donneurs d'électrons, impliquant une augmentation de la conductivité conduisant à une diminution de la résistance du capteur [55,56]. D'autres auteurs ont montré que le groupement hydroxyle OH^- peut avoir un rôle de catalyseur pour la décomposition de la molécule gazeuse et sur l'augmentation de la sensibilité du capteur [57,58].

III.4.2. Influences internes

III.4.2.1. Influence des ajouts métalliques (Dopage)

Il a été prouvé que le dopage, l'ajout d'élément(s) extrinsèque(s) spécifique(s), améliore efficacement les performances de détection de gaz pour les capteurs à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs. Le dopage est un moyen efficace d'influencer non seulement les propriétés électroniques mais aussi les propriétés structurales des grains, telles que la taille et la forme; en effet, les propriétés électroniques et structurales contribuent à l'amélioration du comportement de détection [59]. Le dopage avec des éléments métalliques est un moyen efficace d'améliorer la propriété de détection de gaz des capteurs à oxyde métallique semi-conducteurs, car le dopage peut moduler efficacement les paramètres de la cellule cristalline et l'adsorption d'oxygène. Le rayon ionique de certains éléments métalliques est similaire à celui des oxydes métalliques semi-conducteurs (Zn, Sn, In, Ni, etc.), il est donc facile de le substituer dans la matrice de l'oxyde métallique. Par conséquent, le dopant métallique peut considérablement influencer le défaut ou la concentration de porteurs dans les matériaux et influencer davantage les performances de détection. Plusieurs éléments métalliques tels que Fe [60–62], Ti [63,64], Mo [65,66], Co [67,68], Cr [69,70], Cu [71,72] sont utilisés comme dopants pour améliorer les performances de détection de gaz.

Le fer (Fe) est chimiquement stable et considéré comme l'un des dopants les plus prometteurs car il peut facilement s'intégrer dans la matrice de Zn en tant que site de substitution ou interstitiel en raison de leur rayonnement ionique similaire ($r_{Fe^{2+}} = 0,78 \text{ \AA}$ / $r_{Fe^{3+}} = 0,64 \text{ \AA}$ et $r_{Zn^{2+}} = 0,74 \text{ \AA}$) [73,74]. En effet, Il a été trouvé que les nanoparticules de fer intégrées dans la matrice d'oxyde de Zinc peuvent affecter la microstructure et ainsi modifier la résistance du capteur de gaz de deux manières, à savoir la sensibilisation chimique et la sensibilisation électronique. Pour la sensibilisation chimique, le Fe a été utilisé comme catalyseur pour favoriser la formation de sites plus actifs et la dissociation des molécules d'oxygène et gaz cible. Pour la sensibilisation électronique, le Fe a joué le rôle d'accepteur d'électrons à la surface d'OMS (ZnO). Cela nous a motivés dans notre travail à utiliser le fer comme dopant dans l'oxyde de zinc pour les investigations de détection d'isobutane ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$).

III.4.2.2. Influence de la microstructure

Deux paramètres clés, à savoir la taille des grains ainsi que la morphologie de la couche mince, affectent les performances de détection de gaz cible du capteur de gaz à base d'oxyde métallique semi-conducteur. Les influences des ces deux paramètres sont les suivantes :

III.4.2.2.a. Influence de la taille des grains

La réduction de la taille des grains à l'échelle nanométrique est l'une des stratégies les plus efficaces pour l'amélioration des propriétés de détection de gaz. En d'autres termes, la sensibilité d'un capteur de gaz est directement affectée par la taille des grains [75]. Pour mieux comprendre l'impact de la taille des grains sur la sensibilité, Xu et al. ont proposés un modèle pour illustrer l'effet granulométrique remarquable [76]. Comme le montre la **Figure**

III.12. Les grains dans le matériau de détection (OMS) sont connectés les uns aux autres soit par des contacts de col ou de joint de grain [77,78].

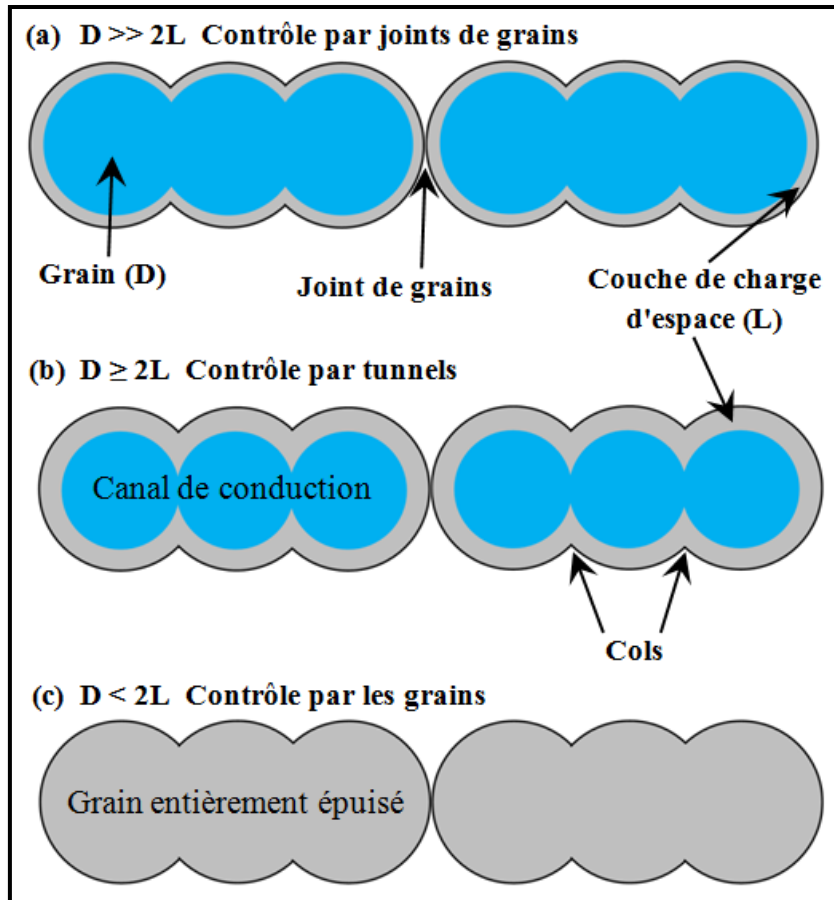


Figure III.12: Modèle schématique de l'effet de la taille des grains sur les propriétés des capteurs de gaz à base d'OMS : (a) $D \gg 2L$; (b) $D \geq 2L$; (c) $D < 2L$ [77].

Il existe trois cas en ce qui concerne les relations entre la taille des grains (D) et la largeur de la couche de charge d'espace (L) aussi appelée couche de déplétion, qui sont décrits en termes de contrôle de joint, de contrôle de col et de contrôle de grain.

- Lorsque la taille des grains (D) est suffisamment grosse ($D \gg 2L$), la plupart des grains n'étaient pas affectés par les interactions de surface avec le gaz. La conductivité du capteur a été fournie par les barrières aux joints de grains, comme le montre la **Figure III.12(a)**. Par conséquent, le joint de grain contrôlait le mécanisme de détection de gaz. Dans ce cas la sensibilité au gaz est relativement indépendante de la taille des grains [79,80].
- Lorsque la taille des grains D est égale au double de L ($D \geq 2L$), la couche de charge d'espace autour de chaque col formait un canal de conduction, comme le montre la **Figure III.12(b)**. La conductivité pourrait être décidée conjointement par la section transversale de ces canaux et les barrières aux joints de grains, résultant en une sensibilité accrue. De

plus, la sensibilité du matériau de détection est devenue dépendante de la taille des grains et a augmenté avec la réduction de la taille des grains [81].

- Lorsque la taille des grains D est inférieure à L ($D < 2L$), la couche de charge d'espace s'étendait à travers les grains entiers. Comme le montre la **Figure III.12(c)**, les grains étaient presque entièrement appauvris en porteurs de charge mobiles. Les canaux de conduction entre les grains se sont égarés, ce qui a considérablement diminué la conductivité. En raison de l'absence de barrières significatives pour le transfert de charge dans les joints de grains, les bandes d'énergie étaient presque plates à travers les grains. De toute évidence, la sensibilité du matériau de détection était contrôlée par les grains. Il a été constaté que la sensibilité du capteur est plus importante dans le cas de $D < 2L$ [80].

III.4.2.2.b. Influence de la morphologie

La réponse des capteurs de gaz à oxyde métallique semi-conducteurs est basée sur l'interaction entre les gaz cibles et les espèces d'oxygène adsorbées [82,83]. Le processus d'adsorption-diffusion-désorption se produit à la surface du capteur d'OMS. Par conséquent, les performances de détection de gaz sont influencées par la morphologie de l'oxyde métallique semi-conducteur. La morphologie du capteur peut être classée en gros comme couche compacte et couche poreuse [53]. Dans la couche compacte, l'interaction avec les gaz cibles n'a lieu qu'à la surface géométrique du capteur car les molécules gazeuses ne peuvent pas pénétrer dans la couche de détection. Dans la couche poreuse, les molécules gazeuses peuvent pénétrer et interagir avec les grains internes de la couche. Il est donc certain que plus le rapport surface / volume des matériaux est élevé, plus la sensibilité de détection de gaz est élevée. Le **Tableau III.1** offre une liste de recherches précédentes de capteurs OMS de différentes morphologies et montre que la sensibilité dépend fortement de la morphologie des nanostructures de l'OMS.

Tableau III.1: Valeurs de la résistivité et de la mobilité de l'oxyde de zinc rapporté dans la littérature.

Matériau (OMS)	Nanostructure	Méthode de synthèse	Gaz cible	Sensibilité	Référence
ZnO dopé Fe	Nanoellipsoïdes	Hydrothermique	NO ₂ , 100 ppm	209,8 ($R_a - R_g$)/ R_a	[26]
ZnO	Nanotiges	Hydrothermique	LPG, 5000 ppm (0, 5 Vol.%)	80 ($I_g - I_a$)/ I_a	[28]
ZnO dopé Fe	Nanofeuilles	Hydrothermique	CH ₃ CH ₂ OH, 500 ppm	52,5 (R_a/R_g)	[73]
ZnO dopé Ti	Nanotétrapodes	CVD	CH ₃ CH ₂ OH, 1000 ppm	57 (R_a/R_g)	[84]
ZnO/Au	Nanofils	Hydrothermique	CH ₃ CH ₂ OH, 100 ppm	33,6 (R_a/R_g)	[85]

Références bibliographiques

- [1] M. A. El Romh, Oxydes sans plomb pour la détection de gaz : OSPÉGAZ, Université de Littoral Côte D'opale. (2016).
- [2] A. A. Abicha, Elaboration et caractérisation de AZO 2% en couches minces et son application à la détection de gaz par la mesure du bruit basse fréquence, Université de Littoral Côte D'opale. (2019).
- [3] Y. H. Navale, S. T. Navale, F. J. Stadler, N. S. Ramgir, et V. B. Patil, Enhanced NO₂ sensing aptness of ZnO nanowire/CuO nanoparticle heterostructure-based gas sensors, *Ceramics International*. 45 1513–1522. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.022>.
- [4] L. Mei, J. Deng, X. Yin, M. Zhang, Q. Li, E. Zhang, Z. Xu, L. Chen, T. Wang, Ultrasensitive ethanol sensor based on 3D aloe-like SnO₂, *Sensors and Actuators B*. 166-167 7–11. (2012). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.06.054>.
- [5] X. Zhang, W. Lan, J. Xu, Y. Luo, J. Pan, C. Liao, L. Yang, W. Tan, X. Huang, ZIF-8 derived hierarchical hollow ZnO nanocages with quantum dots for sensitive ethanol gas detection, *Sensors and Actuators B*. 289 144–152. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.03.090>.
- [6] Y. Deng, *Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing*. Springer Nature Singapore Pte Ltd. ISBN: 978-981-13-5852-4. (2019). <https://doi.org/10.1007/978-981-13-5853-1>.
- [7] Zhihong Jing, J. Zhan, Fabrication and Gas-Sensing Properties of Porous ZnO Nanoplates, *Adv. Mater.* 20 4547–4551. (2008). <https://doi.org/10.1002/adma.200800243>.
- [8] C. C. César, Élaboration et caractérisation d'un réseau de nanofils de ZnO par méthode hydrothermale et son application à la détection de gaz, Université de Paris-Est. (2013).
- [9] M. A. Portnoff, R. Grace, A. M. Guzman, P. D. Runco, L. N. Yaunopoulos, Enhancement of MOS gas sensor selectivity by 'on-chip' catalytic filtering, *Sensors and Actuators B*. 5 231–235. (1991). [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(91\)80253-G](https://doi.org/10.1016/0925-4005(91)80253-G).
- [10] D. R. Miller, S. A. Akbar, P. A. Morris, Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review, *Sensors and Actuators B*. 204 250–272. (2014). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.07.074>.
- [11] J. Ma, Y. Ren, X. Zhou, L. Liu, Y. Zhu, X. Cheng, P. Xu, X. Li, Y. Deng, D. Zhao, Pt Nanoparticles Sensitized Ordered Mesoporous WO₃ Semiconductor: Gas Sensing Performance and Mechanism Study, *Adv. Funct. Mater.* 28 1705268. (2018). <https://doi.org/10.1002/adfm.201705268>.
- [12] Y. Wang, X. Cui, Q. Yang, J. Liu, Y. Gao, P. Sun, G. Lu, Preparation of Ag-loaded mesoporous WO₃ and its enhanced NO₂ sensing performance, *Sensors and Actuators B*. 225 544–552. (2016). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.11.065>.
- [13] S. Arunkumar, T. Hou, Y. Kim, B. Choi, S. H. Park, S. Jung, D. Lee, Au Decorated ZnO hierarchical architectures: Facile synthesis, tunable morphology and enhanced CO detection at room temperature, *Sensors and Actuators B*. 243 990–1001. (2017). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.152>.
- [14] S. Shukla, S. Seal, A Novel Theoretical Model for Semiconductor Oxide Gas Sensor, *MRS Online Proceedings Library*. 828 161–166. (2004). <https://doi.org/10.1557/PROC-828-A4.2>.

- [15] G. Korotcenkov, B. K. Cho, Engineering approaches to improvement of conductometric gas sensor parameters. Part 2: Decrease of dissipated (consumable) power and improvement stability and reliability, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 198 316–341. (2014). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.03.069>.
- [16] J. W. Gong, Q. F. Chen, M. R. Lian, N. C. Liu, C. Daoust, Temperature Feedback Control for Improving the Stability of a Semiconductor–Metal–Oxide (SMO) Gas Sensor, *IEEE Sensors Journal*. 6 139–145. (2006). <https://doi.org/10.1109/JSEN.2005.844353>.
- [17] G. Korotcenkov, B. K. Cho, The role of grain size on the thermal instability of nanostructured metal oxides used in gas sensor applications and approaches for grain-size stabilization, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 58 167–208. (2012). <http://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2012.07.001>.
- [18] M. Tiemann, Porous Metal Oxides as Gas Sensors, *Chem. Eur. J.* 13 8376–8388. (2007). <http://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2012.07.001>.
- [19] F. Ménil, Modélisation des temps de réponse des capteurs chimiques Modelling of the response times of chemical sensors, *C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie / Chemistry*. 4 899–904. (2001). [https://doi.org/10.1016/S1387-1609\(01\)01334-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1609(01)01334-2).
- [20] T. Wagner, C. D. Kohl, M. Fröba, M. Tiemann, Gas Sensing Properties of Ordered Mesoporous SnO₂, *Sensors*. 6 318–323. (2006). <https://doi.org/10.3390/s6040318>.
- [21] T. Wagner, S. Haffer, C. Weinberger, D. Klaus, M. Tiemann, Mesoporous materials as gas sensors, *Chem. Soc. Rev.* 42 4036–4053. (2013). <https://doi.org/10.1039/C2CS35379B>.
- [22] X. Sun, H. Hao, H. Ji, X. Li, S. Cai, C. Zheng, Nanocasting Synthesis of In₂O₃ with Appropriate Mesostructured Ordering and Enhanced Gas-Sensing Property, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 401–409. (2014). <https://doi.org/10.1021/am4044807>.
- [23] T. Wagner, C.D. Kohl, S. Morandi, C. Malag, N. Donato, M. Latino, G. Neri, M. Tiemann, Photoreduction of Mesoporous In₂O₃: Mechanistic Model and Utility in Gas Sensing, *Chem. Eur. J.* 18 8216–8223. (2012). <https://doi.org/10.1002/chem.201103905>.
- [24] C. Özbek, S. Okur, Ö. Mermer, M. Kurt, S. Sayın, M. Yılmaz, Effect of Fe doping on the Co gas sensing of functional calixarene molecules measured with quartz crystal microbalance technique, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 215 464–470. (2015). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.004>.
- [25] Y. Vijayakumar, P. Nagaraju, V. Yaragani, S.R. Parne, N.S. Awwad, M.V.R. Reddy, Nanostructured Al and Fe co-doped ZnO thin films for enhanced ammonia detection, *Physica B*. 581 411976. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411976>.
- [26] R.S. Ganesh, V.L. Patil, E. Durgadevi, M. Navaneethan, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, S. Kawasaki, P.S. Patil, Y. Hayakawa, Growth of Fe doped ZnO nanoellipsoids for selective NO₂ gas sensing application, *Chemical Physics Letters*. 734 136725. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136725>.
- [27] J. Zhao, T. Yang, Y. Liu, Z. Wang, X. Li, Y. Sun, Y. Du, Y. Li, G. Lu, Enhancement of NO₂ gas sensing response based on ordered mesoporous Fe-doped In₂O₃, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 191 806–812. (2014). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.09.118>.

- [28] S.S. Nkosi, I. Kortidis, D.E. Motaung, R.E. Kroon, N. Leshabane, J. Tshilongo, O.M. Ndwandwe, The effect of stabilized ZnO nanostructures green luminescence towards LPG sensing capabilities, *Materials Chemistry and Physics*. 242 122452. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122452>.
- [29] B. Sahoo, K.J. Sankaran, R. Sakthivel, S.K. Pradhan, D. Behera, Effect of Fe-In co-doping on microstructural, optical, electrical and LPG response properties of spray pyrolytic ZnO thin films, *Superlattices and Microstructures*. 146 106666. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106666>.
- [30] P.K. Singh, N. Singh, M. Singh, S.K. Singh, P. Tandon, Development and characterization of varying percentages of Ru-doped ZnO ($x\text{Ru:ZnO}$; $1\% \leq x \leq 5\%$) as a potential material for LPG sensing at room temperature, *Applied Physics A*. 126 321. (2020). <https://doi.org/10.1007/s00339-020-3439-2>.
- [31] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao, Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors, *Sensors*. 10 2088–2106. (2010). <https://doi.org/10.3390/s100302088>.
- [32] G. F. Fine, L. M. Cavanagh, A. Afonja, R. Binions, Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring, *Sensors*. 10 5469–5502. (2010). <https://doi.org/10.3390/s100605469>.
- [33] M. Debliquy, *Capteurs de gaz à semi-conducteurs*. Ed. Techniques Ingénieur. (2006). <https://doi.org/10.51257/a-v1-r2385>.
- [34] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, *J. Am. Chem. Soc.* 62 1723–1732. (1940). <https://doi.org/10.1021/ja01864a025>.
- [35] R. I. Masel. *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*. T. 3. John Wiley & Sons, (1996).
- [36] A. Bejaoui, *Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II) (CuO) : Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz*, Université de Carthage. (2013).
- [37] S. E. Abechi, Studies on the mechanism of adsorption of methylene blue onto activated carbon using thermodynamic tools, *Science World Journal*. 13 N°2. (2018). <https://doi.org/10.1021/ja01864a025>.
- [38] J. Zhu, E. Ha, G. Zhao, Y. Zhou, D. Huang, G. Yue, L. Hu, N. Sun, Y. Wang, L. Y. S. Lee, C. Xu, K.Y. Wong, D. Astruc, P. Zhao, Recent advance in MXenes: A promising 2D material for catalysis, sensor and chemical adsorption, *Coordination Chemistry Reviews*. 352 306–327. (2017). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.012>.
- [39] D. E. Williams, K. F. E. Pratt, Classification of reactive sites on the surface of polycrystalline tin dioxide, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94 3493–3500. (1998). <https://doi.org/10.1039/A807644H>.
- [40] C. Tropis, *Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO₂*, Université de Toulouse. (2009).
- [41] Y. G. Habba, *Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement : détection de gaz et dépollution de l'eau*, Université de Paris-Est. (2017).

- [42] C. C. César, *Élaboration et caractérisation de capteurs de gaz à base de nanofils de ZnO*, Université de Paris-Est. (2013).
- [43] Y. F. Sun, S. B. Liu, F. L. Meng, J. Y. Liu, Z. Jin, L.T. Kong, J. H. Liu, *Metal Oxide Nanostructures and Their Gas Sensing Properties: A Review*, *Sensors*. 12 2610–2631. (2012). <https://doi.org/10.3390/s120302610>.
- [44] Z. Lia, Y. Huanga, S. Zhanga, W. Chena, Z. Kuanga, D. Aoa, W. Liua, Y. Fu, *A fast response & recovery H₂S gas sensor based on α -Fe₂O₃ nanoparticles with ppb level detection limit*, *Journal of Hazardous Materials*. 300 167–174. (2015). <https://doi.org/10.3390/s120302610>.
- [45] Z. Li, Z. Lin, N. Wang, Y. Huang, J. Wang, W. Liu, Y. Fu, Z. Wang, *Facile synthesis of α -Fe₂O₃ micro-ellipsoids by surfactant-free hydrothermal method for sub-ppm level H₂S detection*, *Materials and Design*. 110 532–539. (2016). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.08.035>.
- [46] Z. Li, H. Li, Z. I. Wu, M. Wang, J. Luo, H. Torun, P. A. Hu, C. Yang, M. Grundmann, X. Liud, Y. Q. Fu, *Advances in designs and mechanisms of semiconducting metal oxide nanostructures for high-precision gas sensors operated at room temperature*, *Mater. Horiz.* 6 470–506. (2019). <https://doi.org/10.1039/c8mh01365a>.
- [47] T. Wolkenstein, *Electronic Processes on Semiconductor Surfaces during Chemisorption*. A Division of Plenum Publishing Corporation 233 Spring Street, New York. ISBN: 0-306-11029-6. (1991).
- [48] B. Saruhan, R. L. Fomekong, S. Nahiriak, *Review: Influences of Semiconductor Metal Oxide Properties on Gas Sensing Characteristics*, *Front. Sens.* 2 657931. (2021). <https://doi.org/10.3389/fsens.2021.657931>.
- [49] J. Mizsei, *How can sensitive and selective semiconductor gas sensors be made?*, *Sensors and Actuators B*. 23 173–176. (1995). [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)01269-N](https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)01269-N).
- [50] J. F. McAleer, P. T. Moseley, J. O. W. Norris, D. E. Williams, *Tin Dioxide Gas Sensors Part 1 .-Aspects of the Surface Chemistry revealed by Electrical Conductance Variations*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 83 1323–1346. (1987). <https://doi.org/10.1039/F19878301323>.
- [51] D. S. Vlachos, P. D. Skafidas, J. N. Avaritsiotis, *The effect of humidity on tin-oxide thick-film gas sensors in the presence of reducing and combustible gases*, *Sensors and Actuators B*. 25 491–494. (1995). [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(95\)85105-4](https://doi.org/10.1016/0925-4005(95)85105-4).
- [52] M. Hübner, C. E. Simion, A. Tomescu-Stănoiu, S. Pokhrel, N. Bârsan, U. Weimar, *Influence of humidity on CO sensing with p-type CuO thick film gas sensors*, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 153 347–353. (2011). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.10.046>.
- [53] N. Barsan, U. Weimar, *Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors*, *Journal of Electroceramics*. 7 (2011) 143–167. <https://doi.org/10.1023/A:1014405811371>.
- [54] T. Lin, X. Lv, Z. Hu, A. Xu, C. Feng, *Semiconductor Metal Oxides as Chemoresistive Sensors for Detecting Volatile Organic Compounds*, *Sensors*. 19 233. (2019). <https://doi.org/10.3390/s19020233>.
- [55] A. Haidry, N. Kind, B. Saruhan, *Investigating the influence of Al-doping and background humidity on NO₂ sensing characteristics of magnetron-sputtered SnO₂ sensors*, *J. Sens Sens Syst*. 4 271–280. (2015). <https://doi.org/10.5194/jsss-4-271-2015>.

- [56] D. Acharyya, P. Bhattacharyya, Alcohol sensing performance of ZnO hexagonal nanotubes at low temperatures: A qualitative understanding. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 228 373–386. (2016). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.035>.
- [57] J. F. Boyle, K.A. Jones, The effects of CO, water vapor and surface temperature on the conductivity of a SnO₂ gas sensor. *J. Electron. Mater.* 6 717–733. (1977). <https://doi.org/10.1007/BF02660346>.
- [58] N. Barsan, U. Weimar, Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity, *J. Phys.: Condens. Matter*, 15 813–839. (2003). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/20/201>.
- [59] A. I. Khudiarab, A. M. Oufiab, Influence of the aluminium doping on the physical and gas sensing properties of SnO₂ for H₂ gas detection, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 340 129633. (2021). <https://doi.org/10.3389/fsens.2021.657931>.
- [60] K. Galatsis, L. Cukrov, W. Wlodarski, P. McCormick, K. Kalantar-zadeh, E. Comini, G. Sberveglieri, p- and n-type Fe-doped SnO₂ gas sensors fabricated by the mechanochemical processing technique, *Sensors and Actuators B*, 93 562–565. (2003). [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00233-8](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00233-8).
- [61] J. Zhao, T. Yang, Y. Liu, Z. Wang, X. Li, Y. Sun, Y. Du, Y. Li, G. Lu, Enhancement of NO₂ gas sensing response based on ordered mesoporous Fe-doped In₂O₃, *Sensors and Actuators B*, 191 806–812. (2014). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.09.118>.
- [62] A. Yu, J. Qian, H. Pan, Y. Cui, M. Xu, L. Tu, Q. Chai, X. Zhou, Micro-lotus constructed by Fe-doped ZnO hierarchically porous nanosheets: Preparation, characterization and gas sensing property, *Sensors and Actuators B*, 158 9–16. (2011). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.03.052>.
- [63] K. Zheng, L. Gu, D. Sun, X. L. Mo, G. Chen, The properties of ethanol gas sensor based on Ti doped ZnO nanotetrapods, *Materials Science and Engineering B*, 166 104–107. (2010). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.09.029>.
- [64] P. Guo, H. Pan, Selectivity of Ti-doped In₂O₃ ceramics as an ammonia sensor, *Sensors and Actuators B*, 114 762–767. (2006). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.07.040>.
- [65] X. C. Song, E. Yang, G. Liu, Y. Zhang, Z. S. Liu, H. F. Chen, Y. Wang, Preparation and photocatalytic activity of Mo-doped WO₃ nanowires, *J Nanopart Res*, 12 2813–2819. (2010). <https://doi.org/10.1007/s11051-010-9859-8>.
- [66] L. Q. Mai, B. Hu, T. Hu, W. Chen, E. D. Gu, Electrical Property of Mo-Doped VO₂ Nanowire Array Film by Melting–Quenching Sol–Gel Method, *J. Phys. Chem. B*, 110 19083–19086. (2006). <https://doi.org/10.1021/jp0642701>.
- [67] M. Parthibavarmana, B. Renganathan, D. Sastikumar, Development of high sensitivity ethanol gas sensor based on Co-doped SnO₂ nanoparticles by microwave irradiation technique, *Current Applied Physics*, 13 1537–1544. (2013). <https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.05.016>.
- [68] Z. Jing, S. Wu, Synthesis, characterization and gas sensing properties of undoped and Co-doped γ -Fe₂O₃-based gas sensors, *Materials Letters*, 60 952–956. (2006). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.10.051>.

- [69] A. M. Ruiz, G. Sakai, A. Cornet, K. Shimanoe, J. R. Morante, N. Yamazoe, Cr-doped TiO₂ gas sensor for exhaust NO₂ monitoring, *Sensors and Actuators B*, 93 509–518. (2003). [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00183-7](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00183-7).
- [70] A. Y. Wang, B. Liu, S. Xiao, X. Wang, L. Sun, H. Li, W. Xie, Q. Li, Q. Zhang, T. Wang, Low Temperature H₂S Detection with Hierarchical Cr-doped WO₃ Microspheres, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 15 9674–9683. (2016). <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12857>.
- [71] V. Kumar, S. Sen, K.P. Muthe, N.K. Gaur, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi, Copper doped SnO₂ nanowires as highly sensitive H₂S gas sensor, *Sensors and Actuators B*, 138 587–590. (2009). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.02.053>.
- [72] H. Gong, J.Q. Hu, J.H. Wang, C.H. Ong, F.R. Zhu, Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO, *Sensors and Actuators B*, 115 247–251. (2006). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.09.008>.
- [73] A. Yu, J. Qian, H. Pan, Y. Cui, M. Xu, L. Tu, Q. Chai, X. Zhou, Micro-lotus constructed by Fe-doped ZnO hierarchically porous nanosheets: Preparation, characterization and gas sensing property, *Sensors and Actuators B*, 158 9–16. (2011). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.03.052>.
- [74] C. Han, L. Duan, X. Zhao, Z. Hu, Y. Niu, W. Geng, Effect of Fe doping on structural and optical properties of ZnO films and nanorods, *Journal of Alloys and Compounds*. 770 854–863. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.217>.
- [75] A. Rothschild, Y. Komem, effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors, *J. Appl. Phys.* 0495 6374–6380. (2019). <https://doi.org/10.1063/1.1728314>.
- [76] C.N. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, Grain-size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements, *Sensors and Actuators B*. 3 147–155. (1991). [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(91\)80207-Z](https://doi.org/10.1016/0925-4005(91)80207-Z).
- [77] Y. Min, Properties and Sensor Performance of Zinc Oxide Thin Films, Yonsei University. (2003).
- [78] T. Lin, X. Lv, Z. Hu, A. Xu, C. Feng, Semiconductor Metal Oxides as Chemoresistive Sensors for Detecting Volatile Organic Compounds, *Sensors*. 19 233. (2019). <https://doi.org/10.3390/s19020233>.
- [79] G. Korotcenkov, Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?, *Materials Science and Engineering B*. 139 1–23. (2007). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.01.044>.
- [80] X. Zhou, X. Cheng, Y. Zhu, A. A. Elzatahry, A. Alghamdi, Y. Deng, D. Zhao, Ordered porous metal oxide semiconductors for gas sensing, *Chinese Chemical Letters*. 29 405–416. (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2017.06.021>.
- [81] A. Rothschild, Y. Komem, The effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors, *Journal of Applied Physics*. 95 6374. (2004). <https://doi.org/10.1063/1.1728314>.
- [82] Y. Shen, T. Yamazaki, Z. Liu, D. Meng, T. Kikuta, N. Nakatani, Influence of effective surface area on gas sensing properties of WO₃ sputtered thin films, *Thin Solid Films*. 17 2069–2072. (2009). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.10.021>.

- [83] A. Dey, Semiconductor metal oxide gas sensors: A review, *Materials Science & Engineering B*. 229 206–217. (2018). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>.
- [84] K. Zheng, L. Gu, D. Sun, X.L. Mo, G. Chen, The properties of ethanol gas sensor based on Ti doped ZnO nanotetrapods, *Materials Science and Engineering B*. 166 104–107. (2010). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>.
- [85] J. Guo, J. Zhang, M. Zhu, D. Ju, H. Xu, B. Cao, High-performance gas sensor based on ZnO nanowires functionalized by Au nanoparticles, *Sensors and Actuators B*. 199 339–345. (2014). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.04.010>.

Chapitre IV.

Procédures expérimentales et interprétations

Chapitre IV. Procédures expérimentales et interprétations	73
IV.1. Synthèses et caractérisations des nanostructures de L'oxyde de zinc pur et dopé au fer (FZO)	75
IV.1.1. Synthèse des couches minces nanostructurées de FZO	75
IV.1.1.1. Préparation et procédure de nettoyage des substrats	75
IV.1.1.2. Préparation des solutions	75
IV.1.1.3. Procédé de dépôt des couches minces de ZnO dopé Fe par «Dip-Coating»	78
IV.1.1.4. Traitement thermique des couches minces de ZnO dopé Fe	79
IV.1.2. Caractérisations des couches minces nanostructurées de FZO	82
IV.1.2.1. Caractérisation structurelle par diffraction des rayons X (DRX)	83
IV.1.2.2. Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)	90
IV.1.2.3. Caractérisation chimiques par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)	91
IV.1.2.4. Caractérisation morphologique par microscopie à Force Atomique (AFM)	92
IV.1.2.5. Caractérisation optiques par spectroscopie UV-Visible-IR	96
IV.1.2.6. Caractérisation électrique par effet Hall	99
IV.2. Détection de l'isobutane ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) par les nanostructures de FZO	101
IV.2.1. Dispositif expérimental	101
IV.2.1.1. Réalisation des contacts ohmiques (les électrodes)	101
IV.2.1.2. Conception d'un banc de mesure	102
IV.2.1.3. Enceinte de mesure	103
IV.2.2. Types de mesure	104
IV.2.2.1. Mesure de la résistance sous air ambiant	105
IV.2.2.2. Mesure de la résistance sous $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	105
IV.2.3. Mécanisme de détection d'isobutane ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$)	106
IV.2.4. Etude de la réponse des capteurs FZO envers isobutane ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$)	108
IV.2.4.1. Effet de la température de fonctionnement sur la réponse des capteurs FZO	109
IV.2.4.2. Effet de la concentration en $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ sur la réponse des capteurs FZO	111
IV.2.4.3. Réponse dynamique des capteurs FZO	112
IV.2.5. Caractéristiques des capteurs FZO envers isobutane ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$)	113
IV.2.5.1. Temps de réponse et de recouvrement des capteurs FZO	113
IV.2.5.2. Sélectivité	121
IV.2.5.3. Stabilité	122
IV.2.5.4. Reproductibilité	123
Références bibliographiques	125

IV.1. Synthèses et caractérisations des nanostructures de L'oxyde de zinc pur et dopé au fer (FZO)

IV.1.1. Synthèse des couches minces nanostructurées de FZO

IV.1.1.1. Préparation et procédure de nettoyage des substrats

Le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour permettre la synthèse de couches minces de bonnes propriétés structurales et morphologiques, les substrats utilisés sont des lames de verre de laboratoire (MICROSCOPE SLIDES) de dimensions (75x25x1mm) de marque «BIOCARE®» qui présentent une résistivité de $10^{19} \Omega \cdot \text{cm}$ à température ambiante et indice de réfraction de 1,52 soit une transparence permettant d'effectuer des mesures de transmission optique. Ces substrats ont été nettoyés pour éliminer toute trace de graisse et de poussière. Il faut aussi vérifier l'état de la surface du substrat, qui ne doit comporter aucune rayure, ni défaut de planéité [1]. Ceci étant pour assurer une épaisseur de dépôt uniforme sur la totalité de surface, ainsi qu'une bonne adhésion des couches.

Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

1. Lavage avec du détergent puis rinçage avec de l'eau,
 2. Passage aux ultrasons «WiseClean® (WUC-D06H)» dans l'éthanol pendant 10 minutes,
 3. Rinçage avec de l'eau distillée,
 4. Passage aux ultrasons dans l'acétone pendant 10 minutes,
 5. Rinçage abondamment avec de l'eau distillée,
 6. Séchage dans une étuve «MEMMERT» à 150 °C pendant 15 minutes.
- Après le séchage, les lames sont conservées à l'abri de toute sorte d'impuretés (dans une enceinte fermée).

IV.1.1.2. Préparation des solutions

IV.1.1.1.a. Différents réactifs utilisés

Le choix optimal de réactifs a été pris sur la base d'une étude bibliographique des recherches précédentes, pour avoir des couches minces de bonnes qualités structurales, morphologiques et optiques.

Les réactifs utilisés pour préparer les solutions de ZnO pur et de ZnO dopé fer par le procédé sol-gel sont:

- Un précurseur (source de ZnO), qui est l'acétate de zinc dihydraté [(Zn(CH₃COO)₂·2H₂O), (Merck, ≥ 99,5%)]. Le choix du précurseur se fait en fonction de sa résistivité et du type d'échantillon que l'on veut synthétiser. Et pour avoir des couches minces de ZnO fortement orientées suivant l'axe (002), la concentration de l'acétate de zinc doit être prise dans le domaine ($0,3 \leq C_{\text{Zn}} \leq 0,6 \text{ M}$) [2]. Pour cela, nous avons choisi l'acétate de zinc dihydraté avec une concentration de 0,3 M dans notre travail.

- Le solvant : éthanol [(C₂H₆O), (purity ≥ 99,8%, Sigma Aldrich)], il occupe le plus grand volume dans les solutions utilisées. Les précurseurs sont peu ou pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs avec d'autres solvants. On note que le choix de l'éthanol tient au fait que ce solvant présente un vaste usage dans le domaine de la synthèse de couches minces, dû à leur faible point d'ébullition (78 °C) et même leur faible taux d'évaporation. Pour cela une relaxation de gel est générée avant qu'il s'évapore [2]. Aussi l'éthanol présente une constante diélectrique relativement élevée ($\epsilon = 25$) pour dissoudre les sels minéraux (des sels inorganiques tels que le nitrate de zinc, le chlorure de zinc, le sulfate de zinc ou des sels organiques tels que l'acétate de zinc) [3].

- Les amines à caractère basique, utilisés généralement pour la synthèse, le monoéthanolamine [(MEA, NH₂CH₂CH₂OH), (Carlo Erba, ≥ 99%)]. Il joue un rôle essentiel pour augmenter la limite de solubilité et d'obtenir une solution plus stable, il sert à maintenir les ions métalliques dans la solution et éviter les précipitations [4]. Il influence également la texture finale de la couche d'oxyde métallique [5,6].

- Les propriétés de certains matériaux oxydes peuvent être modifiées de façon importante en fonction de la présence d'éléments dopants [7,8]. L'incorporation de dopants permet de développer de nouveaux systèmes compétitifs, tels que des capteurs de gaz [9,10]. Dans le présent travail le chlorure de fer (III) hexahydraté [(FeCl₃·6H₂O), (purity ≥ 98%, Sigma Aldrich)] été utilisé comme source de dopage.

L'ensemble des réactifs utilisés lors de synthèse est présenté dans le **Tableau IV.1**.

Tableau IV.1: Caractéristiques des différents réactifs utilisés.

Produit	Formule	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Point de fusion (°C)		Point d'ébullition (°C)	Fournisseur
Acétate de zinc dihydraté	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	219,46	99,5	237 (décomposition; perd son eau à 100 °C)			Merck
Ethanol	C ₂ H ₆ O	46,07	99,8	14	78		Sigma Aldrich
Monoéthanolamine	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	61,08	99	10,3	169,5-170,5		Carlo Erba
chlorure de fer (III) hexahydraté	FeCl ₃ ·6H ₂ O	270,30	98	37	280-285		Sigma Aldrich

Les réactifs su-cités sont mélangés dans des proportions massiques et volumiques adéquates pour en obtenir des solutions avec différents degrés de dopage. Les masses de l'acétate de zinc dihydraté et de chlorure de fer (III) hexahydraté sont pesées à l'aide d'une balance très sensible de marque «OHAUS®» avec une précision de $\pm 10^{-4}$ g, protégé avec des proies en verre pour éviter les grains de poussière.

IV.1.1.2.b. Préparation des solutions de ZnO pur et dopé Fe

Une quantité d'acétate de zinc dihydraté de formule chimique: $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ est ajoutée à une solution qui contient de l'éthanol pur pour avoir une solution de concentration 0,3 M déduite par la relation suivante [11]:

$$m(g) = M(g/mol) \times C(mol/l) \times V(l) \quad (IV. 1)$$

Avec:

$M = 219,46$ g/mol, masse molaire de l'Acétate de zinc dihydraté.

$C = 0,3$ mol/l, concentration de la solution.

V : volume de l'éthanol.

Le mélange est posé sur un agitateur magnétique réglé à 70 °C avec une vitesse d'agitation de 1200 tr/min. Après quelques minutes (environs 10 minutes), on rajoute un volume de MEA avec une pipette (goutte à goutte) qui correspond au rapport molaire $r = \frac{n(MEA)}{n(acétate: Zn^{+2})} = 1$ [12]. On remarque directement après l'ajout du MEA que la coloration de la solution devient limpide [13]. Le procédé de préparation des solutions de ZnO dopé Fe est le même que celui du ZnO pur, avec l'ajout d'élément de dopage, qui est le chlorure de fer (III) hexahydraté avec différentes teneurs en poids correspondant à 1; 3; 5; 7 et 9 %. Les solutions finales de ZnO pur et dopé Fe obtenues ont été maintenues sous agitation magnétique à température de 70 °C pendant 1h30. Pendant l'agitation, les béchers sont couverts pour éviter toute sorte de contamination et d'évaporation d'éthanol. La **Figure IV.1** illustre les principales étapes de préparation des solutions de ZnO pur et dopé Fe.

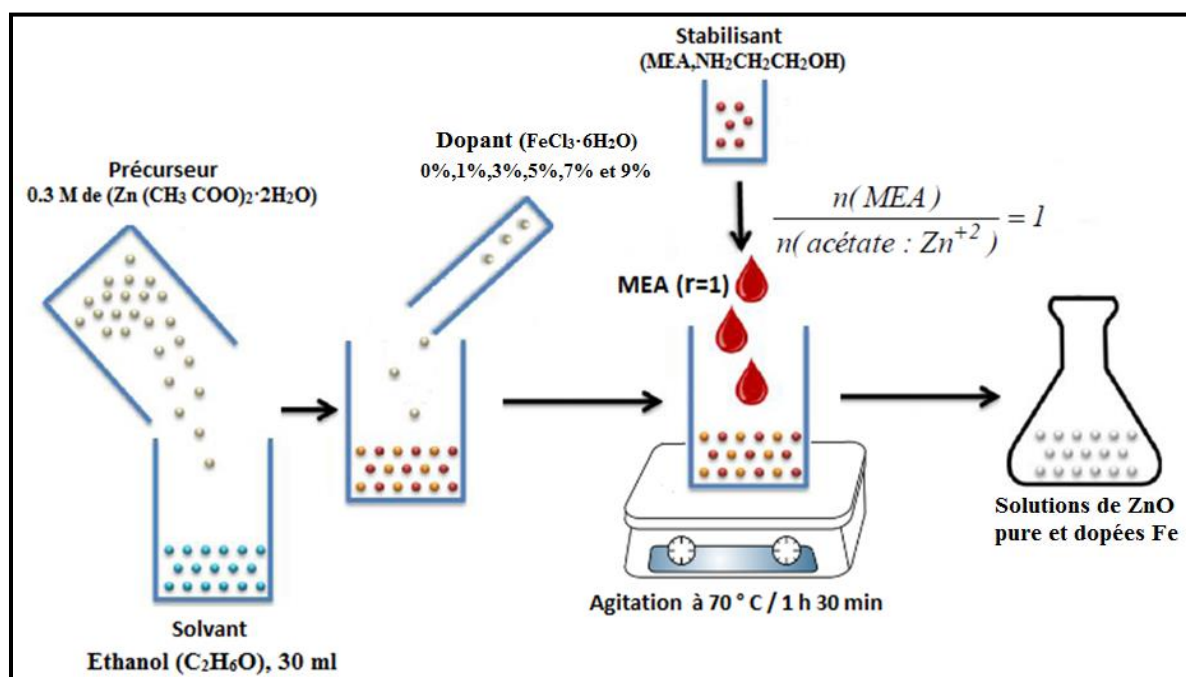


Figure IV.1: Schéma des principales étapes de préparation des solutions de ZnO pur et dopé Fe.

Des solutions transparentes, claires et homogènes ont été obtenues après un vieillissement de 24 h (cf. **Figure IV.2**) dans les conditions standards de température et de pression atmosphériques [14].

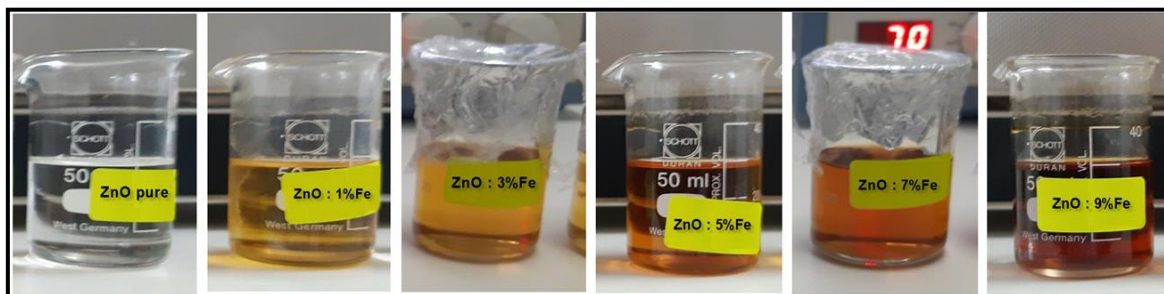


Figure IV.2: Solutions finales de ZnO pur et de ZnO dopé Fe avec différentes concentrations (1, 3, 5, 7 et 9 %).

IV.1.1.3. Procédé de dépôt des couches minces de ZnO dopé Fe par «Dip-Coating»

Le procédé trempage-tirage «*Dip-Coating*» consiste simplement à immerger verticalement le substrat dans la solution à une vitesse constante. Il est maintenu pendant quelques secondes pour se stabiliser avec la surface de la solution puis il est retiré à la même vitesse que celle de son immersion. La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation de stries sur l'échantillon. Ces dernières sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes à la surface du liquide [15]. Le dip-coater utilisé, de marque "KSV Nima Dip Coater" piloté par un ordinateur est présenté sur la **Figure IV.3**. Dans ce travail la séquence utilisée pour le dépôt est la suivante:

Ligne 1 : {1 -20 60 10}

Ligne 2 : {1 10 60 10}

- La première ligne concerne le trempage. Le chiffre (1) représente le numéro de la séquence, (-20) la profondeur d'immersion du substrat en mm, (60) la vitesse d'immersion en mm/min et (10) représente le temps d'immersion du substrat en secondes.
- La deuxième ligne est relative au retrait du substrat. Le chiffre (1) représente le numéro de la séquence, (10) la position au dessus de laquelle se positionnera le substrat une fois retiré par rapport à la surface de la solution en mm, (60) la vitesse de retrait en mm/min et (10) le temps que doit rester le substrat au-dessus de la surface de la solution en seconde.

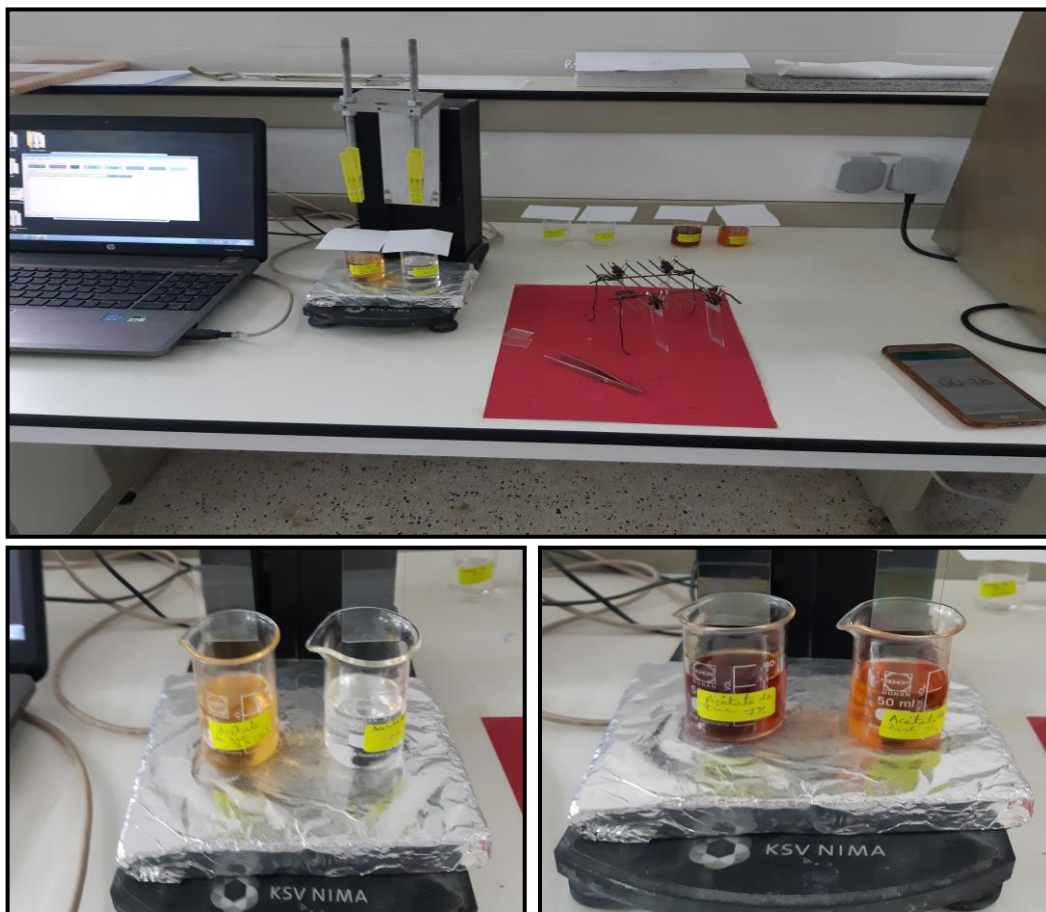


Figure IV.3: Photographies de «Dip-Coater» utilisé de marque (KSV Nima Dip Coater).

IV.1.1.4. Traitement thermique des couches minces de ZnO dopé Fe

Le traitement thermique permet l'évaporation des solvants résiduels (séchage) dans une température comprise entre 100–200 °C, ensuite la cristallisation et la densification de la couche par élimination simultanée des composés organiques résiduels (recuit) à haute température plus de 300 °C (cf. Figure IV.4) [16].

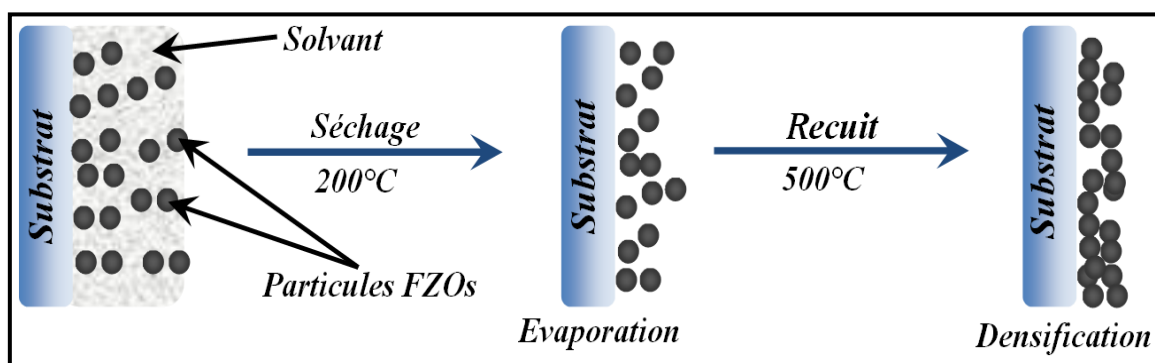


Figure IV.4: Influence du traitement thermique (séchage/recuit) sur la porosité des couches minces [1,17].

IV.1.1.4.a. Séchage des couches minces

Le séchage des couches déposées est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité. Il correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores [17].

Pour obtenir des couches minces d'épaisseur de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres, il était nécessaire d'effectuer plusieurs cycles de dépôt alternés d'un séchage à 200 °C dans une étuve de marque MEMMERT (cf. **Figure IV.5**) afin d'évaporer les solvants les plus volatils [18]. Les procédures du revêtement au séchage ont été répétées plusieurs fois, afin d'augmenter l'épaisseur du film final.



Figure IV.5: Etuve de séchage utilisé de marque (MEMMERT).

IV.1.1.4.b. Recuit des échantillons

Les échantillons synthétisés ont subi un recuit thermique à une température de 500 °C [19] pendant 1h dans un four à moufle de type Nabertherm B-180 (cf. **Figure IV.6**).



Figure IV.6: Four à moufle de type Nabertherm B-180 (30–3000 °C).

Le four est réglé de sorte que le gradient de température est de $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Une fois la température désirée ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$) est atteinte, les échantillons sont restés pendant 60 minutes. Le refroidissement se fait également avec un gradient de température de $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à température ambiante.

Le cycle thermique appliqué est représenté sur la **Figure IV.7**.

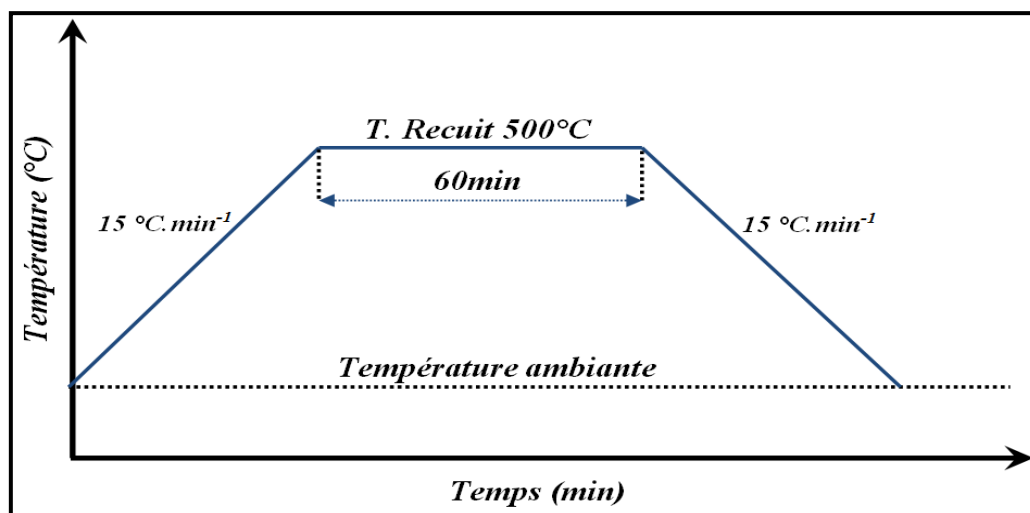


Figure IV.7: Cycle thermique de recuit.

Le diagramme suivant illustre les principales étapes de synthèse des couches minces de ZnO pur et dopé Fe.

Les couches minces obtenues ont été désignées FZO0, FZO1, FZO3, FZO5, FZO7 et FZO9 selon différentes concentrations de dopage : 0; 1; 3; 5; 7 et 9 % en poids de Fe respectivement.

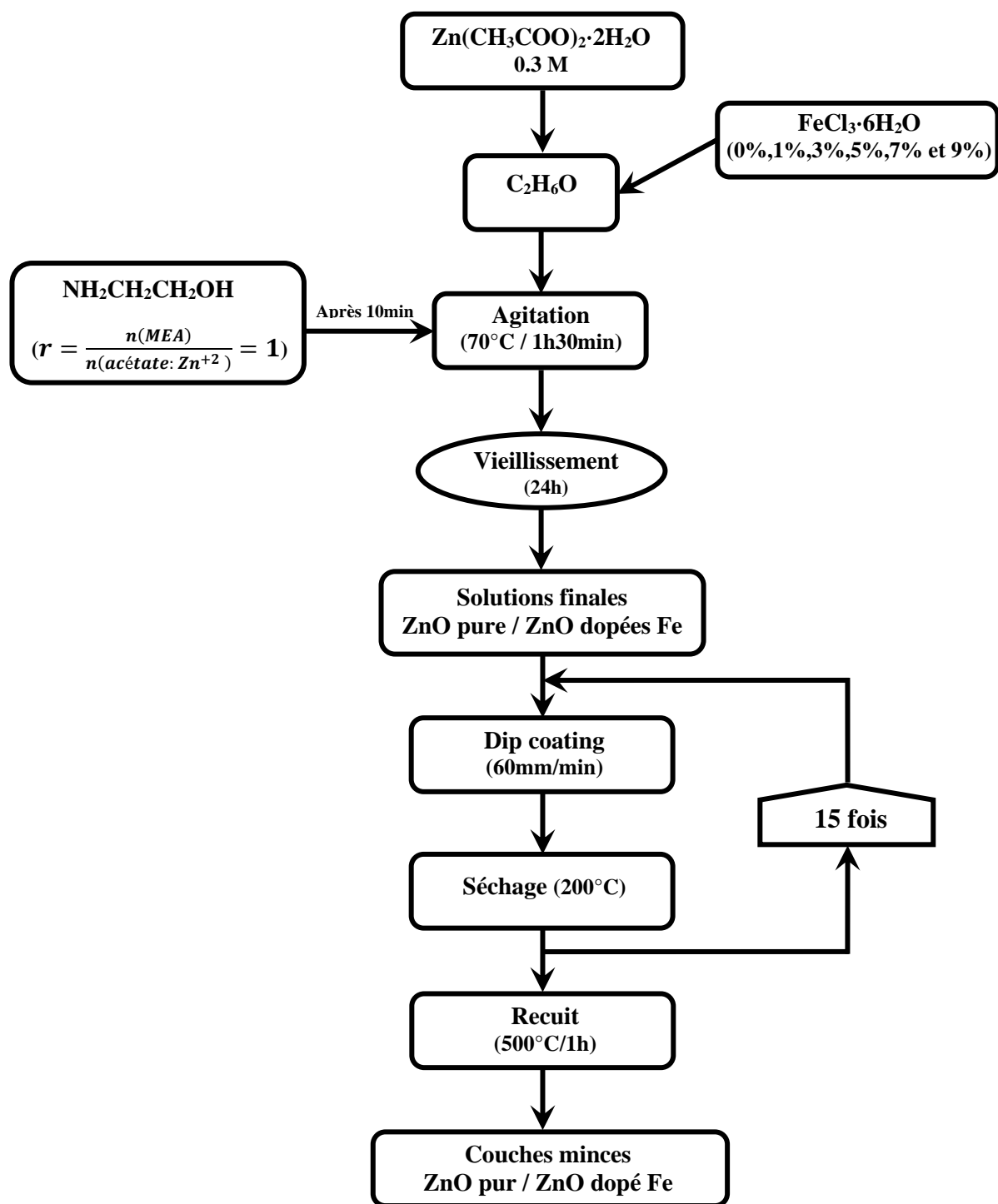


Figure IV.8: Processus de synthèse des couches minces de ZnO pur et dopé Fe.

IV.1.2. Caractérisations des couches minces nanostructurées de FZO

Dans cette partie, nous présentons les résultats des différentes analyses, des caractérisations et des mesures électriques, obtenus sur les couches minces d'oxyde de zinc pur et dopé Fe que nous avons synthétisées.

IV.1.2.1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

Pour examiner la phase cristalline et la cristallinité, les couches minces synthétisées ont été caractérisées par DRX. La **Figure IV.9** montre les diffractogrammes DRX obtenus et enregistrés dans la plage de diffraction de $2\theta \in [25^\circ-75^\circ]$, des nanostructures de ZnO pur et dopé Fe à différentes concentrations de dopage (1; 3; 5; 7 et 9 %.wt) après 1 h de recuit à 500°C .

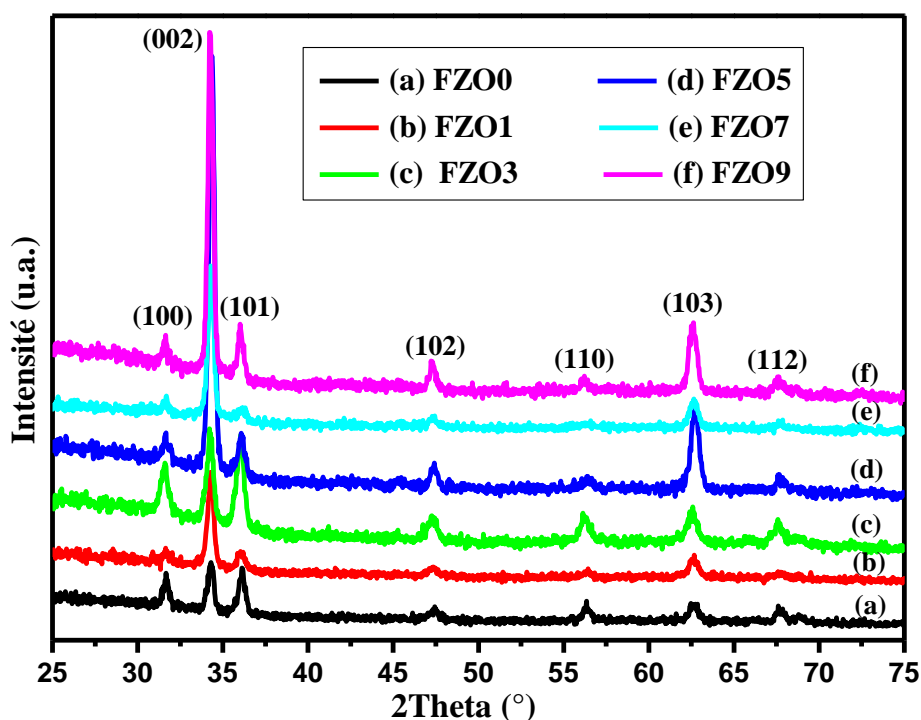


Figure IV.9: Diffractogrammes de rayons X des nanostructures de ZnO dopé au Fe (a) 0 %.wt, (b) 1 %.wt, (c) 3 %.wt, (d) 5 %.wt, (e) 7 %.wt et (f) 9 %.wt.

D'après les diffractogrammes de rayons X, tous les pics correspondent aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112), avec des orientations préférentielles selon le plan (002), ce qui indique que tous les couches ont une orientation d'axe c perpendiculaire à la surface du substrat (cf. **Figure IV.10**) [20]. Il a été observé que tous les couches minces de FZO présentent une structure hexagonale de type würtzite [21], ce qui est en accord avec la fiche de données JCPDS N°36-1451. Aucun pic correspondant aux phases des éléments dopants n'est observé, ce qui indique une dissolution complète de Fe^{3+} au sein du réseau cristallin de ZnO en occupant les sites ioniques de Zn [22]. Par conséquent, le dopage avec des ions Fe^{3+} n'a pas d'effet remarquable sur la cristallisation de ZnO, mais les intensités des pics de diffraction augmentent quelque peu avec la concentration de dopage, en particulier pour le ZnO dopé Fe à 5 %.wt (FZO5). Et donc, le dopage de fer dans la matrice de l'oxyde de zinc provoque une dégénérescence de la cristallinité [23]. De plus, les liaisons causées par les ions Zn dans le réseau ZnO ont une coordination en oxygène insaturée à la surface des FZO, elles deviendront donc en bonne position pour l'adsorption des ions oxygène et des gaz cibles [24].

Aussi on peut voir que la position des pics n'est pas exactement la même pour toutes les concentrations ce qui nous informe sur le changement des paramètres de maille avec l'introduction de fer. Ce déplacement observé des raies diffractées est attribué à l'incorporation des ions Fe^{3+} dans les sites du réseau de ZnO [25].

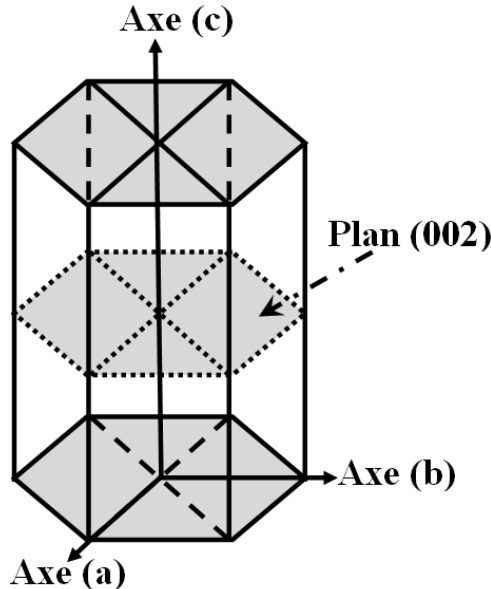


Figure IV.10: Schéma de la structure hexagonale du ZnO [20].

IV.1.2.1. a. Détermination de la taille des cristallites (D)

La formule Debye-Scherrer [26] indiquée dans l'équation (IV.2), permet de déterminer la taille des cristallites des différents échantillons à partir des largeurs à mi-hauteur (β) qui sont caractéristiques des pics de diffraction.

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{IV. 2})$$

D : Taille des cristallites (nm).

β : Largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (002) le plus intense (radian).

θ : L'angle de diffraction en degré ($^\circ$).

λ : La longueur d'onde du faisceau de rayon X en (\AA).

La **Figure IV.11** montre la définition de la largeur à mi-hauteur (**Full Width at Half Maximum**) $\beta = \text{FWHM}$ à partir du spectre de diffraction de rayons X [27].

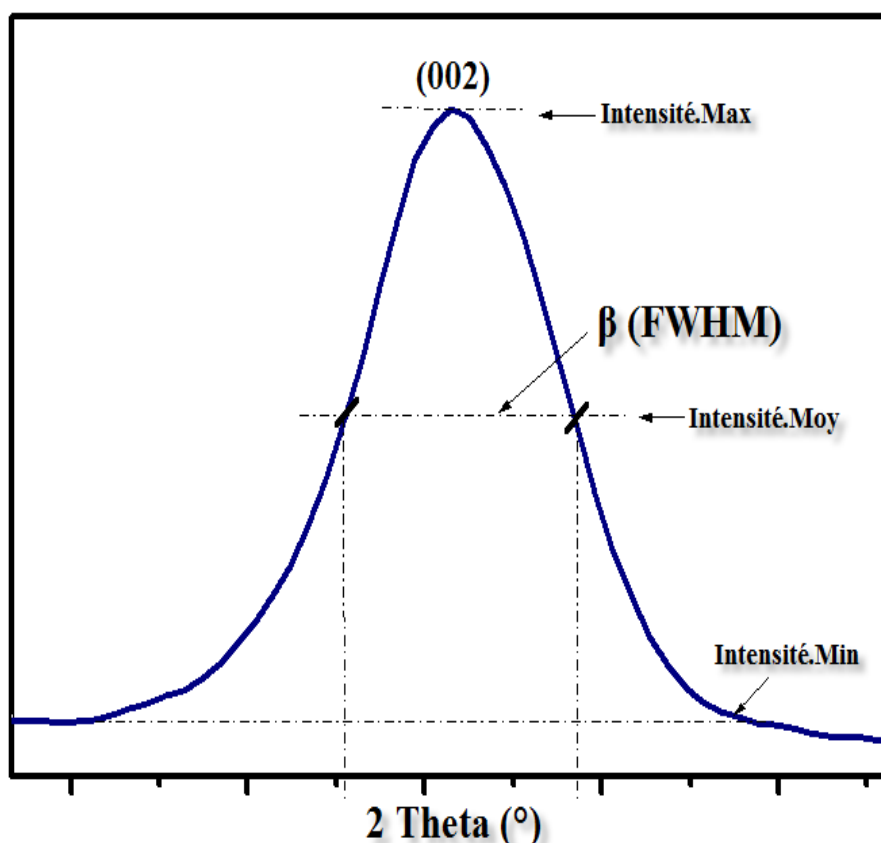


Figure IV.11: Détermination de (β) à partir du pic de DRX [27].

