

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI – OUM EL BOUAGHI  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DES SCIENCES DE LA  
NATURE ET DE LA VIE  
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE**

N° d'ordre :.....

Série :.....

**Thèse**

Présentée pour l'obtention du diplôme de

**Doctorat en sciences**

Spécialité : Physique

Option : Sciences des Matériaux

**Thème :**

**Etude des couches minces  $ZnAl_2O_4$ , corrélation  
élaboration-propriétés et application**

Soutenue le : **27/04/2016**

**Par :**  
**Sabrina IAICHE**

**Devant le jury composé de :**

Président : R. GUEMINI

Professeur Université Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi

Rapporteur : A. DJELLOUL

Professeur Université Abbès Laghrour - Khenchela

Examineur : M. ZAABAT

Professeur Université Larbi Ben M'hidi – Oum El Bouaghi

Examineur : N. ATTAF

Professeur Université Mentouri 1 - Constantine

Examineur : L. CHEKOUR

Professeur Université Mentouri 1 - Constantine

Examineur : C. BOUMAZA

Professeur Université Abbès Laghrour - Khenchela

*A mes parents,*

*A mon Epoux et mes Filles,*

*A ma famille et belle famille,*

*Et à tous ceux qui m'ont soutenu.*

# Remerciements

*Mes Remerciements vont en premier lieu à ALLAH le tout Puissant pour la santé, la volonté et la patience qu'il m'a donné le long de ses six ans.*

*J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur le Professeur A. Djelloul de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire (LASPF), d'avoir guidé ce travail et d'être toujours présent par ses conseils et directifs. Merci pour votre efficacité et présence, je tiens à vous renouveler mes remerciements de m'avoir encadré tout au long de cette thèse et pour votre précieux soutien. Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur le Professeur N. Benali, directeur de notre laboratoire de recherche.*

*Je tiens également à remercier Monsieur R. Guemini Professeur à l'université L'arbi Ben M'hidi – Oum El Bouaghi d'avoir accepté de présider le jury de soutenance.*

*Je suis sensible à l'honneur que me feront Messieurs L. Chekour et N. Attaf Professeurs à l'Université Mentouri 1 – Constantine et M. Zaabat Professeur à l'Université L'arbi Ben M'hidi – Oum El Bouaghi en acceptant de participer au jury, je leurs adresse mes vifs remerciements.*

*Ma gratitude va de même pour Monsieur C. Boumaza, Professeur à l'Université Abbès Laghrour – Khenchela pour toute la sympathie et le dynamisme qu'il fait régner au sein de notre équipe de recherche et d'avoir accepté de participer au jury.*

*Des immenses reconnaissances et remerciements vont du fond de mon cœur à Messieurs A. Bouabelleou, M. S. Aida Professeurs aux Universités Mentouri 1 – Constantine et K. Loucif Professeur à l'Université Ferhat Abbes – Sétif pour leur générosité de donner et d'aider ainsi que de m'avoir toujours ouvert leurs laboratoires. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Ce travail à de plus bénéficier de l'attention de Monsieur le Professeur D. Alamarguy, que je remercie le plus sincèrement possible pour les analyses de spectroscopie électronique XPS faites au laboratoire de Génie Electronique de Paris. Merci pour votre efficacité et professionnalisme. Une attention particulière et des vifs remerciements sont adressés à Monsieur N. Kellil Attaché de recherche à l'UDES - Bou Ismail pour son aide et disposition.*

*Je souhaite plus particulièrement remercier chaleureusement mes parents qui m'ont toujours assisté affectivement et moralement, ainsi que Nabil pour sa sagesse et compréhension et mes fillettes Imtinène et Nour Maya pour leur amour. Je ne peux oublier mes chaleureux beaux-parents et belles sœurs Sabah, Moufida, Nassima, Samira, Ibtissem et Hannou. A mes tendres et formidables Sœurs Sonia, Nedjoua et Doudou, Hichem, Sofiane, Samir et Tarek pour leur présence. Et aux petits de la famille...*

*Je suis très heureuse de pouvoir remercier Monsieur Bekha Enseignant à l'Université de Khenchela pour l'aide qu'il m'a apporté ainsi que Monsieur H'ssen. Mes amies, Fouzia, Amel, Assia, Sonia, Dounia, Mériama, Chahrazed et Lilia- merci pour vos contributions, Farida, Nassima, Saida et Fériel. Hayet, Amani, Fahima, Samia, Sana. Merci pour vos soutiens et bien vaillance.*

*Que ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail se voit ici remercier du temps et de l'attention qu'ils ont accordé.*

# *Sommaire*

## Sommaire

### **Sommaire**

<i>Introduction générale</i>	<i>1</i>
------------------------------	----------

---

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

<i>I.1 Les spinelles</i>	<i>4</i>
<i>I.1.1 Généralité</i>	<i>4</i>
<i>I.1.2 Spinelles en couches minces</i>	<i>5</i>
<i>I.2 Propriétés structurales de l'aluminate de zinc</i>	<i>6</i>
<i>I.2.1 Structure</i>	<i>6</i>
<i>I.2.2 Inversion de structure</i>	<i>10</i>
<i>I.3 Propriétés électriques de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	<i>13</i>
<i>I.4 Absorption optique de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	<i>15</i>
<i>I.5 Propriétés catalytiques de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	<i>18</i>
<i>I.6 Propriétés luminescentes et dopage de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	<i>22</i>
<i>I.7 Applications de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	<i>26</i>
<i>I.8 Dépôt de l'aluminate de zinc</i>	<i>27</i>
<i>I.8.1 Méthodes de dépôt de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	<i>27</i>
<i>I.8.2 Spray pyrolyse</i>	<i>31</i>
<i>I.8.2.a Principe et cinétiques impliquées dans le spray pyrolyse</i>	<i>32</i>
<i>I.8.2.b ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> préparé par le spray pyrolyse</i>	<i>33</i>
<i>I.8.2.c Processus impliqués dans le dépôt par spray pyrolyse</i>	<i>33</i>
<i>I.8.2.d Modèles de dépôt d'oxydes mixtes par spray pyrolyse</i>	<i>38</i>
<i>I.8.3 Contraintes dans les dépôts minces</i>	<i>40</i>
<i>I.9 Aperçu sur l'oxyde de zinc</i>	<i>42</i>

### **Chapitre II : Techniques expérimentales**

<i>II.1 Elaboration des échantillons</i>	<i>45</i>
<i>II.1.1 Conditions de dépôt</i>	<i>45</i>
<i>II.1.1.1 Principe général du procédé spray</i>	<i>45</i>
<i>II.1.1.2 Montage expérimental de déposition</i>	<i>45</i>

## Sommaire

<i>II.1.1.3 Préparations des solutions</i>	46
<i>II.1.1.4 La réalisation de la déposition de films</i>	48
<i>II.1.2 Substrat utilisé</i>	49
<i>II.1.2.1 Nettoyage des substrats</i>	50
<i>II.1.3 Traitements thermiques</i>	50
<i>II.2 Techniques de caractérisation</i>	51
<i>II.2.1 Diffraction des rayons</i>	51
<i>II.2.1.1 Introduction (les rayons X)</i>	51
<i>II.2.1.2 Méthodes de mesure</i>	52
<i>II.2.1.2.1 Principe de base de la mesure – Méthode des poudres</i>	52
<i>II.2.1.2.2 Diffractomètre Bragg-Brentano</i>	53
<i>II.2.1.2.3 Chambre Debye-Scherrer</i>	54
<i>II.2.1.2.4 Montages spécifiques</i>	55
<i>II.2.1.3 Recherche et sélection de phase</i>	57
<i>II.2.1.3.1 Signature caractéristique d'une phase</i>	57
<i>II.2.1.3.2 Analyse d'un échantillon inconnu</i>	58
<i>II.2.1.3.3 Problèmes d'identification</i>	59
<i>II.2.1.3.4 Bilan</i>	62
<i>II.2.1.4 Principes physiques de la diffraction</i>	63
<i>II.2.1.4.1 Diffusion des rayons X</i>	63
<i>II.2.1.4.2 Interférences des rayons X</i>	64
<i>II.2.1.4.3 Loi de Bragg</i>	65
<i>II.2.1.4.4 Repérage des pics : <math>2\theta</math> ou <math>d</math></i>	69
<i>II.2.1.4.5 Cristallites diffractant</i>	69
<i>II.2.1.4.6 Décalage de pics – mesure de contraintes et ajustement de paramètres</i>	70
<i>II.2.1.4.6.1 Zéro du goniomètre</i>	70
<i>II.2.1.4.6.2 Hauteur de l'échantillon</i>	71
<i>II.2.1.5 Mesure de contraintes</i>	72
<i>II.2.1.6 Diffractomètre utilisé</i>	75

## Sommaire

<i>II.2.2 Spectroscopie d'absorption infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)</i>	76
<i>II.2.2.1 Modes de vibration</i>	77
<i>II.2.2.2 Condition d'obtention de pics</i>	78
<i>II.2.2.3 Interprétation d'un spectre</i>	79
<i>II.2.2.4 Les informations utiles</i>	82
<i>II.2.2.5 Elaboration des pastilles</i>	82
<i>II.2.3 Microscopie électronique à balayage</i>	83
<i>II.2.3.1 Principe générale</i>	84
<i>II.2.3.1 Interaction électron-matière</i>	86
<i>II.2.5 Analyse thermique</i>	89
<i>II.2.5.1 TGA (Analyse ThermoGravimétrique)</i>	90
<i>II.2.5.2 DSC (Calorimétrie Différentielle à Balayage)</i>	90
<i>II.2.5.3 DTA et DSC (analyse thermique différentielle)</i>	91
<i>II.2.6 Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)</i>	91
<i>II.2.6.1 Introduction</i>	91
<i>II.2.6.2 Principe</i>	91
<i>II.2.6.3 Signification</i>	92
<i>II.2.6.4 Description de l'analyse</i>	92
<i>II.2.6.5 Résultats obtenus</i>	93
<i>II.2.7 Spectroscopie UV-visible</i>	94

## Chapitre III Résultats et discussion

### Partie 1

<i>III.1 Synthèse de <math>ZnAl_2O_4</math> par les sels de nitrates</i>	96
<i>III.1.1 Rapport molaire égal à 1/2</i>	96
<i>III.1.1.1 Etude en fonction de la température de recuit</i>	96
$T_s = 530^\circ C$	
<i>III.1.1.2 Etude en fonction de la température de chauffage du substrat</i>	99
<i>Conclusion de la partie III.1.1</i>	108
<i>III.1.2 Rapport molaire 1</i>	108

## Sommaire

<i>III.1.2.1 Etude en fonction de la température de recuit</i>	108
<i>T<sub>s</sub> = 530°C</i>	108
<i>Conclusion de la partie III.1.2</i>	109

## Partie 2

<i>III.2 Synthèse de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à partir du sulfate d'aluminium et chlorure de zinc hydraté</i>	115
<i>III.2.1 Décomposition thermique de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.14H<sub>2</sub>O et Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O</i>	115
<i>III.2.1.1 Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (TG-DTG)</i>	115
<i>III.2.1.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)</i>	118
<i>III.2.2 Dépôt et étude de l'oxyde ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et système ZnO/ ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	124
<i>III.2.2.1 Effet des concentrations des précurseurs</i>	124
<i>III.2.2.2 Effet de la température de chauffage du substrat</i>	135
<i>III.2.2.3 Effet de la température de recuit</i>	137
<i>III.2.2.4 Effet de la température de calcination du précurseur</i>	145
<i>III.2.2.5 Effet du volume du solvant</i>	147
<i>Conclusion de la partie III.2</i>	149

## Partie 3

<i>III.3 Dépôt des couches minces à partir de l'acétate de zinc et d'aluminium</i>	151
<i>III.3.1 Effet de la température du recuit sur la nature cristalline des phases et la morphologie</i>	151
<i>III.3.2 Propriétés structurales et micro-contraintes des dépôts</i>	165
<i>III.3.3 Propriété optique des dépôts</i>	174
<i>III.3.3.1 Traitement des spectres de transmission UV/visible</i>	174
<i>III.3.3.2 Modèle optique</i>	174
<i>III.3.3.3 Propriétés optiques des films minces ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	178
<i>III.3.3.4 Détermination de l'indice de réfraction et le gap optique</i>	182
<i>Conclusion de la partie 3</i>	187
<i>Conclusion générale</i>	189

---

<i>Références</i>	194
-------------------	-----

*Introduction*  
*générale*

## Introduction générale

### *Introduction générale*

L'idée principale de départ de ce travail de thèse consistait en la synthèse d'un oxyde complexe de type spinelle en couches minces par voie chimique susceptible de présenter des propriétés optiques adéquates à l'emploi technologique, à caractériser ses propriétés physico-chimiques ainsi que son organisation structurale. La maîtrise des différents paramètres entrants dans le procédé d'élaboration (température du substrat, choix des précurseurs, températures de recuits thermiques ...etc.) nous a directement mis face à la compréhension des phénomènes physico-chimiques menant aux dépôts finaux. Notre démarche s'est ensuite développée à corréler les conditions relatives aux modes préparatoires et propriétés finales, de contrôler la reproductibilité des expériences et de vérifier la stabilité thermo-structurale des différentes phases et oxydes présents au cours de l'élaboration.

Le choix de notre composé d'étude s'est porté sur l'aluminate de zinc connu par la formule chimique  $ZnAl_2O_4$ , faisant parti de la famille des oxydes de métaux de transition qui possèdent d'intéressantes propriétés optiques, électriques, catalytiques et luminescentes. En couches minces, ces derniers trouvent des applications dans de nombreux dispositifs optoélectronique [1], dans les écrans plats électroluminescents et panneaux d'affichage couleur à écran plasma qui émettent les trois couleurs ou radiations de base (bleu, vert et rouge) lors de leurs fonctionnement.  $ZnAl_2O_4$  est également d'un grand intérêt technologique grâce à sa combinaison de propriétés désirables ; notamment une résistance mécanique et une stabilité thermique élevées, une faible température de frittage et de surface d'acidité, son hydrophobicité ainsi qu'une meilleure diffusion [2, 3]. Cette richesse en caractéristiques lui ouvre un grand champ d'utilisation comme, matériau de haute température, catalyseur, support de catalyseur, pigments céramiques et revêtement de contrôle optique et thermique pour engins spatiaux [4, 5]. Les films de  $ZnAl_2O_4$  peuvent être utiles pour la protection contre la corrosion à haute température par l'amélioration de la résistance à la corrosion des substrats métalliques. Activés avec les ions de lanthanides ou de métaux de transition, les phosphores  $ZnAl_2O_4$  peuvent représenter d'excellents dispositifs fluorescents grâce à leurs propriétés luminescentes uniques résultantes de leurs stabilité chimique et thermique ainsi que leurs hauts rendements d'émission quantiques [6, 7]. Très récemment, des résultats suggèrent que l'aluminate de zinc nano-structuré en

## Introduction générale

dépôts minces ou en poudre a un grand potentiel d'être utilisé comme un biomatériau ; dans les implants dentaires, les cavités orales et dans le domaine de l'ingénierie des tissus (de types individuels) par les applications médicales de substitutions [8].

L'activité photo-catalytique des catalyseurs dépend énormément du comportement de l'adsorption et l'efficacité de séparation des paires  $e^-$  et  $h^+$ . Le couplage entre l'oxyde de zinc (ZnO), qui est considéré comme un excellent photo-catalyseur pour la dégradation des polluants organiques et inorganiques ainsi que les déchets dangereux dans l'eau et l'air (due à sa photo-sensitivité, non-toxicité et ses valeurs de gap optique direct 3,2 eV et indirect 2,45 eV), avec un second semi-conducteur non-sensitif de large bande interdite a prouvé que c'était une méthode efficace pour améliorer leurs activités photo-catalytiques. En particulier le mélange entre la structure de bande interdite de ZnO et  $ZnAl_2O_4$  ( $E_g = 3,8$  eV) assure l'efficacité de séparation des paires  $e^-$  et  $h^+$  photo-générées. Le système ZnO/ $ZnAl_2O_4$  est utilisé comme catalyseur, senseurs de gaz polluants, toxiques et combustibles, support adsorbant pour la remédiation environnementale et la dégradation des déchets des matériaux biologiques, dans la dé-colorisation des polluants textiles ; tels que le méthyle orange (MO) et le bleu de méthylène (MB) sous irradiations UV où le mélange d'oxydes exhibe une meilleure performance catalytique que le ZnO seul.

Un des problèmes majeurs au cours de la synthèse des oxydes ternaires spinelles complexes, en particulier l'aluminate de zinc, est le comportement complexe de dissolution-précipitation et de transformation en raison duquel les paramètres de traitement, y compris la température et le temps de réaction, le choix et la concentration en précurseurs doivent être bien contrôlés. La seconde complexité en est la taille-allure des particules obtenues lors de l'élaboration et leur étroite relation avec les différentes propriétés physico-chimiques étudiées. L'aluminate de zinc ou le système d'oxydes ZnO/ $ZnAl_2O_4$  sont un matériau et un mélange stables à haute température très délicats à synthétiser.

Le manuscrit de cette thèse comporte trois chapitres ; le premier est relatif à une synthèse bibliographique sur l'aluminate de zinc, la structure cristalline du  $ZnAl_2O_4$ , ces propriétés physiques et ses principales applications ainsi qu'un aperçu sur les différentes méthodes de synthèse du spinelle de zinc en poudres ou en couches minces, leurs conditions de préparation et précurseurs de départ notamment par la voie de spray pyrolyse ultrasonique (USP).

## **Introduction générale**

Le deuxième chapitre présente, dans une première partie, les conditions de préparation des composites et couches minces de l'oxyde  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  et les différentes étapes de dépôt et dans une seconde partie il dresse les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos produits de dépôts par spray pyrolyse.

Le troisième chapitre aborde en détails, les résultats de dépôt des différents spécimens menant à la formation de la phase spinelle et le système d'oxydes mixtes  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , l'évolution de leurs natures cristallines en fonction de la température de substrat et du recuit thermique ainsi que la composition des solutions de départ pour les différents processus de préparation par la technique USP. Les mécanismes de formation du spinelle de zinc sont également explicités dans cette partie du manuscrit.

Un accent est porté sur le développement d'un nouveau processus de synthèse de l'oxyde ternaire  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  en phase unique et en mélange de phases avec l'oxyde de zinc, soit le système  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , en utilisant un nouveau précurseur du métal d'aluminium. La nouvelle source des ions d'Al est un produit intermédiaire formé lors de la calcination du sel de sulfate d'aluminium hydraté (alun)  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$  avant la production des alumines de transition et de l'oxyde d'aluminium le plus stable  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Une étude détaillée de la décomposition thermochimique des hydrates de sulfate d'aluminium  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}]$  et  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$  est développée dans ce chapitre par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et diffraction de rayons X ainsi que les analyses thermiques différentielles et thermogravimétrie. Les résultats relatifs à ses études thermochimiques apportés au sein de cette thèse confirment la présence du sulfate de l'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  comme produit de la décomposition thermique de l'alun solide mère. Les conditions d'obtention du sulfate d'alumoxane ; en terme de température et de temps de calcination sont également reportées.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de thèse. Les perspectives envisageables pour l'application de notre matériau ou pour le nouveau précurseur employé dans ce travail sont suggérées à la fin du manuscrit.

# *Chapitre I*

## *Etude bibliographique*

Ce chapitre introductif se propose d'établir un aperçu sur l'état des connaissances de l'aluminate de zinc. Après une présentation de notre oxyde et de ses quelques-unes de ses différentes propriétés notamment structurales et des nombreuses applications qui en découlent, nous portons notre attention sur les méthodes d'élaboration, parmi les plus utilisées, pour l'obtention de ce matériau sous forme de couches minces ou de poudre. Nous développerons ensuite le procédé de dépôt par spray ultrasonique, qui sera utilisé ultérieurement pour réaliser les échantillons dont repose notre étude. Nous dresserons enfin une revue sur les types de contraintes pouvant exister dans les films minces ainsi qu'un aperçu sur l'oxyde de zinc et ses principales caractéristiques.

## ***1.1 Spinelles***

### ***1.1.1 Généralités***

L'aluminate de zinc ( $ZnAl_2O_4$ ), une espèce minérale d'origine naturelle connue sous le nom commun de la gahnite (d'après Johan Gottlieb Gahn 1745-1818, minéralogiste suédois) ou également le spinelle de zinc, est un membre de la famille des spinelles. Le groupe des spinelles est composé d'oxydes doubles répondant à la formule générale  $MO(M'_2O_3)$  ou  $MM'_2O_4$ . Le métal bivalent M peut être Mg, Fe, Zn, Mn, Co, Ni, et le métal trivalent M' Al, Fe, Cr, V, Ga, In. Par ailleurs, des métaux quadrivalents peuvent entrer dans la composition des spinelles naturels tels que Ti et Ge. Une grande variété de composition existe dans la nature ; les remplacements isomorphiques sont nombreux, mais les ions bivalents à grand rayon ionique tels que Ca, Ba, Sr, Pb et les ions monovalents Na et K n'entrent pas en tant que constituants majeurs dans la composition de ces minéraux. On divise le groupe des spinelles naturels en trois séries d'après la nature de l'élément trivalent : *spinelles alumineux*, *spinelles ferrifères*, *spinelles chromifères*. Les spinelles se rencontrent fréquemment comme minéral accessoire dans les roches plutoniques, métamorphiques et volcaniques, et également comme minéral détritique, dans de nombreux sédiments. Les minéraux du groupe du spinelle sont parmi des oxydes minéraux les plus importants et représentent une source notable de métaux pour l'industrie extractive. Il existe de nombreuses solutions solides entre ces composés, dont certains sont très rares dans la nature, néanmoins un grand nombre de représentants ont été préparés synthétiquement et les travaux ne cessent d'avancer sur les solutions solides et leurs domaines de stabilité en fonction de la température et autres paramètres. L'avantage principal de trouver ou former les solutions solides est que leurs propriétés physiques changent d'une façon continue avec la composition. Les oxydes spinelles représentent un

très grand groupe de matériaux apparentés structurellement [8]. La plupart sont cubiques, de structure basée sur l'empilement  $3C$  et les deux types de cavités, octaédrique et tétraédrique, sont occupés à la fois, mais partiellement. Du point de vue structural, les ions oxygène forment très approximativement un assemblage du type cubique compact à faces centrées, les cations occupant des sites octaédriques et tétraédriques de ces assemblages. Cette particularité de la structure explique des propriétés telles que l'isotropie optique, l'absence de clivage, les propriétés magnétiques et électriques [9, 10]. En raison de leurs caractéristiques chimiques et leur résistance à l'irradiation, Les composés à structure spinelle sont de bons candidats comme matrice de stockage et incinération pour les actinides mineurs (Curium, par exemple). Or, les céramiques sont des matériaux complexes vis-à-vis de leur comportement sous irradiation. D'un point de vue fondamental, les structures spinelles constituent un bon système pour analyser la richesse des interactions ions covalentes présentes dans les céramiques et due à l'influence de la chimie des éléments qui les composent tout en conservant des polyèdres de coordination et des topologies simples [11]. On distingue les spinelles « **normaux** » (N) des spinelles « **inverses** » (I), selon que les deux cations trivalent occupent deux octaèdres ou bien un octaèdre et un tétraèdre – le cation bivalent allant alors dans la cavité laissée libre par le cation trivalent. En général, les oxydes sont la base de plusieurs matériaux fonctionnels et intelligents 'smart'. La synthèse et la fabrication de dispositifs en utilisant les oxydes fonctionnels ont récemment attiré beaucoup d'attention parce que les propriétés physiques de ces matériaux peuvent être réglées. En effet, par la variation du rapport des cations aux anions ou le dopage avec des atomes d'impuretés, les propriétés électriques, optiques, magnétiques et chimiques peuvent être modérées [12].

### *1.1.2 Spinelles en couches minces (revêtements)*

Les revêtements spinelles ont bénéficiés d'une attention significative ces dernières années en vue de leurs remarquables propriétés magnétiques, réfractaires, semi-conductrices et catalytiques [13, 14]. Dépendant sur le choix des cations M et M' ainsi que leurs rapports, les spinelles peuvent être de bons conducteurs électroniques présentant un bon rapport du coefficient de dilatation thermique (CTE) avec le substrat. La pertinence de différentes compositions de spinelles pour l'application comme couches à potentiel conducteur/protecteur notamment pour les interconnexions en acier inoxydable a été évalué par plusieurs recherches

[14]. On entend dire par ces compositions, une variété de spinelles incluant  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  contenant l'élément de Cr qui ont une excellente capacité à absorber les espèces de Cr, qui migrent des échelles de plus fortes concentrations vers la surface, et dont les deux premiers possèdent une résistivité électronique inférieure à celle du chrome. L'addition des éléments réactifs et leurs oxydes (REOs) aux spinelles peut inhiber et réduire considérablement le taux d'oxydation. En effet, d'amples observations expérimentales montrent que l'ajout de faibles quantités d'éléments réactifs (par exemple, Y, La, Hf, etc.) ou leurs oxydes sous la forme de particules dispersées réduit efficacement le taux d'oxydation à haute température et améliore grandement l'adhérence de l'oxyde au métal pour l'alumine et les composés de chrome [15, 16]. Les mécanismes par lesquels les (REOs) améliore la résistance à l'oxydation ne sont pas encore pleinement compris. Néanmoins, il a été démontré que les impuretés, surtout le soufre, dans les alliages tend à ségréger à l'échelle de l'interface métal-oxyde et affecte l'échelle de l'adhésion du métal. Les éléments réactifs forment des composés réfractaires stables avec S et empêchent sa migration et ségrégation inter-faciale. En outre, les ions des éléments réactifs, qui ont une grande affinité avec l'oxygène migrent à travers les joints de grains à la surface où l'activité de l'oxygène est plus élevée. Au cours de leurs migration à travers les joints de grains d'oxyde, relativement les gros ions réactifs ségréguent aux joint de grains de l'oxyde, où ils bloquent les voies de diffusion des courts circuits pour la migration de cations formants les oxydes (exemple ; Cr). Inhiber la migration des cations vers l'extérieur, alors, empêche l'injection de lacunes dans l'interface et la nucléation des cavités interfaciales.

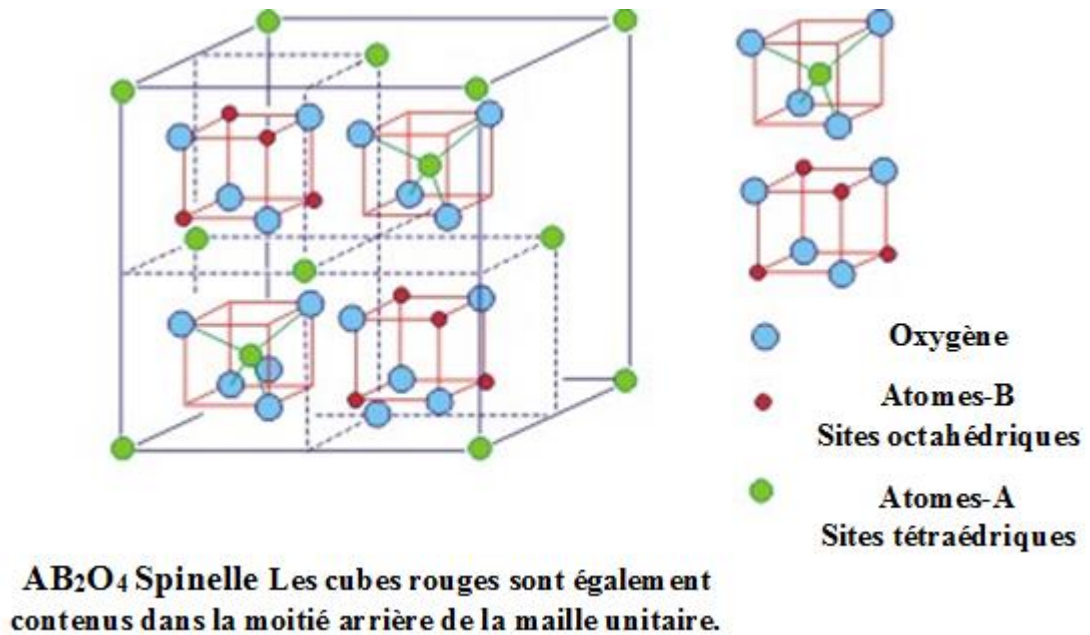
Les procédés de revêtement pour les spinelles par suspension incluant le spray et la pulvérisation par plasma ont été les principales méthodes au cours de ces dernières années. Récemment, l'électrodéposition de métaux suivie par le traitement thermique/oxydation a été considéré comme une nouvelle technique pour les films spinelles. L'adhérence des couches aux substrats, la difficulté à synthétiser de fines et homogènes poudres spinelles et la porosité du revêtement sont des problèmes lors de l'utilisation des techniques de projection et spray par plasma.

## ***1.2 Propriétés structurales de l'aluminate de zinc***

### ***1.2.1 Structure***

Le spinelle normal  $ZnAl_2O_4$  est un exemple typique, de la formule générale  $(A)[B]_2O_4$ , où A et B sont des ions divalents et trivalents, respectivement. L'aluminate de zinc se cristallise dans le système cubique, dans l'espace de groupe  $Fd3m$ . La maille unitaire de la structure cristalline spinelle comporte 32 anions  $O^{2-}$  disposée en un sous-réseau de bravais cubique à faces centrées (*fcc*). A l'intérieur de ce réseau d'anions, les cations ont 64 interstices sites tétraédriques (A) et 32 octaédriques [B], dont 8 sites tétraédriques et 16 octaédriques seulement sont occupés par les cations  $A^{2+}$  et  $B^{3+}$ , respectivement [17-20]. Les choix conventionnels pour l'origine de la maille unitaire dans les spinelles sont soit à la position du site de cation-A ou bien à celle de lacune octaédrique reportés par Sickafus et al. (1999) [21], c'est la plus petite maille cubique multiple qui peut décrire la structure. Elle contient 8 groupes formulaires de type  $AB_2O_4$ . Puisque la maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes  $AB_2O_4$  et elle n'est pas commode pour décrire la structure [18]. La figure 1.1 représente la maille élémentaire de la structure spinelle de paramètre  $a$  divisée, selon son paramètre, en 8 cubes appelés octants d'arêtes  $a/2$ . Les anions oxygènes sont positionnés de la même manière dans tous les octants : ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a\sqrt{3}/4$  le long de la direction [111]. Les sites B occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes d'oxygène, sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant de quatre des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a/4$ . Les petits cubes sont également contenus dans la partie arrière de la maille unitaire de la figure.1.1. La structure spinelle peut être formulée chimiquement par :  $(A^{2+})[B^{3+}]_2O_4$ ,  $AB_2O_4$  ou  $AO.B_2O_3$ . En général, la taille relative des cations, les énergies de Madelung calculées à partir de l'énergie du réseau cristallin et la stabilité du champ de ligand pour les cations de métaux de transition déterminent la structure cristalline des composés de spinelle [22].

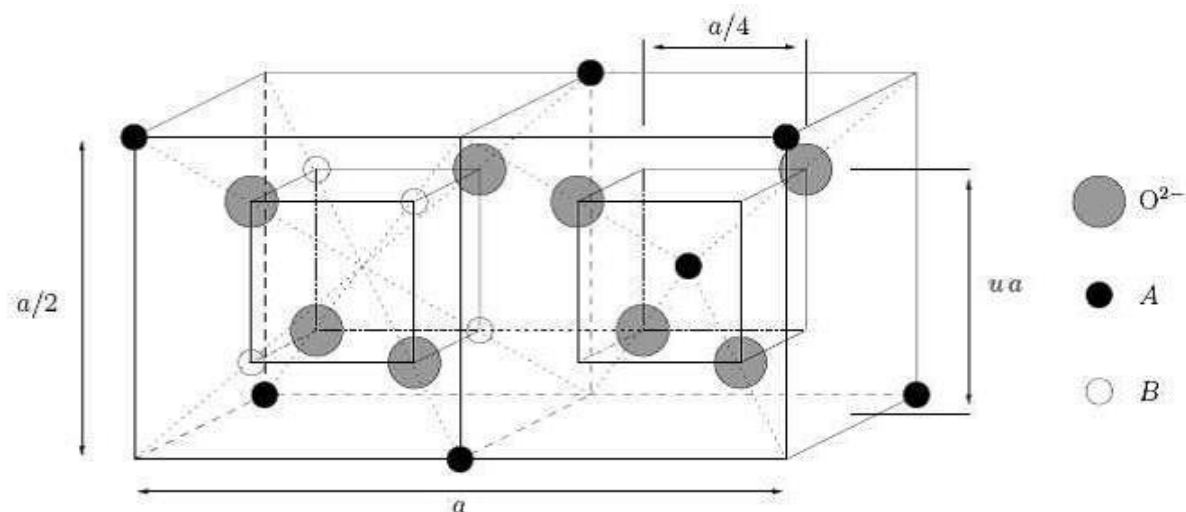
Les coordonnées des anions d'oxygène à chaque équipoint ne sont pas spéciaux : ils varient en fonction d'un seul paramètre, le paramètre de position d'anions,  $u$ . Selon le rapport de rayon atomique des cations A/B, le sous-réseau d'anions se dilate ou se contracte en faisant varier  $u$  jusqu'à ce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



**Fig.1.1 Schéma de la maille élémentaire de la structure spinelle AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ou ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)**

volume de chaque site tétraédrique, alors que les sites octaédriques deviennent de façon correspondante plus petits. Pour un arrangement parfait cubique à faces centrées, la valeur du paramètre d'anions vaut  $u=3/8$  si l'origine de la maille unitaire est pris sur un site de cation-A ou égal à  $u=1/4$  si l'origine est aux coordonnées octaédriques (0,125, 0,125, 0,125) [17]. La figure 1.2 de deux octants adjacents montre le paramètre d'anion  $u$  et les positions des anions et cations dans la maille élémentaire. La position idéale des anions n'est jamais presque réalisée, et la valeur de  $u$  pour la majorité des spinelles connus est située entre 0,375 et 0,385 [18]. Les distances entre les cations de métal (Zn, Al) en sites tétraédriques et octaédriques et les anions de l'oxygène pour la gahnite pure, non dopée, (M-O) sont égales à 1,953 et 1,913 (Å), respectivement.

La représentation en trois dimensions 3D de la structure spinelle AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est illustrée sur la figure 1.3. Les tétraèdres partagent des sommets avec les octaèdres alors que les octaèdres partagent des arêtes entre eux. Les tétraèdres, sites de coordinance [4], occupent les interstices, figure 1.4. Les octaèdres sont liés entre eux par des arêtes et forment des chaînes alors que les tétraèdres sont isolés les uns des autres. La figure 1.5. est une vue en fil des sites de coordinance [6], soit les octaèdres. Des rubans d'octaèdres formants des empilements croisés et décalés entre une couche et la suivante sont montrés sur cette figure.



**Fig.1.2 Deux cubes adjacents de la maille élémentaire de la structure spinelle  $AB_2O_4$  et le paramètre d'anion  $u$**

En général, la taille relative des cations, les énergies de Madelung calculées à partir de l'énergie du réseau cristallin et la stabilité du champ de ligand pour les cations de métaux de transition déterminent la structure cristalline des composés de spinelle [23].

Les tableaux 1.1 et 1.2 regroupent les propriétés cristallines et physico-chimiques de  $ZnAl_2O_4$ . Le tableau 1.3 liste les abréviations du tableau 1.3.

Nom	Composition Chimique	Structure	Groupe d'espace	Z	Cl	d	Maille
Gahnite	$ZnAl_2O_4$	Cubique	Fd3m	8	2,438	4,60	$\alpha = 99^\circ$
					2,861		$\beta = 60^\circ 30'$
					1,429		$\gamma = 88^\circ 30'$

**Tableau 1.1 Propriétés cristallines de  $ZnAl_2O_4$  [24]**

Nom	Composition Chimique et synonymes	Masse moléculaire (g/mol)	Densité ou masse volumique ( $g/cm^3$ )	Conductivité électrique $\sigma (S cm^{-1})$	Coefficient de dilatation thermique (CTE) $\alpha (\times 10^{-6} \cdot C^{-1})$	Solubilité (g/100cm <sup>3</sup> )	Forme cristalline, propriétés et indice de réfraction n
						eau eau autres	

chaude froide solvants

Aluminate	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	183,34	4,58	10E-6	8,7	i	i	s a, alc,	cub, vert ; 1,790

**Tableau 1.2 Constantes physico-chimiques de l’aluminate de zinc [24]**

Abréviation	Signification
a	acide
acét	acétique
alc	alcool
cub	cubique
i	insoluble
s	soluble
m. n.	minéral nature

**Tableau 1.3 Liste des abréviations**

### 1.2.2 Inversion de structure

Les spinelles peuvent démontrés un certain degré de désordre de cations que Verwey et Heilmann (1947) ont décrit en introduisant un paramètre d’inversion,  $\delta$  [22]. Ce paramètre est défini en tant que la fraction des cations trivalents du métal B<sup>3+</sup> aux cations des sites octaédriques (ou bien la fraction de cations divalents métalliques A<sup>2+</sup> sur les sites cationiques octaédriques). De cette façon, la formule développée pour les spinelles peut s’écrire comme  $^{IV}[A_{1-\delta}B_{\delta}]^{VI}[A_{2-\delta}B_{\delta}]O_4$  avec  $0 \leq \delta \leq 1$ . Dans les composés où les cations montrent des préférences fortes du site, les spinelles peuvent présenter deux configurations ordonnées, l’état normal, avec  $\delta = 0$ , et l’état inverse,  $\delta = 1$  [23, 25]. Inversement, lorsque la différence d’énergie du site n’est pas trop grande, la distribution de cations exhibe un désordre partiel avec des valeurs intermédiaires de  $\delta$  [25].