La taille des cristallites à partir de la formule Debye-Scherrer et du profil de pic en utilisant (FWHM) du plan (002) de ZnO non dopé a été trouvée à 20,73 nm et a légèrement augmenté de 21,19 nm à 23,75 nm lorsque la concentration de dopage a augmenté de 1 %.wt à 9 %.wt (cf. **Figure IV.12** et **Tableau IV.2**). La taille des cristallites avec les concentrations de dopage sont principalement attribuées à l'effet de distorsion du réseau hôte, où l'augmentation de la taille des cristallites avec le dopage au fer est liée à l'absence de phases secondaires qui peuvent être considérées comme une barrière à la croissance des cristaux et ceci est en bon accord avec les résultats précédemment observés [28–30].

Tableau IV.2: Les mesures de l'angle de diffraction θ , La largeur à mi-hauteur (FWHM) et la taille des cristallites D.

Code d'échantillon	Concentrations du Fe (%.wt)	Angles de diffraction 2 θ (°)(002)	Largeur à mi-hauteur (FWHM)(°)	Taille des cristallites (D)(nm)
FZO0	0	34,305	0,401	20,73
FZO1	1	34,214	0,392	21,19
FZO3	3	34,245	0,382	21,74
FZO5	5	34,336	0,371	22,39
FZO7	7	34,275	0,360	23,05
FZO9	9	34,278	0,350	23,75

La **Figure IV.12** affiche les variations de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du plan (002) et de la taille des cristallites (D) des couches minces de FZO en fonction de différentes concentrations de dopage Fe. Nous voyons que la largeur à mi-hauteur diminue de $0,401^\circ$ à $0,350^\circ$ et que la taille de la cristallite augmente de $20,73\text{ nm}$ à $23,75\text{ nm}$ avec l'augmentation de la concentration de dopage Fe. Ceci, indique que les propriétés structurales des couches minces de FZO sont améliorées avec l'augmentation du dopant Fe.

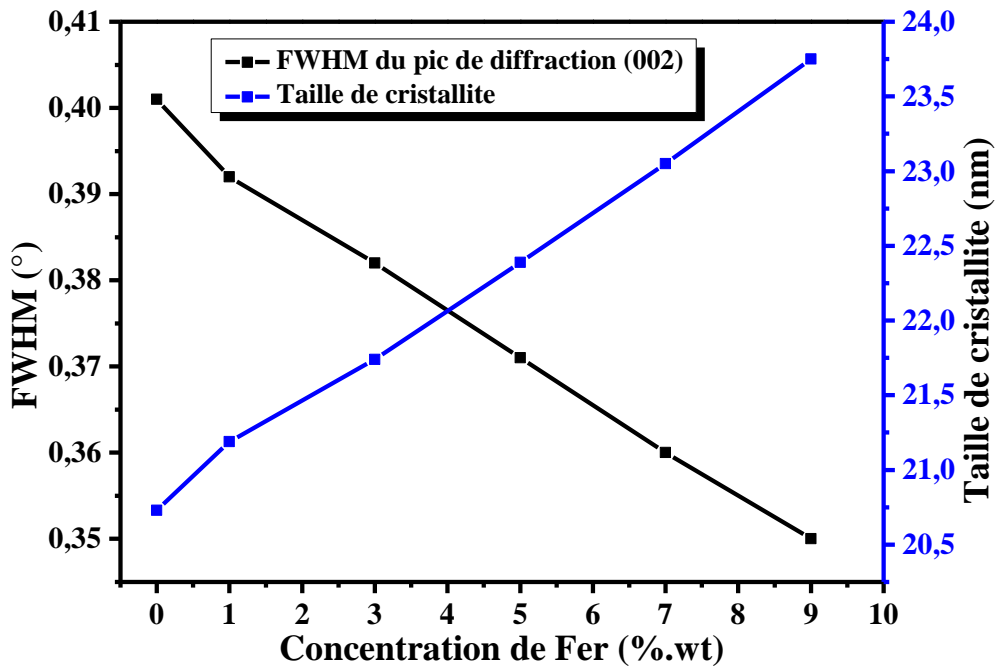


Figure IV.12: Variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et la taille des cristallites (D) des couches minces de FZO en fonction de différentes concentrations de dopage Fe.

A noter que les mesures de la taille des cristallites (D) obtenues par DRX peuvent être différentes de celles obtenues à partir des images AFM. Ceci peut être expliqué par le regroupement de cristallites pour former des grains sous forme des amas [20]. En effet la raison est bien connue. En DRX, la taille des cristallites est mesurée directement dans un volume du cristal qui diffracte les rayons X de manière cohérente. Tandis que les images obtenues par AFM, la taille des grains est mesurée par les distances entre les joints de grains visibles [30]. Une autre explication possible est que la taille des cristallites obtenue par DRX reflète une mesure dans la direction de la hauteur alors que la taille des particules obtenue par AFM reflète une mesure dans la direction latérale [20,31].

IV.1.2.1. b. Détermination des paramètres de la maille ($a = b, c$) et le volume de la maille élémentaire (V)

Les paramètres de réseau de la structure würtzite de ZnO ($a = b, c$) et (V) pour les pics (002) et (100) ont été évalués selon la loi de Bragg en utilisant les formules appropriées mentionnées dans les **relations (IV.3)–(IV.6)** données ci-dessous telles que disponibles dans la littérature sur la structure cristalline hexagonale [32–34].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{IV. 3})$$

$$a = b = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{(100)}} \quad (\text{IV. 4})$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(002)}} \quad (\text{IV. 5})$$

$$V = a^2 c (\sin 60^\circ) = \frac{\sqrt{3} a^2 c}{2} \quad (\text{IV. 6})$$

Où (d) est l'espacement interplanaire correspondant aux indices de Miller (hkl). Comme le montre le **Tableau IV.3**, les résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la fiche JCPDS : 36-1451. On constate qu'avec l'augmentation de la concentration de dopage Fe, il y a une augmentation puis une diminution des paramètres de réseau des nanostructures de ZnO (cf. **Figure IV.13**). Les changements dans les paramètres de réseau peuvent être attribués à la différence de rayon ionique de l'ion hôte (Zn^{2+}) et des ions dopants ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) [35,36]. Cette dépendance entre les changements des paramètres de réseau et la différence de taille du rayon ionique des ions hôtes et des ions dopants a été confirmée par Han et al. [36]. Où ils ont rapporté qu'en raison du rayon ionique plus grand, la substitution de Zn^{2+} par Fe^{2+} au site du réseau pourrait augmenter les paramètres de réseau, tandis que Zn^{2+} remplacé par Fe^{3+} entraîne une diminution de la valeur de ces paramètres.

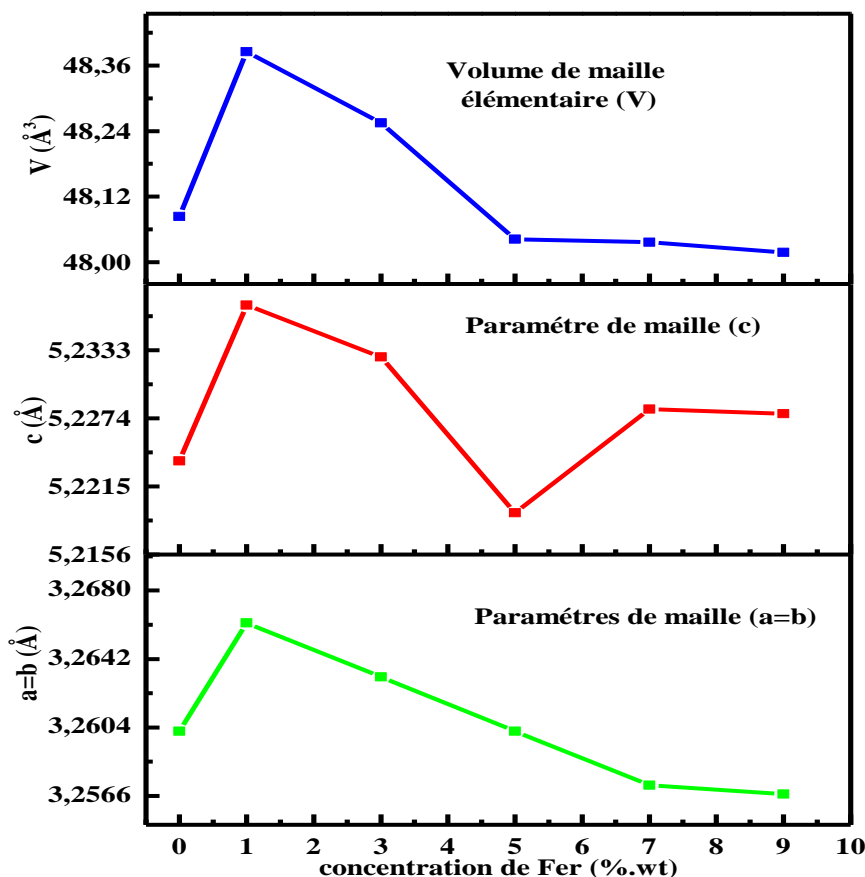


Figure IV.13: Paramètres de réseau des couches minces FZO avec différentes concentrations de dopage Fe.

IV.1.2.1. c. Détermination de la densité de dislocation (δ)

La densité de dislocation (δ) de couche mince est un paramètre qui présente directement l'imperfection du réseau cristallin, et définie comme la longueur des lignes de dislocation par unité de volume du cristal [37]. Les dislocations sont alors des défauts hors équilibres et influencent les propriétés électroniques des semi-conducteurs [20]. La densité de dislocation (δ) est calculée à partir de la taille des cristallites (D) en utilisant la relation suivante [32,34,38] :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{IV. 7})$$

La densité de dislocation diminue lorsque la concentration de dopant augmente. Et se sont avérés être (23,270; 22,271; 21,158; 19,947; 18,821 et 17,728) $\times 10^{14}$ lines/m² à une concentration de dopage de Fe³⁺ (0; 1; 3; 5; 7 et 9 %.wt) respectivement. Ces valeurs de δ impliquaient que nos échantillons (FZO) avaient de bonnes qualités cristallines (meilleure phase hexagonale du ZnO). M. Ali Yildim et al. [39] ont montré que plus la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic (002) FWHM est petite, plus la taille des cristallites est grande,

plus la densité de dislocation est petite, et mieux la structure de couche mince est cristallisée (cf. **Figure IV.14**).

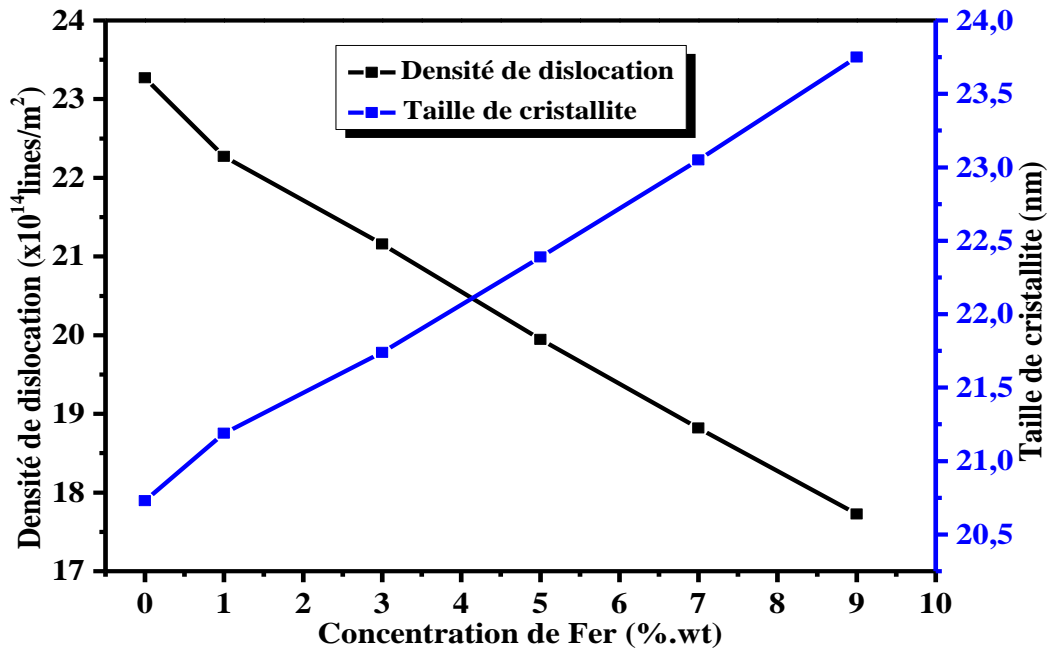


Figure IV.14: Variation de la taille des cristallites (D) et la densité de dislocation (δ) des couches minces de FZO en fonction de différentes concentrations de dopage Fe.

IV.1.2.1. d. Détermination de la déformation du réseau (ϵ)

La déformation du réseau (ϵ) est une mesure de la distribution des constantes du réseau résultant d'imperfections cristallines [40]. La déformation du réseau est principalement due à la non-concordance du réseau entre la couche d'OMS et le substrat en verre [41], et est calculée à partir de l'angle de diffraction θ et de largeur à mi-hauteur (FWHM) en utilisant l'équation suivante [34,42]:

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (\text{IV. 8})$$

La valeur de déformation du réseau diminue progressivement de ($1,636 \times 10^{-3}$) pour 1 %.wt à environ ($1,459 \times 10^{-3}$) pour 9 %.wt, ce qui conduit à une densité de porteurs plus élevée et à une adsorption d'oxygène de surface des FZO [43]. Les diminutions de la densité de dislocations et de la déformation du réseau avec l'augmentation de la concentration de dopage sont liées à l'inadéquation des rayons ioniques de Zn^{2+} , Fe^{3+} [30].

Les paramètres structuraux tels que la taille des cristallites, les paramètres de réseau, la densité de dislocation et la déformation du réseau pour tous les films ont été évalués par les données XRD (cf. **Figure IV.9** et **Tableau IV.3**).

Tableau IV.3: Paramètres structuraux de nanostructures ZnO non dopé et dopé Fe.

Code d'échantillon	2 θ (degré)		Paramètres de réseau (Å)		Taille des cristallites (D)(nm)	Volume de la maille élémentaire (V)(Å) ³	Densité de dislocation (δ)(x10 ¹⁴ lines/m ²)	Déformation du réseau (ϵ)(x10 ⁻³)
	(100)	(002)	a=b	c				
FZO0	31,664	34,305	3,2602	5,2237	20,73	48,0836	23,270	1,672
FZO1	31,605	34,214	3,2662	5,2372	21,19	48,3855	22,271	1,636
FZO3	31,634	34,245	3,2632	5,2327	21,74	48,2551	21,158	1,594
FZO5	31,664	34,336	3,2602	5,2192	22,39	48,0422	19,947	1,548
FZO7	31,694	34,275	3,2572	5,2282	23,05	48,0365	18,821	1,503
FZO9	31,699	34,278	3,2567	5,2278	23,75	48,0181	17,728	1,459

IV.1.2.2. Observation par microscopie électronique à balayage

La morphologie des échantillons de FZO a été analysée à l'aide d'images MEB (cf. **Figure IV.15**). Comme observé sur la **Figure IV.15(a)**, ZnO présentait une croissance uniforme d'un réseau de particules emballées de forme sphérique. D'autre part, avec un dopage Fe à 1 %.wt (FZO1), la substitution des ions Zn par des ions Fe s'amorce. Cela a entraîné une légère croissance des nanotiges (cf. **Figure IV.15(b)**) pourrait être dû à la présence d'une distorsion dans le réseau, qui influence la concentration en porteurs ou la densité de charge locale [29]. Lorsque la concentration du dopant Fe a été augmentée de 3 %.wt à 7 %.wt (FZO3, FZO5 et FZO7), la distorsion du réseau est intensifiée en raison du nombre accru de remplacements des ions Zn²⁺ par des ions Fe³⁺ qui affectent la croissance normale des cristaux de ZnO [36]. Cela est évident grâce à la transformation continue des nanoparticules en nanotiges, comme le montre la **Figure IV.15(c)**. Ainsi, la formation de nanotiges est le résultat de la croissance anisotrope du réseau de ZnO le long de l'axe c cristallographique [44]. Les nanotiges poussent à un angle incliné et entrent en collision les uns avec les autres. Lors de la collision, l'amalgamation se produit entre les nanotiges les plus gros, et les plus petits sont enfouis près du fond à mesure que leur fusion augmente et que les écarts entre eux diminuent en augmentant la concentration de 5 %.wt à 7 %.wt (cf. **Figure IV.15(d)** et **(e)**). Ceci est attribué à l'affaiblissement de la croissance le long de l'axe c et initie la croissance le long des axes a et b [44]. La croissance planaire dominante de la nanostructure le long des axes a et b devient prédominant à une concentration plus élevée du dopant Fe (FZO9), dans laquelle les nanotiges enfouis au fond s'intègrent facilement les uns aux autres, provoquant la disparition des espaces entre eux, formant un réseau cohérent de nanoparticules comme le montre la **Figure IV.15(f)**. Il est clair que la couche mince de ZnO dopé à 3 %.wt de Fe (FZO3), présente une surface spécifique élevée, avec une distance inter-tige adéquate peut fournir un espace efficace pour la détection de gaz [45,46].

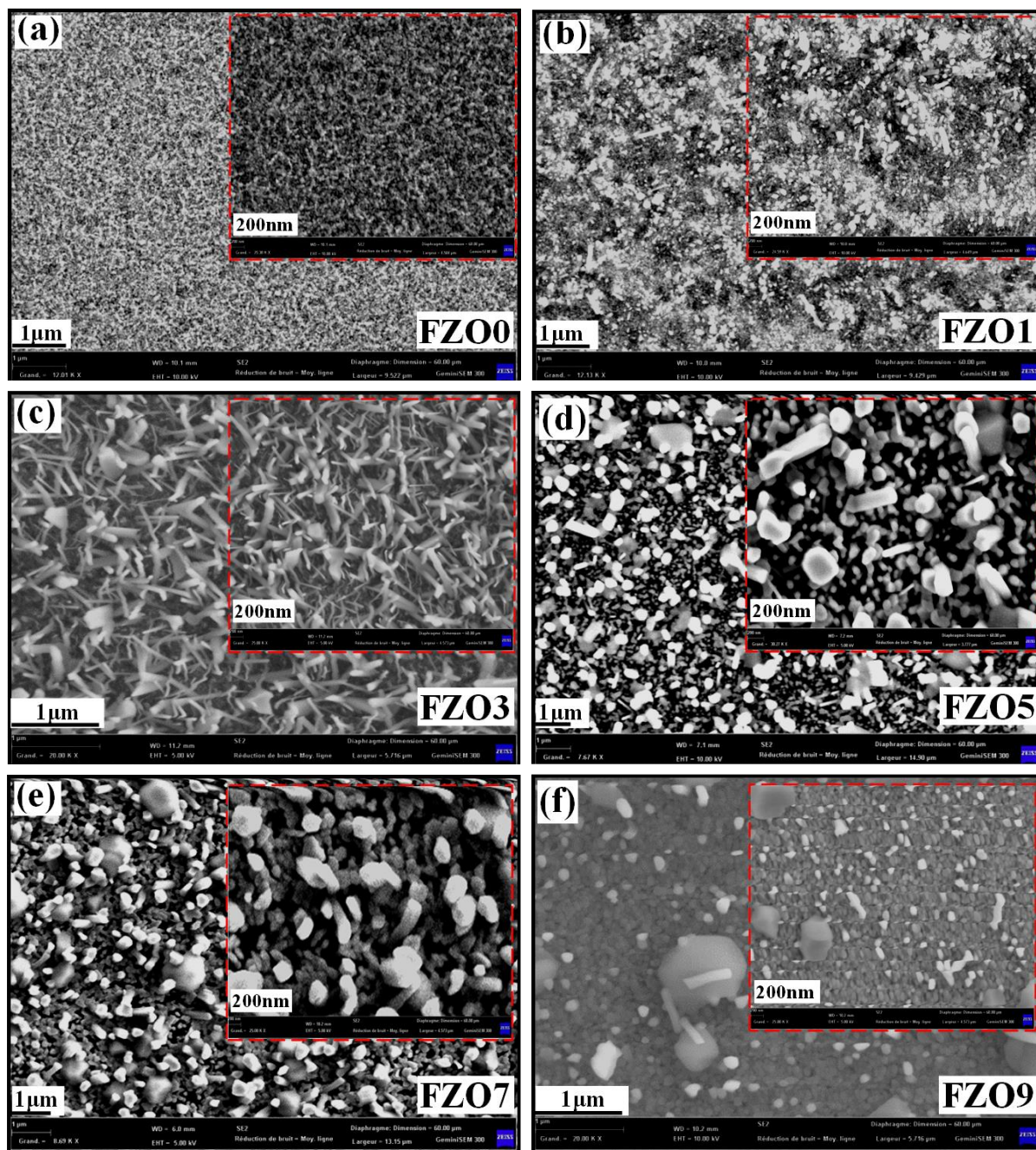


Figure IV.15: Images MEB de nanostructures de ZnO pur et dopé Fe, avec images en encart de résolution de 200 nm: (a) 0 %.wt, (b) 1 %.wt, (c) 3 %.wt, (d) 5 %.wt, (e) 7 %.wt et (f) 9 %.wt.

IV.1.2.3. Caractérisation chimiques (composition élémentaire) par spectroscopie à dispersion d'énergie

Afin de vérifier la composition chimique des couches minces synthétisées, une analyse par spectroscopie EDS a été réalisée. Les spectres EDS des couches minces de ZnO non dopé et dopé Fe déposées sur des substrats en verre réalisés en parallèle avec l'analyse MEB sont présentés sur la **Figure IV.16**. Il est possible d'observer le spectre EDS de la couche mince de

ZnO non dopé sur la **Figure IV.16(a)**, où les intensités des pics de zinc et de l'oxygène sont compatibles avec les concentrations dans la couche mince. L'analyse élémentaire des couches minces de ZnO dopé Fe confirme l'incorporation de fer. Le pic de Si (silicium) apparaît dans tous les spectres provient du substrat en verre utilisé dans le dépôt. Cela est dû à l'épaisseur des couches minces qui sont de l'ordre nanométriques, et pendant le balayage, le faisceau d'électrons peut atteindre le substrat [47]. Aucun autre pic n'a été détecté, ce qui confirme la pureté des couches minces. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par analyse DRX. Les résultats EDS sont également compatibles avec les proportions de fer, ce qui confirme le niveau de dopage dans les échantillons.

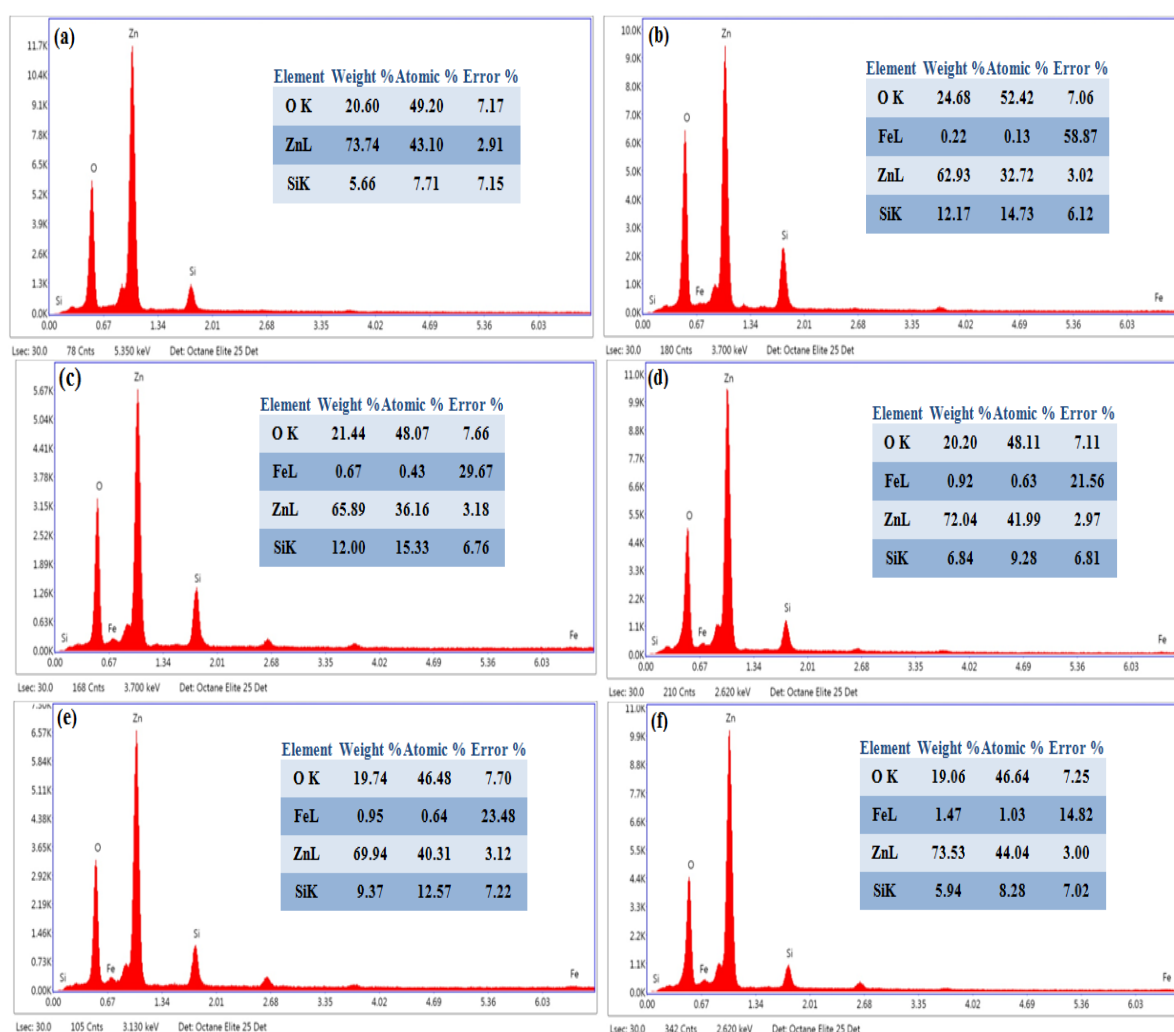


Figure IV.16: Spectres EDS de nanostructures de ZnO dopé Fe ayant (a) 0 %.wt, (b) 1 %.wt, (c) 3 %.wt, (d) 5 %.wt, (e) 7 %.wt et (f) 9 %.wt.

IV.1.2.4. Caractérisation morphologique par microscopie à Force Atomique

La technique de microscopie à force atomique (AFM) est utilisée pour étudier la morphologie (microstructurales) de surface des nanostructures de ZnO pur et dopé Fe déposées sur des substrats en verre, mettant en évidence certains effets sur la morphologie et la rugosité due au

changement du taux de dopant sur les couches minces de ZnO. La **Figure IV.17** montre les images AFM tridimensionnelles (3D) des surfaces des échantillons FZO avec une zone de balayage de $0,25 \mu\text{m}^2$. Comme on le voit sur les images AFM, les films sont homogènes avec une structure granulaire sans aucun vide. De plus, on peut clairement voir que les grains sont régulièrement répartis sur la surface totale des échantillons. Les régions claires et sombres observées le long de la surface sont liées à la formation de collines et de creux, respectivement, et que cela est dû à une mauvaise atomisation de la solution de précurseur [48].

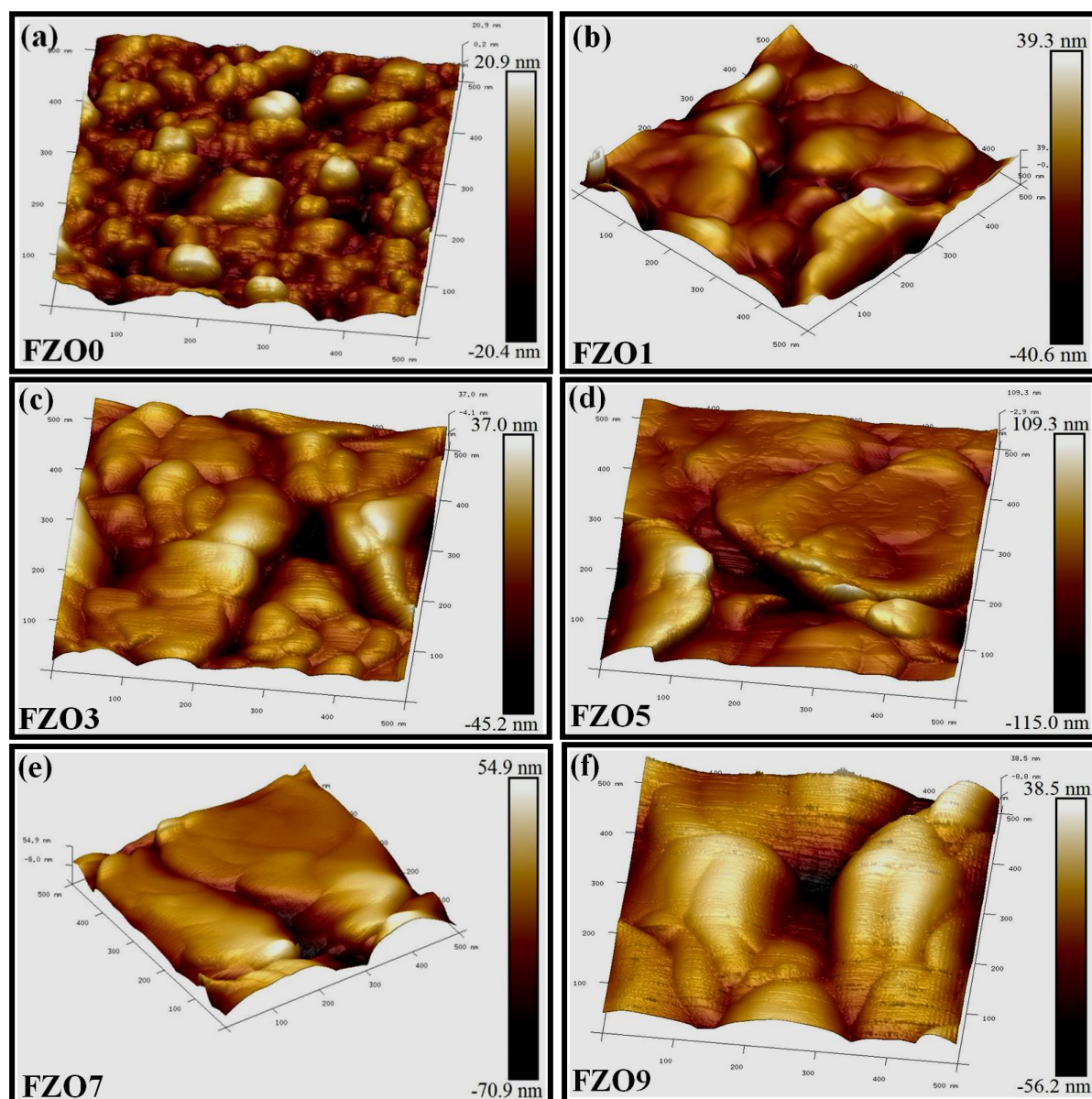


Figure IV.17: Vue 3D ($0,5 \mu\text{m} \times 0,5 \mu\text{m}$) d'images AFM de nanostructures de ZnO dopé Fe à différentes concentrations: (a) 0 % wt, (b) 1 % wt, (c) 3 % wt, (d) 5 % wt, (e) 7 % wt et (f) 9 % wt.

Les valeurs moyennes de la taille des grains (D) et de la rugosité quadratique moyenne (Root Mean Square "RMS") de tous les échantillons FZO ont été calculées à partir d'images AFM et présentées dans le **Tableau IV.4**. L'effet du dopage est bien visible sur les micrographies AFM (cf. **Figure IV.17**), on observe que la taille des grains augmente et leur orientation croit avec l'augmentation de taux de dopage, Cela peut être attribué à l'augmentation de l'agglomération des cristallites de ZnO à la surface de la couche mince et également à la formation d'amas de plus petits grains de ZnO pendant le processus de recuit de la couche [49].

Notre observation est également en bon accord avec les résultats de l'analyse DRX, si bien que l'évolution de la taille des cristallites analysée par DRX suit la même tendance que celle observée par AFM. Ceci montre que la coalescence des cristallites est bien à l'origine de l'augmentation de la taille des grains d'une part et de la rugosité de la surface des films d'autre part. Il y a donc corrélation directe entre les mesures de diffraction des rayons X et les mesures AFM. De plus, la morphologie des couches minces synthétisées présentent des nanostructures avec une distribution granulométrique dense et uniforme quelque soit l'état de la matrice ZnO.

Tableau IV.4: Résultats AFM : La taille moyenne des grains (D) et la rugosité quadratique moyenne (Rq "RMS").

Code d'échantillon	Taille moyenne des grains (D)(nm)	RMS (Rq)(nm)
FZO0	23,13	05,58
FZO1	28,09	11,16
FZO3	33,24	26,78
FZO5	38,05	28,32
FZO7	39,89	31,30
FZO9	41,26	43,12

La rugosité est un paramètre lié aux défauts micro-géométriques de la surface réelle. La mesure de ce paramètre permet ainsi d'avoir des informations sur l'adhésion et l'état de surface des couches synthétisées [38], et donc on peut dire que la rugosité de surface accrue contribue à améliorer la surface pour l'adsorption des espèces d'oxygène, qui peut être nécessaire pour les capteurs de gaz [50]. Par conséquent, le dopant Fe influence fortement la taille des cristallites et la rugosité de surface des échantillons [50,51].

L'effet du dopage sur la rugosité des couches minces a été également mis en évidence. Après suivi l'évolution de la rugosité de la surface des couches minces de ZnO synthétisées en fonction du taux de dopage Fe, on peut constater une augmentation de la rugosité quadratique moyenne "RMS" avec l'augmentation de la concentration de dopant. Elle passe de 5,58 nm à 43,12 nm lorsque la concentration de dopant Fe passe de 0 %.wt à 9 %.wt. Ceci est dû à la coalescence des grains résultant à l'effet du dopant Fe sur la matrice du ZnO [20].