O’Neill et Dollase (1994) ont réalisés une étude structurale détaillée de l’aluminate de zinc sous, forme de poudre, recuit dans la gamme de température allant de 700 à 1400°C et

refroidi rapidement dans l'eau [26]. Il a été constaté que le paramètre de la maille élémentaire  $a$  a connu une légère augmentation et le paramètre de positionnement de l'oxygène a diminué un peu suite au recuit, ce qui a entraîné une légère augmentation du paramètre d'inversion  $\delta$  entre 0,01 et 0,06 en fonction de la température de recuit. Aussi le paramètre cristallin de la maille unitaire de la poudre recuite à 1200°C a été trouvé égal, au sein de l'écart-type standard, au paramètre de la maille de l'échantillon monocristallin recuit à la même température. A partir de ces investigations, il a été conclu que la gahnite possède en général une structure spinelle normale indépendamment de la température [17,

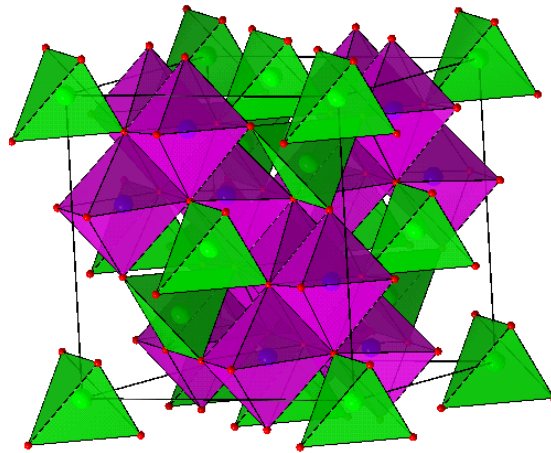


Fig.1.3 Structure spinelle,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  représentation en 3D

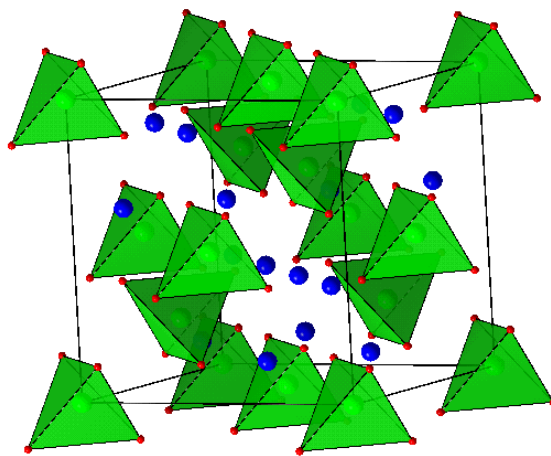
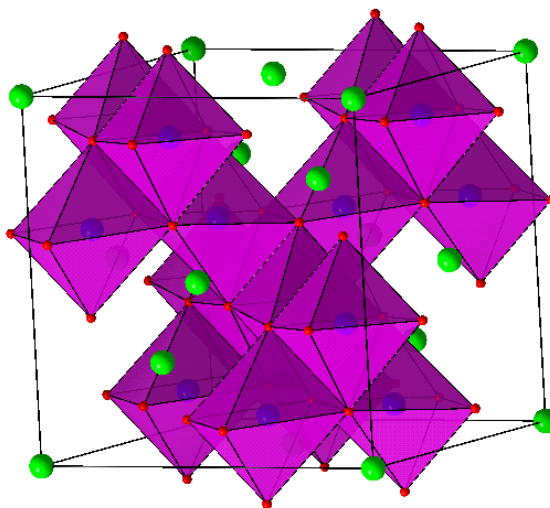


Fig.1.4 Sites tétraédriques des cations (en vert)  $\text{Zn}^{2+}$  dans  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  vue en 3D



**Fig.1.5 Sites octaédriques des cations (en rouge)  $Al^{3+}$  dans  $ZnAl_2O_4$  vue en 3D**

26]. Le tableau 1.4 inclut le taux d'inversion des cations dans l'aluminat de zinc non déformé et d'autres spinelles avec différents métaux de transition obtenu par voie solide. D'après ces données qui indiquent la fraction de cation  $A^{2+}$  occupant des sites octaédriques,  $\delta = 0$  indiquant que  $ZnAl_2O_4$  est un spinelle de type normal ou direct [19]. D'autre part,  $ZnAl_2O_4$  est reporté comme étant une structure spinelle normale parfaite ou qui se cristallise dans cette structure près normale avec moins de 1% de désordre cationique [23, 27, 28]. Kashii et al. ont étudié les cinétiques de la réaction d'échange de site des cations  $Al^{3+}$  entre les sites tétraédriques et octaédriques dans les spinelles  $MgAl_2O_4$  et  $ZnAl_2O_4$  en poudre naturelle et synthétique [23]. Dans le spinelle  $ZnAl_2O_4$ , les auteurs rapportent que le degré de désordre de cations observé et sa variation avec la température sont assez petits, ce qui est cohérent avec des mesures thermodynamiques précédentes, en revanche le mécanisme d'échange de cations est encore mal connu [23].

$B^{3+}$	$A^{2+}$						
	$Zn^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Mg^{2+}$
$Al^{3+}$	0	0,3	0	0	0,75	0,4	0
$Cr^{3+}$	0	0	0	0	0	0	0

<i>Chapitre I</i>	<i>Etude bibliographique</i>						
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0	0,2	0,2	1	1	1	0,9
<b>Mn<sup>3+</sup></b>	0	0	0,67	0	1	0	0
<b>Co<sup>3+</sup></b>	-	-	0	0	-	-	-

**Tableau 1.4 Distributions des cations dans un réseau de type spinelle (A<sup>2+</sup>)[B<sup>3+</sup>]<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : les valeurs indiquent la fraction de cation A<sup>2+</sup> occupant des sites octaédriques**

Parmi les principaux facteurs qui influencent l'inversion de cations, on note :

- La température
- Les rayons atomiques des cations
- La charge des cations
- La contribution électrostatique à l'énergie du réseau
- Et les effets du champ cristallin

Le dopage de la gahnite peut provoquer une augmentation non uniforme du paramètre de la maille unitaire. Par exemple, le dopage par le cobalt induit la structure spinelle inverse à seulement 4% de Co, et le paramètre d'inversion augmente avec le taux de dopage de Co<sup>2+</sup>. De plus, les distances Métal-oxyde dans les octaèdres (Al, Co)O<sub>6</sub> ont une influence dominante sur le paramètre de maille de la gahnite dopée-Co [17]. Les résultats de Basavaraju et al. basés sur l'affinement de spectres DRX et de spectroscopie d'absorption de rayons X (XANES), *X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopy*, reportent que ; varier l'occupation des sites pour le composé AZ n'a donné aucune allusion d'inversion cationique [28]. L'affinement Rietveld sur le composé ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Cr<sup>3+</sup> s'est effectué seulement avec le modèle de la structure spinelle normale, la tentative d'adapter également le modèle de spinelle inverse a donné des occupations non physiques. Il a été également observé que l'AZ présente des distances de liaison Al-O (DRX) et Cr-O (EXAFS) similaires n'indiquant aucune déformation visible dans l'environnement local des ions Cr<sup>3+</sup>. Dans la même étude, l'affinement Rietveld a abouti à ~45% d'inversion de site cationique dans le spinelle MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Cr<sup>3+</sup> tandis que l'occupation cationique n'a pas varié pour ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Cr<sup>3+</sup>.

### ***1.3 Propriétés électriques de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>***

Le désordre dans la configuration électronique est responsable de l'existence des états électroniques localisés à l'intérieur du matériau. Parce que les porteurs de charges sont localisés, la technique employant le courant alternatif est souvent utilisée pour sonder leurs comportements et la conductivité  $\sigma_{a.c.}$  est alors mesurée [29]. Muhammad Abdul Jamel et al. ont étudiés la conductivité de nanoparticules d'aluminate de zinc dans un intervalle de température entre 30 et 120°C [30]. A toutes les températures, la conductivité  $\sigma_{a.c.}$  de  $ZnAl_2O_4$  devient plus importante avec l'augmentation de la fréquence. Dans un matériau diélectrique, il n'y a pas de porteurs de charges libres et, par conséquent, il ne peut y avoir de conduction de courant continu (*d.c. conduction*) par le moyen de la mobilité des charges libres. La conduction *d.c.* est à travers un mécanisme de saut entre des charges entre des états électroniques bien définis. Dans lequel, les électrons subissent des sauts d'un site à l'autre entre états liés. La mécanique de saut est supportée par l'augmentation de la fréquence et la conductivité *a.c.* augmente à des fréquences plus élevées.

Même si le matériau est diélectriquement idéal et n'a pas de porteurs de charges libres, il peut contenir une petite concentration de ces charges et la conductivité mesurée découle de deux facteurs, à savoir la conduction *a.c.* et la conduction *d.c.* La conductivité totale et  $\sigma_{a.c.}$  sont dépendantes de la fréquence angulaire  $\omega$  du signal appliqué. Comme on l'a signalé la  $\sigma_{a.c.}(\omega)_{totale}$  augmente considérablement avec la fréquence, alors la contribution de la  $\sigma_{d.c.}$  est négligeable dans l'aluminate de zinc. En plus, la fréquence est liée à  $\sigma_{a.c.}$  et le coefficient de proportionnalité est le facteur  $s$ , ce paramètre est indépendant de la température après calcul dans le spécimen  $ZnAl_2O_4$ . En général, le paramètre  $s$  peut jeter la lumière sur deux mécanismes de conduction distincts (*QMT*) et (*CBH*). Dans le premier mécanisme, la conduction peut être à travers un tunnel quantique (*quantum mechanical tunneling*) (*QMT*) des porteurs de charges à travers des barrières de séparation de sites localisés et dans un tel cas, le paramètre  $s$  est indépendant de la température [31]. Le second mécanisme de conduction, est à travers la corrélation de saut dans la même barrière (*correlated barrier hopping*) (*CBH*). En (*CBH*),  $s$  diminue avec l'augmentation de la température. Le (*QMT*) est le mécanisme possible de  $\sigma_{a.c.}$  de l'aluminate de zinc. L'absorption de l'énergie de chauffage ou thermique augmente la mobilité des électrons prenant part à la conduction par saut (*hopping conduction*).

R. Samkaria et al [32] dans leurs étude sur la conductivité du spinelle  $ZnAl_2O_4$  nano-dimensionné ; ont révélé que la conduction est dû à des petits ou modeste sauts de polarons.

Dans le même travail, la résistivité électrique DC mesurée dans la gamme de température 303-373 K augmentait avec l'élévation de la température et la concentration de l'yttrium. La substitution des ions  $Y^{+3}$  aux sites octaédriques B était confirmée par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier FTIR. Quant à l'analyse de la variation du module électrique a montré que le système  $ZnAl_{2-2x}Y_{2x}O_4$  ( $x=0,00, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,07$  et  $0,10$ ) exhibait une relaxation du type non-Debye.

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

La permittivité diélectrique de  $ZnAl_2O_4$  exhibe une dispersion dans la région à basses fréquences, une polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner peut-être la raison de ce phénomène [30]. Chaque grain de la pastille étudiée pouvait être possédant des caractéristiques cristallines parfaites donc ayant une faible résistivité électrique que les joints de grains (JG). Ceci est exactement le modèle présenté dans la théorie de Koop's. La polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner existe dans les joints de grains, autour des grains, par accumulation de charges dans ces régions de haute résistance. Ce type de polarisation existe dans tous les matériaux polycristallins condensés qui sont hétérogènes dans leurs compositions (Pohl 1978). Avec l'augmentation de la température, les charges acquièrent une plus grande mobilité en résultat de l'activation thermique et cela peut engendrer une plus grande accumulation de charges dans les (JG), parce que les joints de grains ont une plus faible conductivité électrique. La grande accumulation de charges aux températures élevées dans les (JG) entraîne la raison de l'augmentation de la permittivité diélectrique.

Les matériaux  $ZnAl_2O_4$  et  $MgAl_2O_4$  de type spinelle possèdent de très bonnes propriétés aux hyperfréquences ; en contrepartie, leurs coefficients de fréquence en température ou de stabilité thermique sont assez élevés ( $\tau_f = -75$  à  $-79$  ppm/deg). En effet, ils présentent une permittivité assez faible ( $\epsilon_r = 9-14$ ) et de pertes diélectriques de l'ordre de ( $\tan \delta = 2,10^{-4}$ ) ; le produit (Qf) du facteur de qualité Q et la fréquence f est de l'ordre de 50 000 à 60 000 à 12 GHz. Les monospinelles de  $Zn^{2+}$  ( $ZnAl_2O_4$ ) et  $Mg^{2+}$  ( $MgAl_2O_4$ ) ont une permittivité relative ( $\epsilon_r = 8,5 - 8,7$ ) et un produit (Qf) aux environs de 56 000-70 000 ( $\tan \delta =$  de  $1,7.10^{-4}$  à  $2.10^{-4}$ ) pour des fréquences voisines de 10-12 GHz [33]. Ces

propriétés permettent à ces céramiques d'être utilisés comme résonateurs diélectriques dans les circuits micro-ondes pour concentrer les champs électriques ; notamment dans les appareils employés dans la technologie la plus récente de la communication sans fil.

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

#### ***1.4 Absorption optique de $ZnAl_2O_4$***

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

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

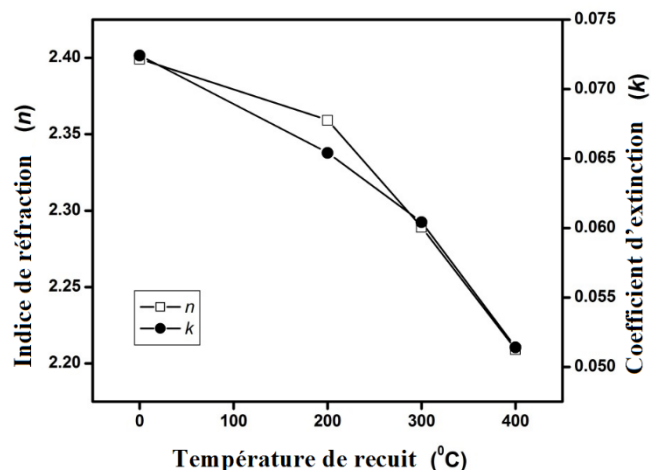
L'évaluation des dispersions optiques et des autres constantes optiques des semi-conducteurs sont d'une importance considérable pour les applications dans les dispositifs optiques intégrés tel que les commutateurs, les filtres et les modulateurs, etc., où l'indice de réfraction du matériau est le paramètre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

La largeur de la bande interdite optique de l'aluminate de zinc polycristallin est entre 3,8-3,9 eV [35, 36]. Les propriétés optiques (l'énergie du gap optique  $E_g$ , le coefficient d'absorption  $\alpha$ , l'indice de réfraction  $n$  etc..) des matériaux en couches dépendent énormément de leurs moyens de déposition. Moins est la rugosité de la surface, moins la

lumière est dispersée et plus sera la transmission des photons d'énergie inférieure à  $E_g$ . L'énergie du gap direct de 3,84 eV a été observée dans des nanoparticules de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  préparés par sol gel à combustion, ce qui est légèrement supérieure à celle reportée pour ce même composé dans son état massif suggérant un décalage vers le bleu (blue shift) qui peut être attribuer au confinement quantique due à la petite taille des particules préparées de l'aluminate de zinc [30]. Généralement, les valeurs d' $E_g$  des semi-conducteurs nano-dimensionnés augmentent avec la diminution de la taille de particule. Dans le cas des semi-conducteurs tel que l'aluminate ou la galleite ( $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ) de zinc, les nanoparticules ne possèdent pas une bande de conduction consistante en une pléthore de niveaux d'énergie mais ils ont des niveaux d'énergie explicites et spécifiques. Dû à cette quantification, l'énergie du gap optique des semi-conducteurs nano-clusturés (amas) (boîtes quantiques : *quantum dots*) augmente par un taux inversement lié à la taille de cristallites [37]. Ce phénomène, comme cela été indiqué, est expérimentalement manifesté par un déplacement vers le bleu du front d'absorption quand la taille de particules diminue.

La transmittance de la lumière au niveau des courtes longueurs d'ondes inférieures à 520 nm se produit quand le film n'est pas uniforme, par exemple quand il y a des trous (*pinholes*) dans le film. La nature du substrat, la taille des grains et les traitements thermiques jouent également des rôles importants sur la transmittance optique. Lorsque le film est soumis à un traitement thermique, les propriétés optiques sont entièrement augmentées. L'augmentation de la transmittance est due à une augmentation de la taille des cristallites du film et elle peut affecter la largeur de la bande interdite. En effet, R. Chandramohan et al. ont enregistré une augmentation de la transmittance optique (de 50 à 80 % dans la région visible) et du gap optique direct (de 3,48 à 3,61 eV) des couches minces  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  avec l'augmentation de la température de recuit (de 0 à 400°C pendant 1 heure sous air) [38]. L'élévation de l'énergie  $E_g$  peut être attribuée à la faible teneur en oxygène de la surface des films après traitement thermique. L'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  des films  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ont connus une certaine variation avec l'application du recuit thermique, tel que le montre les graphes de la figure 1.6, indiquant un changement rapide de l'énergie d'absorption des films non recuits [38]. En général, l'indice de réfraction du ZnO en couches minces diminue à plus de régime de longueur d'onde notamment après l'incorporation de l'Al dans la matrice de ZnO. La corrélation entre la variation de l'énergie du gap optique et le taux de dopage en Al des couches de

ZnO, peut être attribuée à l'accroissement Burstein-Moss de l'énergie du gap  $E_g$  avec l'augmentation de la concentration des porteurs dans les semi-conducteurs [39].



**Fig.1.6 L'indice de réfraction et coefficient d'extinction des films minces  $ZnAl_2O_4$  en fonction de la variation des températures de recuit thermique [38]**

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

### ***1.5 Propriétés catalytiques de $ZnAl_2O_4$***

La dégradation photo-catalytique des polluants organiques dans l'eau et l'air comme, les colorants, le phénol, les pesticides et l'acétone en utilisant plusieurs matériaux semi-conducteurs a attiré récemment beaucoup d'attention [40]. En effet, les nano-cristaux de l'oxyde spinelle  $ZnAl_2O_4$  ont été employées en tant que photo-catalyseurs dans la dégradation du toluène gazeux. Son habilité photo-catalytique à dégrader les polluants dans

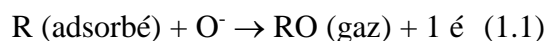
l'eau, par exemple les colorants, en fonction de la taille des pores de ses nano-poudres et son effet sur le processus de photo-catalyse a été également investie. Les résultats ont montrés que la dégradation du colorant textile (RR141) sous irradiation solaire sur les poudres  $ZnAl_2O_4$  est fortement influencée par la taille des pores de ses particules. Le taux du colorant absorbé dégradé sur la surface du catalyseur est dû à la taille de pores de ses particules. La taille des molécules du polluant a également une grande importance sur les processus d'absorption et de photo-catalyse. V. Kumari et al. ont rapporté que le matériau méso-poreux  $ZnAl_2O_4$  présente une très bonne efficacité d'adsorption pour éliminer ( $AsO_4^{3-}$ ) de l'eau contaminée à l'arsenic et que cette mésophase stable  $ZnAl_2O_4$  a un énorme potentiel à explorer dans la purification à grande échelle de l'eau souterraine [41]. Les propriétés électroniques et la valeur du gap optique, qui influe sur l'absorption du polluant, sont également d'une grande importance dans l'amélioration des performances catalytiques des matériaux.

Farhadi et al. [42] ont rapporté que des nanoparticules de  $ZnAl_2O_4$ , préparées par la méthode de Co-précipitation peuvent être utilisées comme nouvel catalyseur, efficace et hétérogènement recyclable pour les réactions d'acétylation des alcools, le phénol et les amines avec l'acétique anhydride et/ou le chlorure d'acétyle sous des conditions sans solvants néfaste à la santé. Une acétylation sélective des groupes  $-NH_2$  en présence des groupes  $-OH$  et  $-OH$  alcoolique en présence du  $-OH$  phénolique a été observé. La structure du catalyseur AZ ne change pas après réaction et est sans perte d'activité. En général, la protection des groupes fonctionnelles  $-OH$  et  $-NH_2$  est l'une des plus importantes transformations de la chimie organique du point de vue de la recherche fondamentale ou appliquée. Cette transformation est souvent performée avec l'acétique anhydride et/ou le chlorure d'acétyle dans la présence soient de catalyseurs basiques ou acétiques. Les systèmes catalytiques même étant homogènes et non-recouvrables disponibles pour cette transformation présentent quelques inconvénients ; des temps de réaction prolongés, un faible rendement, des conditions sévères, l'utilisation de solvant toxiques, procédures compliquées, l'excès dans le besoin d'agents/catalyseurs et l'utilisation de catalyseurs chers, explosifs et néfastes.

Une grande surface spécifique (BET), une porosité accessible sont des propriétés désirables pour l'application de films  $ZnAl_2O_4$  ; par exemple, les propriétés catalytiques des films  $ZnAl_2O_4$  sont largement dépendantes de leurs microstructures avec une grande surface

spécifique qui fournit plus de sites actifs pour l'adsorption des molécules de réactifs, rendant le processus photo-catalytique plus efficace [2, 40]. Un grand BET a été enregistré pour des nanoparticules sphériques minuscules d'une dimension de 5 à 7 nm dans l'étude de Kumari et al. [41]. La grande structure poreuse est censée faciliter le transport de molécules et de produits réactifs à travers l'espace intérieur en raison des réseaux poreux interconnectés et à favoriser l'exploitation de la lumière d'excitation en raison de la surface spécifique élargie et de la diffusion multiple au sein du réseau poreux [43, 44]. L'activité photo-catalytique peut être attribuée à une grande surface spécifique et à la nano-composition. Les systèmes nano-composites ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou ZnO/CuO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont énergétiquement favorables, surtout la seconde hétérojonction, à séparer les paires photo-générées e<sup>-</sup> et h<sup>+</sup>. La séparation efficace des paires e<sup>-</sup> et h<sup>+</sup> est considérée comme le facteur clé pour les activités photo-catalytiques élevées [43]. Récemment, Yin et al. [45] et Mortazavi et al. [46] ont rapporté que le dopage par de petites quantités de divers métaux (métaux nobles) ou d'oxydes métalliques dans les matériaux détecteurs de gaz à base d'oxyde peut améliorer la sensibilité de gaz en raison de l'activité catalytique des additifs. A ce titre, il est estimé que le composite ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> serait prometteur pour l'amélioration de propriétés de détection de gaz compte tenu des effets synergiques entre l'un l'autre et la propriété catalytique de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [47]. Kwon et al. [48] ont également indiqué que le ZnO dopé par 4,0% en poids d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est très sensible et sélectif de gaz de triméthylamine ; Yu et al. [49] ont constaté que le ZnO/Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> présente des propriétés de détection plus élevées aux CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> que ZnO ou Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> seuls. Le développement d'oxydes composites est une alternative aux inconvénients tels que la température de fonctionnement élevée, la mauvaise stabilité à long terme et/ou une mauvaise sélectivité qui limite l'application des semi-conducteurs les plus utilisés dans la détection de gaz (SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> et ZnO).

Les capteurs de gaz sont basés sur des oxydes métalliques semi-conducteurs qui changent leur résistance électrique en présence de gaz sensibles à détecter. Quand le gaz R est réducteur (CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O...etc.) une réaction d'oxydo-réduction avec les espèces d'oxygènes ino-sorbées se produit selon :



L'interaction d'un gaz réducteur R avec la surface de l'élément sensible se traduit par la formation d'une espèce oxydée de type RO qui désorbe en cédant un électron à la bande de conduction du détecteur. Ce mécanisme d'adsorption-désorption du gaz induit une

augmentation du nombre de porteurs majoritaires, ce qui conduit à une chute brutale de la résistivité électrique du capteur générant un signal permettant la quantification de la concentration du gaz détecté [50]. Inversement, en présence de gaz oxydants tel que NO<sub>2</sub> ou O<sub>3</sub>, l'interaction peut s'écrire selon les réactions suivantes :



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

Le tableau. 1.4 regroupe quelques types de gaz détectés par les oxydes métalliques (ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ou le système du mélange d'oxydes ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Guan et al ont étudié le pouvoir catalytique du système ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [47]. Les réponses au gaz sont mesurées par l'observation du changement de la résistance du capteur dans différents gaz. La valeur de la réponse du gaz est désignée par  $S = R_a/R_g$ , où  $R_a$  est la résistance du capteur dans l'air (résistance de base) et  $R_g$  est celle dans l'environnement du gaz. Le temps nécessaire pour que la résistance du capteur change de  $R_a$  à  $R_a - 90\%$  ( $R_a - R_g$ ) est le temps de réponse après que le trajet du gaz est introduit au senseur. Et le temps prié par le capteur pour que  $R_g$  change vers  $R_a + 90\%$  ( $R_a - R_g$ ) est définie par le temps de recouvrement après que l'air soit réintroduit. Soit les courbes enregistrées  $R_a/R_g$  en fonction de la concentration de l'éthanol en ppm. Le composite ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, calciné à 1000°C, exhibe une plus grande réponse à l'éthanol que l'acétone et beaucoup plus grande qu'a l'éthanediol, le benzène et NH<sub>3</sub> pour la même concentration de 500 ppm, voir la figure 1.7. ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> acte en tant que catalyseur pour accélérer la réaction et les comportements de recouvrement dans la détection de l'éthanol.

Capteur	Gaz	Température de détection (°C)	Concentrations détectées	Réf
ZnO/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (en pastille)	Ethanol (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	240	40 ppm	[47]
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (en poudre)	Ozone (O <sub>3</sub> )	25		[51]

ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et Zn-Al-Ga (composite)	NO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub>			[52]
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (en poudre)	H <sub>2</sub> O, CO	200-420		[53]
ZnO/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (en poudre)	Ammoniac (NH <sub>3</sub> )	250-750		[54]
ZnO (nanoparticules)	H <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>	Ambiante		[55]
ZnO (nanoparticules)	NO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>	Ambiante		[56]
ZnO	O <sub>3</sub>	25	2500 ppb	[57]
ZnO (nanoparticules)	NH <sub>3</sub>	30	50-90 ppm	[58]

**Tableau. 1.4 Quelques types de gaz détectés par (ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ou ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

Zaho et al. entreprennent le mécanisme de l'ozonation par le catalyseur ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [51] par l'ajout de 0,2 g du catalyseur à 200 ml de 300 mg/l d'une solution aqueuse de phénol (eau contaminée) agitée ensuite exposée à l'ozone. Pour comparaison, les expériences d'ozonation seule (sans le catalyseur) et d'adsorption sur le catalyseur (sans O<sub>3</sub>) sont réalisées sous les mêmes conditions. La courbe de dégradation du phénol  $C/C_0$  en fonction du temps (jusqu'à 60 min) a été enregistrée en ozonation. Pour la première fois, il a démontré qu'en présence de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, l'ozone se transforme en de très actifs radicaux hydroxyles, cette transformation est responsable de la catalyse. Ces radicaux d'hydroxyle ensuite réagissent avec le phénol dans une solution conduisant à l'amélioration de

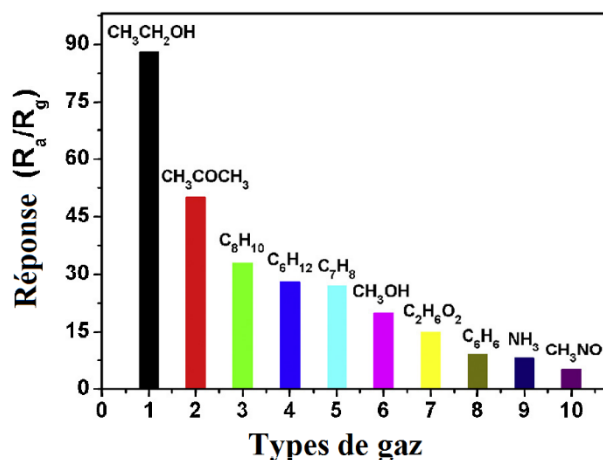


Fig.1.7 Sélectivité de ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-1000°C à 500 ppm de vapeurs [47]

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

A partir des calculs théoriques de Xiang et al. sur GAZ, l'énergie d'adsorption pour l'adsorption de NO<sub>2</sub> à la surface est plus élevée que pour les molécules (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>) ce qui renvoi à ce que la stabilité d'adsorption de NO<sub>2</sub> est plus importante. L'enthalpie de la réaction de NO<sub>2</sub> avec CH<sub>4</sub> en présence d'O<sub>2</sub> est plus grande qu'en son absence. Le travail révèle que l'adsorption d'O<sub>2</sub> réduit l'enthalpie de la réaction et cause une plus faible température envers la réaction catalytique sélective (SCR) [52].

### 1.6 Propriétés luminescentes et dopage de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

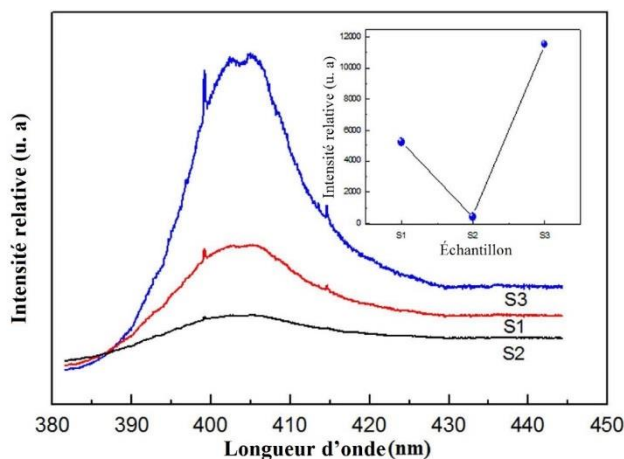
Dans les années récentes, la signification des nanostructures matériaux dans le domaine de la luminescence a été bien connue à cause de leurs meilleures propriétés optiques, électriques et structurales. Le choix d'une matrice hôte efficace est essentiel pour achever la luminescence requise et les propriétés dosimétriques des matériaux. Les phosphores hôtes à base de sulfites, d'oxydes, d'aluminates et de silicates ont été l'objet d'étude que ce soit par leurs synthèses ou leurs propriétés luminescentes. Parmi ces matériaux, les aluminates ont attiré l'attention pour leur grande stabilité envers les acides, les alcalins et l'oxygène ainsi que leurs transparence à la lumière visible [59]. Due à sa stabilité chimique et thermique, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> peut émerger comme un choix alternatif aux phosphores à base de sulfites. En effet, contrairement aux matériaux luminescents à base de

sulfure, les oxydes sont chimiquement inertes aux plasmas donc souvent utilisés dans les dispositifs opérants dans le plasma et ne contamine pas les émetteurs à électrons dans le domaine des dispositifs et écrans à émission [7]. Les nanostructures du matériau  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  sont censées présenter des propriétés optiques améliorées et de fluorescences généralement absentes dans son état massif [60]. Par conséquent, la préparation et l'étude des propriétés optiques et de fluorescence de poudre  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  en nanostructure est d'un grand intérêt. Par rapport aux phosphores en poudre, les couches minces luminescentes présentent des avantages tels que la meilleure stabilité thermique, une bonne adhérence au substrat, pas de problèmes de dégazage et possèdent des propriétés uniformes dans toute la zone couverte [61].

Les oxydes dopés par les lanthanides (métaux de terre rare) font partie des matériaux luminescents les plus prometteurs. Le dopage des spinelles avec les ions de métaux de terre rare et de transition (Er, Yb, Eu, Tb, Mn...etc.) crée de nouveaux centres luminescents, qui ensuite améliore généralement l'efficacité de luminescence permettant le réglage d'émission d'onde [6,7, 44, 62]. Les ions de lanthanides trivalents ont une configuration électronique externe  $5s^2 5p^6 4f^n$ , où  $n$  varie de 1 ( $\text{Ce}^{3+}$ ) à 13 ( $\text{Yb}^{3+}$ ) et indique le nombre d'électrons dans la sous couche électronique incomplète  $4f$  [63]. Les électrons de  $4f^n$  sont les principaux responsables des propriétés optiques de lanthanides. Récemment, beaucoup d'attention a été adressé aux propriétés luminescentes du  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  dopés par les ions de lanthanides. En effet, les ions de lanthanides ont été largement utilisés et sont des activateurs dans de différentes hôtes grâce à leurs efficacités luminescences élevées et très proches lignes d'émission [64]. Le potentiel des éléments de terre rare à produire les trois couleurs de base (bleu, vert et rouge) dans tous les dispositifs à couleur à mener à l'apparition d'extensives études axées sur le dopage des matériaux II-VI activés avec les ions de métaux de terre rare durant les quelques décennies précédentes. Ces ions de terre rare ont des émissions efficaces dans le visible à l'échelle  $4f$ , qui sont insensitives à la grande étendue de l'influence de l'alentour des orbitales  $5s$  et  $5p$ . Parmi les ions de terre rare, l'euporium trivalent ( $\text{Eu}^{3+}$ ) est considéré un phosphore efficace émettant en rouge à cause de sa transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3$  et  $4$ ) [63, 64]. Une désactivation concentrée avec l'accroissement de la concentration de l'activateur a été observée au-dessus de la concentration de dopage optimum (0,85 % atomique) [7]. Une augmentation continue de l'intensité d'émission PL avec l'élévation de la température de substrat dans la plage de

températures de substrat étudié par García-Hipólito et al. (jusqu'à 550°C) et que la sensibilité des films est meilleure que celle des poudres [7]. L'onde de longueur 397 nm excite les ions de dyspercium ( $Dy^{3+}$ ) résonnants à une émission radiative bleue localisée à 476 nm correspondante à la transition entre les états  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$  et une émission jaune à 573 nm relative à la transition  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$  [62].

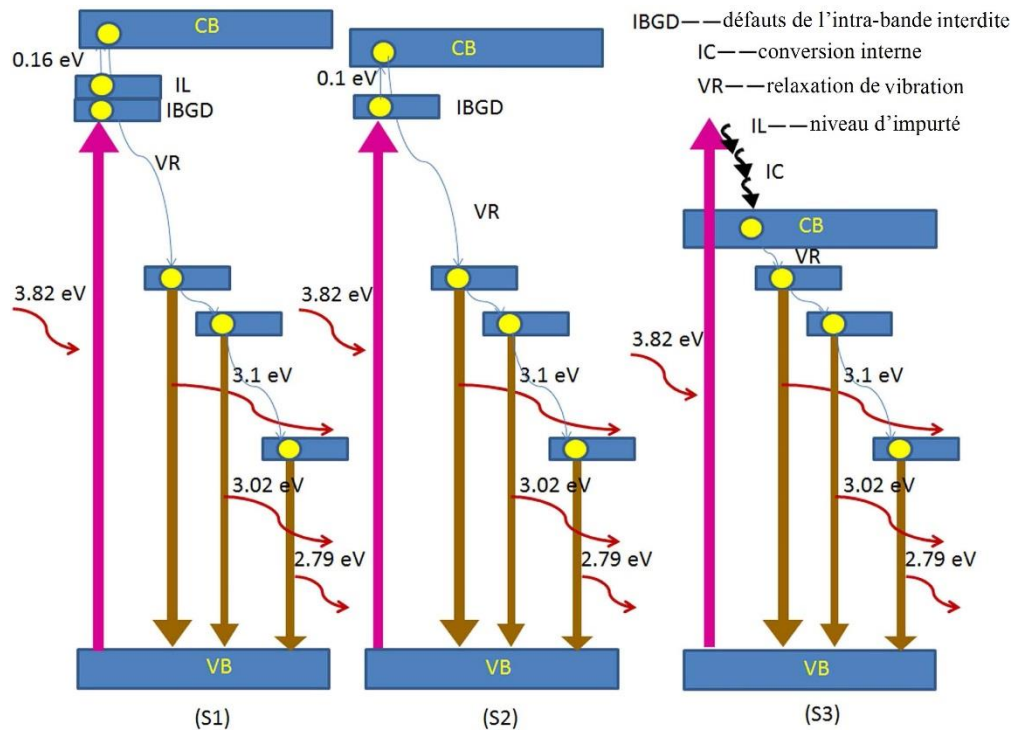
Les méthodes de préparation et par conséquent, la morphologie, la pureté et la taille de particules ont un effet sur les propriétés optiques et fluorescentes des matériaux dont  $ZnAl_2O_4$  [60]. Généralement, les plus petites particules ont relativement une grande surface spécifique, et ont donc une plus grande quantité de liaisons insaturées et pendantes (*dangling*) à la surface de la particule. Cela affecte les niveaux de défauts et propriétés de fluorescence de la poudre. Avec une diminution de la taille des particules, les valeurs d' $E_g$  de semi-conducteurs de taille nanométrique augmentent menant à une évidente réduction de l'intensité d'émission de fluorescence. Sous une excitation de 325 nm, des phosphores de  $ZnAl_2O_4$  préparés à partir de différents sels d'aluminium ; ( $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  noté (S2),  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  : (S1) et  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  : (S3) par le procédé de gel de Polyacrylamide modifié) montrent des émissions bleus qui s'accroissent avec la pureté de la phase de l'AZ obtenue, respectivement (fig.1.8) [60].



**Fig.1.8 Spectres de fluorescence d'échantillons  $ZnAl_2O_4$  obtenus à partir de (S1)  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ , (S2)  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  et (S3)  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  [60]**

Pour comprendre le mécanisme de fluorescence du système  $ZnAl_2O_4$ , Wang et al. ont proposé un diagramme de bande schématique pour illustrer le procédé d'excitation et d'émission basé sur leurs résultats expérimentaux [60]. La figure 1.9 illustre ce diagramme. Il est connu que les orbitales  $Al^{3+} 2p$  et  $s$  situées à la partie supérieure des orbitales  $Al^{3+} 2p$

forment le bord majeur de la bande de conduction (CB) de  $ZnAl_2O_4$ , et la bande d'hybridation composé des orbitales  $O^{2-} 2p$  et  $Zn^{2+} 3d$  compense le haut de la bande de valence (VB). Lorsque la valeur d' $E_g > \lambda_{exc}$ , (3,82 eV contre 325 nm) on peut voir qu'une transition d'un électron se produit à partir de VB vers le niveau de l'énergie des défauts de l'écart intra-bande (*intra band gap defects* IBGD) (Fig.1.9 (S1) et (S2)). Après cela, l'électron sera entraîné par de transition continue de l'IBGD vers la CB. Ensuite, l'électron sur la CB descend au bas niveau d'énergie au travers la perte d'énergie par la vibration de relaxation (VR). Finalement, l'électron sur le niveau d'énergie faible subit à une recombinaison radiative avec un trou dans la bande de valence, accompagné de trois émissions de lumière bleue. L'impureté ( $SO_4^{2-}$ ) dans le spécimen S1 joue un rôle crucial pour promouvoir la transition d'électrons à partir du (niveau d'impureté) IL à CB et améliore les propriétés de fluorescence. Lorsque  $E_g < \lambda_{exc}$ , la transition d'un électron se produit à partir de la VB au niveau de haute énergie (Fig.1.9 (S3)). Ensuite, l'électron sur le niveau d'énergie élevé descend à la CB par conversion interne. En même temps, l'électron sur la CB par VR descend au bas niveau d'énergie avec un accompagnement de perte



**Fig.1.9** Diagramme de bandes schématique pour le mécanisme de fluorescence d'échantillons  $ZnAl_2O_4$  obtenus par (S1)  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ , (S2)  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  et (S3)  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  [60]

d'énergie. Enfin, l'électron sur le faible niveau d'énergie est soumis à une recombinaison radiative avec un trou dans la bande de valence, accompagnée d'une série d'émissions de lumière bleue.