L'augmentation de la valeur de la rugosité quadratique moyenne "RMS" est en accord avec le travail publié par Ariyakkani et al. [52]. Ils ont rapporté que la rugosité quadratique moyenne des couches minces de ZnO pur et dopé Fe synthétisées par sol-gel augmente de 2,485 nm à 3,003 nm lorsque la concentration de dopant Fe passe de 1 %.at à 10 %.at. Benaboud [53] a rapporté également que la rugosité quadratique moyenne des couches minces de ZnO pur et dopé Fe, préparées par sol-gel et déposées par la technique de «Dip-Coating» augmente de 7,57 nm à 43,9 nm lorsque la concentration de dopage augmente de 0 %.wt à 5 %.wt.

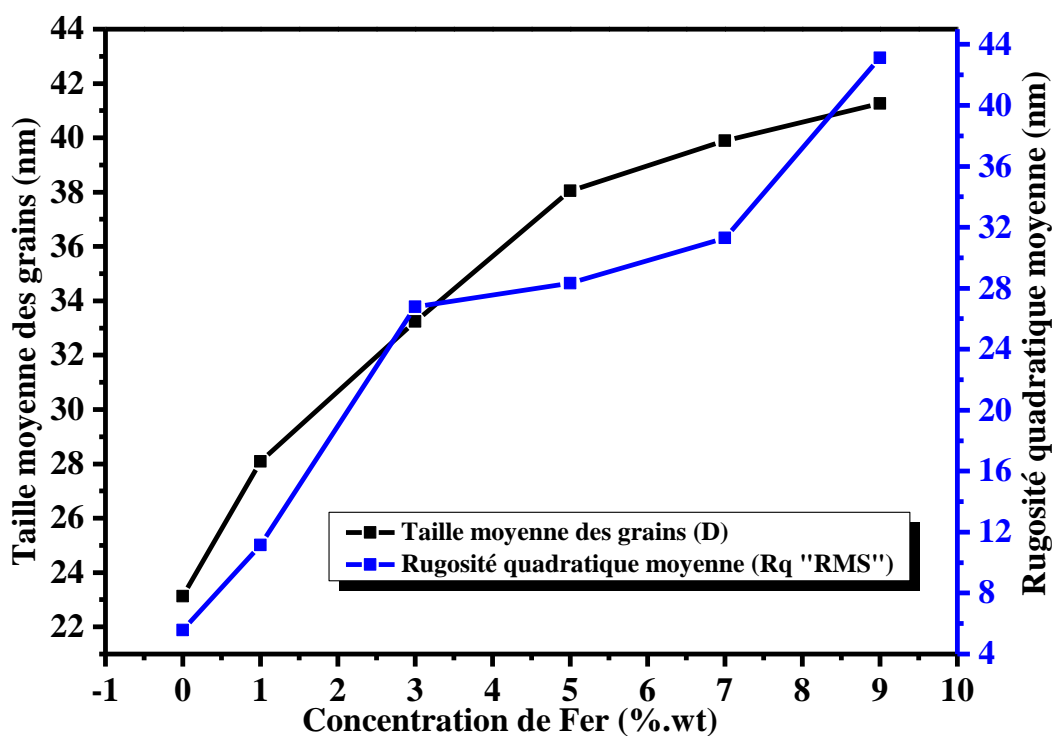


Figure IV.18: Evolution de la rugosité quadratique moyenne (Rq "RMS") et de la taille moyenne des grains (D) des nanostructures de FZO en fonction de différentes concentrations de dopage Fe.

Les valeurs de la taille des cristallites obtenues par l'analyse de diffraction des rayons X (DRX) (cf. **Figure IV.12**) sont faibles que celles mesurées par la technique de microscopie à force atomique (AFM) (cf. **Figure IV.18**). Cette différence est due à la coalescence des cristallites entre elles [20]. En effet comme souligné précédemment dans la **Section IV.1.2.1**, la caractérisation par DRX permet d'obtenir la taille des cristallites directement dans un volume du cristal qui diffracte les rayons X de manière cohérente. Tandis que les images obtenues par AFM permettent de visualiser plutôt les grains (amas) formés de cristallites et d'en mesurer la distance entre les joints [20] (cf. **Figure IV.19**).

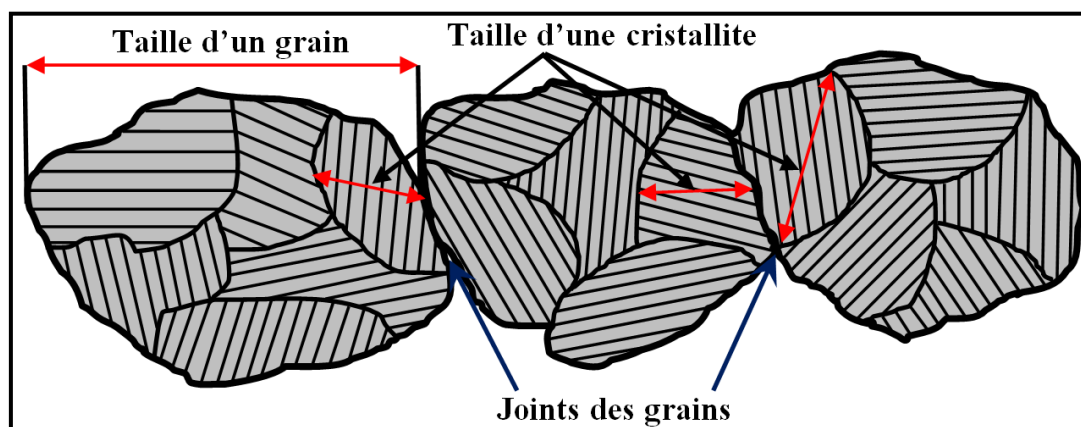


Figure IV.19: Schéma descriptif montrant la différence entre la taille des cristallites et des grains.

IV.1.2.5. Caractérisation optiques par spectroscopie UV-Visible-IR

IV.1.2.5. a. La transmission optique

La **Figure IV.20** montre les spectres de transmission optique dans le domaine UV-Visible-IR des nanostructures de ZnO non dopé et dopé Fe à différentes concentrations. Sur l'encart de la **Figure IV.20**, on remarque clairement un accroissement de la transmission à des valeurs proches de 380 nm [54] pour tous les échantillons. Cette valeur correspond à la limite d'absorption due à la transition électronique inter-bande. Les valeurs maximales des résultats de transmission optique de la spectrométrie UV-Vis dans le domaine visible sont ~ 94,62 %; ~ 91,38 %; ~ 80,25 %; ~ 68,34 %; ~ 65,28 % et ~ 62,02 % à la concentration de dopage de Fe^{3+} (0; 1; 3; 5; 7 et 9 % wt respectivement). La transmission semble être affectée par le dopage Fe, où la transmission diminue avec l'augmentation de la concentration en Fe. La diminution de la transmittance peut être due à une augmentation de la diffusion optique causée par les joints de grains et l'augmentation de l'épaisseur du film [55]. Expliquant en outre, lorsque la densité des joints de grains augmente avec la quantité de dopant, il en résulte que la transmission optique est réduite.

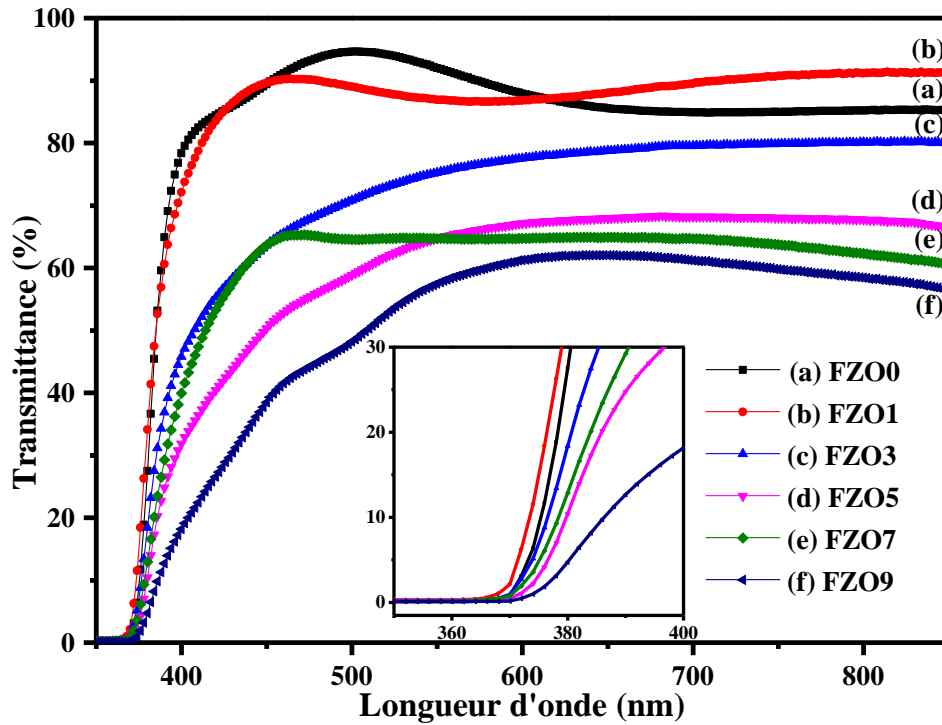


Figure IV.20: Spectres de transmission optique des nanostructures de ZnO dopé Fe : (a) 0 % .wt, (b) 1 % .wt, (c) 3 % .wt, (d) 5 % .wt, (e) 7 % .wt et (f) 9 % .wt ; (encart : zoom de la région d'absorption bande à bande).

IV.1.2.5. b. Le gap optique

La **Figure IV.21** représente les courbes de la première dérivée de la transmission ($dT/d\lambda$) en fonction de la longueur d'onde (λ), ont été utilisées pour estimer l'énergie de gap optique (E_g) à partir de l'équation suivante [56,57]:

$$E_g = \frac{h c}{\lambda_{max}} = \frac{1243}{\lambda_{max}} \quad (\text{IV. 9})$$

h: La constante de Planck ($6,55 \times 10^{-34}$ J.s).

c: La vitesse de la lumière dans le vide (299 792 458 m/s).

λ_{max} : La valeur max de la dérivée première de la transmission.

Les valeurs calculées du gap optique des nanostructures de ZnO non dopé et dopé fer sont 3,28 eV; 3,27 eV; 3,26 eV; 3,25 eV; 3,24 eV et 3,23 eV avec une concentration de dopage de Fe^{3+} (0; 1; 3; 5; 7 et 9 % .wt) respectivement. On remarque une légère différence dans le gap optique en fonction de la concentration du dopant. Ces valeurs témoignent de la différence entre la taille des cristallites de différents échantillons FZO formant les couches, ce qui est en bon accord avec les résultats de la DRX.

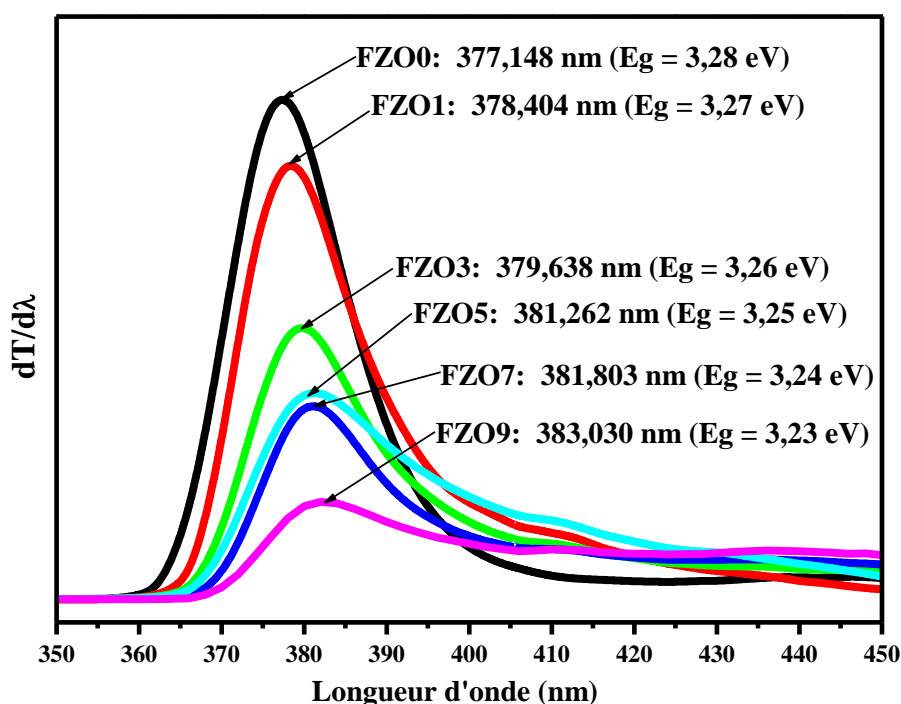


Figure IV.21: Tracé de la dérivée première de la transmission ($dT/d\lambda$) en fonction de la longueur d'onde (λ) des films de nanostructure à différentes concentrations de dopage.

Il est évident d'après le diagramme de la **Figure IV.22** qu'avec l'augmentation de la concentration de dopage Fe, l'énergie de la bande interdite diminue régulièrement. Cette diminution a été attribuée à différentes raisons telles que rapportées par des chercheurs précédents. Selon Goktas et al., E_g montre un décalage vers le rouge avec l'augmentation de la teneur en Fe et cela peut être attribué aux interactions d'échange de spin s-d et p-d entre les électrons de la bande de ZnO et les électrons d localisés des ions Fe^{3+} [58]. Cela conduit à des changements dans la structure des bandes d'énergie. Gao et al. attribué que Fe^{3+} pourrait produire un niveau de donneur peu profond en dessous de la bande de conduction, conduit à la réduction de la bande interdite [59].

E_g joue un rôle vital dans le mécanisme de détection de gaz et varie avec la concentration ambiante du gaz. Au fur et à mesure que les molécules gazeuses réagissent avec les ions oxygène adsorbés à la surface des FZO, les électrons capturés seront libérés et transférés à la bande de conduction qui modifie la résistance électrique des films [60]. La plage de bande interdite obtenue dans ce travail est en accord étroit avec les rapports précédents [25,56,61].

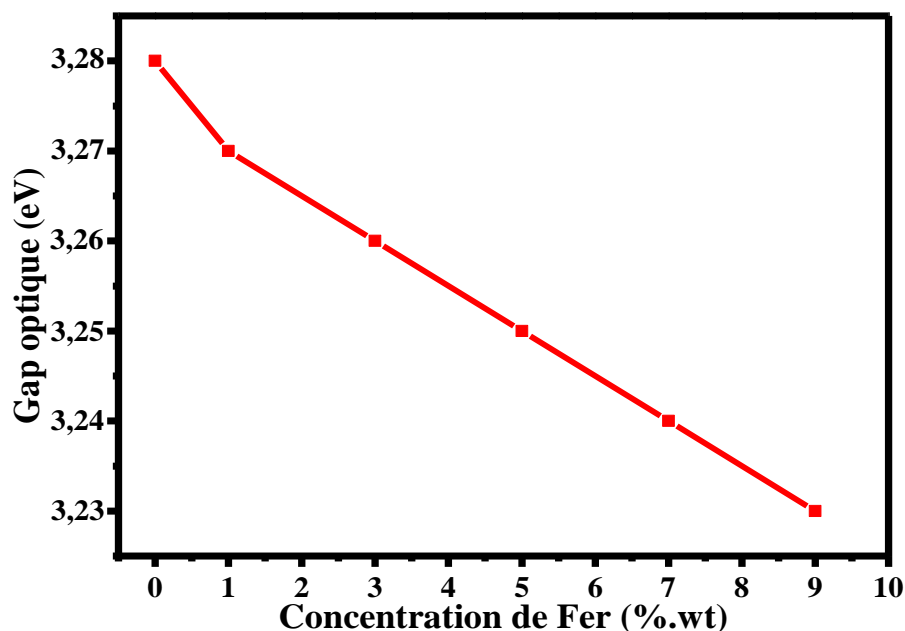


Figure IV.22: Variation du gap optique avec différentes concentrations de dopage Fe.

IV.1.2.6. Caractérisation électrique par effet Hall

Les caractérisations structurales, morphologiques et optiques réalisées antérieurement sur les échantillons de FZO à différentes concentrations de dopage (1%, 3%, 5%, 7% et 9 %.wt), ont permis de déterminer l'origine des défauts présents dans la matrice de ZnO. Ces défauts pouvant être des défauts électroniques, des défauts d'oxygène, des lacunes de zinc, des dislocations... Quelles que soient leurs natures, ces défauts vont influencer de manière considérable les propriétés électriques de nanostructures de ZnO pur et dopé Fe. Ainsi dans le but de valoriser les propriétés structurales, morphologiques et optiques de nos échantillons, il a été donc nécessaire de les corrélérer avec des propriétés électriques dans la perspective de réaliser des dispositifs de sécurité pour des applications de détection des gaz inflammables et toxiques.

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO non dopé et dopé Fe ont été mesurées à la température ambiante par effet Hall à l'aide de la technique à quatre sondes de Van der Pauw [62]. L'étude de ces propriétés repose sur les mesures de la résistivité « ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)», de la concentration des porteurs de charge « N (cm^{-3}) » et la mobilité de Hall « μ_H ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) ». Cette technique (*Effet Hall*) est présentée dans le **Chapitre II section 2**.

Les résultats sont résumés dans le **Tableau IV.5**. Ils montrent que les propriétés électriques des couches minces synthétisées dépendent de la concentration du dopant Fe. Tous les échantillons FZO ont une conduction de type n.

Tableau IV.5: Propriétés électriques des couches minces de ZnO non dopé et dopé Fe avec différentes concentrations (1%; 3%; 5%; 7% et 9 %.wt).

Code d'échantillon	Concentrations du Fe (%.wt)	Taille des cristallites (D)(nm)	Concentration des porteurs de charge N (cm ⁻³)	Résistivité ρ (Ω. cm)	Mobilité de Hall μ _H (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Gap optique E _g (eV)
FZO0	0	20,73	2,70 x 10 ¹⁵	64,26	35,97	3,28
FZO1	1	21,19	3,13 x 10 ¹⁵	112,45	17,73	3,27
FZO3	3	21,74	5,47 x 10 ¹⁵	228,4	4,99	3,26
FZO5	5	22,39	6,10 x 10 ¹⁵	307,3	3,33	3,25
FZO7	7	23,05	6,81 x 10 ¹⁵	361,2	2,53	3,24
FZO9	9	23,75	7,12 x 10 ¹⁵	728,69	1,20	3,23

Il faut noter que le dopage du fer influe sur les propriétés électriques des échantillons de FZOs obtenus par les mesures de l'effet Hall. Ces mesures révèlent clairement que toutes les nanostructures de FZOs sont des semi-conducteurs de type n avec une concentration en porteurs de charge de l'ordre de 10⁺¹⁵ cm⁻³, quelle que soit la concentration du dopant Fe. Les mesures ont montré que la résistivité et la concentration de porteurs de charges augmentent avec l'augmentation de la concentration du dopant Fe. La **Figure IV.23** montre que la mobilité de Hall des couches minces de ZnO non dopé et dopé fer préparées par la technique de revêtement par trempage-retrait «Dip-Coating» sur un substrat de verre a connue une diminution significative jusqu'à une concentration de dopage de 3 %.wt, suivi d'une légère diminution pour les concentrations les plus élevées (>3 %.wt). Nos résultats sont similaires à ceux rapportés dans la littérature sur des couches minces de ZnO pur et dopé au fer. Une étude précédente sur des couches minces de ZnO dopé au Fe a rapportée une diminution de la résistivité de quatre ordres de grandeur par rapport aux couches minces de ZnO non dopé (de 8,1 × 10² à 1,6 × 10⁻²Ω. cm) [63]. Cependant, la majorité des études connexes ont indiqué une augmentation de la résistivité lors du dopage au fer [64–67], typiquement d'un ou deux ordres de grandeur (de 35 à 6,6 × 10³Ω. cm) [64], (de 8,5 × 10⁴ à 4,6 × 10⁶Ω. cm)[65] et (de 1,8 × 10⁶ à 3,93 × 10⁷Ω. cm)[66]. L'augmentation de la résistivité a été attribuée au désordre microstructural introduit par des concentrations de dopant plus élevées, ce qui pourrait conduire à une résistivité plus élevée en raison de la diffusion accrue des joints de grains et de la réduction de la mobilité [63,64]. Les propriétés électriques sont carrément dépendantes de la qualité cristalline, de la densité des nanostructures par rapport à la taille des grains et la morphologie de la couche.

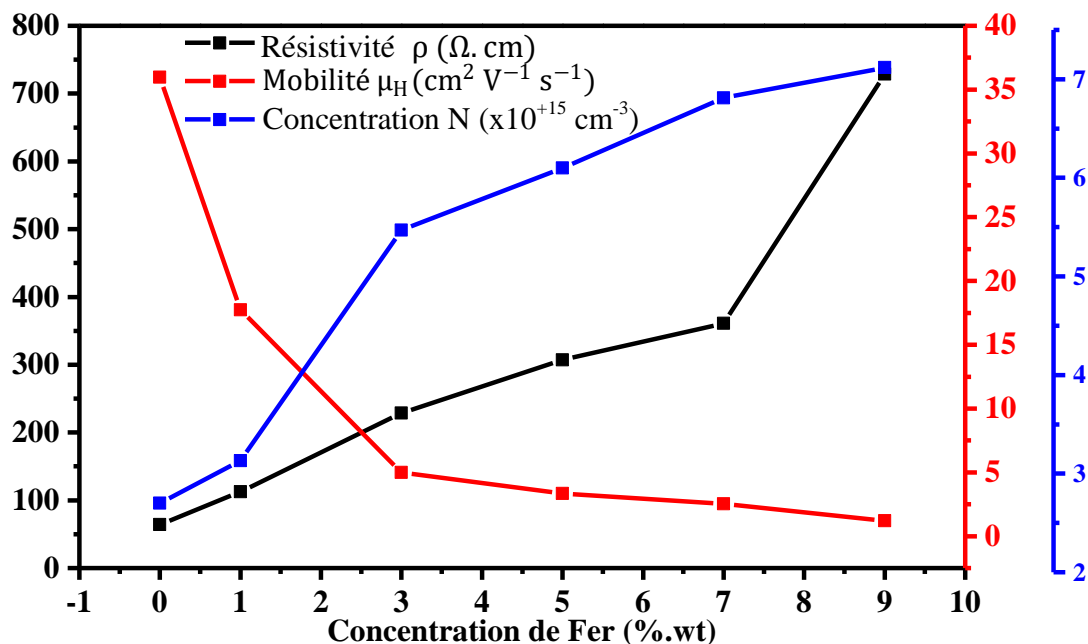


Figure IV.23: Evolution des propriétés électriques des couches minces de FZO en fonction des concentrations de dopage.

IV.2. Détection de l'isobutane ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) par les nanostructures de FZO

IV.2.1. Dispositif expérimental

IV.2.1.1. Réalisation des contacts ohmiques (électrodes)

Une autre étape cruciale, outre le matériau en oxyde métallique semi-conducteurs (ZnO) et le métal de transition qui est l'élément dopant (Fe), est le choix du métal utilisé pour réaliser les contacts électriques sur la couche sensible d'OMS afin de mesurer les propriétés électriques en fonction de l'environnement (enceinte de mesure). Tout d'abord, le contact doit être bon : c'est-à-dire qu'il doit fournir une résistance de feuille aussi faible que possible afin de minimiser les chutes de tension le long des interconnexions [68,69] (c'est pourquoi on utilise des contacts purement métalliques [70]) et le contact métal-OMS doit être ohmique [71]. Dans la littérature, le métal utilisé pour élaborer les électrodes diffère selon les auteurs ; or [72,73], platine [74,75] ou argent [71,76,77]. L'argent est l'un des plus utilisés pour la métallisation car il a un bon contact ohmique avec la plupart des oxydes métalliques semi-conducteurs; il reste stable au cours du temps et surtout ne s'oxyde pas à haute température ; il a une faible diffusivité et il est résistant aux gaz corrosifs [78,79].

Dans notre cas, pour réaliser des contacts ohmiques, deux électrodes inter-digitées de pâte d'argent conductrice de haute qualité ont été réalisées à la surface de nanostructures FZO (cf. Figure IV.24)

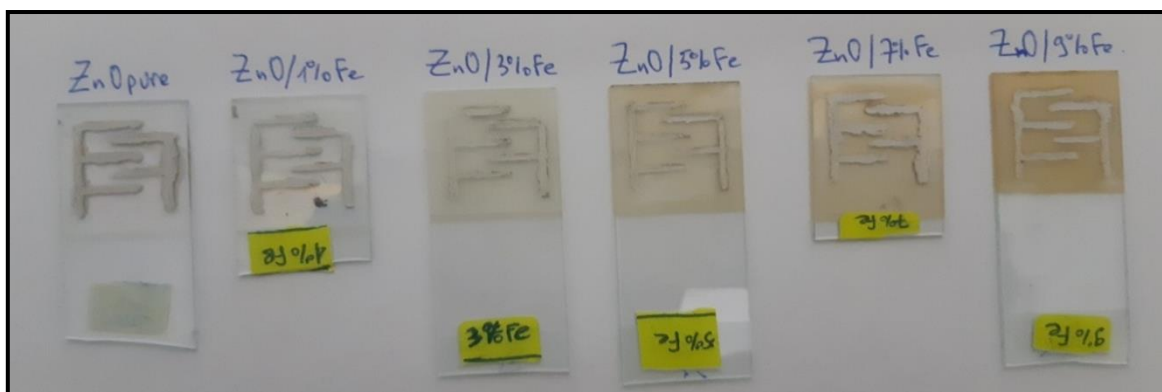


Figure IV.24: Schéma des échantillons FZO avec des électrodes inter-digitées en pâte d'argent.

IV.2.1.2. Conception d'un banc de mesure

Le banc de mesure contenant différents blocs, conçu pour l'étude des propriétés de détection de gaz isobutane est présenté dans la **Figure IV.25**. Il permet d'observer et d'analyser les comportements électriques (résistance) de chaque échantillon (FZO) sous air ambiant et gaz cible ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$). Ainsi, dans le cadre de notre étude, nous avons mis en place des dispositifs expérimentaux permettant d'exposer les échantillons FZO au gaz inflammables et toxiques et de mesurer ses différentes caractéristiques.

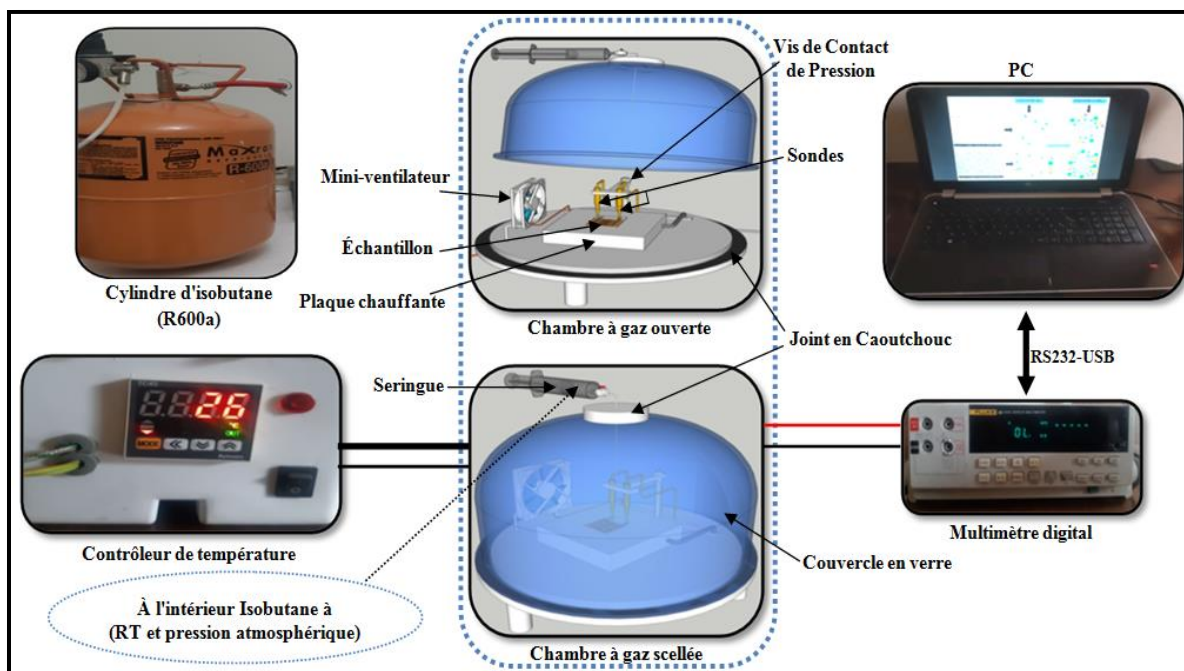


Figure IV.25: Vue schématique du banc de test électrique des capteurs FZO en présence d'air ambiant et d'isobutane.

Le banc de test est constitué principalement de :

- Enceinte de mesure conçue pour réaliser les tests sous air ambiant et sous gaz cible (i-C₄H₁₀);
- Alimentation électrique permettant le chauffage des capteurs FZO, et de contrôler la température de résistance chauffante (Température de fonctionnement);
- Multimètre numérique Fluke (45 dual display multimeter) utilisé pour la mesure de la résistance des capteurs FZO en présence d'air ambiant et d'isobutane;
- Bouteille de gaz isobutane (R600a), avec un détendeur régulateur de débit;
- Micro-seringue scellée avec valve de verrouillage;
- Capteur d'humidité et de température de type (Sensirion-SHT7x) installés à l'intérieur de la chambre permettant le contrôle de la température et de l'humidité relative (RH);
- Ordinateur qui permet l'acquisition des données à partir d'une liaison USB-RS232.

IV.2.1.3. Enceinte de mesure

L'enceinte de mesure permet de mesurer la résistivité des capteurs FZO dont on peut faire varier la température jusqu'à 300 °C afin d'évaluer les phénomènes d'adsorption-désorption de gaz cible (i-C₄H₁₀). Nous utilisons la mesure électrique (résistance) comme moyen de détection de gaz isobutane. Une enceinte de mesure spécifique de volume connu (~ 800 cm³) a été développée pour réaliser les tests sous air ambiant et sous gaz cible (i-C₄H₁₀) et est mentionnée au banc précédent de mesure. L'enceinte de mesure est représentée dans la **Figure IV.26**. Elle est composée d'un ensemble de matériels étanches pour éviter tout échappement du gaz sous test. Au centre de laquelle est placé un porte-échantillon (élément chauffant) sa température a été calibrée afin de maintenir une température au niveau de l'échantillon de 150 °C à 300 °C. Elle est constituée d'un mini-ventilateur pour purger le gaz de l'enceinte, elle possède un couvercle en verre résistant à la chaleur comporte un orifice qui permet l'injection de gaz cible (i-C₄H₁₀).

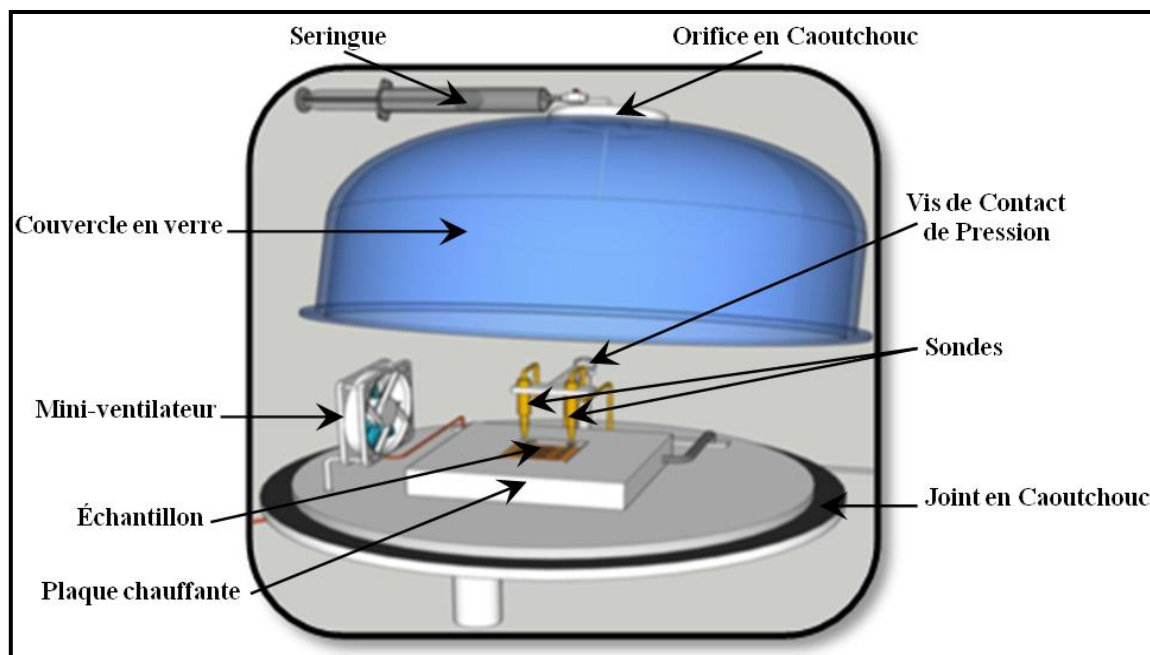


Figure IV.26: Enceinte de mesure électrique des capteurs FZO sous air ambiant et gaz cible ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$).