### ***1.7 Applications de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>***

L'aluminate de zinc ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, est un composé semi-conducteur de large bande optique bien connu ( $E_g = 3,8$  eV) utilisé dans des dispositifs optoélectroniques UV, des revêtements antithermiques pour les vaisseaux spatiaux, comme un matériau céramique travaillant à haute température, un revêtement optique, ainsi qu'un conducteur transparent.

En catalyse, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est très utilisé comme catalyseur et support de catalyseur dans la déshydratation, déshydrogénation, déidrocyclisation, hydrogénation la réduction catalytique sélective et les isomérisations [65]. Il a également été extensivement employé dans la condensation déhydrogénative des alcools normaux, la mutilation des composés phénoliques et l'alkylation -N et 2-hydroxypéritine avec le méthanol [42]. Les nanoparticules de l'aluminate de zinc ont également été employées comme catalyseur pour l'oxydation de l'alcool benzyle avec une efficacité de conversion de 85 contre 60 % pour les spécimens préparées par la méthode verte (utilisation de l'extrait de la plante - *Opuntia delinii*) de traitement ou de chauffage par micro-ondes et la combustion conventionnelle [66].

Le système ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est utilisé comme catalyseur [67, 68, 69], senseurs de gaz polluants, toxiques et combustibles [69], support adsorbant pour la remédiation environnementale et la dégradation des déchets des matériaux biologiques, dans la décolorisation des polluants textiles ; tels que le méthyle orange (MO) et le bleu de méthylène (MB) sous irradiations UV où le mélange d'oxydes exhibe une meilleure performance catalytique que le ZnO seul.

ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> peut être utilisé en tant qu'anode des batteries d'ion-Li [44]. ZnO seul n'est pas un bon matériau d'anode pour les batteries à ion-Li, car il exhibe une pauvre cyclabilité électrochimique-Li. Cependant, quand il est mélangé avec un dérivé spinelle tel ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sa performance peut être améliorée.

ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est d'un très grand intérêt en tant qu'un matériau hôte phosphorique [6, 7, 59, 62, 64] pour les applications des dispositifs luminescents. Les films minces ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont très utilisés dans les écrans plats électroluminescents [7, 64] et panneaux d'affichage

couleur à écran plasma [7]. Pour ces applications, il est nécessaire de déposer des spécimens de bonne qualité émettant les trois radiations de base (bleu, vert et rouge).  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Mn}^{3+}$  a été également suggéré en tant qu'un bon vert-émettant phosphore cathodoluminescent pour les applications écrans à émission de champ (FEDs) [64]. Les phosphores semi-conducteurs dopés avec les ions de lanthanides, dont l'aluminate de zinc, et qui possèdent d'intéressantes propriétés optiques leur attribuant un potentiel d'application dans le design des matériaux optoélectroniques et surtout d'efficaces phosphores pour les écrans LED et panneau ou écran plat. Il est aussi utilisé pour préparer des films minces de d'autres oxydes mixtes, en raison de la difficulté à contrôler le processus et la vitesse des réactions rapides. Les films de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  peuvent être utiles pour la protection contre la corrosion à haute température par l'amélioration de la résistance à la corrosion des substrats métalliques, puisque des dépôts d'AZ sur acier sont réalisables par la méthode de micro-onde assistée par la technique hydro-thermique.

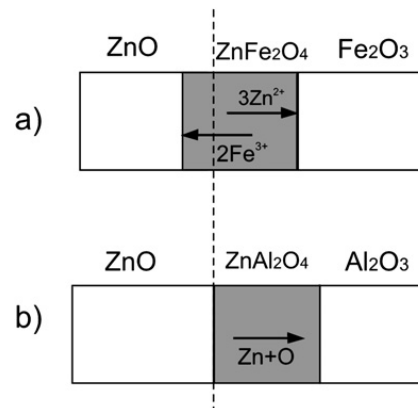
Très récemment, les résultats de l'étude de Suárez-Franco et al. (2013) suggèrent que l'aluminate de zinc nano-structurés en dépôts minces ou composites a un grand potentiel d'être utilisé dans les implants dentaires, les cavités orales et dans le domaine de l'ingénierie des tissus (de types individuels) par les applications médicales de substitutions [8]. L'étude a été menée dans le but d'investiguer l'effet de la morphologie de surfaces des films minces de l'AZn, préparés par spray pyrolyse et des pastilles par réaction chimique de co-précipitation, sur l'adhésion *in vitro* des cellules de matériaux, leurs fiabilité et leurs interactions avec les cellules ostéoplastiques. Effectivement, la biocompatibilité et l'attachement *in vitro* des cellules ostéoplastiques à ceux biocéramiques de la gahnite ont été d'une très grande réponse et que les propriétés morphologiques améliorent la fiabilité/prolifération des couches minces en comparaison avec les céramiques massifs du spinelle de zinc jusqu'à 60 à 80 %.

## ***1.8 Dépôt de l'aluminate de zinc***

### ***1.8.1 Méthodes de synthèse de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$***

$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  est conventionnellement synthétisé par plusieurs méthodes, les plus générales : réaction à l'état solide, entre oxydes de zinc et d'aluminium, qui requiert souvent des hautes températures de traitements et des temps de réactions très prolongés, par exemple 1300°C et 5 à 10 heures ou 24h à 500°C, respectivement [44, 70]. La réaction à

l'état solide a également d'autres inconvénients surtout le mauvais control de la stœchiométrie et la faible surface spécifique [2]. La réaction de l'état solide est de type :  $AO + B_2O_3 \rightarrow AB_2O_4$  (1.4). Les réactions de formation de spinelle sont généralement réalisées au niveau des interfaces planes ou sous forme de mélanges de poudres de deux oxydes binaires solides, ou un oxyde solide et une phase vapeur ou liquide, à des températures élevées ( $>1000^\circ\text{C}$ ). Le processus de croissance des oxydes spinelles classiques ( $ZnFe_2O_4$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $MgTi_2O_4$ ) implique ce qu'on appelle le mécanisme Wagner's de contre-diffusion de cations. La migration de cations à travers l'interface de réaction dans des directions opposées et le sous-réseau de l'oxygène restant essentiellement fixe, voir figure 1.10a [44]. La réaction de ZnO avec  $Al_2O_3$  donne le spinelle  $ZnAl_2O_4$  est cependant unique : le mécanisme de croissance comprend la diffusion à la fois de Zn et O et un transfert efficace unilatéral de ZnO dans  $ZnAl_2O_4$  (figure 1.10b). Cela signifie qu'un plan marqueur inerte placé à l'interface initiale sera trouvée à l'interface ZnO/spinelle pour la réaction ZnO- $Al_2O_3$ , alors que dans le cas de la réaction MgO- $Al_2O_3$ , le plan marqueur est dans la couche de spinelle.



**Fig.1.10 Schémas des deux principaux mécanismes de diffusion au cours de réactions à l'état solide les spinelles de formation. (a) La contre-diffusion Wagner. (b) la diffusion unidirectionnelle. La ligne pointillée indique l'interface initiale. Un plan marqueur inerte, placés à l'interface initiale sera déplacé à l'interface du ZnO/spinelle dans (b), et à l'intérieur de la couche de spinelle dans (a), divisant cette couche dans un rapport de 1: 3 en raison de de la neutralité charge du flux global de diffusion [44]**

Récemment, les voies chimiques ont été utilisées pour l'élaboration des poudres de  $ZnAl_2O_4$  comme la technique sol-gel qui consomme beaucoup de réactants, le procédé de microémulsion ou Co-précipitation, la voie hydro-thermique qui nécessite usuellement de

longs temps de réactions quand les faibles températures sont appliquées (par exemple à 260°C pendant 20h) [71, 72]. Dans le cas de la méthode sol-gel, la procédure n'est complètement pas économique à cause des précurseurs métal-organiques chers et la nécessité d'emplois des post-traitements thermiques. Des fines poudres sont généralement synthétisées par ces voies chimiques, seulement il est difficile de les utiliser pour obtenir des couches minces de l'oxyde ternaire  $ZnAl_2O_4$ . Tiang et al. ont développé une simple procédure de préparation basée sur la technique d'évaporation induisant l'auto-assemblage (EISA), *evaporation-induced-self-assembly*, utilisant le chlorure d'aluminium et de zinc comme précurseurs inorganiques, triblock copolymère Pluronic F-127 comme agent directeur de la structure. Dans la stratégie des auteurs, la vitesse d'hydrolyse des espèces inorganiques peut être contrôlée par l'interaction de la liaison d'hydrogène des atomes H de  $NH_3.H_2O$  et les atomes d'oxygène du surfactant EO [2]. Par conséquent, les précurseurs inorganiques peuvent s'hydrolyser lentement pour produire des espèces inorganiques plus petites que le sédiment massif. A cause de la même vitesse à l'hydrolyse des sels de zinc et d'aluminium, l'introduction d'un agent surfactant avec les chlorures de zinc et d'aluminium a été ajoutée pour l'obtention des films de l'AZ surtout que des couches minces méso-poreuses (denses) de  $ZnAl_2O_4$  ont été très peu synthétisées par la méthode EISA au paravent de leur recherche.

La voie de préparation des nano-phosphores appelée verte connaît une très grande demande parce qu'elle est non-toxique, ses précurseurs utilisés sont environnementales et ne rejette pas de produits non souhaités etc. [61]. Les méthodes biosynthétiques peuvent donner une taille et une allure mieux définies que d'autres méthodes conventionnelles. En générale, la méthode de synthèse verte a été utilisée pour la préparation des nanoparticules d'or et d'argent utilisant différentes extraction de plantes. La plante du latex, par exemple, agit comme un agent stabilisateur et réducteur dans la synthèse des nanoparticules.

On a voulu se pencher sur la synthèse de  $ZnAl_2O_4$  du côté du type des produits primaires utilisés lors de son élaboration ainsi que les conditions de dépôt et de traitements thermiques fournies pour différentes méthodes chimiques notamment la technique de pulvérisation ultrasonique. Le tableau 1.6 regroupe les résultats de travaux de plusieurs équipes concernant la préparation de l'aluminate de zinc sous forme de couches minces ou composites. La première remarque est que l'espèce des précurseurs employés est souvent la même, tourne autour des sels d'acétates de nitrates ou de chlorures de zinc et d'aluminium.

Le fait de cerner la synthèse avec des sels donnés ou de l'entreprendre avec le même mode ne fait pas étendre n'importe quelle technique de synthèse et surtout ne réalise pas des dépôts qui peuvent avoir des propriétés physicochimiques nouvelles.

<i>Méthode de synthèse</i>	<i>Sels de métaux</i>	<i>T de dépôt (°C)</i>	<i>T de recuit (°C)</i>	<i>Phases</i>	<i>Notes</i>	<i>Réf</i>
<b>Spray ultrasonique pyrolyse</b>	Acétate de zinc + chlorure d'aluminium	350-550	/	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ts = 550°C	Film amorphe à 350°C ZnO à 500°C 5 µm d'épaisseur	[7]
<b>Spray pyrolyse</b>	Nitrate de zinc Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + nitrate d'aluminium Al <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	450	500 – 850 (1h), air et sous atmosphère contrôlée (H <sub>2</sub> : N <sub>2</sub> = 5 : 95)	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , après recuit à 800°C	Amorphe avant recuit Couches minces d'épaisseur-1,5 µm	[73]
<b>Spray ultrasonique pyrolyse 1</b>	Acétate de zinc + chlorure d'aluminium + H <sub>2</sub> O	300-550 (4 à 6 min)	/	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , à Ts = 550°C et ZnO à 450°C	Couches minces Film amorphe à 300°C ZnO à 450°C ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> à 550°C d'épaisseur-5 µm Diamètre des particules d <sub>1</sub> = 20±5 nm	[8]
					Conc. (%) des sels 0,05 M (a = b = c = 8,0859 Å)	
					Conc. (%) des sels 0,1 M	
					Conc. (%) des sels 0,05 M	

						Spinelles en poudre
<b>Précipitation chimique<sub>2</sub></b>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Chauffage de la solution à 250 (30min)	600 (14 h) des pastilles sous air			Taille des grains de 8,5±2,0µm Conc. (%) des sels 0,05 M
<b>Combustion Urea</b>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O + CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	Four 500 (<5 min)	/	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Phase unique		Spinelles en poudre Faible surface d'aire (32,91m <sup>2</sup> /g) D = 29,75 nm [74]
<b>Sol-gel</b>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	800-2h pour la nucléation de l'AZ	900-1100 (5h ou 10h)	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , après recuit à 900°C		Spinelles en poudre sphérique D = 18 nm [75]
<b>Microwave assisted hydrothermal</b>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Réactions hydrothermiques de micro-onde (250°C-5 min à 4h et P = 20 bar)	500-700 (5h)/poudre 1000 (5h)/Couchée mince	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> poudre après recuit à 500-5h		ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> en films minces après recuit à 1000°C-5h à partir de nanoparticules d'AZ préparées hydrothermiquement de micro-onde D = 2,4 nm Grande surface d'aire (220 m <sup>2</sup> /g) [3]
<b>Sol-gel</b>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O + Tri-sec-butoxyde d'aluminium	Solution (70-100°C/2h)	500-1000 (1h)	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , après recuit à 700°C		Surface à microstructure interconnectée [7]
<b>Co-précipitation<sub>1</sub></b>		700-4h				Spinelles en poudre
<b>Hydrothermique<sub>2</sub></b>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Réaction hydrothermique : 200°C-72h	/	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> en poudre		Surface d'aire <sub>1</sub> : 94,39 m <sup>2</sup> /g, Surface d'aire <sub>2</sub> : 254,76 m <sup>2</sup> /g [40]

Micro-onde/ hydrothermique	O			Surface d'aire <sub>3</sub> : 279,68 m <sup>2</sup> /g
	3			
	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Agitation 5h de la solution à T ambiante	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	AZ en poudre
Chauffage par micro-ondes <sub>1</sub>	O + H <sub>2</sub> O +	M : 400°C	quand la plante <i>Opuntia delinii</i> est utilisée	Spécimens amorphe pour les 2 méthodes sans l'extraction de la plante. [66 ]
Chauffage par combustion <sub>2</sub>	L'extraction de la plante <i>Opuntia delinii haw</i>	C : (2,45 GHz, 80W-10min)	/	R molaire Zn/Al = 1/2

Tableau 1.6 Etat d'art sur la synthèse de l'oxyde ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

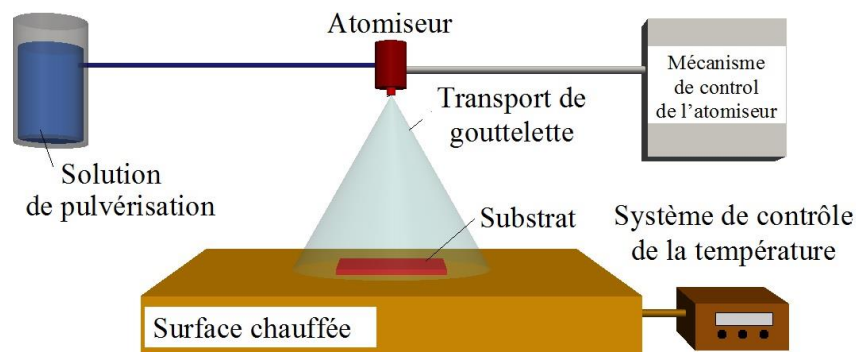
### 1.8.2 Spray pyrolyse

Le spray pyrolyse est une technique de synthèse simple et délicate principalement des poudre (employée par la compagnie Seattle Specialty Ceramics ensuite Praxair) [77], des revêtements céramiques [78] et des films épais et minces d'oxydes et de matériaux supraconducteurs [79]. Cette méthode d'un côté a le puissant avantage de combiner des grands taux de déposition dans un environnement ne nécessitant pas un vide et un bas coût de matériels [79] et d'un autre côté l'habilité de former des nanoparticules multi-composées puisque des solutions de différents sels de métaux peuvent être mixé et pulvériser. Elle a également des avantages comparée à d'autres techniques similaires (chimiques) comme le dépôt sur des géométries complexes de substrat, le revêtement relativement d'une haute, large et uniforme qualité ainsi que l'incorporation transparente dans un processus CMOS standard [80]. Le spray pyrolyse combine les aspects procédant en phase gazeuse et en précipitation de solution. La technique implique la formation d'un aérosol de gouttelettes du précurseur qui est délivré par un flux de gaz à travers une zone chauffée [77].

Les couches minces peuvent être déposées en utilisant des méthodes physiques ou chimiques. La pulvérisation pyrolyse est une technique qui utilise une solution liquide pour les dépôts de couches minces. Elle se caractérise par étant facile mais très sensible aux paramètres opératoires. Le schéma général simplifié pour le dépôt par pulvérisation

pyrolyse est représenté sur la figure 1.11, où trois étapes principales peuvent être examinées (dont est divisé le dépôt de couches minces par spray pyrolyse) :

- 1) Atomisation de la solution.
- 2) Transport aérosol de la gouttelette.
- 3) Décomposition du précurseur pour initier la croissance du film.



**Fig.1.11 Représentation schématique du procédé de dépôt de spray pyrolyse [80]**

### *1.8.2.a Principe et cinétiques impliquées dans le spray pyrolyse*

Le principe de base du spray pyrolyse chimique est que quand la gouttelette de la solution pulvérisée atteint le substrat chauffée, en raison de la décomposition pyrolytique de la solution, des films adhérents sont théoriquement déposés [81]. Dans ce processus la solution est atomisée en de fines gouttelettes connues par l'aérosol et pulvérisées par le moyen de l'air arrivant ainsi sur le substrat. A l'intérieure de la zone chauffée, le solvant s'évapore et les réactions prennent dans chaque particule pour former un produit de particule. Des particules denses et sphériques de taille nanométrique (de 20-1000 nm) peuvent être générées facilement dans un grand volume par cette méthode. Le phénomène entrant dans la préparation de films minces d'un oxyde de métal dépend de l'hydrolysatation de surface du précurseur de métal sur une surface de substrat chauffé conformément avec l'équation,  $MCl_x + yH_2O \rightarrow MO_y + xHCl$  (1.5) dans le cas où le précurseur est un chlorure du métal M, tel que Zn, Cd ou In...etc., qui formera le film d'oxyde. La formation du film dépend de la génération de la gouttelette, la réaction et l'évaporation du solvant qui se rapporte à la taille de la gouttelette. Quand la gouttelette se rapproche du substrat, juste avant que le solvant ne soit complètement retiré, ceci est la condition idéale pour la préparation du film [81].