IV.2.2. Types de mesure

Comme nous l'avons précisé auparavant (**Chapitre III Section 2**), la détection des gaz se fait en mesurant la variation de résistance électrique du matériau sensible. Cette mesure électrique globale du matériau met en jeu des phénomènes physico-chimiques liés aux réactions entre la couche sensible et le gaz. D'après la littérature [80–83], deux méthodes de mesure peuvent être envisagées, mesure en mode statique et mesure en mode dynamique. La première consiste à injecter le gaz dans l'enceinte de mesure où se trouve le capteur. Une fois la mesure effectuée, l'enceinte est ouverte afin de retirer le gaz. La seconde mesure, consiste à faire passer le gaz sous flux à travers la chambre de mesure. Dans notre travail la méthode utilisée pour effectuer les mesures de détection est la première méthode (statique), dans laquelle le gaz cible ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) est injecté dans l'enceinte de mesure (~ 0.8 L) par un orifice à l'endroit supérieur en utilisant une seringue scellée avec valve de verrouillage (cf. **Figure IV.26**). Pour cela une quantité de volume de gaz cible ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) est déterminée (6,4 mL; 12,8 mL; 25,6 mL; 51,2 mL), afin d'obtenir le pourcentage désiré (0,8 Vol.%; 1,6 Vol.%; 3,2 Vol.%; 6,4 Vol.%). Une fois le gaz injecté, l'orifice est fermé et l'enceinte ainsi isolée.

Cette mesure, consiste à enregistrer les valeurs de la résistance électrique des nanostructures de L'oxyde de zinc pur et dopé au fer (FZO) en fonction de la température, sous atmosphère de référence (air ambiant), d'une part, et avec le gaz cible ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$), d'autre part. Nous relevons l'évolution de la résistance électrique de la couche mince à base d'OMS sous air ambiant, dans un premier temps, puis sous isobutane dans un second temps.

IV.2.2.1. Mesure de la résistance sous air ambiant

Comme nous l'avons mentionné au chapitre 3, avant toute utilisation ou mesure sous gaz cible ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$), les échantillons (capteurs) de FZO doivent être étalonnés sous air ambiant. Pour se faire on chauffe les couches minces à base d'OMS et on mesure ses valeurs de résistance en fonction de la température (de 150 °C à 300 °C). La **Figure IV.27** montre la variation de la résistance des capteurs de FZO en fonction de la température sous air ambiant. On peut constater que les capteurs présentent des résistances très élevée de l'ordre de (Méga-ohms) sur la gamme de température (150 °C – 200 °C), et elles diminuent avec l'augmentation de la température.

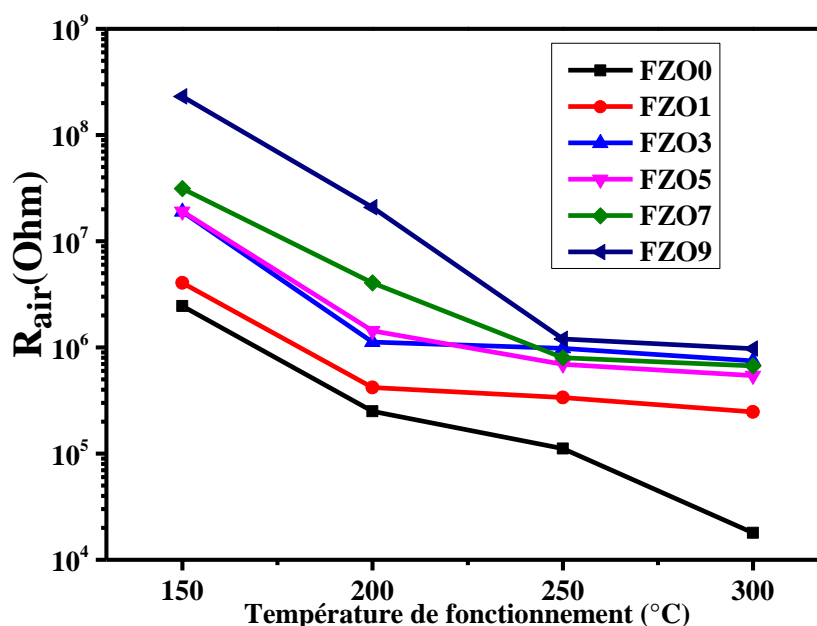


Figure IV.27: Variation de la résistance des capteurs FZO en fonction de la température sous air ambiant (R_{air}).

IV.2.2.2. Mesure de la résistance sous $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$

la **Figure IV.28** montre les valeurs de la résistance électrique en fonction de la température de fonctionnement sous une faible concentration d'isobutane (0,8 Vol.%). On peut remarquer que les résistances sous isobutane (R_{gaz}) suivent la même tendance que sous air ambiant (R_{air}). En revanche, les résistances sous isobutane est toujours plus faible que celle sous air ambiant sur tous le domaine de température 150 – 300 °C. De plus, au fur et à mesure que la température croît, l'écart entre les deux résistances s'amoinde.

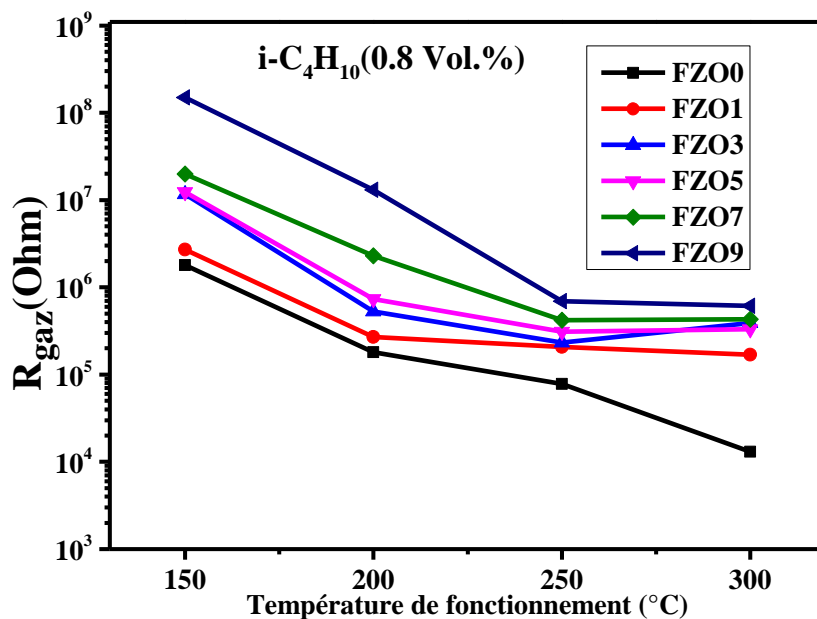


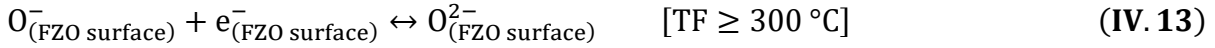
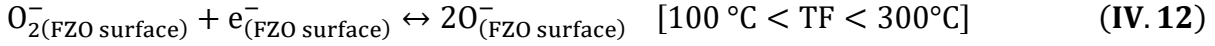
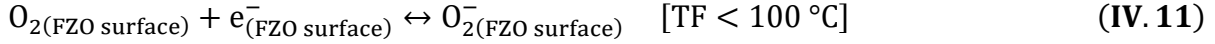
Figure IV.28: Variation de la résistance des capteurs FZO en fonction de la température sous une concentration de 0,8 Vol.% d'isobutane (R_{gaz}).

IV.2.3. Mécanisme de détection d'isobutane ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$)

Dans les oxydes métalliques semi-conducteurs, les électrons de conduction proviennent principalement de défauts ponctuels (lacunes d'oxygène et atomes métalliques interstitiels) et jouent un rôle majeur dans l'opération de détection de gaz [84]. La réponse du capteur de gaz à oxyde métallique est basée sur l'adsorption chimique, c'est-à-dire l'échange de charges entre les espèces gazeuses absorbées et la surface de l'oxyde métallique semi-conducteur. Dans cette section, un bref compte rendu sur le mécanisme de détection de gaz observé dans les échantillons à base d'OMS comme capteurs de gaz résistif (FZO) lié à la détection d'isobutane est donné pour une meilleure compréhension du processus de détection de gaz.

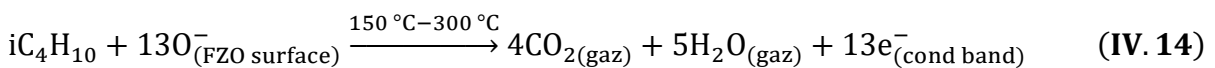
Le mécanisme de détection de gaz est lié au type d'oxyde métallique semi-conducteur : (OMS de type n et/ou type p) et au type de gaz cible (gaz réducteur ou oxydant) [85]. La majorité des matériaux semi-conducteurs possèdent une conduction de type n et cela est dû à la présence de lacunes d'oxygène [84]. La sensibilité du matériau OMS dépend de la réaction de leur surface entre l'oxygène chimisorbé et le gaz cible (réducteur). Comme nous l'avons vu au **Chapitre III Section 2**, l'adsorption d'oxygène à la surface de la couche mine de l'OMS à deux formes : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption). A des températures élevées, la chimisorption est dominante. La transition de la physisorption à la chimisorption nécessite une énergie d'activation, qui peut être accomplie en augmentant la température de fonctionnement. Les lacunes d'oxygène de surface d'OMS jouent le rôle de sites de chimisorption en présence d'oxygène. Lorsque les nanostructures de ZnO pur et dopé Fe (FZO) de type n sont exposés à l'air, les espèces d'oxygène chimisorbées recouvrant la surface nanostructurée de FZO; et piègent les électrons de la bande de conduction, pour produire une zone de déplétion des électrons à la surface du couche nanostructurée [86],

formant des ions oxygène chargés négativement (O_2^- , O^- et O^{2-}) à des températures de fonctionnement particulières (TF) indiqué dans les équations suivantes :



Les ions oxygène à la surface des FZO de type n sont principalement des ions O_2^- en dessous de 100 °C, les ions O_2^- captureront des électrons puis se transformeront en ions O^- de 100 °C à 300 °C. Les ions O^- peuvent être convertis en O^{2-} au-dessus de 300 °C [87–89].

Les températures de fonctionnement de notre travail variaient dans la plage : 150 – 300 °C, de sorte que la formation d'ions oxygène suivant l'équation (IV.12). Comme nous l'avons expliqué au **Chapitre III Section 3**, la création de la région de déplétion se traduit par une augmentation de la résistance du matériau FZO. Une représentation schématique du mécanisme de détection de gaz pour un semi-conducteur à oxyde métallique de type n a été présentée à la **Figure III.10**. Lorsque les FZO sont exposés au gaz isobutane (gaz réducteur), les molécules de gaz sont adsorbées à sa surface, puis réagissent avec ces ions oxygène chimisorbés suivant l'équation (IV.14). Le gaz isobutane est converti en dioxyde de carbone et en vapeurs d'eau avec libération d'électrons piégés dans la bande de conduction du matériau, avec un retour dans la zone de déplétion des électrons réduisant sa largeur et réduit la barrière de potentielle de l'énergie ($\Delta\Phi$), entraînant une diminution de la résistance de surface des FZO.



Les performances de détection de gaz des échantillons de FZO sont fortement affectées par le remplacement du Zn^{2+} par des ions Fe^{3+} dans le réseau ZnO, en plus de la surface spécifique. Lorsque les ions Fe coexistent dans les nanostructures de ZnO, la vitesse de réaction de surface augmente. Cela implique que les ions Fe injectés dans les nanostructures de ZnO fonctionnent comme un catalyseur, donc améliorent le taux d'interaction et l'adsorption/désorption des molécules de gaz (oxygène et/ou isobutane) à la surface des nanostructures de FZO [90]. De plus, la nanostructure de ZnO dopé à 3% Fe (FZO3) présente une large surface spécifique, avec un grand nombre de tiges et une distance inter-tige adéquate sur leur surface par rapport aux autres échantillons, ce qui peut fournir un espace efficace pour l'adsorption/désorption des molécules de gaz (oxygène et/ou isobutane) que les autres nanostructures. Ainsi la largeur de la zone de déplétion est réduite. Par conséquent, en raison de sa mince zone de déplétion, des électrons supplémentaires sont injectés lorsque

l'isobutane réagit avec des espèces d'oxygène. Une représentation schématique du mécanisme de détection d'isobutane pour les deux nanostructures de ZnO pur (FZO0) et ZnO dopé à 3% Fe (FZO3) est illustrée à la **Figure IV.29**.

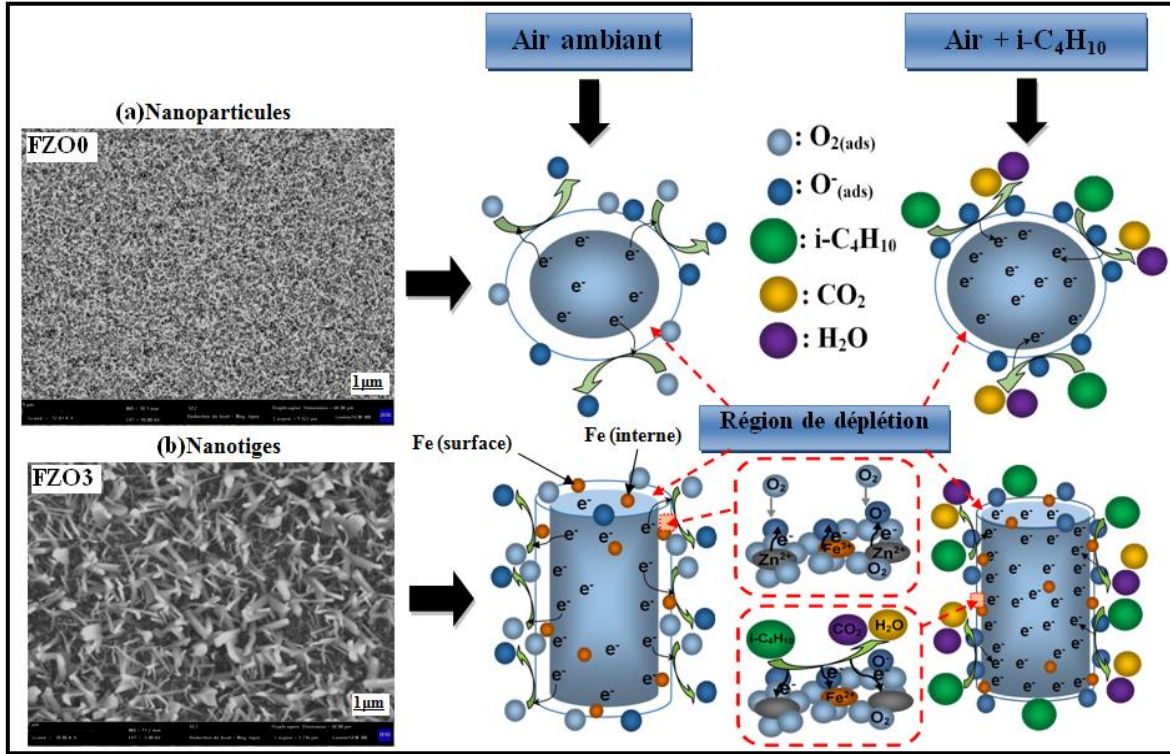


Figure IV.29: Description schématique du mécanisme de détection d'isobutane (i-C₄H₁₀).

IV.2.4. Etude de la réponse des capteurs FZO en vers isobutane (i-C₄H₁₀)

D'une manière générale, la réponse des capteurs de gaz est fortement non linéaire, la sensibilité n'est pas donc constante, dans ce cas on utilise la réponse relative extraite du calcul différentiel et relatif [106]. La réponse relative (Res(%)) des échantillons de nanostructures de ZnO pur et dopé Fe (type n) au gaz d'isobutane (réducteur) est définie comme le rapport de variation de la résistance en présence d'air et de gaz cible ($R_{air} - R_{gaz}$) à la résistance en présence d'air (R_{air}) [91] comme indiquée dans l'équation suivante :

$$Res(\%) = \frac{R_{air} - R_{iC_4H_{10}}}{R_{air}} \times 100 \quad (IV. 15)$$

IV.2.4.1. Effet de la température de fonctionnement sur la réponse des capteurs FZO

De façon générale, la plupart des équipes de recherche qui ont travaillé dans le domaine de la détection des gaz à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs (OMSs) déterminent en premier lieu la température de fonctionnement optimale. Celle-ci peut varier selon la morphologie, la méthode de synthèse et des propriétés physico-chimiques de l'OMS. Comme nous l'avons vu au **Chapitre III Section 4** la détermination de la température de fonctionnement optimale est une étape délicate. La température optimale est obtenue à partir du tracé de la réponse du capteur en fonction des températures de fonctionnement. La température de fonctionnement joue un rôle essentiel dans la détermination de la réponse du capteur. En fait, il existe une température de fonctionnement optimale d'un capteur pour obtenir la réponse maximale à un gaz cible. La température dépend du type de gaz, c'est-à-dire du mécanisme de dissociation et de chimisorptions d'un gaz sur la surface de l'OMS du capteur [92]. Afin de trouver la température de fonctionnement optimale, nous avons testé les réponses gazeuses d'échantillons FZO vis-à-vis la plus faible concentration d'isobutane (0,8 Vol.%) à des intervalles réguliers de températures de 150 à 300 °C. A cet intervalle de température de fonctionnement, l'adsorption de O^- était le processus le plus intéressant dans les capteurs FZO [88,89], car ces ions oxygène sont plus réactifs que les autres ions (O_2^- , O^{2-}) et rendent donc le matériau de FZO plus sensible en présence de gaz réducteur ($i-C_4H_{10}$).

La **Figure IV.30** présente l'effet d'une température de fonctionnement allant de 150 à 300 °C avec un pas de 50 °C sur les réponses gazeuses d'échantillons de nanostructures de ZnO pur et dopé Fe (FZO) vers 0,8 Vol.% d'isobutane. Comme on peut le voir clairement, les réponses $i-C_4H_{10}$ des échantillons FZO augmentent significativement avec l'augmentation des températures de fonctionnement de 150 à 250 °C au-delà desquelles elles diminuent. Par conséquent, la température de fonctionnement optimale pour la détection $i-C_4H_{10}$ est de 250 °C. La découverte de la réponse maximale à l'isobutane autour de la température de fonctionnement de 250 °C est attribuée à la quantité d'ions oxygène chimisorbés atteignant le maximum sur la surface du capteur qui réagissent le plus efficacement avec les molécules d'isobutane à cette température particulière. Au-delà de cette température de fonctionnement optimale (250 °C), la réponse diminue en raison de la désorption progressive de toutes les espèces ioniques d'oxygène précédemment adsorbées. Cela pourrait également être l'une des raisons possibles de la diminution de la réponse à des températures plus élevées.

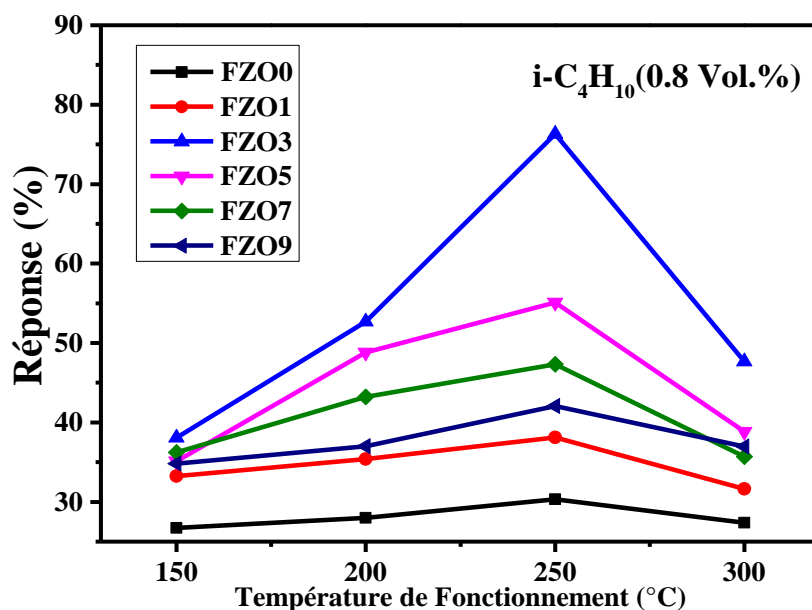


Figure IV.30: Réponses d'échantillons FZO à différentes température de fonctionnement vers 0,8 Vol.% d'isobutane.

On s'attend à ce que l'amplitude de la sensibilité soit liée à un changement dans la couverture de surface d'oxygènes adsorbés et/ou dans la concentration des ions oxygène induits par la présence de gaz isobutane. Ainsi, la sensibilité des échantillons aux gaz est faible à basse température ce qui peut s'expliquer par la moindre interaction de ces espèces oxygénées avec le gaz. Lorsque la température de fonctionnement a été augmentée, la sensibilité au gaz isobutane a augmenté, pour atteindre un maximum à 250 °C. Ce qui peut être due à la réaction accélérée entre ces espèces d'oxygène et le gaz isobutane, ce qui conduit à une couverture de surface réduite d'oxygène adsorbées et à une faible densité de l'excès ion oxygène. Ces derniers sont déterminés non seulement par la vitesse de réaction mais aussi par la vitesse de réadsorption de l'oxygène gazeux. La vitesse de réadsorption est également accélérée à des températures plus élevées, ce qui conduit à une plus grande couverture de surface d'oxygène adsorbées et à une concentration plus élevée des ions oxygène en excès. Ainsi, la diminution de la sensibilité avec l'augmentation de la température au-dessus de 250 °C peut s'expliquer par cet effet de réadsorption [93].

Il est évident que tous les échantillons dopés (FZO1, FZO3, FZO5, FZO7 et FZO9) présentent une réponse au gaz améliorée par rapport à l'échantillon non dopé (FZO0). Une telle augmentation de la sensibilité à l'isobutane peut s'expliquer par le changement microstructural [94]. Tous les ions oxygène existant dans l'espace inter-tiges ne peuvent pas être consommés par le gaz en raison de la longue distance à la surface. La taille des grains de ZnO diminue avec l'augmentation de la teneur en Fe, cette diminution se traduit par une augmentation du nombre d'espaces inter-tiges, c'est-à-dire des régions sensibles et par une diminution du chemin de diffusion des ions oxygène vers la surface [95]. Un tel changement de microstructure conduit sans aucun doute à une augmentation de la sensibilité.

De plus, les réponses à toutes les températures de fonctionnement sont les plus élevées avec une teneur en fer de 3 %.wt. Lors d'un dopage à 1 %.wt de Fe, la réponse au gaz de

l'échantillon FZO1 a augmenté, comme le montre la **Figure IV.30**. Une augmentation du dopage Fe à 3 %.wt (FZO3) a conduit à une amélioration significative de la réponse au gaz à 250 °C. De plus, l'augmentation du dopage au Fe de 5 %.wt à 9 %.wt (FZO5, FZO7 et FZO9) a entraîné une diminution de la réponse au gaz. Ce qui attribue que l'augmentation des ions Fe à la surface des nanostructures FZO provoque un effet négatif sur la détection de l'isobutane. Cela conduit à l'augmentation du nombre de porteurs, ce qui peut diminuer la réponse du capteur d'isobutane (en particulier 9 %.wt de Fe). De plus, un grand nombre d'atomes diffusants pour les teneurs élevées en Fe diminue la vitesse de réaction de surface dans les nanostructures FZO et diminue les sites de capture d'oxygène [90]. L'amélioration observée dans la réponse isobutane indique que l'échantillon FZO3 (une teneur en fer de 3 %.wt) fournit une surface plus élevée pour une adsorption efficace [96], ce qui est attribué à l'effet de la transition morphologique dans les structures de nanotiges.

IV.2.4.2. Effet de la concentration en $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ sur la réponse des capteurs FZO

La **Figure IV.31** montre les réponses des capteurs de FZO en fonction de diverses concentrations de gaz de test $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ à leurs températures de fonctionnement optimales (250 °C). Comme on peut le voir, les réponses des capteurs de FZO augmentent avec les concentrations de gaz $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ et atteignent presque une réponse maximale à 6,4 Vol.% pour les six échantillons. Les réponses des capteurs de FZO dépendent de l'élimination des molécules d'oxygène adsorbées par réaction avec le gaz cible ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) et de la génération d'électrons [91]. Pour une petite concentration d'isobutane exposée sur une surface fixe de l'échantillon FZO, il y avait une couverture de surface inférieure de molécules de gaz sur la surface et par conséquent, une réaction de surface inférieure s'est produite. Une augmentation de la concentration de gaz a augmenté la réaction de surface en raison d'une plus grande couverture de surface. Lors d'augmentations supplémentaires de la concentration du gaz d'essai, la réaction de surface est saturée en raison du point de saturation de la couverture des molécules de gaz.

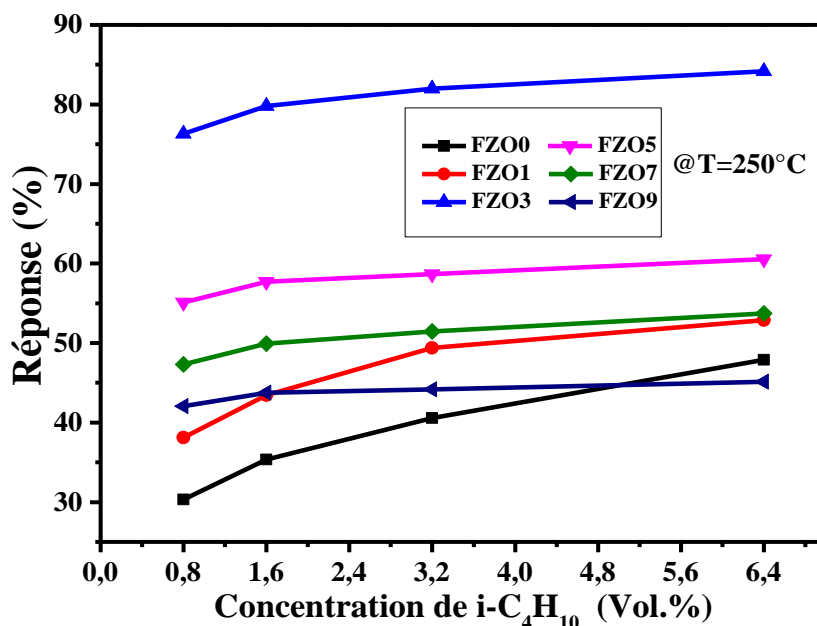


Figure IV.31: Réponses d'échantillons FZO exposés aux différentes concentrations d'isobutane à la température de fonctionnement optimale (250 °C).

IV.2.4.3. Réponse dynamique des capteurs FZO

La réponse dynamique (l'évolution de la résistance) des capteurs de gaz à base d'OMS est une caractéristique pratique fondamentale. On l'obtient généralement sous un protocole de mesure unique pour tous les échantillons FZO afin de pouvoir comparer et classer ces échantillons en fonction de leurs performances, en soumettant les capteurs à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs (FZO) alternativement à un gaz de référence (généralement de l'air ambiant) puis à de l'air contenant une concentration définie de gaz cible (i-C₄H₁₀). Le protocole de mesure consiste à injecter une certaine concentration de gaz isobutane (0,8 Vol.%; 1,6 Vol.%; 3,2 Vol.%; 6,4 Vol.%) dans l'enceinte de mesure pendant une durée définie pour l'ajustement de la pression atmosphérique et l'équilibrage, et l'isobutane soit réagisse avec le matériau sensible (OMS). Puis l'ouverture de l'enceinte afin de retirer le gaz. Chaque cycle d'exposition au gaz isobutane est précédé par une période d'observation pour évaluer la stabilité de la résistance de base (R_{air}) des capteurs aux conditions de température choisies à des intervalles réguliers allant de 150 à 300 °C et d'humidité relative (35% ± 5).

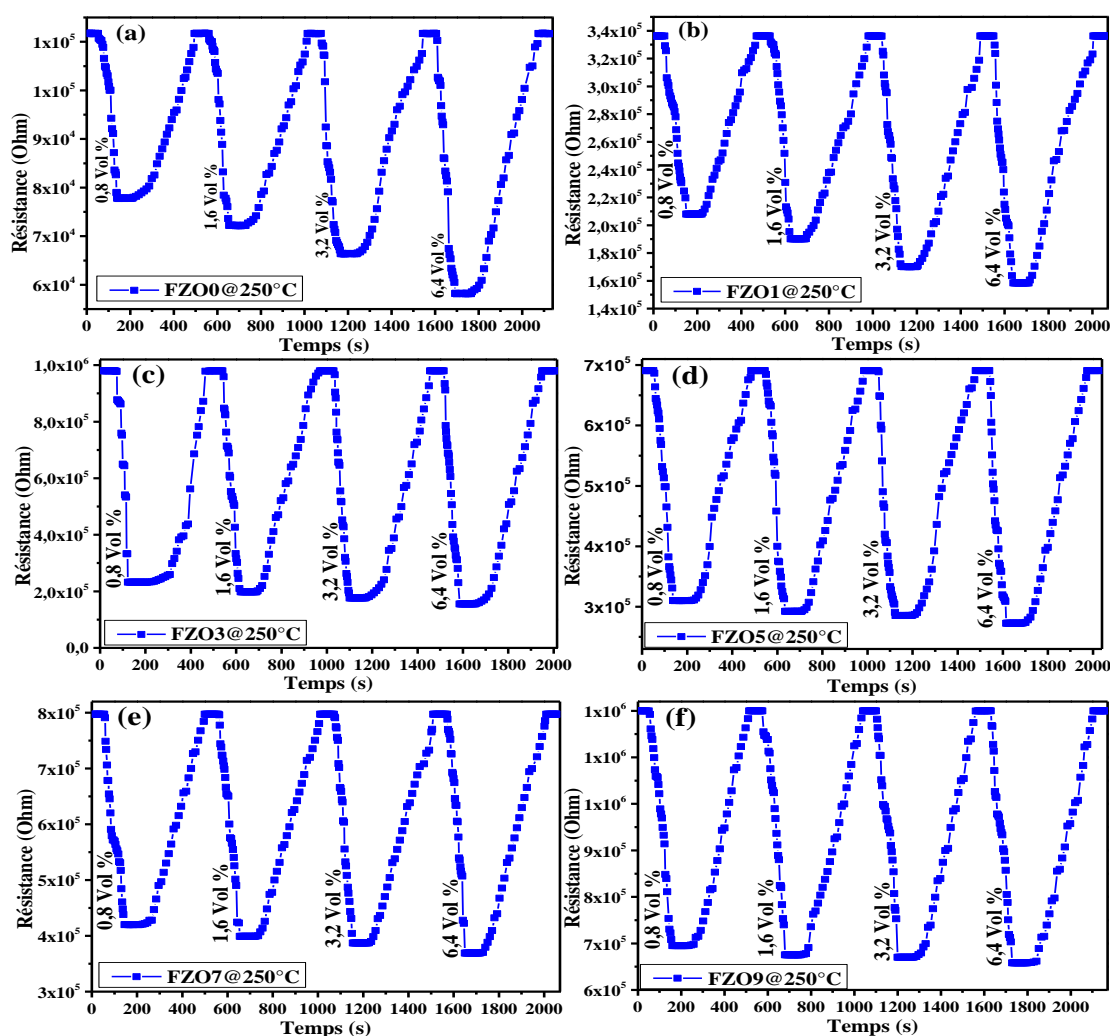


Figure IV.32: Réponse dynamique (l'évolution de la résistance avec le temps) à différents Vol % de i-C₄H₁₀ des échantillons: (a) FZO0, (b) FZO1, (c) FZO3, (d) FZO5, (e) FZO7 et (f) FZO9.

L'isobutane étant un gaz réducteur et nos échantillons synthétisés FZO étant un matériau OMS de type n, on voit que la résistance de ces échantillons diminue avec l'exposition à l'isobutane. Les courbes de la réponse dynamique (l'évolution de la résistance avec le temps) des échantillons FZO sont illustrées aux **Figure IV.32(a, b, c, d, e, f)**. Les variations de la résistance sont mesurées à une température de fonctionnement optimale de 250 °C et une humidité relative (35% ± 5) avec différentes concentration d'isobutane (0,8 Vol.%; 1,6 Vol.%; 3,2 Vol.%; 6,4 Vol.%).

D'après la **Figure IV.32**, il a été observé que la résistance des échantillons (FZO0, FZO1, FZO3, FZO5, FZO7, FZO9) dans l'air ambiant était d'environ (111,7 KΩ; 336,2 KΩ; 979,9 KΩ; 690,7 KΩ; 797,3 KΩ; 1200 KΩ) et diminuait lors de l'exposition de concentration de 0,8 Vol.% de l'isobutane dans l'enceinte de mesure à environ (77,8 KΩ; 208 KΩ; 232 KΩ; 310 KΩ; 420,1 KΩ; 695 KΩ) respectivement. La résistance des échantillons FZO est ensuite revenue à sa valeur de base d'origine (Rair) lorsque l'enceinte de mesure est ouverte et que de l'air ambiant est amené à circuler pour rafraîchir les échantillons FZO. On voit que la réponse dynamique est augmentée avec l'augmentation de la concentration en i-C₄H₁₀, atteignant une valeur maximale de (58,2 KΩ; 158,5 KΩ; 155,3 KΩ; 272,6 KΩ; 369,2 KΩ; 658,4 KΩ) pour 6,4 Vol.%. Cette évolution de la résistance vers différentes concentrations d'isobutane est l'indice d'une bonne réponse dynamique des échantillons FZO [97].

IV.2.5. Caractéristiques des capteurs FZO envers isobutane (i-C₄H₁₀)

IV.2.5.1. Temps de réponse et de recouvrement des capteurs FZO

Les temps de réponse et de recouvrement sont des paramètres importants pour évaluer les capteurs de gaz pour des applications particulières [98,104]. Comme nous l'avons vu au **Chapitre III Section1**, le temps de réponse est défini comme le temps nécessaire pour que la sensibilité atteigne 90 % de la valeur d'équilibre après l'injection du gaz cible (i-C₄H₁₀). Le temps de recouvrement est le temps nécessaire au capteur pour atteindre une sensibilité supérieure de 10 % à la valeur d'origine dans l'air ambiant.