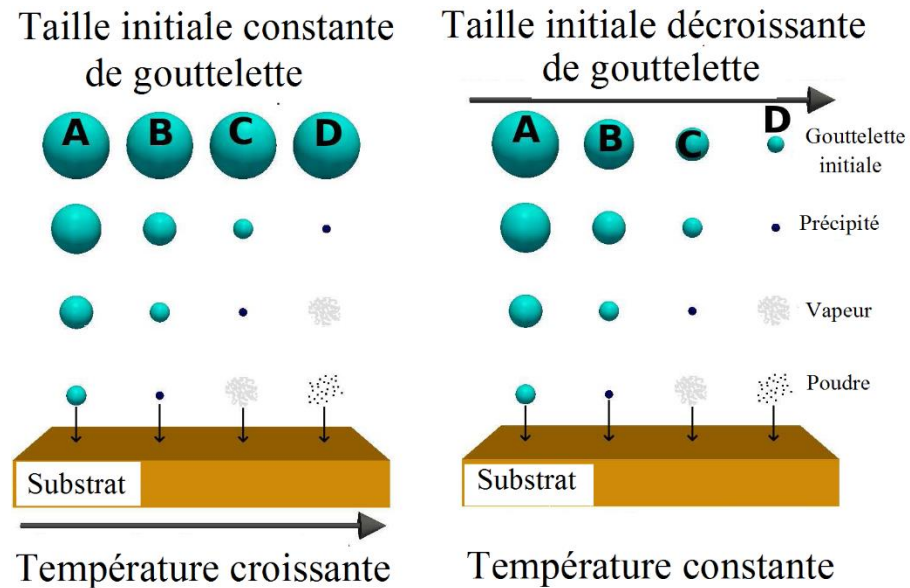
### *1.8.2.b ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> préparé par le spray pyrolyse*

García-Hipólito et al. ont été les premiers à investir, en début de la décennie précédente (2003), dans les propriétés luminescentes des couches minces de l'aluminate de zinc [7]. Les travaux leur précédents, de Matsui et al. et Zawadski et al. en (2001) et Stek et al. en (2000) ont traités les propriétés luminescentes des poudres de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  [82, 83 et 84]. Des films luminescents de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  : Eu (0 à 30 at. %) ont été déposés par la technique de spray pyrolyse ultrasonique [7]. La solution de départ utilisée était à base de l'acétate de zinc et le chlorure d'aluminium et les températures de substrats ( $T_s$ ) entre 350 et 550 °C. La phase cristalline de l'AZ n'apparaît que pour  $T_s = 550^\circ\text{C}$ . Lou et al. ont utilisés les nitrates de Zn et d'Al hydratés et une température de substrat relativement basse de 450°C [73]. Le recuit à une grande température (800°C) était capital pour donner  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Suárez-Franco et al. ont réalisés des dépôts par USP avec des  $T_s$  de 300, 450 et 550°C. Ces derniers étaient amorphes à 300, relatifs au ZnO à 450°C et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  de bonne qualité cristalline à 550°C.

### ***1.8.2.c Processus impliqués dans le dépôt par spray pyrolyse***

Il y a trop de processus qui se produisent successivement ou simultanément pendant la formation de film par spray pyrolyse (SP) [80, 81, 85, 86]. Ceux-ci comprennent l'atomisation d'une solution de précurseur, le transport et l'évaporation des gouttelettes, diffusion sur le substrat, séchage et décomposition du sel de précurseur. Cela rend la technique simple en sa pratique mais complexe par les phénomènes qui s'y impliquent. Viguié et Spitz classifient les processus de dépôt par spray chimique selon le type de réaction [85]. Dans le processus A, la gouttelette éclabousse sur le substrat, s'évapore et laisse un précipité sec dans lequel se produit la décomposition, c'est le régime de la plus basse température. Dans le processus B, le solvant s'évapore avant que la gouttelette n'atteint la surface et le précipité vient frapper sur la surface où se produit la décomposition (régime à température élevée). Dans le processus C, le solvant s'évapore quand la gouttelette se rapproche du substrat, puis le solide fond et s'évapore (ou se sublime) sans décomposition et la vapeur se diffuse vers le substrat pour subir une réaction hétérogène là, tel un procédé CVD ( $T$  est plus élevée). Dans le processus D, à des températures encore plus élevées, le composé métallique s'évapore avant d'atteindre le substrat, et la réaction chimique a lieu en phase vapeur [85]. La figure 1.12 est une schématisation des modifications physiques et chimiques que les gouttelettes éprouvent lors du transport de l'aérosol.

- L'atomisation dans la technique de spray pyrolyse est habituellement produite par : un jet d'air, ultrasoniquement ou électro-statiquement [78, 87]. L'augmentation de la pression du liquide provoque une augmentation directe du diamètre moyen des gouttelettes



**Fig.1.12 Modifications des gouttelettes pulvérisées pyrolytiquement durant leur transport à partir de la buse de pulvérisation au substrat [80]. Selon la température [85] ou la taille des gouttelettes sont variées [88], il y a quatre chemins potentiels que la gouttelette peut prendre en se déplaçant vers le substrat (A-D)**

[80, 87]. La taille de la gouttelette produite n'est liée à aucune propriété du fluide de la solution et ne dépend que de la densité de charge du fluide. La vitesse initiale de départ de la gouttelette est un paramètre important car elle détermine le débit auquel les gouttelettes atteignent la surface du substrat, le taux de chauffage de la gouttelette et le temps que la goutte reste en transport. Il a également été déterminé que le débit a une très faible influence sur les caractéristiques de projection. Les modes cône-jet et multi-jets sont les plus importants pour le dépôt de pulvérisation [89].

- Dans la forme d'aérosol, les gouttelettes sont transportées avec l'objectif que le plus grand nombre possible de gouttelettes atteignent la surface. Des résultats expérimentaux indiquent que les particules solides peuvent se former lorsque la température du réacteur est faible, lorsque la concentration en précurseur de la solution est élevée et lorsque la vitesse du gaz porteur ( $N_2$ ) d'écoulement est faible, se reporter à la figure 1.12 [87, 90]. Comme la gouttelette traverse le milieu ambiant, il existe quatre forces agissant simultanément sur

elle, décrivant son trajet. Ces forces sont la force gravitationnelle, électrique, thermo-phorétique et de Stokes selon Sears et al. [91]. Les atomiseurs ultrasoniques sont entraînés électriquement ; un générateur électrique est mis en vibration à des fréquences ultrasonores à travers une buse de titane. L'augmentation de la fréquence peut entraîner des gouttelettes de petites tailles. Pour le dépôt de spray pyrolyse utilisant les atomiseurs à ultrasons et électrique (ESD), la force électrique est la principale composante qui entraîne les gouttelettes vers le bas. La force électrique agissant sur une goutte est généralement de plusieurs ordres de grandeur plus grande que la force de gravitation [92] est donnée par l'équation :

$$F_e = q_d E, \quad (1.6)$$

Où  $E$  est l'intensité du champ électrique généré et  $q_d$  est la charge de la gouttelette, qui dépend de son changement temporel, elle est donnée par :

$$q_d = 8\pi\sqrt{\gamma\epsilon_0 r^3} \cdot \frac{t}{t+t_0}, \quad t_0 = \frac{4}{b \operatorname{div} E} \quad (1.7)$$

Où  $\gamma$  est la tension de surface liquide-gaz,  $q_d$  est la permittivité électrique, et  $b$  est la mobilité ionique [80, 88].

La force thermo-phorétique est une force retardatrice, causant significativement la diminution la vitesse à l'approche du substrat chauffé. La force thermo-phorétique repousse les gouttelettes loin d'une surface chaude, parce que les molécules de gaz chaud du côté de la gouttelette rebondissent avec une énergie cinétique supérieure à celle du côté plus froid. [91]. Cette force dépend du gradient thermique dans l'environnement de transport. Les forces thermo-phorétiques conservent la plupart des gouttelettes loin de la surface dans le processus de pulvérisation non-électrostatique. Il a été conclu que le film croissant à partir de la vapeur de gouttelettes passe très près du substrat chaud de la même manière que le dépôt chimique en phase vapeur. Les gouttelettes qui frappent le substrat forment un dépôt poudreux. Les auteurs suggèrent que le forcing des gouttelettes proche du substrat tout en évitant le contact réel permettrait d'améliorer l'efficacité de la croissance du film [87, 91].

L'équation régissant la force de la thermo-phorétique force est donnée par :

$$F_t = \frac{3\pi\eta_a^2 r}{\rho_a} \cdot \frac{3\kappa_a}{2\kappa_a^2 + \kappa_d} \cdot \frac{\nabla(T_d)}{T_a}, \quad (1.8)$$

Où  $\eta_a$  est la viscosité de l'air,  $T_d$  est la température des gouttelettes,  $T_a$  est la température de l'air,  $\rho_a$  est la masse volumique de l'air et  $\kappa_a$  et  $\kappa_d$  sont la conductivité thermique de l'air et la gouttelette, respectivement. Il convient de noter que (1.8) est seulement valable pour des

gouttelettes dont le rayon est plus grand que le moyen libre parcours des molécules d'air [80]. Siefert et al. ont calculé que seulement les gouttelettes, avec un rayon plus grand que 5  $\mu\text{m}$ , contribuent à la formation de leur film à une température de substrat de 430 °C [93]. Cette valeur dépend de la composition de la solution, la tension appliquée et la température de dépôt. Le solvant est entièrement vaporisé en petites gouttelettes qui auront pour conséquence la formation de poudre. L'évaporation du solvant pendant le transport conduit à une réduction et à l'élaboration d'un gradient de concentration à l'intérieur de la gouttelette. Le précurseur précipite sur la surface de la gouttelette, lorsque la concentration en surface est supérieure à la limite de solubilité. La précipitation se produit en raison de l'évaporation rapide du solvant et la lente diffusion du soluté. Il en résulte la formation d'une substance poreuse et par la suite des particules creuses, qui ne sont pas souhaitées dans la formation du film, car ils augmentent la rugosité du film [80]. L'augmentation de la température du gaz entraîne un gradient de concentration abrupt à l'intérieur de la gouttelette [94]. Les particules creuses indésirables se forment lorsque les gouttelettes sont grandes et la concentration en nombre de gouttelettes est faible. Les petites gouttelettes produisent des particules solides, car la distance de diffusion pour le soluté est plus courte, ce qui conduit à une distribution plus uniforme de la concentration à l'intérieur de la gouttelette [95]. Oh et Kim ont montré que le rendement de dépôt et la zone revêtue augmentent avec la quantité de la solution pulvérisée, soit le nombre de gouttelettes (augmenter le temps de dépôt) [96].

- La décomposition du sel joue un rôle important dans la technique de pulvérisation pyrolyse. Bien que tous les processus se produisent pendant le dépôt, le procédé C, dépôt pareil que le CVD est souhaitable pour obtenir un film dense de haute qualité [80]. Comme le précipité atteint le voisinage immédiat du substrat, il est converti en un état de vapeur et il est soumis à une réaction hétérogène [88]. En outre, un modèle similaire au dépôt CVD est suggéré (par Filipovic1 et al.), lorsque les gouttelettes peuvent être considérés comme un flux et non pas en tant que particules individuelles et quand elles s'évaporent près de la surface avant de contacter la plaquette entièrement sous forme liquide [80]. Le taux de croissance dans un procédé de dépôt par pulvérisation est linéairement dépendant du temps de pulvérisation et de façon logarithmique dépendant sur la température du substrat [90].

Il est souvent suggéré que le procédé CVD modifié se produit dans la formation de film près de la surface du substrat. Toutefois, de nombreuses observations contredisent

l'implication d'un modèle avec un caractère CVD. Des efforts supplémentaires sont nécessaires pour clarifier le modèle de dépôt de film plus en détail [87]. Selon Perednis et Gauckler, Choy et al. ont proposé un modèle appelé le processus de dépôt de spray électrostatique assisté en phase vapeur [87, 97]. Des films CdS poreux et amorphes ont été obtenus en dessous de 300°C (processus I). A des températures de substrat élevées (>450°C) des films en poudre ont été produits en raison de la vaporisation et décomposition du précurseur avant d'atteindre le substrat (processus III). A 300-450°C, les deux processus peuvent se produire. Les auteurs suggèrent qu'à la température optimale (400-450°C) le solvant s'évapore à proximité sur le substrat, et le précurseur est volatilisé près de la proximité immédiate du support et adsorbé sur la surface, suivie d'une décomposition pour donner un film dense avec une bonne adhérence (procédé II). Cela correspondrait à nouveau à une réaction de CVD hétérogène. La présence de grandes particules sur la surface a été attribuée aux très grosses gouttelettes qui ne pourraient pas se décomposer par la voie CVD quand ils arrivent au niveau du substrat. Stryckmans et al. proposent que l'acétylacétonate d'Mg ( $\text{Mg}(\text{acac})_2$ ) se décompose en un fragment organique gazeux ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ ) et un composé liquide contenant du magnésium ( $\text{MgC}_5\text{H}_7\text{O}_2$ ) [98]. Le composé contenant Mg se dégrade lentement pour former MgO et des résidus organiques et fragment gazeux est dégradé en molécules plus petites à 265°C. Entre 265 et 600°C,  $\text{MgC}_5\text{H}_7\text{O}_2$  est partiellement évaporé. Des films lisses ont été déposés dans la gamme 350-420°C, cependant quelques fissures ont été observées.

En résumé, selon Perednis et Gauckler la qualité et les propriétés des films sont principalement fonction des paramètres du procédé spray pyrolyse. Le paramètre le plus important est la température de surface du substrat. Les films sont rugueux et plus poreux quand la température du substrat est élevée. Si les températures sont trop basses les films sont fissurés. Entre les deux, des films lisses denses peuvent être obtenus. La température de dépôt influe également sur la cristallinité, la texture et d'autres propriétés physiques des films. La solution (types et concentration de précurseurs, types et quantités de solvants et leurs points d'ébullitions, aditifs) est un second paramètre important de la pulvérisation qui affecte la morphologie et les propriétés des dépôts.

#### ***1.8.2.d Modèles de dépôt d'oxydes mixtes par spray pyrolyse***

Il est souvent supposé qu'un mécanisme CVD est actif dans la formation de films denses. Cependant, la formation de films à partir de nitrates non volatiles, des températures de dépôt faibles, et des lamelles (*splats*) observées sur la surface du film contredit un procédé CVD. Matsuzaki et al. ont préparés des films YSZ en utilisant volatile octylates de zirconium et d'yttrium comme précurseurs à des températures inhabituellement élevées de substrat 600-750°C [99]. Deux réactions possibles pour la croissance du film ont été considérées, à savoir les précurseurs atteignent la surface du substrat à l'état liquide et pyrolyse, ou les gouttelettes se transforment en vapeurs et forment le film par le procédé CVD. Afin de choisir le mécanisme de croissance, la teneur en oxyde d'yttrium dans le film a été mesurée. La solution et le film déposé contenaient des teneurs semblables de l'yttrium après mesure et également aucune dépendance en température de la teneur de l'yttrium dans le film. Ces deux faits sont en contradiction avec un mécanisme CVD. Les pressions de vapeur des précurseurs d'yttrium et zirconium sont différentes, et donc des teneurs différentes en yttrium sont attendues dans le film et dans la solution. Etant donné que la pression de vapeur varie avec la température et que la dépendance en température de la teneur en yttrium dans le film est prévue. Comme cela n'a pas été le cas, ils ont proposé un mécanisme de dépôt sans caractère CVD.

Plusieurs approches ont été utilisées pour développer des méthodes mathématiques du procédé de spray pyrolyse. Une approche implique les modèles descriptifs qui considèrent principalement la physique et les étapes du procédé [100, 101]. Nakaruk et al. ont posé un modèle conceptuel du procédé supporté expérimentalement par le dépôt USP et le recuit de couches d'oxyde de titane. La température de dépôt et la taille initiale des gouttelettes sont les principaux paramètres qui contrôlent les propriétés du film [100]. L'évaporation et la croissance des particules ont été modélisées à l'aide d'approches différentes. La formation de particules solides dans la synthèse de pulvérisation a été étudiée [102] et un modèle a été proposé pour l'évaporation des gouttelettes et les propriétés physiques transitoires de la gouttelette [103]. Une approche (CFD) ; Dynamiques du Fluide Computationnelle a été appliquée pour étudier le processus de dépôt [104, 105]. Le taux de croissance dans un procédé de dépôt par spray est linéairement dépendant du temps de spray et logarithmique dépendant de la température du substrat [80] selon :

$$\frac{dD}{dt} = A_1 e^{(-E/k_B T)}, \quad (1.9)$$

où  $D$  est l'épaisseur du film,  $A_1$  est le coefficient du taux de croissance,  $T$  est la température,  $t$  est le temps et  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

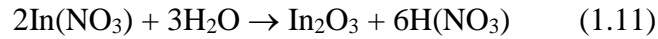
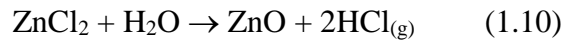
Les paramètres utilisés dans la modélisation associés aux étapes principales (l'atomisation, l'évaporation, la réaction chimique et la croissance) de la technique sont listés dans le Tableau 1.7.

<i>Modèle</i>	<i>Type</i>	<i>Input</i>	<i>Output</i>	<i>Réf</i>
<b>Spray</b>	Modèle CFD	$T_s$ (température du substrat)	$T$ (Température)	[104]
		$V_i$ (vitesse initiale de la gouttelette)	$m_i$ (Masse initiale de la gouttelette) $d_d$ (Diamètre initiale de la gouttelette)	
<b>Évaporation</b>				
<b>Décomposition/ Réaction</b>	Modèle math	$P$ (pression)		[102]
		$T$ (Température)		
<b>Dépôt/ Croissance</b>	Modèle math	$m_i$ (Masse initiale de la gouttelette)	$m_f$ (Masse finale de la gouttelette)	[102]
		$d_d$ (Diamètre initiale de la gouttelette)		
<b>Dépôt/ Croissance</b>	Modèle math	$T$ (Température)	$x_{R,f}$ (Fraction finale du sel réactant)	[15]
		$C$ (Concentration initiale du précurseur) dérivée à partir de $m_f$	$d_f$ (diamètre finale de la gouttelette) $D_f$ (Épaisseur finale du film)	
<b>Dépôt/ Croissance</b>	Modèle math	$D_i$ (Épaisseur initiale du film) dérivée à partir de $d_f$	$D_f$ (Épaisseur finale du film)	[80]

**Tableau 1.7 Modèles du procédé de spray pyrolyse [107]**

Un modèle a été développé pour la croissance à la fois de (ZnO) seul et de l'oxyde mixte (ZnO+In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et corroboré par les données expérimentales par Khatami et al. [107]. L'approche dans ce modèle pendant l'étape de décomposition/Réaction est que la pyrolyse du précipité commence avant que le précipité n'atteint le substrat et la nucléation et croissance de films minces sur le substrat se produisent plus tard. Ensuite, une mince

couche continue d'oxyde de métal est synthétisée par la croissance des germes. La réaction chimique pour le système considéré peut être formulée sans l'intermédiaire de composés liquides de métaux :



Les résultats prédits démontrent les rôles importants que la température, la concentration et la durée de dépôt jouent sur la croissance de film. Les résultats indiquent qu'augmentant la concentration de précurseurs, les particules se développent plus rapidement et se développent en cristaux de grandes dimensions. A faible concentration, les particules sont plus petites et la distribution de taille est moins homogène. La précision du modèle s'améliore de manière significative aux températures élevées de substrat pour lesquelles la vitesse de réaction est proche de l'état stœchiométrique.

### ***1.8.3 Contraintes dans les dépôts minces***

Le stress intrinsèque élevé dans les films minces peut causer des problèmes d'adhérence et compromettre leur fiabilité à long terme [108]. Les contraintes dans les films minces ont trois origines principales : intrinsèques, thermiques et mécaniques. Les contraintes intrinsèques et thermiques sont souvent désignées comme des contraintes résiduelles [109]. Aux températures de substrat inférieures à 20% du point de fusion, la contrainte intrinsèque en raison de l'ordre structural incomplet domine [108].

- *Contraintes thermiques* résultent de la différence de dilatations thermiques, quand le film et le substrat présentent des coefficients de dilatation thermique (CTE) différents. Le stress thermique survient en raison du changement de température [108, 109]. En raison que les dépôts de films sont généralement faits au-dessus de la température ambiante, le stress thermique apparait lors du refroidissement de la température de dépôt à l'ambiante [108].

- *Contraintes intrinsèques* résultent de la microstructure du film durant le dépôt ou la croissance [108, 109]. Ces contraintes ne sont pas dues au désaccord de maille ou thermique et sont donc appelées intrinsèques ou de croissance. Elles apparaissent lors du dépôt par un procédé (physique ou chimique) puisque la température de dépôt peut être en dessous, au-dessus ou égale à la température ambiante, selon le procédé.

Le stress intrinsèque peut être de tension ou compression selon le mode auquel les atomes sont déposés sur le substrat. Le stress de tension est dû aux micro-vides dans le film mince, en raison de l'interaction attractive d'atomes à travers les vides, figure 1.13.

Lorsque les films ont des interfaces parfaitement cohérentes avec leurs substrats, à savoir, lorsque les réseaux cristallins dans le film et les substrats sont parfaitement alignés, les *contraintes épitaxiales* (résiduelles) surviennent [110].



**Fig.1.13 Contrainte de tension, schéma conceptuel. Le film se veut 'plus petit' que le substrat pour s'y adapter parce qu'il a été 'tendu' [108]**

Le stress de compression est dû lorsque des ions lourds ou les particules énergétiques frappent le film en cours de dépôt. Il est généralement attribué au mécanisme '*atomic peening*' dans lequel les atomes neutres réfractés bombardent le film de plus en plus à des pressions de pulvérisation basse, figure 1.14.



**Fig.1.14 Contrainte de compression, schéma conceptuel. Le film tend à devenir 'plus grand' que le substrat pour s'ajuster, car il a été 'comprimé' [108]**

Les mécanismes qui génèrent les contraintes intrinsèques ne sont pas bien caractérisés quantitativement. Ils comprennent la croissance des grains, l'annihilation de défaut, la transformation de phase, les effets de stress de surface et l'évaporation d'un solvant.

a- Effets du stress de surface ; la contrainte de surface  $f$  provoque une pression à l'intérieur d'un petit cristallite plus grande qu'à l'extérieur. Initialement, un cristallite de faible dimension a un paramètre de maille  $<a_f$ . Cependant, comme le cristallite croît le paramètre augmente à  $a_f$ . Comme le cristallite est contraint par le substrat à ce stade, une contrainte de compression est générée dans le film.

b- Stress généré par la coalescence des joints de grains ; Dans les premiers stades de la croissance du film, le film se compose de petits cristallites. Quand ces cristallites coalescent, une contrainte de tension est générée. Comme les cristallites croient, leur écart diminue, jusqu'à ce qu'il devienne si petit que la cohésion commence à se développer entre les eux. À certains endroits, les interactions entre les cristallites sont assez fortes pour combler l'écart par déformation élastique (des cristallites) [111, 112].

c- Génération de stress en raison de la croissance des grains ; les joints de grains sont moins denses que le réseau de grain. Par conséquent, l'élimination des joints de grains mène à une densification du film et à des contraintes de tension dedans. La réduction de l'aire des joints de grains fournit une force motrice pour la croissance des grains. D'autre part, la croissance du grain mène à l'augmentation du stress du film [113].

d- Génération de stress due à l'annihilation de l'excès de lacunes ; quand un film est déposé à basse température, la diffusion est faible et la concentration des lacunes est beaucoup plus élevée qu'à l'équilibre. Lorsque l'excès de lacunes est anéanti, le changement de volume associé entraîne une contrainte dans le film. Le volume tend à diminuer, donc le film développe sur le substrat une contrainte de tension [109]. Le stress dépend du site de l'annihilation.

e- Effets des impuretés ; l'oxygène en général, a l'effet le plus important sur le stress dans les films métalliques et tend à réduire la contrainte de tension.

f- Effet de la transformation de phase ; les transformations de phase entraînent souvent des changements de volume, et donc, le stress change.

En résumé, les contraintes intrinsèques naissent parce que généralement les films sont déposés dans des conditions hors d'équilibre. Les contraintes dans les petits cristallites peuvent être assez élevés.

### ***1.9 Aperçu sur l'oxyde de zinc***

ZnO est semi-conducteur de bande interdite directe d'énergie 3,37 eV (~3,4 eV). Il cristallise selon la structure hexagonale compacte du type würtzite [114]. Les paramètres cristallins de la structure ainsi que les principales caractéristiques physico-chimiques basiques des matériaux ZnO sont regroupés dans le tableau 1.8. Le dopage peut changer la largeur de la bande interdite ; exemple, le doage par Cd l'abaisse (aussi bas que ~3,0 eV), alors que l'Mg l'augmente (aussi haut que ~4,0 eV) [115]. Le gap optique du ZnO peut être

réglé par une substitution bivalente sur le site de cations pour produire des hétérostructures. Le dopage en d'électrons de ZnO non dopée a été attribué aux interstitiels de Zn, les lacunes d'oxygène ou d'hydrogène. Les niveaux de défauts intrinsèques qui conduisent à un dopage de type n se situent approximativement de 0,01 à 0,05 eV en dessous de la bande de conduction. Les propriétés optiques de ZnO, étudiés en utilisant la photoluminescence la photoconductivité et l'absorption reflètent une grande énergie de liaison d'exciton (~60 meV) et des états de gap découlant des défauts ponctuels [115]. La richesse en caractéristiques de l'oxyde de zinc et sa synthèse facile lui attribue une grande attention et application en tant que ; capteur, transistor à émission de champ, photo-détecteur ultraviolet, dans les systèmes biomédicaux tel que détecteur ultrasensible de séquences d'ADN [116-120]. L'utilisation d'ensembles de nano-tiges ZnO dans les capteurs photoconducteurs UV est attractif pour des applications pratiques en raison de la diversité des méthodes de fabrication de ces nano-tiges, leur grande disponibilité de surface et des excellentes propriétés physiques et chimiques [121, 122, 123]. La synthèse des nano-tiges peut se faire par voies (physique ou chimique) ; CVD, PLD ou MOCVD. Plus de développement doit être pris en compte pour réduire le nombre de défauts et améliorer la qualité de surface des réseaux de nano-tiges de ZnO préparées.

<i>Propriété</i>	<i>Valeur</i>
<b>Paramètres de maille à 300 K :</b>	
$a_0$	0,32495 nm
$c_0$	0,52069 nm
$a_0/c_0$	1,602 (1,633 pour la str. hexagonale compacte)
$u$	0,345
<b>Densité</b>	6,606 g/cm <sup>3</sup>
<b>Phase stable à 300°K</b>	Würtzite
<b>Point de fusion</b>	1975°C

<b>Conductivité thermique</b>	0,6, 1-1,2
<b>Coefficient d'expansion linéaire (°C)</b>	$a_0 : 6,5 \times 10^{-6}$ , $c_0 : 3,0 \times 10^{-6}$
<b>Indice de réfraction</b>	2,008, 2,029
<b>Énergie du gap</b>	3,4 eV
<b>Concentration de porteurs intrinsèque</b>	$<10^6 / \text{cm}^3$
<b>Énergie de liaison d'exciton</b>	60 meV
<b>Masse effective d'électron</b>	0,24
<b>Mobilité Hall de l'électron à 300°K pour une faible conductivité de type n</b>	8,656
<b>Masse effective de trou</b>	0,59
<b>Mobilité Hall du trou à 300°K pour une faible conductivité de type p</b>	8,656
<b>Taux de dopage</b>	(de l'ordre de $10^{20}$ atomes/cm <sup>3</sup> )
<b>Résistivité électrique</b>	(de l'ordre de $10^{-4}$ Ω.cm par dopage)

Tableau 1.8 Propriétés de ZnO würtzite [115]



# **Chapitre II**

## ***Techniques Expérimentales***

Ce chapitre décrit les conditions expérimentales selon lequel ce travail de mémoire s'est déroulé. La première partie aborde les conditions de dépôt et de traitements thermiques des films  $ZnAl_2O_4$  par la méthode de spray pyrolyse. La seconde partie est relative aux méthodes de caractérisation employées surtout pour l'identification structurale de nos spécimens.

## ***II.1 Elaboration des échantillons***

### ***II.1.1 Conditions de dépôt***

Au niveau du «*Laboratoire de Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques*» (LSPI<sup>2</sup>) de l'université de Khenchela ont été préparés les échantillons sur lesquels porte notre étude. Ces derniers ont été synthétisés par la méthode de spray ultrasonique.

#### ***II.1.1.1 Principe général du procédé spray***

Une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air ou dans une enceinte sous un vide, environ, de 50 Torr.

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

- (1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- (2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

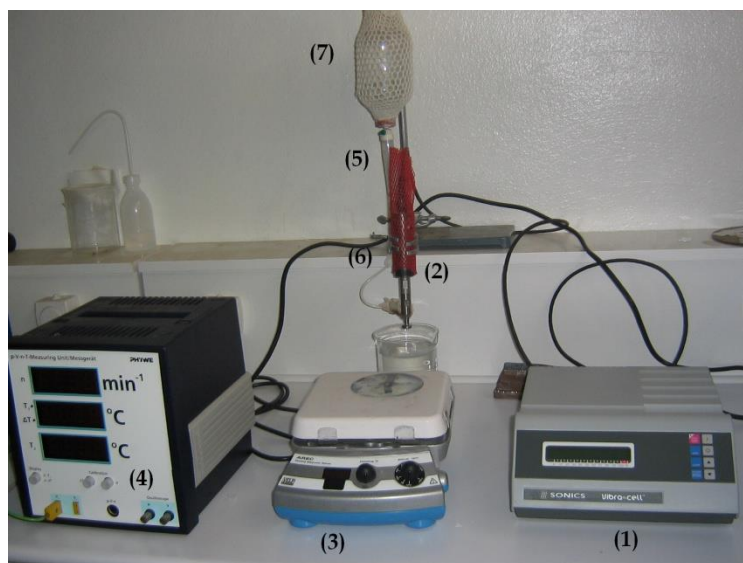
Le dépôt de couches minces par la technique de spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé. Les gouttelettes arrivant sur le substrat conduisant à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface.

#### ***II.1.1.2 Montage expérimental de déposition***

Il s'agit d'un bâti monté au niveau du laboratoire. Ce dernier est construit à partir d'un ensemble de dispositifs simples et assez peu coûteux où les bienveillants responsables ont apportés certaines modifications et une mise au point de façon à réaliser des films homogènes. Le schéma de l'ensemble du système de dépôt est montré sur la figure (II.1).

Les principaux éléments du montage sont :

1. Alimentation électrique de l'atomiseur à ultrasons.
2. Transducteur piézoélectrique et sonde d'atomisation.
3. Un porte substrat + chauffage par effet joule + Régulateur de température.
4. Bloc de mesure de la température.
5. Chambre à compte-gouttes.
6. Rampe à molette qui régule le débit.
7. Flacon porte solution.



**Fig. II.1 Dispositif complet de dépôt de couches minces par la technique de Spray ultrasonique.**

### *II.1.1.3 Préparation des solutions*

Pour aboutir à un dépôt de l'aluminate de zinc par SPC, plusieurs étapes sont essentielles. Ces étapes consistent en la préparation des solutions, le nettoyage du substrat, la réalisation de la déposition du film et ensuite le traitement thermique des différents échantillons réalisés.

Il y a deux solutions à préparer à partir de précurseurs (nitrates) qui représentent les sources de métaux et réactifs solides dans les solutions employées dans la pulvérisation, selon des concentrations de sels bien différentes. On fait dissoudre ses sels de métaux dans le solvant qui est l'eau distillée sans agitation magnétique ni chauffage. Les précurseurs en poudre choisis pour leurs abondances dans la préparation de nos solutions sont les nitrates de zinc et d'aluminium hydratés soit  $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$  et  $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ .

Le contrôle des concentrations de sels dans la solution à déposer en pratique est traduit par leurs pesés. On pèse les poudres dans une balance analytique d'une précision de 0,0001 g. On a préparé deux solutions qu'on a noté *Sol 1* et *Sol 2*, où on a dissout les nitrates de zinc et d'aluminium dans l'eau distillée avec des concentrations précises. Le rapport molaire dans les solutions *Sol 1* et *Sol 2* respectivement est égal à  $n_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 1/2$  et  $n_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 1$  respectivement. Le tableau 2.1 donne la composition des deux solutions par les concentrations des deux précurseurs constituants chacune des solutions et le volume de l'eau distillée correspondant. On y ajoute aux solutions préparées quelques gouttes d'acide acétique.

$n_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$  : est le nombre de Moles de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans la *sol 1*

$n_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$  : est le nombre de Moles de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  dans la *sol 2*

<i>Paramètres</i>	<i>Solutions</i>	
	<i>Sol 1</i>	<i>Sol 2</i>
<b>Concentration de</b> $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,006 M	0,006 M
<b>Concentration de</b> $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0,012 M	0,006 M
<b>Volume de H<sub>2</sub>O</b>	10 ml	10 ml

**Tableau 2.1 Composition par les sels de métaux et le volume du solvant dans les solutions utilisées ; *sol 1* et *sol 2***

Un deuxième processus de dépôt a été mené en utilisant le produit de calcination du sel de sulfate d'aluminium hydraté. On a préparé trois solutions qu'on a noté *Sol 1*, *Sol 2* et *Sol 3* où on a dissout les sels de zinc et d'aluminium dans l'eau distillée avec des concentrations précises. Pour comprendre l'effet du solvant sur la nature cristalline des phases déposées et améliorer l'adhérence des dépôts, on a dissous les solutions *Sol 2* et *Sol 3* dans un volume d'eau plus important ;  $V_2$  égal à 1l comparé au premier volume  $V_1$  de 100 ml. Le tableau

2.2 donne la composition des 03 solutions en concentration des deux précurseurs constituants chacune de ces solutions et le volume de l'eau distillée correspondant. On a ajouté aux solutions préparées quelques gouttes d'acide acétique. La température de surface du substrat est de  $T_s = 570^\circ\text{C}$  (*sol 1*) et du chauffage du substrat est de  $T_{cs} = 570^\circ\text{C}$  (*sol 2*) et  $600^\circ\text{C}$  (*sol 3*). Le chauffage de la plaque s'arrête instantanément dès que la température souhaitée est affichée par le régulateur. La température de la plaque est généralement estimé inférieure à celle à la surface du substrat réellement.

Paramètres	Solutions				
	Sol 1	Sol 2		Sol 3	
Concentration de $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$C_1 = 0,06 \text{ M}$	$C'_1 = 0,06 \text{ M}$	$C''_1 = 0,06 \text{ M}$	$C^*_1 = 0,06 \text{ M}$	$C`_1 = 0,06 \text{ M}$
Concentration d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ calciné (à $795^\circ\text{C}$ -3h dans <i>Sol 1</i> et <i>Sol 3</i> ) et (à $785^\circ\text{C}$ -3h dans <i>Sol 2</i> )	$C_2 = 0,12 \text{ M}$	$C'_2 = 0,06 \text{ M}$	$C''_2 = 0,06 \text{ M}$	$C^*_2 = 0,06 \text{ M}$	$C`_2 = 0,06 \text{ M}$
Volume de $\text{H}_2\text{O}$	$V_1 = 100 \text{ ml}$	$V_1 = 100 \text{ ml}$	$V_2 = 1000 \text{ ml}$	$V_1 = 100 \text{ ml}$	$V_2 = 1000 \text{ ml}$

**Tableau 2.2 Composition par les sels de métaux et le volume du solvant dans les solutions utilisées ; *sol 1*, *sol 2* et *sol 3***

Un troisième processus de dépôt a été également employé pour améliorer la qualité des dépôts, en préparant une solution à base d'acétate d'aluminium ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlO}_4$ ) et de chlorure de zinc hydratés de pureté (99,9%) et en apportant des modifications au bâti de pulvérisation. Quelques gouttes d'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) pour empêcher la formation des hydroxydes. La synthèse est faite par une double pulvérisation simultanée des deux solutions comportant des sources de métaux différents. Le temps de dépôt était pendant 03h1/2 avec un très faible débit contrôlé par un régularisateur de débit adapté. Les dépôts ont été réalisés à l'air libre. Le recuit de la série d'échantillons obtenus est entre  $450$  et  $650^\circ\text{C}$  durant 2 heures. La température de chauffage du substrat était de  $450^\circ\text{C}$ .

### II.1.1.4 La réalisation de la déposition de films

Après la préparation des solutions et le nettoyage des substrats, qui sera décrit par la suite, vient la mise en pratique du dépôt de films par pulvérisation ultrasonique des solutions. Pour ce faire, le montage doit être fonctionnel et les conditions de dépôt bien étudiées. Les conditions expérimentales d'un dépôt par spray ultrasonique sont principalement la température de chauffage du substrat  $T_s$ , et le temps de dépôt  $t$ .

D'autres conditions peuvent être signalées mais qui ont un impact sur la qualité du dépôt (la rugosité, l'homogénéité, la transparence...etc.) et non pas sur sa nature cristalline, comme la distance atomiseur-substrat et le débit du dépôt...etc. Dans notre travail de synthèse, les dépôts ont été réalisés avec un débit de 0,2 ml/min et le pH des deux solutions est de valeur égale à 8.

Le tableau 2.3 regroupe les conditions jugées essentielles dans le cas des dépôts par les sels de nitrates. A savoir,  $T_s$  et  $t$  ainsi que la désignation de chaque échantillon.