La **Figure IV.33** représente l'évolution de la résistance avec le temps de l'échantillon FZO0, en présence de 0,8 Vol.% d'isobutane à la température de fonctionnement optimale (250 °C). La valeur initiale de la résistance d'échantillon FZO0 est de 111,7 KΩ. Cette valeur est prise comme valeur de référence dans l'air ambiant (Rair). Après 90 s de l'injection d'isobutane, une diminution de la valeur de la résistance d'environ 77,8 KΩ, est observée. Cette diminution correspond au mécanisme d'adsorption de l'isobutane sur la surface de nanostructure de ZnO. L'isobutane (gaz réducteur) va réagir avec les espèces oxygénées en surface de FZO0 (OMS type n) et libérer les électrons piégés dans la bande de conduction, entraînant un retour dans la zone de déplétion des électrons réduisant sa largeur et réduit la barrière de potentielle de l'énergie ($\Delta\Phi$), ce qui va avoir par conséquent une diminution de la résistance mesurée (cf. **Chapitre III. Section3**). La résistance de l'échantillon FZO0 est ensuite revenue à sa valeur de base d'origine (Rair) lorsque l'enceinte de mesure est ouverte et que de l'air frais est amené à circuler dans la chambre à gaz pour rafraîchir l'échantillon. L'échantillon FZO0 a mis 274 s pour retrouver sa valeur de résistance d'origine (Rair).

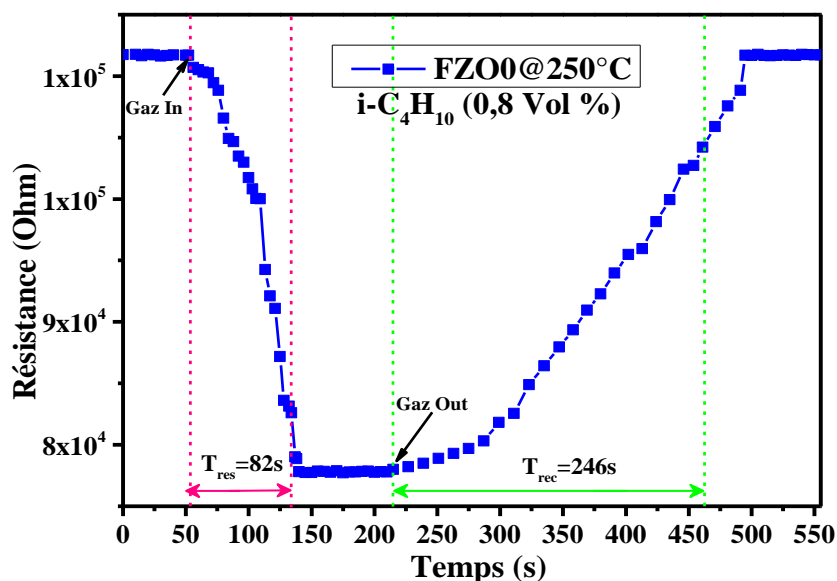


Figure IV.33: Evolution de la résistance avec le temps de l'échantillon FZO0 vers 0,8 Vol.% d'isobutane à une température de fonctionnement optimale 250 °C.

Comme on peut l'observer sur la **Figure IV.33**, l'isobutane est introduit au temps $t = 52$ s et la résistance atteint 90% de sa valeur finale à $t = 134$ s. Le temps « relatif » de réponse est alors estimé aux environs de 82 s. De même, l'isobutane est éliminé au temps $t = 215$ s, la résistance atteint 90% de sa valeur finale au bout d'un temps de recouvrement de 246 s et revient à une valeur proche de sa valeur initiale (Rair).

Les valeurs relatives du temps de réponse et du temps de recouvrement pour l'échantillon de nanostructure de ZnO pur (FZO0) sont illustrées à la **Figure IV.34**, à la température de fonctionnement optimale 250 °C avec différentes concentrations d'isobutane (0,8 Vol.%; 1,6 Vol.%; 3,2 Vol.%; 6,4 Vol.%). Il a été constaté que le temps de réponse et le temps de recouvrement se situent respectivement dans la plage de 71 à 82 s et 246 à 265 s.

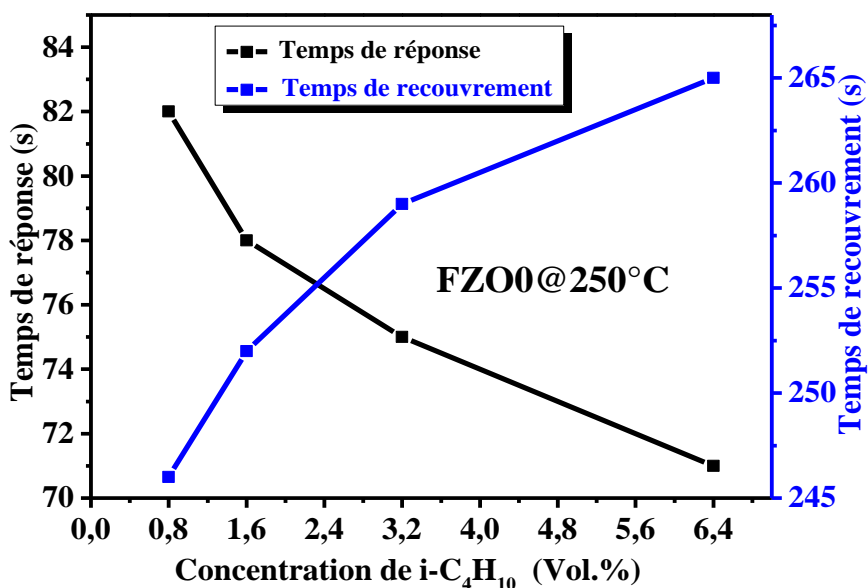


Figure IV.34: Variation du temps de réponse et de recouvrement de l'échantillon FZO0 à la température de fonctionnement optimale 250 °C avec différentes concentrations d'isobutane.

La **Figure IV.35** représente l'évolution de la résistance avec le temps d'échantillon FZO1, en présence de 0,8 Vol.% d'isobutane à la température de fonctionnement optimale (250 °C). La valeur initiale de la résistance d'échantillon FZO1 est de 336,2 K Ω . Cette valeur est prise comme valeur de référence dans l'air ambiant (R_{air}). Après 85 s de l'injection d'isobutane, une diminution de la valeur de la résistance d'environ 128,2 K Ω , est observée. La résistance de l'échantillon FZO1 est ensuite revenue à sa valeur de base d'origine (R_{air}) lorsque l'enceinte de mesure est ouverte et que de l'air frais est amené à circuler dans la chambre à gaz pour rafraîchir l'échantillon. L'échantillon FZO1 a mis 259 s pour retrouver sa valeur de résistance d'origine (R_{air}).

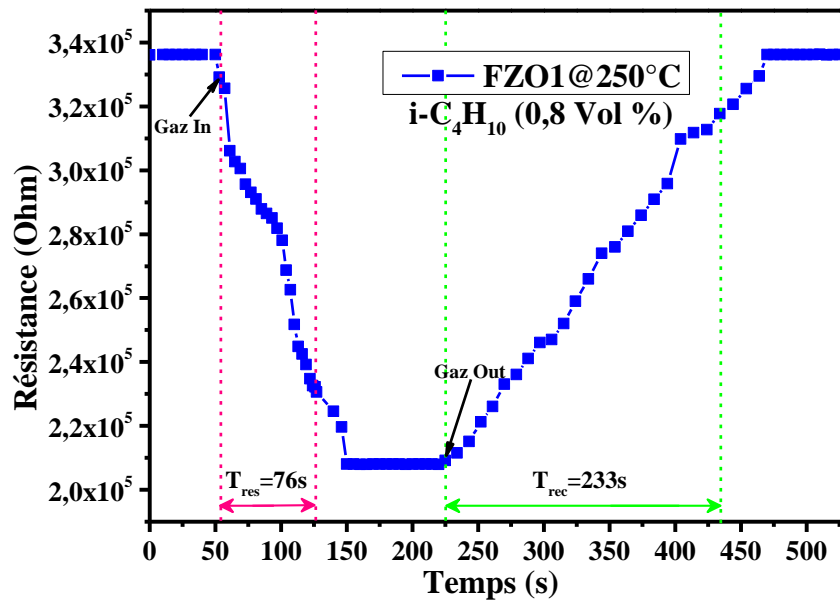


Figure IV.35: Evolution de la résistance avec le temps de l'échantillon FZO1 vers 0,8 Vol.% d'isobutane à une température de fonctionnement optimale 250 °C.

Comme on peut l'observer sur la **Figure IV.35**, l'isobutane est introduit au temps $t = 53$ s et la résistance atteint 90% de sa valeur finale à $t = 129$ s. Le temps « relatif » de réponse est alors estimé aux environs de 76 s. De même, l'isobutane est éliminé au temps $t = 225$ s, la résistance atteint 90% de sa valeur finale au bout d'un temps de recouvrement de 233 s et revient à une valeur proche de sa valeur initiale (R_{air}).

Les valeurs relatives du temps de réponse et du temps de recouvrement pour l'échantillon de nanostructure de ZnO dopé à 1 %.wt Fe (FZO1) sont illustrées à la **Figure IV.36**, à la température de fonctionnement optimale 250 °C avec différentes concentrations d'isobutane (0,8 Vol.%; 1,6 Vol.%; 3,2 Vol.%; 6,4 Vol.%). Il a été constaté que le temps de réponse et le temps de recouvrement se situent respectivement dans la plage de 67 à 76 s et 233 à 253 s.

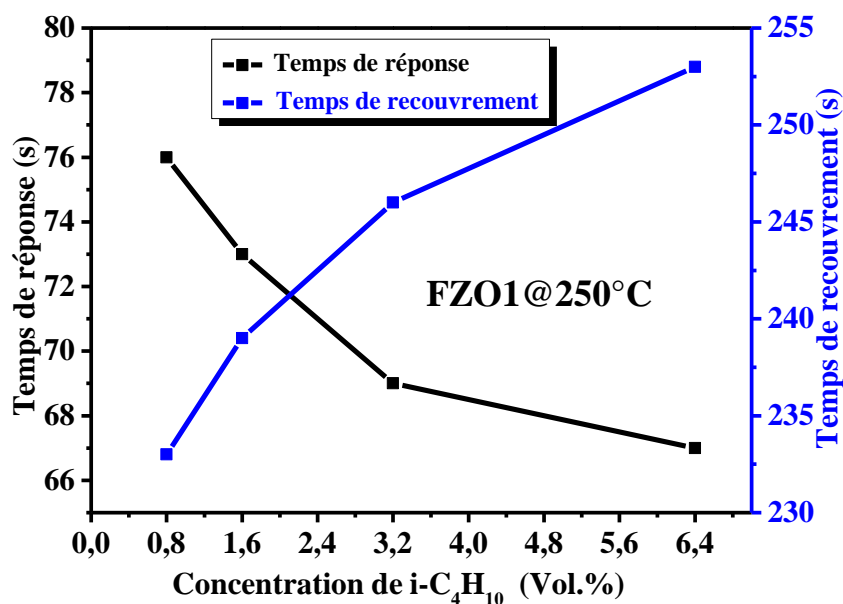


Figure IV.36: Variation du temps de réponse et de recouvrement de l'échantillon FZO1 à la température de fonctionnement optimale 250 °C avec différentes concentrations d'isobutane.

La **Figure IV.37** représente l'évolution de la résistance avec le temps d'échantillon FZO3, en présence de 0,8 Vol.% d'isobutane à la température de fonctionnement optimale (250 °C). La valeur initiale de la résistance d'échantillon FZO3 est de 979,9 K Ω . Cette valeur est prise comme valeur de référence dans l'air ambiant (R_{air}). Après 75 s de l'injection d'isobutane, une diminution de la valeur de la résistance d'environ 747,9 K Ω , est observée. La résistance de l'échantillon FZO3 est ensuite revenue à sa valeur de base d'origine (R_{air}) lorsque l'enceinte de mesure est ouverte et que de l'air frais est amené à circuler dans la chambre à gaz pour rafraîchir l'échantillon. L'échantillon FZO3 a mis 256 s pour retrouver sa valeur de résistance d'origine (R_{air}).

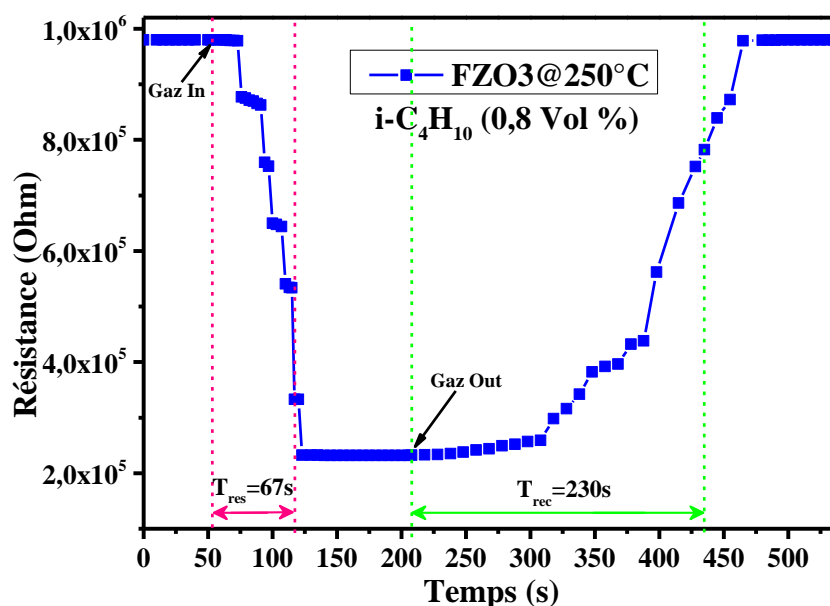


Figure IV.37: Evolution de la résistance avec le temps de l'échantillon FZO3 vers 0,8 Vol.% d'isobutane à une température de fonctionnement optimale 250 °C.

Comme on peut l'observer sur la **Figure IV.37**, l'isobutane est introduit au temps $t = 52$ s et la résistance atteint 90% de sa valeur finale à $t = 119$ s. Le temps « relatif » de réponse est alors estimé aux environs de 67 s. De même, l'isobutane est éliminé au temps $t = 208$ s, la résistance atteint 90% de sa valeur finale au bout d'un temps de recouvrement de 230 s et revient à une valeur proche de sa valeur initiale (Rair).

Les valeurs relatives du temps de réponse et du temps de recouvrement pour l'échantillon de nanostructure de ZnO dopé à 3 %.wt Fe (FZO3) sont illustrées à la **Figure IV.38**, à la température de fonctionnement optimale 250 °C avec différentes concentrations d'isobutane (0,8 Vol.%; 1,6 Vol.%; 3,2 Vol.%; 6,4 Vol.%). Il a été constaté que le temps de réponse et le temps de recouvrement se situent respectivement dans la plage de 51 à 67 s et 230 à 249 s.

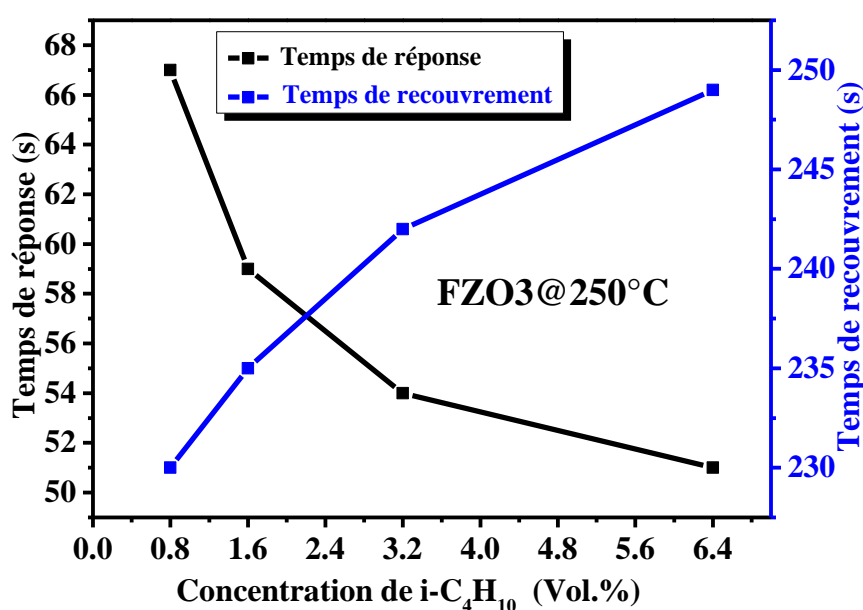


Figure IV.38: Variation du temps de réponse et de recouvrement de l'échantillon FZO3 à la température de fonctionnement optimale 250 °C avec différentes concentrations d'isobutane.

La **Figure IV.39** représente l'évolution de la résistance avec le temps d'échantillon FZO5, en présence de 0,8 Vol.% d'isobutane à la température de fonctionnement optimale (250 °C). La valeur initiale de la résistance d'échantillon FZO5 est de 690,7 KΩ. Cette valeur est prise comme valeur de référence dans l'air ambiant (Rair). Après 79 s de l'injection d'isobutane, une diminution de la valeur de la résistance d'environ 380,7 KΩ, est observée. La résistance de l'échantillon FZO5 est ensuite revenue à sa valeur de base d'origine (Rair) lorsque l'enceinte de mesure est ouverte et que de l'air frais est amené à circuler dans la chambre à gaz pour rafraîchir l'échantillon. L'échantillon FZO5 a mis 255 s pour retrouver sa valeur de résistance d'origine (Rair).

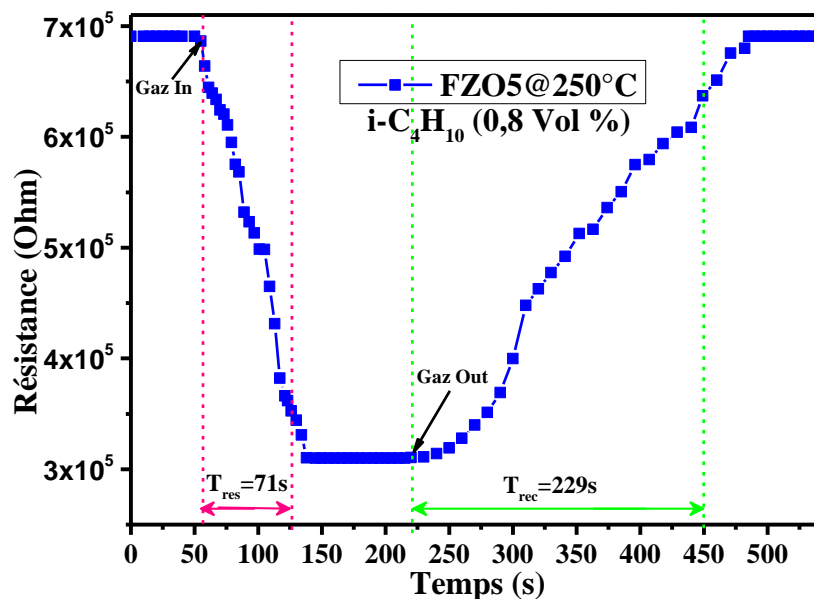


Figure IV.39: Evolution de la résistance avec le temps de l'échantillon FZO5 vers 0,8 Vol.% d'isobutane à une température de fonctionnement optimale 250 °C.

Comme on peut l'observer sur la **Figure IV.39**, l'isobutane est introduit au temps $t = 55$ s et la résistance atteint 90% de sa valeur finale à $t = 126$ s. Le temps « relatif » de réponse est alors estimé aux environs de 71 s. De même, l'isobutane est éliminé au temps $t = 220$ s, la résistance atteint 90% de sa valeur finale au bout d'un temps de recouvrement de 229 s et revient à une valeur proche de sa valeur initiale (Rair).

Les valeurs relatives du temps de réponse et du temps de recouvrement pour l'échantillon de nanostructure de ZnO dopé à 5 %.wt Fe (FZO5) sont illustrées à la **Figure IV.40**, à la température de fonctionnement optimale 250 °C avec différentes concentrations d'isobutane (0,8 Vol.%; 1,6 Vol.%; 3,2 Vol.%; 6,4 Vol.%). Il a été constaté que le temps de réponse et le temps de recouvrement se situent respectivement dans la plage de 58 à 71 s et 229 à 247 s.

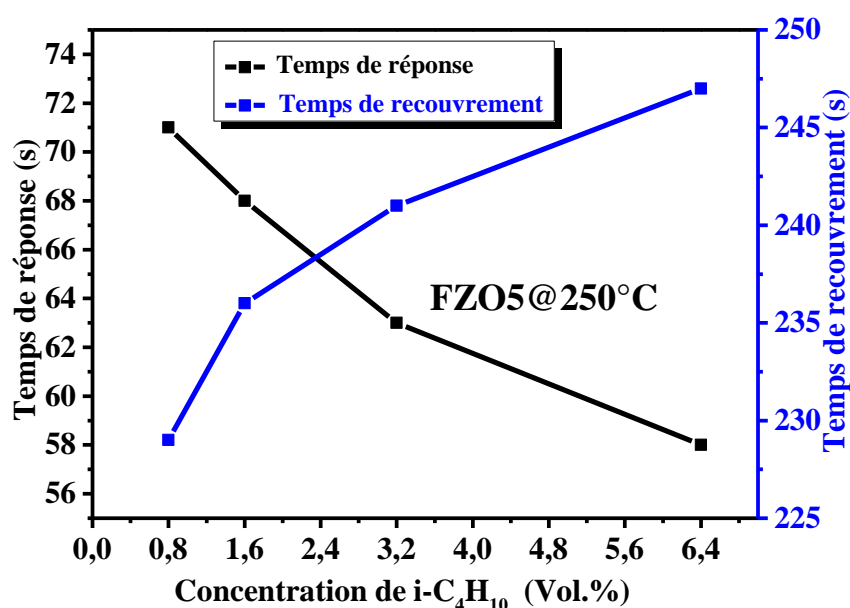


Figure IV.40: Variation du temps de réponse et de recouvrement de l'échantillon FZO5 à la température de fonctionnement optimale 250 °C avec différentes concentrations d'isobutane.

La **Figure IV.41** représente l'évolution de la résistance avec le temps d'échantillon FZO7, en présence de 0,8 Vol.% d'isobutane à la température de fonctionnement optimale (250 °C). La valeur initiale de la résistance d'échantillon FZO7 est de 797,3 K Ω . Cette valeur est prise comme valeur de référence dans l'air ambiant (Rair). Après 82 s de l'injection d'isobutane, une diminution de la valeur de la résistance d'environ 377,2 K Ω , est observée. La résistance de l'échantillon FZO7 est ensuite revenue à sa valeur de base d'origine (Rair) lorsque l'enceinte de mesure est ouverte et que de l'air frais est amené à circuler dans la chambre à gaz pour rafraîchir l'échantillon. L'échantillon FZO7 a mis 259 s pour retrouver sa valeur de résistance d'origine (Rair).

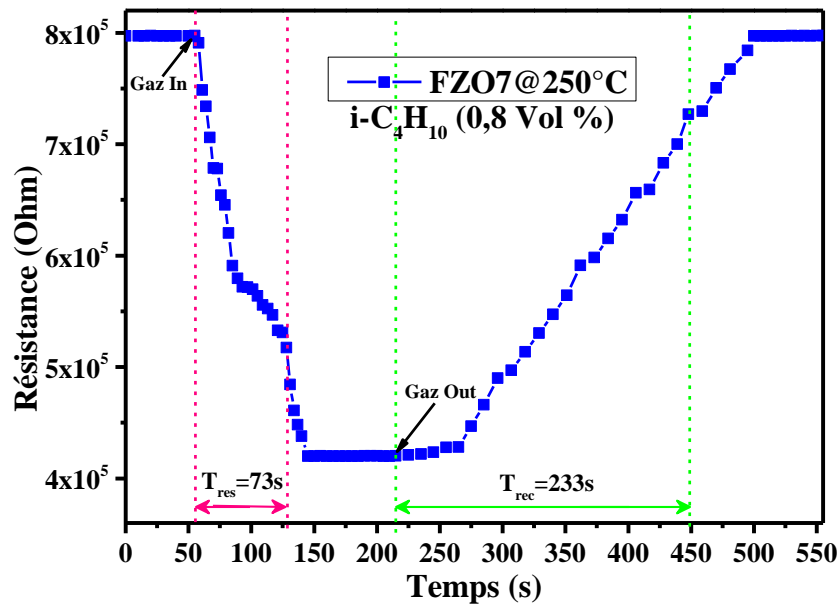


Figure IV.41: Evolution de la résistance avec le temps de l'échantillon FZO7 vers 0,8 Vol.% d'isobutane à une température de fonctionnement optimale 250 °C.

Comme on peut l'observer sur la **Figure IV.41**, l'isobutane est introduit au temps $t = 55$ s et la résistance atteint 90% de sa valeur finale à $t = 128$ s. Le temps « relatif » de réponse est alors estimé aux environs de 73 s. De même, l'isobutane est éliminé au temps $t = 215$ s, la résistance atteint 90% de sa valeur finale au bout d'un temps de recouvrement de 233 s et revient à une valeur proche de sa valeur initiale (Rair).

Les valeurs relatives du temps de réponse et du temps de recouvrement pour l'échantillon de nanostructure de ZnO dopé à 7 %.wt Fe (FZO7) sont illustrées à la **Figure IV.42**, à la température de fonctionnement optimale 250 °C avec différentes concentrations d'isobutane (0,8 Vol.%; 1,6 Vol.%; 3,2 Vol.%; 6,4 Vol.%). Il a été constaté que le temps de réponse et le temps de recouvrement se situent respectivement dans la plage de 62 à 73 s et 233 à 249 s.

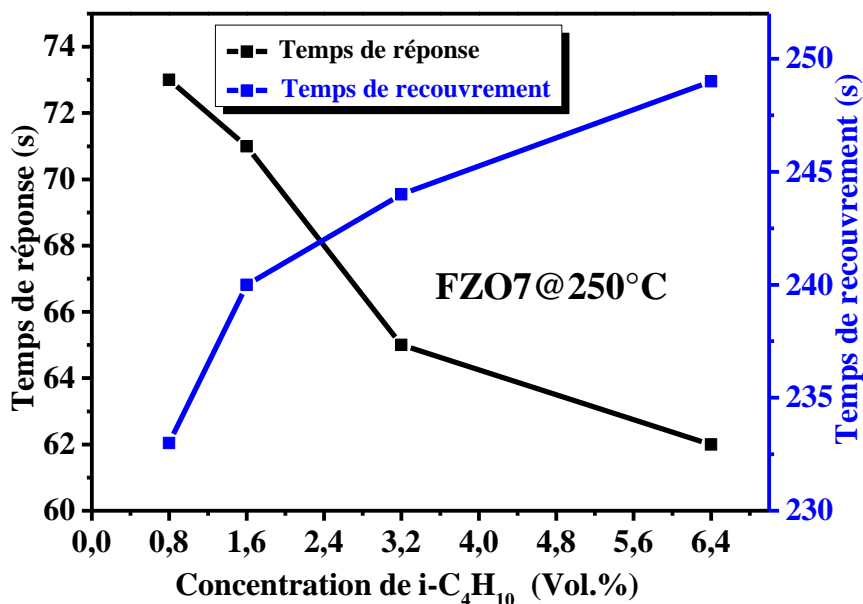


Figure IV.42: Variation du temps de réponse et de recouvrement de l'échantillon FZO7 à la température de fonctionnement optimale 250 °C avec différentes concentrations d'isobutane.

La **Figure IV.43** représente l'évolution de la résistance avec le temps d'échantillon FZO9, en présence de 0,8 Vol.% d'isobutane à la température de fonctionnement optimale (250 °C). La valeur initiale de la résistance d'échantillon FZO9 est de 1200 K Ω . Cette valeur est prise comme valeur de référence dans l'air ambiant (R_{air}). Après 97 s de l'injection d'isobutane, une diminution de la valeur de la résistance d'environ 505 K Ω , est observée. La résistance de l'échantillon FZO9 est ensuite revenue à sa valeur de base d'origine (R_{air}) lorsque l'enceinte de mesure est ouverte et que de l'air frais est amené à circuler dans la chambre à gaz pour rafraîchir l'échantillon. L'échantillon FZO9 a mis 268 s pour retrouver sa valeur de résistance d'origine (R_{air}).

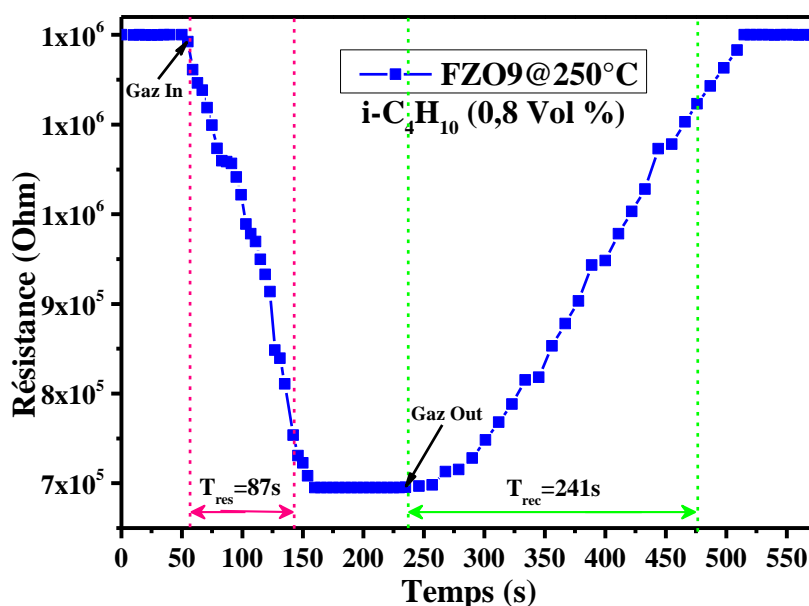


Figure IV.43: Evolution de la résistance avec le temps de l'échantillon FZO9 vers 0,8 Vol.% d'isobutane à une température de fonctionnement optimale 250 °C.

Comme on peut l'observer sur la **Figure IV.43**, l'isobutane est introduit au temps $t = 55$ s et la résistance atteint 90% de sa valeur finale à $t = 142$ s. Le temps « relatif » de réponse est alors estimé aux environs de 87 s. De même, l'isobutane est éliminé au temps $t = 235$ s, la résistance atteint 90% de sa valeur finale au bout d'un temps de recouvrement de 241 s et revient à une valeur proche de sa valeur initiale (Rair).

Les valeurs relatives du temps de réponse et du temps de recouvrement pour l'échantillon de nanostructure de ZnO dopé à 9 %.wt Fe (FZO9) sont illustrées à la **Figure IV.44**, à la température de fonctionnement optimale 250 °C avec différentes concentrations d'isobutane (0,8 Vol.%; 1,6 Vol.%; 3,2 Vol.%; 6,4 Vol.%). Il a été constaté que le temps de réponse et le temps de recouvrement se situent respectivement dans la plage de 76 à 87 s et 241 à 259 s.

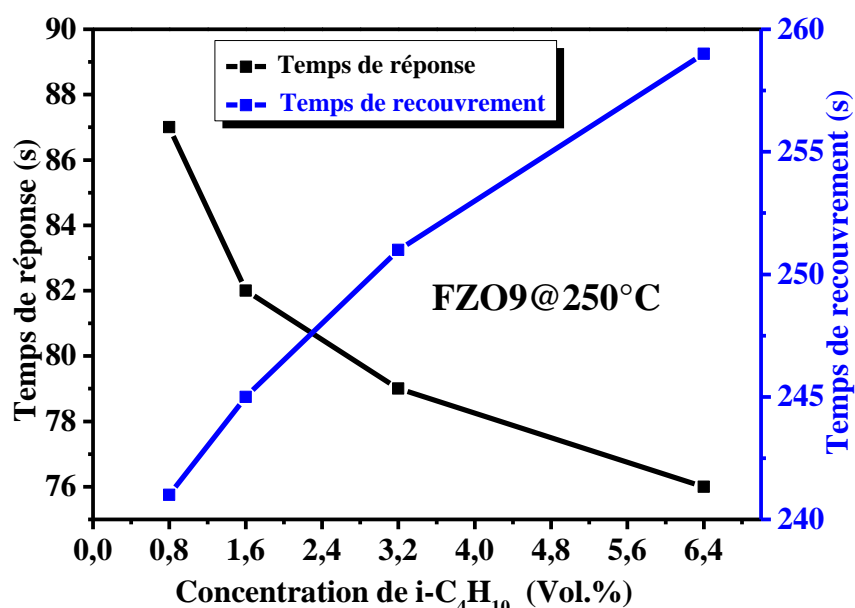


Figure IV.44: Variation du temps de réponse et de recouvrement de l'échantillon FZO9 à la température de fonctionnement optimale 250 °C avec différentes concentrations d'isobutane.

IV.2.5.2. Sélectivité

Outre les temps de réponse et de recouvrement, la sélectivité est également un paramètre important pour évaluer les performances des capteurs de gaz. Nous avons testé la réponse de l'échantillon le plus performant, à savoir l'échantillon de nanostructure de ZnO dopé à 3 %.wt Fe (FZO3), en présence des différents gaz inflammables et toxiques, à savoir le méthane (CH₄), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO₂). La sélectivité de détection est définie comme le rapport de la sensibilité (ou de réponse relative) de l'isobutane par rapport à un autre gaz interférent (CH₄, CO, CO₂) dans les mêmes conditions (Température de fonctionnement 250 °C, Concentration de gaz 0,8 Vol.% et Humidité Relative constant 35%±5) [105]:

$$Sélectivité_{[(iC_4H_{10})/(CH_4,CO,CO_2)]} = \frac{Réponse_{relative}(iC_4H_{10})}{Réponse_{relative}(CH_4,CO,CO_2)} \quad (IV. 16)$$

Ainsi, dans le cadre de notre travail, la sélectivité de l'échantillon FZO3 a été étudiée. La **Figure IV.45** présente l'histogramme de sélectivité du matériau sensible (ZnO dopé à 3 %.wt Fe) en présence de ces gaz. L'échantillon FZO3 présente une réponse hautement sélective à l'isobutane et une réponse négligeable au CO₂. Le résultat pourrait être interprété par l'effet catalytique du dopage Fe et l'adsorption sélective d'*i*-C₄H₁₀. Les surfaces des nanostructures FZO adsorbent plus de molécules d'oxygène lorsqu'elles sont exposées à l'air, et plus d'électrons dans la bande de conduction seraient piégés en raison à l'effet de « spill-over » de Fe. Aussi, l'effet catalytique du dopage au Fe a joué un rôle important dans la catalyse des taux de dissociation de l'isobutane sur les surfaces des FZO, puisque Fe et FeOx sont bien connus comme catalyseurs de la dissociation d'isobutane (*i*-C₄H₁₀) [99,100].

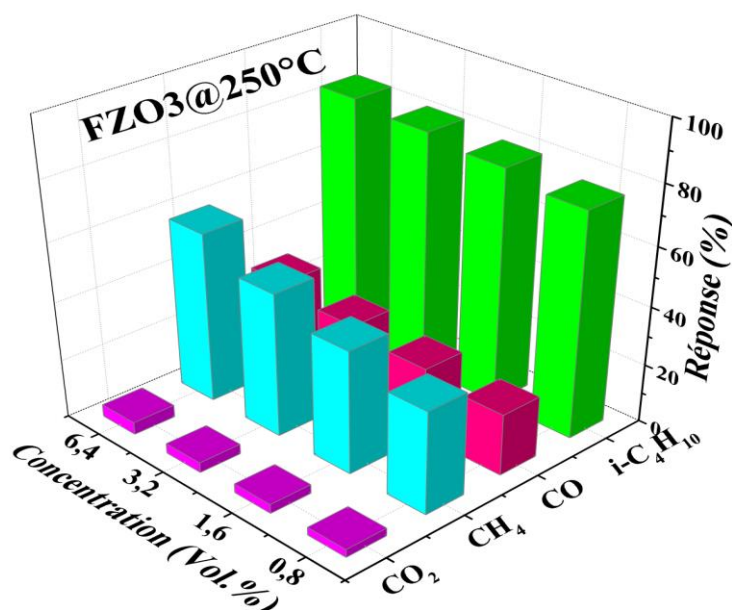


Figure IV.45: Histogramme de sélectivité de l'échantillon FZO3 à une température de fonctionnement de 250 °C vis-à-vis de divers gaz à (0,8 Vol.%; 1,6 Vol.%; 3,2 Vol.%; 6,4 Vol.%) d'*i*-C₄H₁₀.

Comme nous pouvons l'observer sur la **Figure IV.45**, l'échantillon FZO3 présente une réponse élevée à une concentration plus faible d'isobutane, et une réponse faible à une concentration plus élevée pour les autres gaz.

IV.2.5.3. Stabilité

Pour étudier la stabilité, nous avons tenté d'évaluer la stabilité de l'échantillon de FZO3 dans le temps, par le test de ses réponses gazeuses à une faible concentration d'isobutane (0,8 Vol.%) dans la température de fonctionnement optimale 250 °C pendant 16 jours consécutifs. Comme le montre la **Figure IV.46**, la réponse du gaz diminue progressivement d'environ 7,25 % au cours des cinq premiers jours, puis des écarts mineurs inférieurs à 3 % le reste des jours, qui peuvent être attribués à la formation d'une couche d'humidité, ce qui affaiblit le pouvoir d'adsorption en surface [101–103].

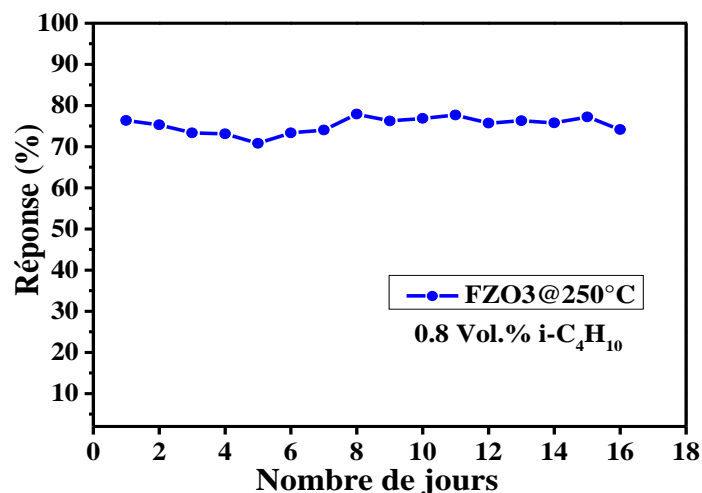


Figure IV.46: Test de stabilité de l'échantillon FZO3 vis-à-vis de 0,8 Vol.% d'isobutane à 250 °C pendant 16 jours.

IV.2.5.4. Reproductibilité

C'est la capacité à produire une même réponse dans les mêmes conditions de (température de fonctionnement, Humidité Relative et concentration) pour un même gaz cible quel que soit le nombre de cycles de mesures et le temps entre les cycles de mesures. La reproductibilité comprend les temps de réponse et de recouvrement, et surtout la sensibilité. Afin d'étudier la reproductibilité de l'échantillon de FZO3, nous avons réalisé trois cycles de mesures sous le même gaz cible ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) dans les mêmes conditions de température de fonctionnement 250 °C, Humidité Relative $35\% \pm 5\%$ et concentration 0,8 Vol.%. La réponse de l'échantillon de FZO3 en fonction du temps, est illustrée par la **Figure IV.47**. Les relevés de la 1^{ère}, 2^{ème} et la 3^{ème} mesure sont similaires, ceci prouve une reproductibilité satisfaisante de l'échantillon [97].

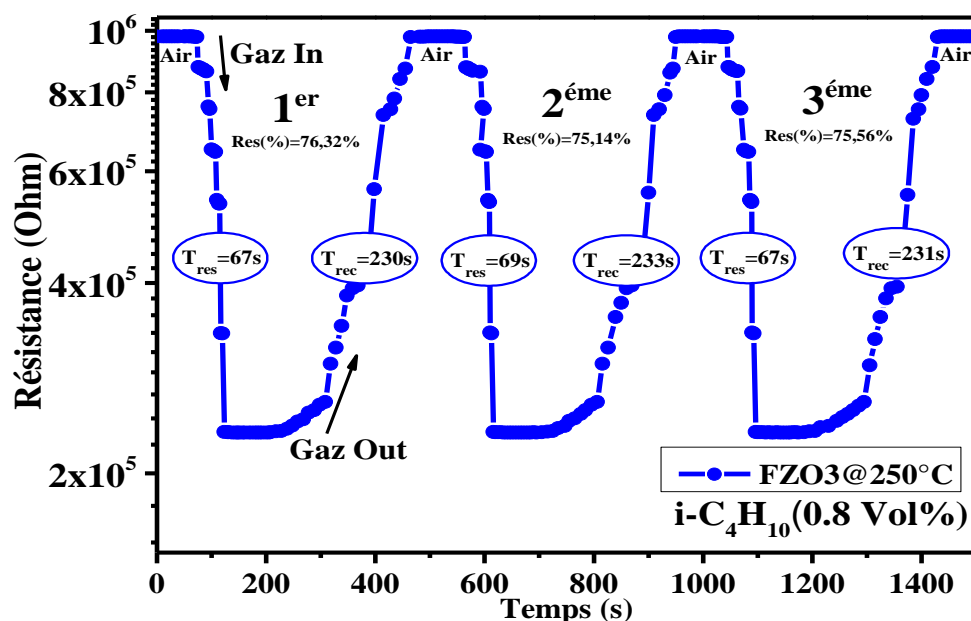


Figure IV.47: Test reproductibilité de l'échantillon FZO3 vis-à-vis de 0,8 Vol.% d'isobutane à 250 °C pendant trois cycles de mesures.

La synthèse de nanostructures de ZnO dopé Fe pour la détection de gaz a déjà été rapportée; par exemple, Vijayakumar et al. [107], Ganesh et al. [60] et Sahoo et al. [108] ont rapporté la synthèse de ZnO dopé Fe pour des études de détection de NH₃, NO₂ et LPG respectivement. Cependant, très peu de rapports sont disponibles concernant les études de détection d'isobutane de nanostructures de ZnO dopé au fer. A notre connaissance, uniquement Ghosh et Majumder. [91] ont rapporté la synthèse d'une couche mince de ZnO dopé au cobalt pour des études de détection i-C₄H₁₀. Le **Tableau IV.6** propose une comparaison entre l'étude présentée et les recherches précédentes sur les capteurs de gaz à base de nanostructures de ZnO. Et a révélé que l'amélioration de la réponse de détection est liée au type de dopage dans les nanostructures de ZnO. Comme la montre le tableau, les nanostructures de ZnO dopé Fe dans notre travail, en tant que matériau de détection d'isobutane, se caractérisent par une réponse relativement élevée (76 %) et un temps de réponse rapide (67 s).

Le capteur de gaz à base d'OMS présenté dans cette étude a montré une bonne performance de détection d'isobutane. Il a été observé que les nanostructures à base de ZnO dopé Fe, en particulier sous la structures de nanotiges, ont d'excellentes applications dans la détection de gaz.

Tableau IV.6: Comparaison des résultats de cette étude avec des nanostructures de ZnO rapportées précédemment.

Matériau sensible	Méthode de synthèse	Gaz cible	Temp. (°C)	Sensibilité	Temps de Res./Rec.	Réf.
ZnO dopé Co	Revêtement par centrifugation	i-C ₄ H ₁₀ , 500 ppm (0,05 Vol.%)	300	86 % (R _a -R _g)/R _a	64s/103s	[91]
ZnO nanotiges	Hydrothermique	LPG, 5000 ppm (0,5 Vol.%)	200	80 % (I _g -I _a)/I _a	400s/100s	[87]
ZnO co-dopé Fe-In	Pyrolyse par pulvérisation	LPG, 5000 ppm (0,5 Vol.%)	275	92 % (R _a -R _g)/R _a	23s/205s	[108]
ZnO dopé Al	SILAR	LPG, 1,6 Vol.%	325	87 % (R _a -R _g)/R _a	-	[109]
ZnO dopé Fe	Revêtement par immersion	i-C ₄ H ₁₀ , 0,8 Vol.%	250	76 % (R _a -R _g)/R _a	67s/230s	Étude actuelle

Références bibliographiques

- [1] M. C. Benachour, Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs, Université de Mentouri. (2011).
- [2] L. Znaidi, Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review, *Materials Science and Engineering B*. 174 18–30. (2010). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.07.001>.
- [3] N. V. Giang, Nanoparticules hybrides oxydes métalliques/polymères : synthèse et caractérisation, Université du Sud Toulon-Var. (2011).
- [4] R. Dadi, Synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques et leur activité antibactérienne, Université de Paris 13. (2019).
- [5] J. Wang, Y. Qi, Z. Zhi, J. Guo, M. Li, Y. Zhang, A self-assembly mechanism for sol-gel derived ZnO thin films, *Smart Mater. Struct.* 16 2673–2679. (2007). <https://doi.org/10.1088/0964-1726/16/6/072>.
- [6] M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko, Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution, *Thin Solid Films*. 306 78–85. (1997). [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00231-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00231-9).
- [7] C. Han, L. Duan, X. Zhao, Z. Hu, Y. Niu, W. Geng, Effect of Fe doping on structural and optical properties of ZnO films and nanorods, *Journal of Alloys and Compounds*. 770 854–863. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.217>.
- [8] V. Bilgin, E. Sarica, B. Demirselcuk, S. Turkyilmaz, Iron doped ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis: structural, morphological, optical, electrical and magnetic investigations, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 29 17542–17551. (2018). <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9855-9>.
- [9] A. B. Khatibani, M. Abbasi, Effect of Fe and Co doping on ethanol sensing property of powderbased ZnO nanostructures prepared by sol-gel method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 86 255–265. (2018). <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4629-7>.
- [10] Y. Shen, Q. Li, T. Li, M. Cao, F. Gu, L. Wang, D. M. Zhu, Improved ethanol gas-sensing properties of optimum Fe-ZnO mesoporous nanoparticles, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 31 3074–3083. (2020). <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02852-2>.
- [11] J. W. Hill, R. H. Petrucci, T. W. McCreary, S. S. Perr, *Chimie des solutions*. ISBN: 978-2-7613-2433-5. (2008).
- [12] F. Boudjouan, A. Chelouche, T. Touam, D. Djouadi, S. Khodja, M. Tazerout, Y. Ouerdane, Z. Hadjoub, Effects of stabilizer ratio on photoluminescence properties of sol-gel ZnO nano-structured thin films, *Journal of Luminescence*. 158 32–37. (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.09.026>.
- [13] M. Mostefa, Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel, Université de Biskra. (2014).
- [14] Y. Li, L. Xub, X. Li, X. Shena, A. Wang, Effect of aging time of ZnO sol on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method, *Applied Surface Science*. 256 4543–4547. (2010). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.044>.

- [15] A. R. Khantoul, Elaboration des Couches minces du Semiconducteur ZnO dopées au Cobalt et étude de leurs propriétés structurales, optiques et électriques, Université de Constantine 1. (2018).
- [16] C. Ilhem, Etude des Propriétés Electriques des Couches Minces de SnO₂ Obtenues par Sol-Gel, Université de Setif. (2007).
- [17] M. N. Ghazzal, Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO₂, Université de Lorraine. (2008).
- [18] A. Pakdel, F. E. Ghodsi, Influence of drying conditions on the optical and structural properties of sol-gel-derived ZnO nanocrystalline films, *Pramana* . 76 973–983. (2011). <https://doi.org/10.1007/s12043-011-0106-3>.
- [19] N. Nagarani, Structural and Optical Characterization of ZnO thin films by Sol- Gel Method, *Journal on Photonics and Spintronics*. ISSN 2324 - 8572 (Print). 13. (2013).
- [20] L. Yang, Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu, Université du Littoral Côte d'Opale. (2012).
- [21] S. Yamabia, H. Imai, Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions, *J. Mater. Chem.* 12 3773–3778. (2002). <https://doi.org/10.1039/B205384E>.
- [22] S. Bai, T. Guo, Y. Zhao, J. Sun, D. Li, A. Chen, C.C. Liu, Sensing performance and mechanism of Fe-doped ZnO microflowers, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 195 657–666. (2014). <http://doi.org/10.1016/j.snb.2014.01.083>.
- [23] T. A. Abdel-Baset, Y.W. Fang, B. Anis, C.G. Duan, M. Abdel-Hafiez, Structural and magnetic properties of transition-metal-doped Zn_{1-x}Fe_xO, *Nanoscale Research Letters*. 11 115. (2016). <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1332-x>.
- [24] K.R. Devi, G. Selvan, M. Karunakaran, I.L.P. Raj, V. Ganesh, S. AlFaify, Enhanced room temperature ammonia gas sensing properties of strontium doped ZnO thin films by cost-effective SILAR method, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 119 105117. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105117>.
- [25] V. Bilgin, E. Sarica, B. Demirselcuk, S. Turkyilmaz, Iron doped ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis: Structural, morphological, optical, electrical and magnetic investigations, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 29 17542–17551. (2018). <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9855-9>.
- [26] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size, *J. Appl. Cryst.* 11 102–113. (1978). <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>.
- [27] J. Epp, X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. Elsevier Ltd. (2016). <http://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>.
- [28] E. Cao, Z. Guo, G. Song, Y. Zhang, W. Hao, L. Sun, Z. Nie, MOF-derived ZnFe₂O₄/(Fe-ZnO) nanocomposites with enhanced acetone sensing performance, *Sensors and Actuators: B. Chemical*. 325 128783. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128783>.
- [29] K. Pandiurai, G. K. Mani, P. Shankar, J. B. B. Rayappan, ZnO nanospheres to nanorods-morphology transition via Fe-doping, *Superlattices and Microstructures*. 62 39–46. (2013). <http://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.07.004>.

- [30] Z. N. Kayani, N. Yaseen, S. Riaz, S. Naseem, Investigation of Fe doping on the magnetic and optical properties of ZnO thin films, *Mater. Res. Express.* 5 036418. (2018). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aab6ed>.
- [31] B. L. Zhu, X. H. Sun, X. Z. Zhao, F. H. Su, G. H. Li, X. G. Wu, J. Wu, R. Wu, J. Liu, The effects of substrate temperature on the structure and properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition, *Vacuum.* 82 495–500. (2008). <http://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.07.059>.
- [32] T. Srinivasulu, K. Saritha, K.T.R. Reddy, Synthesis and characterization of Fe-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis, *Modern Electronic Materials.* 3 76–85. (2017). <https://doi.org/10.1016/j.moem.2017.07.001>.
- [33] O. Lupan, T. Pauporte, L. Chow, B. Viana, F. Pelle, L.K. Ono, B. Roldan Cuenya, H. Heinrich, Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium, *Applied Surface Science.* 256 1895–1907. (2017). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.032>.
- [34] K. R. Devi, G. Selvan, M. Karunakaran, I. L. P. Raj, V. Ganesh, S. AlFaify, Enhanced room temperature ammonia gas sensing properties of strontium doped ZnO thin films by cost-effective SILAR method, *Materials Science in Semiconductor Processing.* 119 105117. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105117>.
- [35] A. Yu, J. Qian, H. Pan, Y. Cui, M. Xu, L. Tu, Q. Chai, X. Zhou, Micro-lotus constructed by Fe-doped ZnO hierarchically porous nanosheets: Preparation, characterization and gas sensing property, *Sensors and Actuators B: Chemical.* 158 9–16. (2011). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.03.052>.
- [36] C. Han, L. Duan, X. Zhao, Z. Hu, Y. Niu, W. Geng, Effect of Fe doping on structural and optical properties of ZnO films and nanorods, *Journal of Alloys and Compounds.* 770 854–863. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.217>.
- [37] W. D. Callister, *Fundamentals of Materials Science and Engineering.* John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 0-471-39551-X. (2019).
- [38] A. A. Abicha, Elaboration et caractérisation de AZO 2% en couches minces et son application à la détection de gaz par la mesure du bruit basse fréquence, Université du Littoral Côte d'Opale. (2019).
- [39] M. A. Yıldırım, A. Ates, Influence of films thickness and structure on the photo-response of ZnO films, *Optics Communications.* 283 1370–1377. (2010). <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2009.12.009>.
- [40] W. Bousslamaa, H. Elhouichetab, M. Férid, Enhanced photocatalytic activity of Fe doped ZnO nanocrystals under sunlight irradiation, *Optik.* 134 88–98. (2017). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.01.025>.
- [41] E. Nurfani, A. Lailani, W. A. P. Kesuma, M. S. Anrokhi, G.T. M. Kadja, M. Rozana, UV sensitivity enhancement in Fe-doped ZnO films grown by ultrafast spray pyrolysis, *Optical Materials.* 112 110768. (2021). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110768>.
- [42] R. Sridhar, C. Manoharan, S. Ramalingam, S. Dhanapandian, M. Bououdina, Spectroscopic study and optical and electrical properties of Ti-doped ZnO thin films by spray pyrolysis, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 120 297–303. (2014). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.09.149>.

- [43] S. Deepa, K. Prasanna, T. Boben, Influence of lattice strain and dislocations on the LPG sensing performance of praseodymium doped SnO₂ nanostructured thin films, *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology*. 5 1054–1059. (2017). <https://doi.org/10.22214/ijraset.2017.9152>.
- [44] A. Sahai, Y. Kumar, V. Agarwal, S.F. Olive-Mendez, N. Goswami, Doping concentration driven morphological evolution of Fe doped ZnO nanostructures, *Journal of Applied Physics*. 116 164315. (2014). <http://doi.org/10.1063/1.4900721>.
- [45] S.J. Ikhmayies, M.B. Zbib, Spray pyrolysis synthesis of ZnO micro/nanorods on glass substrate, *Journal of Electronic Materials*. 46 5629–5634. (2017). <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5629-z>.
- [46] S.A. Vanalakar, V.L. Patil, N.S. Harale, S.A. Vhanalakar, M.G. Gang, J.Y. Kim, P.S. Patil, J.H. Kim, Controlled growth of ZnO nanorod arrays via wet chemical route for NO₂ gas sensor applications, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 221 1195–1201. (2015). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.07.084>.
- [47] B. Farés, Synthèse et caractérisations de nanostructures d'oxyde de zinc par voie chimique : vers un dopage de type p pour des applications en optoélectronique, Université de Bejaia. (2017).
- [48] V. Bilgin, E. Sarica, B. Demirselcuk, S. Turkyilmaz, Iron doped ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis: structural, morphological, optical, electrical and magnetic investigations, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 29 17542–17551. (2018). <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9855-9>.
- [49] A.M. El Sayed, G. Said, S. Taha, A. Ibrahim, F. Yakuphanoglu, Influence of copper incorporation on the structural and optical properties of ZnO nanostructured thin films, *Superlattices and Microstructures*. 62 47–58. (2013). <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9855-9>.
- [50] A. S. Ismail, M. H. Mamat, I. B. Shameem Banu, R. Amiruddin, M. F. Malek, N. Parimon, A. S. Zoolfakar, N. D. Md. Sin, A. B. Suriani, M. K. Ahmad, M. Rusop, Structural modification of ZnO nanorod array through Fe-doping: Ramification on UV and humidity sensing properties, *Nano-Structures & Nano-Objects*. 18 100262. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106638>.
- [51] S. M. H. Al-Jawad, S. H. Sabeeh, A. A. Taha, H. A. Jassim, Synthesis and characterization of ZnO: Fe Thin Films for Antimicrobial Activity, *Surface Review and Letters*. 26 1850197. (2019). <https://doi.org/10.1142/S0218625X18501974>.
- [52] P. Ariyakkani, L. Suganya, B. Sundaresan, Investigation of the structural, optical and magnetic properties of Fe doped ZnO thin films coated on glass by sol-gel spin coating method, *Journal of Alloys and Compounds*. 695 3467–3475. (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.011>.
- [53] B. Ahlem, Etude des propriétés optiques, morphologiques, et photocatalytiques des couches minces de l'oxyde zinc « ZnO » dopé au Fer, Université d'oum el Bouaghi. (2018).
- [54] G. H. Lee, Y. Yamamoto, M. Kouroggi, M. Ohtsu, Blue shift in room temperature photoluminescence from photo-chemical vapor deposited ZnO films, *Thin Solid Films*. 386 117–120. (2001). [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)00764-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)00764-7).

- [55] A. Srivastava, N. Kumar, S. Khare, Enhancement in UV emission and band gap by Fe doping in ZnO thin films, *Opto-Electronics Review*. 22 68–76. (2014). <https://doi.org/10.2478/s11772-014-0179-x>.
- [56] S. Kanchana, M.J. Chithra, S. Ernest, K. Pushpanathan, Violet emission from Fe doped ZnO nanoparticles synthesized by precipitation method, *Journal of Luminescence*. 176 6–14. (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.12.047>.
- [57] A. Umar, R. Kumar, M.S. Akhtar, G. Kumar, S.H. Kim, Growth and properties of well-crystalline cerium oxide (CeO₂) nanoflakes for environmental and sensor applications, *Journal of Colloid and Interface Science*. 454 61–68. (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.04.055>.
- [58] A. Goktas, I.H. Mutlu, Y. Yamada, Influence of Fe-doping on the structural, optical, and magnetic properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method, *Superlattices and Microstructures*. 57 139–149. (2013). <http://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.02.010>.
- [59] F. Gao, X.Y. Liu, L.Y. Zheng, M.X. Li, Y.M. Bai, J. Xie, Microstructure and optical properties of Fe-doped ZnO thin films prepared by DC magnetron sputtering, *Journal of Crystal Growth*. 371 126–129. (2013). <http://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.02.027>.
- [60] R.S. Ganesh, V.L. Patil, E. Durgadevi, M. Navaneethan, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, S. Kawasaki, P.S. Patil, Y. Hayakawa, Growth of Fe doped ZnO nanoellipsoids for selective NO₂ gas sensing application, *Chemical Physics Letters*. 734 136725. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136725>.
- [61] M. A. Ciciliati, M. F. Silva, D. M. Fernandes, M. A. C. de Melo, A. A. W. Hechenleitner, E. A. G. Pineda, Fe-doped ZnO nanoparticles: Synthesis by a modified sol-gel method and characterization, *Materials Letters*. 159 84–86. (2015). <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.06.023>.
- [62] L. J. van der PAUW, A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape, *Philips Res. Repts*. 13 1–9. (1958).
- [63] L. M. Wang, J. W. Liao, Z. A. Peng, J. H. Lai, Doping Effects on the Characteristics of Fe:ZnO Films: Valence Transition and Hopping Transport, *Journal of The Electrochemical Society*. 156 H138. (2020). <https://doi.org/10.1149/1.3035825>.
- [64] E. Chikoidze, M. Boshta, M. H. Sayed, Y. Dumont, Large room temperature magnetoresistance of transparent Fe and Ni doped ZnO thin films. *Journal of Applied Physics*. 113 043713. (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4775769>.
- [65] A. P. Rambu, V. Nica, M. Dobromir, Influence of Fe-doping on the optical and electrical properties of ZnO films, *Superlattices and Microstructures*. 59 87–96. (2013). <http://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.03.023>.
- [66] M. L. Dinesha, H. S. Jayanna, S. Ashoka, G. T. Chandrappa, Temperature dependent electrical conductivity of Fe doped ZnO nanoparticles prepared by solution combustion method, *Journal of Alloys and Compounds*. 485 538–541. (2009). <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.022>.
- [67] X. B. Wang, C. Song, D. M. Li, K. W. Geng, F. Zeng, F. Pan, The influence of different doping elements on microstructure, piezoelectric coefficient and resistivity of sputtered ZnO film, *Applied Surface Science*. 253 1639–1643. (2006). <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.059>.

- [68] J. Chen, H. Ning, Z. Fang, R. Tao, C. Yang, Y. Zhou, R. Yao, M. Xu, L. Wang, J. Peng, Reduced contact resistance of a-IGZO thin film transistors with inkjet-printed silver electrodes, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 51 165103. (2018). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106638>.
- [69] N. Barsan, D. Koziej, U. Weimar, Metal oxide-based gas sensor research: How to?, *Sensors and Actuators B*. 121 18–35. (2007). <http://doi.org/10.1016/j.snb.2006.09.047>.
- [70] W. Göpel, K. D. Schierbaum, SnO₂ sensors: current status and future prospects, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 26 1–12. (1995). [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)01546-T](https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)01546-T).
- [71] F. H. Babaei, S. Moghadam, S. Masoumi, Forming ohmic Ag/SnO₂ contacts, *Materials Letters*. 141 141–144. (2015). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.046>.
- [72] A. Haeusler, J. U. Meyer, A novel thick film conductive type CO₂ sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 34 388–395. (1996). [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(96\)01847-3](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(96)01847-3).
- [73] N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimano, Oxide Semiconductor Gas Sensors, *Catalysis Surveys from Asia*. 7 63–75. (2003). <https://doi.org/10.1023/A:1023436725457>.
- [74] J. Herran, G. G. Mandayo, E. Castano, Solid state gas sensor for fast carbon dioxide detection, *Sensors and Actuators B*. 129 705–709. (2008). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.09.028>.
- [75] M.Y. Kim, Y.N. Choi, J.M. Bae, T.S. Oh, Carbon dioxide sensitivity of La-doped thick film tin oxide gas sensor, *Ceramics International*. 38S S657–S660. (2012). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.129>.
- [76] B. Liao, Q. Wei, K. Wang, Y. Liu, Study on CuO–BaTiO₃ semiconductor CO₂ sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 80 208–214. (2001). [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00892-9](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00892-9).
- [77] Y. Noguchi, T. Sekitani, T. Yokota, T. Someya, Direct inkjet printing of silver electrodes on organic semiconductors for thin-film transistors with top contact geometry, *Appl. Phys. Lett.* 93 043303. (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2959728>.
- [78] K. M. Mohibul Kabir, Y. M. Sabri, B. Lay, S. J. Ippolito, S. K. Bhargava, A silver electrode based surface acoustic wave (SAW) mercury vapor sensor: a physio-chemical and analytical investigation, *RSC Adv.* 6 36362–36372. (2016). <https://doi.org/10.1039/C6RA03148J>.
- [79] R. George, L. A. Kumar, M. Alagappan, Synthesis of nanotubular nio-cnt composite and its application in temperature independent CO₂ gas sensors fabricated using interdigitated silver electrode, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 14 213–224. (2019).
- [80] M. Singh, B. C. Yadav, A. Ranjan, R. K. Sonker, M. Kaur, Detection of liquefied petroleum gas below lowest explosion limit (LEL) using nanostructured hexagonal strontium ferrite thin film, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 249 96–104. (2017). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.04.075>.
- [81] S. Ozturk, N. Kilinc, Z. Z. Ozturk, Fabrication of ZnO nanorods for NO₂ sensor applications: Effect of dimensions and electrode position, *Journal of Alloys and Compounds*. 581 196–201. (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.063>.

- [82] M. A. Basyooni, M. Shaban, A. M. El Sayed, Enhanced Gas Sensing Properties of Spin-coated Na-doped ZnO Nanostructured Films, *Scientific Reports*. 7 41716. (2017). <https://doi.org/10.1038/srep41716>.
- [83] I. Y. Habib, A. A. Tajuddin, H. A. Noor, C. M. Lim, A. H. Mahadi, N. T. R. N. Kumara, Enhanced Carbon monoxide-sensing properties of Chromium-doped ZnO nanostructures, *Scientific Reports*. 9 9207. (2019). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45313-w>.
- [84] S. S. Ali, Synthèse de capteurs sélectifs destinés à la détection de NH₃ et H₂S pour le contrôle et la gestion de matières organiques en production de bio-énergies, Université de Clermont Auvergne. (2019).
- [85] J. Zhang, Z. Qin, D. Zeng, C. Xie, Metal-oxide-semiconductor based gas sensors: screening, preparation, and integration, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 6313–6329. (2017). <https://doi.org/10.1039/C6CP07799D>.
- [86] N. Yamazoe, New approaches for improving semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 5 7–19. (1991). [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(91\)80213-4](https://doi.org/10.1016/0925-4005(91)80213-4).
- [87] S. S. Nkosi, I. Kortidis, D. E. Motaung, R. E. Kroon, N. Leshabane, J. Tshilongo, O.M. Ndwandwe, The effect of stabilized ZnO nanostructures green luminescence towards LPG sensing capabilities, *Materials Chemistry and Physics*. 242 122452. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122452>.
- [88] Z. Li, H. Li, Z. Wu, M. Wang, J. Luo, H. Torun, P.A. Hu, C. Yang, M. Grundmann, X. Liu, Y.Q. Fu, Advances in designs and mechanisms of semiconducting metal oxide nanostructures for high-precision gas sensors operated at room temperature, *Mater. Horiz.* 6 470–506. (2019). <https://doi.org/10.1039/C8MH01365A>.
- [89] M. Takata, D. Tsubone, H. Yanagida, Dependence of Electrical Conductivity of ZnO on Degree of Sintering, *Journal of the American Ceramic Society*. 59 4–8. (1976). <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb09374.x>.
- [90] A. Khayatian, S. Safa, R. Azimirad, M. Almasi Kashi, S. F. Akhtarianfar, The effect of Fe-dopant concentration on ethanol gas sensing properties of Fe doped ZnO/ZnO shell/core nanorods, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 84 71–78. (2016). <https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.05.030>.
- [91] A. Ghosh, S. B. Majumdera, Addressing the selectivity issue of cobalt doped zinc oxide thin film iso-butane sensors: Conductance transients and principal component analyses, *Journal of Applied Physics*. 122 034506. (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4995279>.
- [92] P. P. Sahay, Zinc oxide thin film gas sensor for detection of acetone, *Journal of Materials Science; New York*. 40 4383–4385. (2005). <https://doi.org/10.1007/s10853-005-0738-0>.
- [93] Y. Shimizu, F. C. Lin, Y. Takao, M. Egashira, Zinc Oxide Varistor Gas Sensors: II, Effect of Chromium(III) Oxide and Yttrium Oxide Additives on the Hydrogen-Sensing Properties, *Journal of the American Ceramic Society*. 81 1633–1643. (1998). <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02525.x>.
- [94] S. Benkara, H. Ghamri, D. Rechem, M. Zaabat, Effect of experimental parameters and (Fe, Ni) doping on the structural, morphological, and optical properties of sol-gel dip-coated SnO₂ films, *Journal of Materials Research*. 32 1594–1602. (2017). <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.98>.

- [95] S. Toubia, S. Kimiagar, Enhancement of sensitivity and selectivity of α -Fe₂O₃ nanorod gas sensors by ZnO nanoparticles decoration, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 102 104603. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104603>.
- [96] S. A. Vanalakar, M. G. Gang, V. L. Patil, T. D. Dongale, P. S. Patil, J. H. Kim, Enhanced Gas-Sensing Response of Zinc Oxide Nanorods Synthesized via Hydrothermal Route for Nitrogen Dioxide Gas, *Journal of Electronic Materials*. 48 589–595. (2019). <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6752-1>.
- [97] E. Cao, Z. Guo, G. Song, Y. Zhang, W. Hao, L. Sun, Z. Nie, MOF-derived ZnFe₂O₄/(Fe-ZnO) nanocomposites with enhanced acetone sensing performance, *Sensors & Actuators: B. Chemical*. 325 128783. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128783>.
- [98] Z. Wu, Z. Li, H. Li, M. Sun, S. Han, C. Cai, W. Shen, Y. Q. Fu, Ultrafast Response/Recovery and High Selectivity of the H₂S Gas Sensor Based on α -Fe₂O₃ Nano-Ellipsoids from One-Step Hydrothermal Synthesis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 12761–12769. (2019). <https://doi.org/10.1021/acsami.8b22517>.
- [99] S. Santangelo, G. Messina, E. Piperopoulos, M. Lanza, G. Faggio, C. Milone, Effect of Fe load on the synthesis of C nanotubes by isobutane decomposition over Na-exchanged montmorillonite-clay catalysts, *Diamond & Related Materials*. 23 54–60. (2012). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2012.01.009>.
- [100] G. Messina, V. Modafferi, S. Santangelo, P. Tripodi, M.G. Donato, M. Lanza, S. Galvagno, C. Milone, E. Piperopoulos, A. Pistone, Large-scale production of high-quality multi-walled carbon nanotubes: Role of precursor gas and of Fe-catalyst support, *Diamond & Related Materials*. 17 1482–1488. (2008). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.01.060>.
- [101] S. P. Chang, S. J. Chang, C. Y. Lu, M. J. Li, C. L. Hsu, Y. Z. Chiou, T. J. Hsueh, I. C. Chen, A ZnO nanowire-based humidity sensor, *Superlattices and Microstructures*. 47 772–778. (2010). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2010.03.006>.
- [102] V. Kampitakis, E. Gagaoudakis, D. Zappa, E. Comini, E. Aperathitis, A. Kostopoulos, G. Kiriakidis, V. Binas, Highly sensitive and selective NO₂ chemical sensors based on Al doped NiO thin films, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 115 105149. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105149>.
- [103] M. Hubner, C. E. Simion, A. T. Stanoiu, S. Pokhrel, N. Barsan, U. Weimar, Influence of humidity on CO sensing with p-type CuO thick film gas sensors, *Sensors and Actuators B*. 153 347–353. (2011). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.10.046>.
- [104] A.N. A. Anasthasiya, R. K. Kampara, P. K. Rai, B. G. Jeyaprakash, Gold functionalized ZnO nanowires as a fast response/recovery ammonia sensor, *Applied Surface Science*. 449 244–249. (2018). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.072>.
- [105] C. C. César, Élaboration et caractérisation de capteurs de gaz à base de nanofils de ZnO, Université de Paris-Est. (2013).
- [106] M. A. El Romh, Oxydes sans plomb pour la détection de gaz : OSPÉGAZ, Université Du Littoral Cote d’opale. (2016).
- [107] Y. Vijayakumar, P. Nagaraju, V. Yaragani, S.R. Parne, N.S. Awwad, M.V.R. Reddy, Nanostructured Al and Fe co-doped ZnO thin films for enhanced ammonia detection, *Physica B*. 581 411976. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411976>.

- [108] B. Sahoo, K.J. Sankaran, R. Sakthivel, S.K. Pradhan, D. Behera, Effect of Fe-In co-doping on microstructural, optical, electrical and LPG response properties of spray pyrolytic ZnO thin films, Superlattices and Microstructures. 146 106666. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106666>.
- [109] S. Mondal, S. Bhattacharya, P. Mitra, Structural, morphological, and LPG sensing properties of Al-doped ZnO thin film prepared by SILAR, Advances in Materials Science and Engineering. 2013 382380. (2013). <https://doi.org/10.1155/2013/382380>.

Conclusion générale et perspectives de travail

Les deux principaux objectifs de ce travail ont été d'une part, la synthèse et la caractérisation des couches minces nanostructurées de ZnO non dopé et dopé au Fe (FZO), en utilisant le procédé sol-gel avec une technique de revêtement par immersion, et d'autre part, la réalisation des capteurs de gaz à partir de ces couches et l'application en détection d'isobutane ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$).

La synthèse des couches minces nanostructurées de ZnO pur et dopé au fer (FZO) par la technique «Dip-Coating» nécessite une recherche préalable des conditions d'élaboration optimales. En choisissant les paramètres de synthèse tel que :

- Le choix optimal de réactifs qui a été pris sur la base d'une étude bibliographique des recherches précédentes, pour avoir des couches minces de bonnes qualités structurales, morphologiques et optiques.
- La vitesse d'immersion et de retrait du substrat.
- Le temps et la température de séchage.
- Le temps et la température de recuit, etc.

L'étude de l'effet du dopage avec le fer (0; 1; 3; 5; 7 et 9%) sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des nanostructures de ZnO (FZO) déposées sur des substrats en verre par le procédé sol-gel a été explorée.

L'analyse par Diffraction de Rayons X a montré que l'intensité des pics de diffraction augmentait tout en augmentant la concentration en fer et en empilant davantage de couches d'atomes sur le substrat. Les pics nets indiquent que les films préparés sont bien cristallisés. Tous les nanostructures de ZnO pur et dopé au fer (FZO) étaient préférentiellement orientés suivant l'axe c , avec une structure hexagonale de type würtzite. Les paramètres structurels tels que la taille des cristallites, les paramètres de réseau, la densité de dislocation et la déformation du réseau des couches ont été observés comme étant liés à la concentration de dopage.

L'analyse morphologique par Microscopie Electronique à Balayage approuve le développement de grains en forme de nanotiges formés par un dopant Fe qui est favorable à la détection d'isobutane. La présence d'un pic de Fe dans le spectre EDS confirme clairement que le Fe est efficacement dopé dans les nanostructures de ZnO. Fait intéressant, aucun autre pic correspondant à une impureté n'a été détecté, ce qui a confirmé la pureté des nanostructures de FZO.

L'étude de la morphologie de la surface par Microscopie à Force Atomique a révélé que tous les échantillons FZO présentent une structure granulaire homogène de dimensions nanométriques, et une porosité qui semble être favorable à l'application de détection des gaz. La taille des grains et la rugosité des couches sont dépendante de la teneur en Fe.

Les mesures d'absorption UV-Vis ont montré que les nanostructures de FZO ont été bien contrôlées en faisant varier la concentration de dopage. Les valeurs maximales des résultats de transmission optique comprise entre $\sim 62,02$ et $\sim 94,62$ % dans le domaine visible, et le graphique de la dérivée première du coefficient de transmission optique a indiqué que l'énergie de la bande interdite diminue régulièrement de 3,28 eV à 3,23 eV avec l'augmentation de la concentration du dopant Fe.

Les mesures électriques par effet Hall ont montré que les propriétés électriques des nanostructures de FZO dépendent de la concentration du dopant Fe, et ont révélé que toutes les couches minces de FZO ont une conduction de type n, avec une concentration en porteurs de charge de l'ordre de 10^{15} cm^{-3} , qu'elles soient la concentration du dopant Fe. Les mesures ont montré que la résistivité et la concentration de porteurs de charges augmentent avec l'augmentation de la concentration du dopant Fe allant de 64,26 $\Omega \cdot \text{cm}$ à 728,69 $\Omega \cdot \text{cm}$ et de $2,70 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ à $7,12 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ respectivement. De plus, la mobilité de Hall variant entre 1,20 et 35,97 $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Les études des propriétés de détection de nanostructures de ZnO pur et dopé au fer (FZO) sous gaz isobutane ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) par conductimètre ont donné des résultats très encourageants. Un banc de mesure a été spécialement conçu afin de pouvoir réaliser les mesures électriques. Les tests de détection de l'isobutane ont montré que la nanostructure de ZnO dopé à 3% Fe (FZO3) présente des caractéristiques de détection élevées à 250 ° C par rapport aux nanostructures de ZnO pur (FZO0) et dopé à 1; 5; 7 et 9% Fe (FZO1, FZO5, FZO7 et FZO9). Les ions Fe influencent grandement le mécanisme de détection en augmentant le centre d'adsorption actif à la surface de FZO. Ainsi, pour une détection à plus faible concentration d'isobutane (0,8 Vol.%), la réponse gazeuse de la nanostructure de ZnO dopé à 3% Fe a été estimée à 76,3 % avec des temps de réponse et de recouvrement de 67 s et 230 s, respectivement. Les réponses gazeuses de l'échantillon FZO3 ont fourni une sélectivité élevée à $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ par rapport à CH_4 , CO et CO_2 avec une stabilité à long terme enregistrée pendant 16 jours vis-à-vis de 0,8 Vol.% d'isobutane. La réponse au gaz améliorée, observée pour l'échantillon FZO3 est l'effet harmonieux d'une longueur de nanotige plus élevée, d'une large surface spécifique, avec un grand nombre de tiges et une distance inter-tige adéquate sur leur surface par rapport aux autres échantillons, ce qui peut fournir un espace efficace pour l'adsorption/désorption des molécules de gaz (oxygène et/ou isobutane) que les autres nanostructures.

Finalement, nous avons réussi à synthétiser des couches minces nanostructurées de ZnO pur et dopé au fer (FZO) dont les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques semblent très prometteuses pour l'application à la détection des gaz, C'est donc une opportunité très encourageante pour la suite des travaux au laboratoire.

Au terme de cette thèse, nous pouvons donc envisager de multiples perspectives en ce qui concerne la synthèse et la caractérisation, mais également pour la partie concernant la détection des gaz, dont l'objectif principal est d'améliorer les performances des dispositifs de détection de gaz.

Au niveau synthèse et caractérisations il serait intéressant de :

- Étudier l'effet du co-dopage sur les propriétés des couches minces de ZnO et cela en utilisant plusieurs sources de dopages, ce qui est susceptible d'augmenter le nombre de sites actifs et les défauts à la surface de l'oxyde métallique semi-conducteur, ce qui améliorera l'adsorption des molécules de gaz;
- Les nanostructures de ZnO pur et dopé doivent être synthétisées à l'avenir en utilisant d'autres techniques de synthèse telles que : hydrothermale et «Spray pyrolysis», qui peuvent donner d'autres types de nanostructuration comme (nanobâges, nanofils, nanofleurs, nanotubes, etc.) pour augmenter la sensibilité du capteur;
- Testez l'effet de l'ajout d'autres dopants tels que métaux nobles Au, Pt et Pd comme catalyseur métallique doit être étudiés pour voir comment influencent sur les propriétés de nanostructures de ZnO et les performances de détection de gaz;
- Une caractérisation plus précise comme la microscopie électronique à transmission (TEM) est nécessaire pour déterminer la taille des grains d'oxyde de zinc pur et dopé;
- etc.

Au niveau détection des gaz, il serait important de :

- Intégrer une plateforme de micro-chauffage au verso du substrat de la couche mince, qui est essentielle pour une faible consommation d'énergie;
- Effectuer des mesures électriques sous gaz à partir d'une méthode en mode dynamique, qui consiste à faire passer le gaz sous flux à travers la chambre de mesure;
- Réaliser des mesures sous un mélange de différents gaz avec des concentrations différentes afin de déterminer un paramètre important tel que la sélectivité ;
- Par ailleurs, vu les propriétés optiques des nanostructures synthétisées de ZnO pur et dopé, il peut être intéressant de viser à la réalisation des dispositifs optoélectroniques pour des applications photovoltaïques comme exemple les cellules solaires.

Publications et communications personnelles

1. Publications

B. Seddik, B. Salima, G. Houda, 2021. Fe doped ZnO nanostructures prepared via sol-gel dip-coating technique for iso-butane (i-C₄H₁₀) sensing. *Materials Today Communications*. 29, 102805. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102805>.

B. Salima, S. Nassima, **B. Seddik**, G. Houda, Effect of Both Dip-coating Speed and Aluminium Doping on Optical and Structural Properties of Dip Coated ZnO Films, *Algerian Journal of Engineering, Architecture and Urbanism / 2^{ème} Séminaire International sur les Sciences de la Matière (physique et chimie)*, 5 (2021) 688–695. <https://www.aneau.org/ajeau/>. ISSN: 2588-1760.

B. Seddik, B. Salima, G. Houda, F. Abdelhakim, Synthesis and Characterization of Cu-Doped SnO₂ (Sn_{0.98}Cu_{0.02}O₂) Thin Film by Sol-gel Technique for LPG Sensing, *Journal of Atomic, Molecular, Condensed Matter & Nano Physics / Proceeding of ICACTCE'21*. 7 (2020) 145–154. <http://doi.org/10.26713/jamcnp.v7i3.1539>.

2. Communications

2.1 Communications Orales

B. Seddik, B. Salima, G. Houda, F. Abdelhakim, S. Nassima, H. Hanane, "Synthesis and Characterization of Cu-Doped SnO₂ (Sn_{0.98}Cu_{0.02}O₂) Thin Film by Sol-gel Technique for LPG Sensing", *International Conference on Advances in Communication Technology, Computing and Engineering (ICACTCE'21)*, Morocco on March 24-26, 2021.

B. Salima, S. Nassima, **B. Seddik**, G. Houda, "Effect of Both Dip-coating Speed and Aluminium Doping on Optical and Structural Properties of Dip coated ZnO Films", *2^{ème} Séminaire International sur les Sciences de la Matière (Physique et Chimie)*, 17 et 18 Septembre 2021 Oran, Algerie.

B. Salima, S. Nassima, **B. Seddik**, G. Houda, "Influence of Synthesis Conditions and Al doping, on Structural and Optical Properties of ZnO:SnO₂ Thin Films", the First International Conference on Electronics, Artificial Intelligence and New Technologies (*ICEAINT'21*), Oum El Bouaghi – Algeria on December 8-9, 2021.

B. Seddik, B. Salima, G. Houda, Z. Mourad, "Sol-Gel Synthesis of Sn Doped ZnO Thin Films and Their Structural, Morphological and Optical Properties", *4th International Symposium on Materials and Sustainable Development (ISMSD2019)*, Boumerdes – Algeria on November 12-14, 2019.

B. Salima, **B. Seddik**, G. Houda, Z. Mourad, "Structural and Optical Characterisation of Iron-doped Zinc Oxide Nanoparticles Synthesized by Dip-coating", Fifth International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution. (**ICEMAEP' 19**), Constantine – Algeria on October 22-24, 2019.

2.2 Communications Posters

B. Seddik, B. Salima, G. Houda, S. Nassima, Z. Mourad, "Effect of Dip-Coating Cycles on Structural and Optical Properties of Fe Doped ZnO Thin Films", 1st International Symposium on Materials, Energy and Environment. (**MEE'2020**), El Oued – Algeria on January 20-21, 2020.

B. Salima, G. Houda, S. Nassima, **B. Seddik**, "Chemical Synthesis of Doped and Undoped TiO₂ Nanotubes", 1ères Journées D'étude sur la Chimie et ses Applications (**JECA-1-2019**), 27 Novembre 2019 Batna, Algerie.

3. Article en préparation

Synthesis and Characterization of tin-Doped ZnO Nanorods (TZO) and Their Application for Ammonia Sensing at Low Operating Temperatures.

4. Communication en préparation

Synthesis of Fe Doped SnO₂ Thin Films and Their Effect of Dipping Cycles on Structural, Morphological, and Optical Properties.



Fe doped ZnO nanostructures prepared via sol-gel dip-coating technique for iso-butane (i-C₄H₁₀) sensing

Bouabida Seddik^{a,b,*}, Benkara Salima^{a,b}, Ghamri Houda^c

^a Electrical Engineering Department, Larbi Ben M'hidi University, Oum El Bouaghi, Algeria

^b Laboratory of Active Components and Materials, Larbi Ben M'hidi University, Oum El Bouaghi, Algeria

^c Department of Physics, Hadj Lakhder University, Batna1, Batna, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Nanostructures
Sol-gel process
Fe doping
Iso-butane sensing
Gas response

ABSTRACT

Fe doped ZnO (FZO) nanostructures with varying Fe concentrations say 0, 1, 3, 5, 7, and 9 wt.% were prepared on the glass substrates via the sol-gel dip-coating technique. Effects of Fe-doping concentration on the structural, morphological, optical properties and the response to iso-butane (i-C₄H₁₀) gas of ZnO nanostructures were studied. The X-ray diffraction (XRD) analysis showed that Fe doping has a significant effect on particle size, strain, and crystalline quality in the prepared films. Scanning Electron Microscopy (SEM) images of the prepared samples revealed nanoparticles and nanorods formation, with content Fe variation. The Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) results confirmed the presence of Zn, O, and Fe elements. UV-Vis absorption measurements showed that the deposited films have a transmittance between 69% and 89%, and the differential optical transmittance plot indicated that the band gap energy decreases with increasing Fe doping ratio. The sensitivity characteristics to iso-butane gas were evaluated as a function of the film composition, operating temperature in the range from 150 to 300 °C, and volume gas concentration from 0.8 to 6.4 Vol.%. The obtained results showed that the iso-butane response, as well as the structural, morphological, and optical properties of ZnO nanostructures, changed with the Fe doping. Also, the iso-butane sensing results evidently showed that the 3 wt.% Fe doped ZnO nanostructure offered a remarkable response of ~ 76.3% with a quick response time of ~ 67 s to 0.8 Vol.% of i-C₄H₁₀ at the optimum operating temperature of 250 °C. Therefore, FZO nanostructures produced can be used as a sensor for the detection of iso-butane gas in various industrial and domestic branches.

1. Introduction

Zinc oxide nanomaterial has many interesting properties that make it suitable for gas sensor applications [1–4]. In the natural state, it is an n-type semiconductor and has several interesting properties such as a wide band gap of 3.37 eV [5] and large exciton binding energy (~60 meV) [6] at room temperature with excellent physical properties, e.g. high electron mobility [7], and good thermal stability [8]. To prepare thin films of ZnO, several methods are envisaged, as well as chemical vapor deposition (CVD) [9], spray pyrolysis [10,11], and sol-gel process [12,13]. Among these methods, sol-gel synthesis is the most preferred technique due to its low chemicals and equipment costs, is simple to implement, and leads to the formation of high-quality materials. Sol-gel derived ZnO thin films have various forms of nanostructure such as nanorods [14,15], nanowires [16,17], nanoflowers [18] and nanobelts [19,20], etc., attracted extensive research interest recently. Due to its

properties, ZnO can be a good candidate for potential applications such as solar cells [21,22], optical waveguides [23], light-emitting diodes (LEDs) [24], and gas sensors [25,26]. To improve the metal oxide semiconductor (MOS) properties, ZnO must be doped with different elements of group III and IV such as B, Al, Pb and Sn [27,28]. The elements of group VIII (Fe and Co) are also used as dopants in ZnO to improve its gas sensing behavior [29–32].

According to the literature, it is found that the transformation in surface morphology has significantly affected the gas sensing properties. The effect of this transition on the gas sensitivity of ZnO films, which occurs through the addition of a metal catalyst, was studied by Singh et al. [41] and revealed that the transition in the morphology of 5% Ru-doped ZnO to nanoflakes gave the best results in LPG sensing. Mondal et al. [73] have reported the increase in gas sensing response when ZnO is doped with Al. Ganesh et al. [37] have reported the increase in gas sensing response when the morphological surface

* Corresponding author at: Electrical Engineering Department, Larbi Ben M'hidi University, Oum El Bouaghi, Algeria.

E-mail addresses: bouabida.seddik@univ-oeb.dz (B. Seddik), sali_benkara@yahoo.fr (B. Salima), ghamri_houada@yahoo.fr (G. Houda).

<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102805>

Received 24 May 2021; Received in revised form 27 August 2021; Accepted 10 September 2021

Available online 20 September 2021

2352-4928/© 2021 Published by Elsevier Ltd.



Proceedings of ICACTCE'21

High School of Technology, Moulay Ismail University Meknes, Morocco, and
Faculty of Sciences and Techniques Mohammedia, Hassan II University, Morocco
March 24 – 26, 2021, Morocco

Editors: Mariyam Ouaisa, Mariya Ouaisa, Sarah El Himer, and Zakaria Boulouard

Research Article

Synthesis and Characterization of Cu-Doped SnO₂ (Sn_{0.98}Cu_{0.02}O₂) Thin Film by Sol-gel Technique for LPG Sensing

Bouabida Seddik^{*1}, Benkara Salima¹, Ghamri Houda² and Fares Abdelhakim¹

¹ Department of Electrical Engineering, Larbi Ben M'hidi University, Oum El Bouaghi, Algeria

² Department of Physic, Hadj Lakhder University, Batna, Algeria

Abstract. In this study Cu-doped SnO₂ (Sn_{0.98}Cu_{0.02}O₂) thin film was deposited on the glass substrate by sol-gel dip-coating technique. The structural, morphological, and optical properties of the prepared film were studied by *X-ray diffraction* (XRD), *Optical Microscopy* (OM), and *Uv-visible spectroscopy* respectively. XRD analysis revealed that the structure of our deposited film is hexagonal and the crystallite size is found to be 3.89 nm. The surface morphological studied by (OM) indicates that the film is homogeneous. The result of optical properties shows high transmittance estimated at 73.98% and the optical band gap was found 3.961 eV. The gas sensing properties of the prepared film were examined at different operating temperatures and different volume concentrations of *liquefied petroleum gas* (LPG). It was found that Cu doped SnO₂ has an excellent response and recovery time for 1.8 vol% LPG at 250 °C, their values are equal to 11s and 19s respectively, obtained sensors presents high selectivity to LPG against H₂S, NH₃ and CO₂.

Keywords. SnO₂ thin film; LPG sensing; Sol-gel; Reducing gas; Response

PACS. 67.80.dm; 07.07.Df; 68.55.-a; 61.05.cp

Copyright © 2020 Bouabida Seddik, Benkara Salima, Ghamri Houda and Fares Abdelhakim. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. Introduction

Metal oxide semiconductors (MOS) are promising for gas sensing applications because of their high sensitivity, low fabrication cost [5], Among the (MOS), tin dioxide (SnO₂) is one

*Corresponding author: bouabida.seddik@univ-oeb.dz

EFFECT OF BOTH DIP-COATING SPEED AND ALUMINIUM DOPING ON OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF DIP COATED ZNO FILMS

Salima Benkara

MCA, Laboratory of Active Components and Materials, Larbi Ben M'hidi University, Oum El Bouaghi, Algeria. e-mail: sali_benkara@yahoo.fr

Nassima Seghairi

MCB, Laboratory of Active Components and Materials, Larbi Ben M'hidi University, Oum El Bouaghi, Algeria e-mail: nassima.seghairi@yahoo.fr

Seddik Bouabida

Doctorant, Laboratory of Active Components and Materials, Larbi Ben M'hidi University, Oum El Bouaghi, Algeria. e-mail: seddikbou@yahoo.fr

Houda Ghamri

Pr, Laboratory of Physico and Chemical Studies Materials (LEPCM), Faculty of Materials Science, University Batna1, Batna, Algeria. e-mail: ghamri_houda@yahoo.fr

Abstract:

In this work, we have prepared thin films of undoped and aluminum doped zinc oxide by chemical "sol-gel" "Dip Coating". Using zinc acetate as a precursor, aluminum as a dopant and ethanol as a solvent. The films are deposited at three different dip coating speeds: 100 mm/min, 50 mm/min and 20 mm/min. The results of the XRD show the high crystallinity of the hexagonal Würtzite nanoparticles. The particle size of pure ZnO and doped with 0.5% and 2% Al are respectively: 21.66 nm; 20.01 nm and 19.74 nm. UV-Visible analysis shows that ZnO layers give the best visible transmission when the transmittance is (> 90%). The values of the optical gap vary between 3.18 to 3.32 eV. Analysis of pure zinc oxide by AFM indicates that the layers are homogeneous with a granular structure. The RMS value of the sample is 43.1 nm. Analysis by optical microscopy shows that the surfaces are smooth, homogeneous and pores.

Key words: Sol-gel; Dip-coating; ZnO, Al doping, structural properties.

الجمهورية الديمقراطية الشعبية الجزائرية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة العربي بن مهيدي- أم البواقي
كلية العلوم والعلوم التطبيقية
قسم الهندسة الكهربائية

التخصص: أجهزة

المرشح: بو عبدة الصديق

عنوان الرسالة: تخليق طبقات رقيقة من أكاسيد أشباه الموصلات بالطريقة الكيميائية ودراسة خصائصها. التطبيق الحسي.

ملخص :

تم تحضير الهياكل النانوية لأكسيد الزنك المشبع بالحديد (FZO) بتركيزات حديد متفاوتة (0; 1; 3; 5; 7; 9 % wt) تم تحضيرها على ركائز زجاجية عن طريق تقنية الطلاء بالغمس بالـ (محلول-هلام) (sol-gel). تمت دراسة تأثير تركيز المنشطات بالحديد على الخواص التركيبية والمورفولوجية والبصرية والكهربائية والاستجابة لغاز الأيزوبيوتان ($i-C_4H_{10}$) للبنى النانوية FZO. أظهر تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) أن منشطات الحديد لها تأثير فعال على حجم الجسيمات ، والإجهاد، والجودة البلورية في الأغشية المحضرة. كشفت صور الفحص المجهر الإلكتروني (MEB) للعينات المحضرة عن تكوين الجسيمات النانوية وتكوين الأعمدة النانوية ، مع اختلاف محتوى الحديد. أكدت نتائج التحليل الطيفي المشتت للطاقة (EDS) وجود عناصر (Zn, O, Fe). كشفت دراسة التشكل السطحي بواسطة مجهر القوة الذرية (AFM) أن جميع عينات FZO تقدم بنية حبيبية متجانسة ذات أبعاد نانومترية ومسامية تبدو مواتية لتطبيق كشف الغاز. أظهرت قياسات امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية أن الطبقات المترسبة لها نفاذية تتراوح بين 69 و 89% ، وأن طاقة فجوة النطاق تتناقص مع زيادة نسبة منشطات الحديد. كشفت القياسات الكهربائية (تأثير هول-Hall effect) أن جميع أغشية FZO الرقيقة لها توصيل من النوع (n). أظهرت القياسات أن المقاومة وتركيز حامل الشحنة يزدادان مع زيادة تركيز مادة الحديد التي تتراوح من (64,26 $\Omega \cdot cm$) إلى (728,69 $\Omega \cdot cm$) ومن ($2,70 \times 10^{15} cm^{-3}$) إلى ($7,12 \times 10^{15} cm^{-3}$) على التوالي. علاوة على ذلك، يتراوح حركية هول (mobilité de Hall) بين (1,20) و ($35,97 cm^2 V^{-1} s^{-1}$). تم تقييم خصائص الحساسية لغاز الأيزوبيوتان بدلالة مكونات الفيلم ، ودرجة حرارة التشغيل في النطاق من 150 إلى 300 درجة مئوية ، وتركيز الغاز الحجمي من 0,8 إلى 6,4% بالحجم. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن استجابة الأيزوبيوتان ، وكذلك الخصائص التركيبية والمورفولوجية والبصرية للبنى النانوية FZO تغيرت مع نسبة منشطات الحديد. أيضاً ، أظهرت نتائج استشعار الأيزوبيوتان بوضوح أن البنية النانوية المغطاة بنسبة 3% بالوزن (FZO3) قدمت استجابة ملحوظة للأيزوبيوتان بلغت 76,3% تقريباً مع مدة استجابة سريعة 67 ثانية عند تركيز الغاز 0,8% بالحجم من ($i-C_4H_{10}$) عند درجة حرارة التشغيل المثلى لـ 250 درجة مئوية. لذلك، يمكن استخدام الهياكل النانوية FZO المنتجة كمستشعر للكشف عن غاز الأيزوبيوتان في مختلف الفروع الصناعية والمنزلية.

الكلمات المفتاحية: الهياكل النانوية ، عملية سول-جل ، منشطات الحديد ، كشف الأيزوبيوتان ، استجابة الغاز.

People's Democratic Republic of Algeria
Ministry of Higher Education and Scientific Research
Larbi Ben M'hidi-Oum Bouaghi University
Faculty of Sciences and Applied Sciences
Department of Electrical Engineering

Speciality: Instrumentation

Candidate: Seddik BOUABIDA

Thesis title: Synthesis of thin films of semiconductor oxides by chemical route and study of their characterizations. Sensory application.

Abstract:

Fe doped ZnO (FZO) nanostructures with varying Fe concentrations say (0; 1; 3; 5; 7 and 9 % wt) were prepared on the glass substrates via the sol-gel dip-coating technique. Effects of Fe-doping concentration on the structural, morphological, optical, electrical properties and the response to iso-butane ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) gas of FZO nanostructures were studied. The X-ray diffraction (XRD) analysis showed that Fe doping has a significant effect on particle size, strain, and crystalline quality in the prepared films. Scanning Electron Microscopy (SEM) images of the prepared samples revealed nanoparticles and nanorods formation, with content Fe variation. The Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) results confirmed the presence of Zn, O, and Fe elements. The study of the surface morphology by Atomic Force Microscopy (AFM) revealed that all the FZO samples present a homogeneous granular structure of nanometric dimensions and a porosity that seems to be favorable to the application of gas detection. UV-Vis absorption measurements showed that the deposited films have a transmittance between 69 and 89%, and the differential optical transmittance plot indicated that the band gap energy decreases with increasing Fe doping ratio. Electrical Hall effect measurements revealed that all FZO thin films have n-type conduction. The measurements showed that the resistivity and the charge carrier concentration increases with increasing Fe dopant concentration ranging from 64,26 $\Omega \cdot \text{cm}$ to 728,69 $\Omega \cdot \text{cm}$ and from $2,70 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ to $7,12 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ respectively. Moreover, Hall mobility varies between 1,20 and 35,97 $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The sensitivity characteristics to iso-butane gas were evaluated as a function of the film composition, operating temperature in the range from 150 to 300 °C, and volume gas concentration from 0.8 to 6.4 Vol.%. The obtained results showed that the iso-butane response, as well as the structural, morphological, and optical properties of FZO nanostructures, changed with the Fe doping. Also, the iso-butane sensing results evidently showed that the 3 wt.% Fe doped ZnO nanostructure offered a remarkable response of ~ 76.3% with a quick response time of ~ 67 s to 0.8 Vol.% of $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ at the optimum operating temperature of 250 °C. Therefore, FZO nanostructures produced can be used as a sensor for the detection of iso-butane gas in various industrial and domestic branches.

Keywords: Nanostructures, Sol-gel process, Fe doping, Iso-butane sensing, Gas response.

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique
Université Larbi Ben M'hidi-Oum Bouaghi
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie Electrique

Spécialité : Instrumentation

Candidat: Seddik BOUABIDA

Titre de la Thèse: Synthèse des couches minces d'oxydes semi-conducteurs par voie chimique et étude de leurs caractérisations. Application sensorielle.

Résumé:

Des nanostructures de ZnO dopé Fe (FZO) avec différentes concentrations de dopage (0; 1; 3; 5; 7 et 9 % wt), ont été préparées sur des substrats en verre via la technique de revêtement par immersion. Les effets de la concentration de dopage Fe sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques, électriques et la réponse au gaz isobutane ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) des nanostructures de FZO ont été étudiés. L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) a montré que le dopage au Fe a un effet significatif sur la taille des particules, la déformation et la qualité cristalline des films préparés. Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) des échantillons préparés ont révélé la formation de nanoparticules et de nanotiges, avec la variation de la teneur en élément dopant (Fe). Les résultats de la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) ont confirmé la présence d'éléments Zn, O et Fe. L'étude de la morphologie de surface par Microscopie à Force Atomique (AFM) a révélé que tous les échantillons de FZO présentent une structure granulaire homogène de dimensions nanométriques et une porosité qui semble favorable à l'application de la détection de gaz. Les mesures d'absorption UV-Vis ont montré que les films déposés ont une transmittance comprise entre 69 et 89%, et le graphique de la dérivée première du coefficient de transmission optique a indiqué que l'énergie de la bande interdite diminue avec l'augmentation de la concentration de dopage Fe. Les mesures électriques par effet Hall ont montré que les propriétés électriques des nanostructures de FZO ont une conduction de type n. Les mesures ont montré que la résistivité et la concentration de porteurs de charges augmentent avec l'augmentation de la concentration du dopant Fe allant de 64,26 $\Omega \cdot \text{cm}$ à 728,69 $\Omega \cdot \text{cm}$ et de $2,70 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ à $7,12 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ respectivement. De plus, la mobilité de Hall variant entre 1,20 et 35,97 $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Les caractéristiques de sensibilité au gaz isobutane ont été évaluées en fonction de la composition de la couche sensible (FZO), de la température de fonctionnement dans la plage de 150 à 300 °C et de la concentration volumique de gaz de 0,8 à 6,4 Vol.%. Les résultats obtenus ont montré que la réponse à l'isobutane, ainsi que les propriétés structurales, morphologiques et optiques des nanostructures FZO, changeaient avec la concentration de dopage Fe. De plus, les résultats de la détection d'isobutane ont clairement montré que la nanostructure de ZnO dopé à 3 % wt Fe offrait une réponse remarquable d'environ 76,3 % avec un temps de réponse rapide d'environ 67 s à 0,8 Vol.% d' $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ à la température de fonctionnement optimale de 250 °C. Par conséquent, les nanostructures FZO produites peuvent être utilisées comme capteur pour la détection de gaz isobutane dans diverses branches industrielles et domestiques.

Mots clés : Nanostructures, Procédé sol-gel, Dopage Fe, Détection isobutane, Réponse gaz.

Profil du candidat

Seddik BOUABIDA a reçu le diplôme d'ingénieur d'état en électronique (option: contrôle), major de promotion, Université Cheikh Larbi Tebessi, Tébessa, en 2001 et un Master en Réseaux et télécommunications de l'Université Cheikh Larbi Tebessi, Tébessa, en 2015. Inscrit en 1^{ère} année doctorat, filière électronique spécialité instrumentation à l'Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, en 2018. Son activité de recherche était principalement axée sur la synthèse et la caractérisation de nanoparticules et de couches minces à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs et leurs applications sensorielles. Il a quelques publications de recherche dans des revues et conférences internationales. Actuellement, il occupe le poste de sous directeur au sein d'Essalem Electronics (Starlight).