Désignation des échantillons		Conditions de dépôt	
		$T_s$ (°C)	$t$ (min)
Sol 1	Sol 1 530 ( $T_{rect}$ )	530	30
	Sol 1 490 ( $T_{rect}$ )	490	30
	Sol 1 430 ( $T_{rect}$ )	430	30
	Sol 1 410 ( $T_{rect}$ )	410	30
Sol 2	Sol 2 530 ( $T_{rect}$ )	530	30

**Tableau 2.3 Conditions expérimentales de dépôt :  $T_s$  température de chauffage du substrat et temps de dépôt**

### II.1.2 Substrat utilisé

Les couches minces de  $ZnAl_2O_4$  ont été déposées sur les substrats de lames de verre sodocalcique polies deux faces (couvre-objets pour microscope) destinés pour la

caractérisation optique. La qualité du dépôt et par suite celle du composé final dépend de la propreté et de l'état du substrat. Les films sont donc effectués sur des substrats de verre qui ont une résistivité de  $10^{13} \Omega\text{cm}$ . Les substrats de verre sont découpés suivant des formes rectangulaires de dimensions ( $4 \times 1,5 \text{ cm}^2$  de longueur  $\times$  la largeur) et de 1,2 mm d'épaisseur. Le quartz a été aussi utilisé pour supporter le traitement thermique à haute température.

### *II.1.2.1 Nettoyage des substrats*

Le nettoyage des substrats est donc une étape très importante avant le dépôt des films : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Pour effectuer l'étude de préparation des couches minces de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , nous avons utilisé des substrats en verre ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car la formation et en général les caractéristiques physico-chimiques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface et peuvent être modifié.

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

- \* Les substrats sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- \* Dégraissage dans un bain de trichloréthylène pendant 5 min.
- \* Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min.
- \* Rinçage à l'eau distillée.
- \* Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat, ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée par ultrason.
- \* Séchage à l'aide d'un séchoir.

Le dégraissage est à la base de tous les traitements de surface. Son objectif est d'éliminer les matières graisses et également les poussières et autres agents formant une couche intermédiaire de faible cohésion.

### *II.1.3 Traitements thermiques*

L'étape final mais cruciale dans la synthèse des spécimens est le recuit thermique qui est un chauffage à une température donnée  $T_{\text{rec}}$  pendant un temps donné. Le recuit passe par un cycle ; d'une montée en température de 20 °C/min à la température de recuit (on va la désignée par  $T_{\text{rec}}$  dans notre rédaction) pendant un temps  $t$  (palier) est enfin un refroidissement à la température ambiante (le refroidissement peut être contrôlé et lent ou bien rapide par une trempe). Les recuits de nos films à  $T_{\text{rec}} = 700^{\circ}\text{C}$  pendant 01-h ont été effectués dans un four classique de type *Protherm*.

Le cycle de chauffage, pour tous les essais à l'exception des échantillons désignés par les références qui sont des échantillons de références pour les deux solutions *Sol 1* et *Sol 2* respectivement, est comme suit :

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

## ***II.2 Techniques de caractérisation***

Dans le but d'identifier structurellement nos échantillons et par la suite d'en conclure les bonnes conditions de dépôts par UPC, notamment la température de chauffage de substrat  $T_s$ , et les concentrations des sels de métaux leurs correspondantes pour une cristallinité du spinelle  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  nous avons eu recours à la méthode de diffraction des rayons X (DRX) consolidée par la technique d'analyse de spectroscopie d'absorption infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) et d'en apprendre l'usage. La microscopie électronique à balayage pour la morphologie équipé de la diffraction des électrons X (EDX) qui permet de caractériser l'échantillon (globalement ou ponctuellement) du point de vue de sa composition chimique en éléments constituants ainsi que la spectrométrie de photoémission des rayons X et spectroscopie UV-visible.

### ***II.2.1 Diffraction des rayons X***

#### ***II.2.1.1 Introduction (les rayons X)***

Les rayons X sont surtout connus du grand public pour l'imagerie médicale : radiographies et tomographie (*scanner*). Cependant, outre le fait qu'ils traversent facilement la matière, les rayons X ont d'autres propriétés intéressantes, ils interagissent de manière particulière avec la matière. Ceci permet de faire de l'analyse chimique.

Une première utilisation des rayons X pour l'analyse chimique est déjà présentée sur ce site : il s'agit de l'analyse élémentaire par fluorescence X ; cette technique permet de savoir quels sont les atomes qui composent l'échantillon à analyser et en quelles proportions. Mais elle ne dit pas comment sont organisés ces atomes, sous quelle forme chimique ils sont.

La diffraction des rayons X permet, elle, de connaître l'organisation de la matière. Par exemple, on peut distinguer les différentes alumines (oxydes d'aluminium) bien qu'elles aient tous exactement la même composition élémentaire. Cependant, cette technique ne peut s'utiliser que sur la matière cristalline, c.-à-d. Principalement les roches, les métaux, les céramiques, et certains produits organiques.

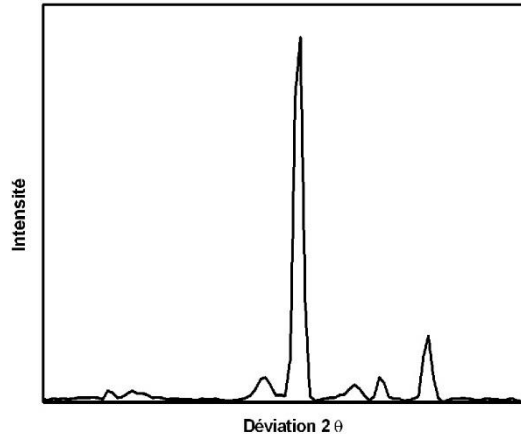
Une forme cristallographique donnée d'un composé chimique est appelée une «phase». En fait, le terme de phase est plus large et regroupe une quantité de matière homogène, ayant les mêmes caractéristiques physiques et chimiques. La méthode d'analyse s'appelle donc «recherche (ou identification, ou reconnaissance) de phases».

Par ailleurs, la diffraction des rayons X sur la matière cristalline permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation. Dans un premier temps, nous verrons la méthode de reconnaissance de phase (analyse chimique), avec les problèmes qui peuvent survenir. Puis, nous verrons les autres informations que l'on peut retirer des mesures [124].

### **II.2.1.2 Méthodes de mesure**

#### **II.2.1.2.1 Principes de base de la mesure - Méthode des poudres**

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des *maxima* dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  ("deux-thêta") du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le «diffractogramme» (*scan*), voir figure II.2.



**Fig. II.2** Diffractométrie X : mesure de l'intensité en fonction de l'angle  $2\theta$  de déviation

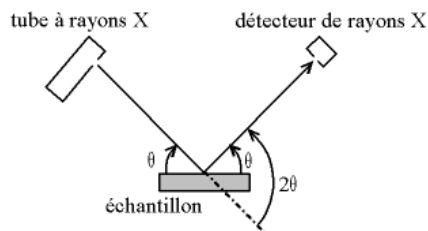
L'échantillon est une poudre homogène isotrope, ou bien un solide composé de minuscules cristaux soudés entre eux ; on parle de fait de «méthode des poudres» (on verra plus loin que l'on fait aussi de la diffraction sur monocristaux).

La source de rayons X est un tube sous vide, ou «tube de Coolidge», muni d'un dispositif permettant de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde (filtre, monochromateur) ; on travaille en monochromatique. Plusieurs montages différents permettent la mesure [125].

#### **II.2.1.2.2** *Diffractomètre Bragg-Brentano*

C'est le montage le plus courant. L'échantillon se présente comme une plaquette ; cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan.

Dans la configuration dite « $\theta$ - $\theta$ » ("thêta-thêta"), l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement, figure II.3. Si  $2\theta$  est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc  $\theta$  de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage.

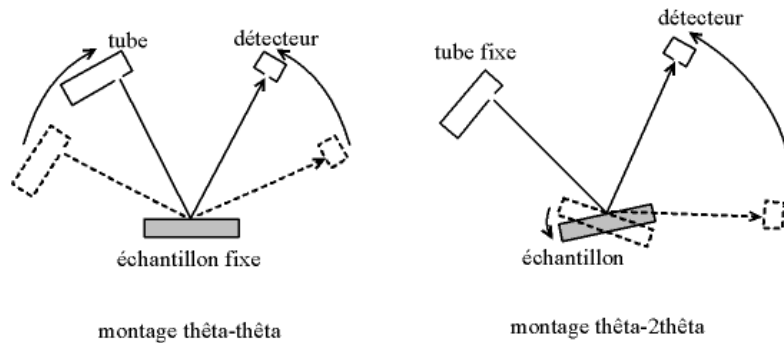


**Fig. II.3** Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano

Comme le tube à rayons X est la partie la plus lourde, on préfère souvent garder le tube fixe et faire bouger l'échantillon et le détecteur. On a alors le montage dit « $\theta$ - $2\theta$ » ("thêta-deux-thêta"), puisque le plan de l'échantillon fait un angle  $\theta$  avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle  $2\theta$  avec le même faisceau, figure II.4 [126].

Le montage de Bragg-Brentano présente l'avantage de récolter le plus d'intensité ; en effet, le faisceau sort divergent du tube, et du fait de la géométrie, il reconverge sur le détecteur. En fait, la convergence n'est pas parfaite (il faudrait un échantillon courbe et non pas plan), on parle donc de focalisation approchée (*parafocussing*).

Il y a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte-échantillon ( $\theta$ - $2\theta$ ) ou pour le tube à rayons X ( $\theta$ - $\theta$ ). Ce dispositif s'appelle un «goniomètre», puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction.



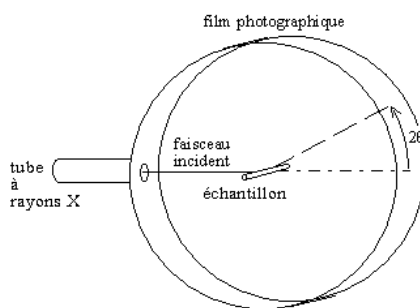
**Fig. II.4 Montage  $\theta$ - $\theta$  et  $\theta$ - $2\theta$**

Le tout est bien entendu enfermer dans un bâti blindé afin de confiner les rayons X (une exposition prolongée aux rayons X peut provoquer des cancers).

### II.2.1.2.3 Chambre Debye-Scherrer

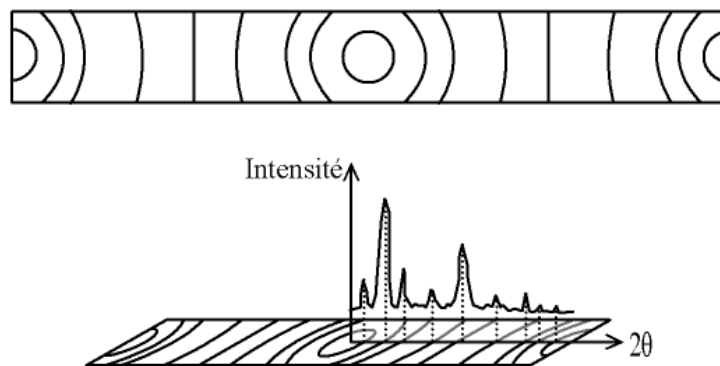
Cette chambre, représentée sur la figure II.5 est la plus simple dans le principe. L'échantillon se présente sous forme d'un tube de verre, ou «capillaire», rempli de poudre. Il est éclairé par une source fixe de rayons X. Il est au centre d'un cercle qui est un support pour un film photographique.

Les rayons X diffractés forment des cônes, donc en impressionnant le film, cela donne des cercles, ou «anneaux de Debye». On peut ensuite obtenir un tracé comme celui de la figure II.5 en traçant le niveau de noir en fonction de l'angle de déviation [127].



**Fig. II.5** Chambre de Debye-Scherrer

Pour la chambre Debye-Scherrer, le faisceau incident est un fin cylindre ; afin de ne pas surcharger la figure, nous n'avons donc pas représenté le tube à rayons X mais le collimateur qui met en forme le faisceau. Ainsi, l'inscription "tube à rayons X" signifie qu'il y a un tube (non représenté) à gauche du dispositif, alors que sur les schémas de diffractomètres Bragg-Brentano, l'inscription désigne le dessin tube (un rectangle ouvert). Notons que l'on peut maintenant remplacer le film photographique par un détecteur en mouvement, on obtient alors un signal de même nature que pour le diffractomètre Bragg-Brentano. En fait, le diffractogramme figure II.6 peut être vu comme une "coupe" du film photographique.



**Fig. II.6** Cliché de Debye-Scherrer - rapport avec une courbe  $I = f(2\theta)$

#### II.2.1.2.4 Montages spécifiques

Il existe des montages spécifiques pour certaines applications. Ce sont des adaptations des diffractomètres Bragg-Brentano, puisque ces appareils offrent le plus de souplesse et sont plus modernes que les chambres de Debye-Scherrer [128].

*Détecteur spatial*

Les détecteurs classiques sont dits "ponctuels", c.-à-d. qu'ils ne mesurent l'intensité qu'en un point (une position  $2\theta$  unique, moyennant l'ouverture du détecteur). Pour avoir des mesures plus rapides, il existe des détecteurs spatiaux, qui mesurent l'intensité sur une plage angulaire (en anglais, on les appelle PSD, *position sensitive detector*). La plupart des détecteurs permettent d'avoir un diffractogramme de quelques degrés de large, ce qui permet de suivre un pic en temps réel ; mais ils permettent aussi de faire un balayage rapide, c.-à-d. une mesure d'un diffractogramme complet en faisant bouger le détecteur ; un point  $2\theta$  donné du diffractogramme est mesuré pour plusieurs positions du détecteur (tant que le point est dans la fenêtre d'acquisition), il suffit alors d'additionner les intensités pour le-dit point, on a ainsi une grande intensité (donc un bon rapport signal/bruit) tout en ayant une mesure rapide [129].

Inel fabrique même un détecteur courbe couvrant  $120^\circ$ , ce qui permet d'acquérir un diffractogramme instantané (figure II.7).

Il existe aussi des détecteurs 2d, qui mesurent des portions d'anneaux de Debye. Notons que l'on n'est plus en géométrie de Bragg-Brentano, puisque les conditions de focalisation ne sont plus respectées [130].

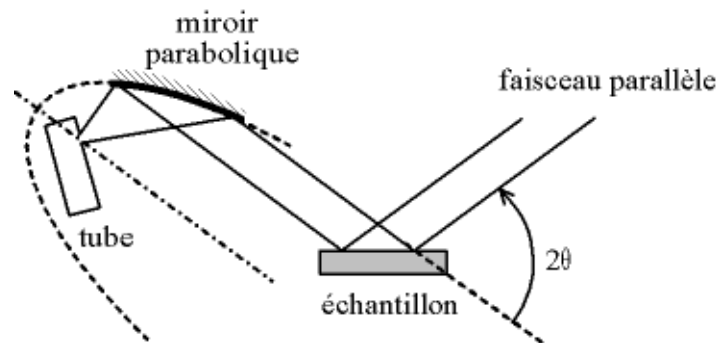
*Faisceau parallèle*

Les rayons X qui sortent du tube sont divergents, ce qui impose d'avoir un échantillon plan (sinon, ils ne reconvergent pas sur le détecteur). Cela n'est pas toujours possible, par exemple si l'on veut faire une mesure non destructive sur une pièce. Il faut alors travailler non plus en faisceau divergent, mais en faisceau parallèle. On utilise pour cela un miroir parabolique, voir figure II.8, le principe est semblable à celui d'un projecteur de lumière (ex. phare de voiture).

Il ne s'agit pas à proprement parler de miroir puisque les rayons sont déviés par diffraction et non par réflexion. Notons que l'on n'est plus en géométrie de Bragg-Brentano, le faisceau étant parallèle, il ne converge pas sur le détecteur.



**Fig. II.7** Diffractomètre Inel, muni du détecteur courbe (le tube est à droite et le détecteur à gauche)

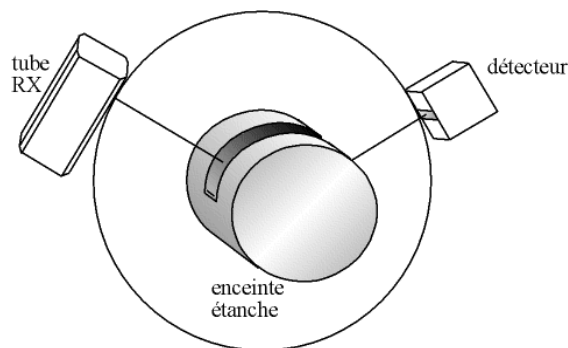


**Fig. II.8** Montage en faisceau parallèle avec un miroir parabolique

#### *Contrôle de la température et de l'atmosphère*

Il est possible de mettre une enceinte étanche autour du porte échantillon, enceinte munie d'une fenêtre en polymère laissant passer les rayons X (figure II.9). On peut ainsi contrôler la température (chauffage par une résistance chauffante, refroidissement par azote liquide) ainsi que l'atmosphère : air dont on contrôle l'humidité, gaz inerte ou gaz réactif, vide... On

peut ainsi suivre l'évolution des phases en fonction de la température et des réactions chimiques et suivre la déviation des pics (dilatation, relâchement des contraintes).



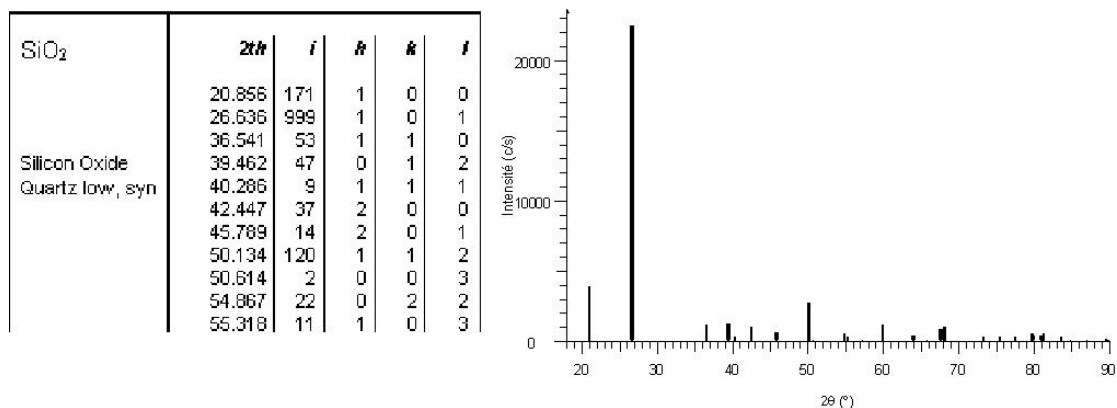
**Fig. II.9 Montage avec une enceinte étanche permettant de contrôler la température et l'atmosphère**

### II.2.1.3 Recherche et sélection de phase

#### II.2.1.3.1 Signature caractéristique d'une phase

Si l'on prend une phase pure on parle en anglais de *scan* - balayage) est toujours le même. Le diffractogramme (courbe  $I = f(2\theta)$ ) diffère d'une phase à l'autre. Il s'agit donc d'une véritable signature de la phase.

Pour chaque phase, on peut ainsi constituer une fiche selon la figure (II.10), une liste de pic ( $2\theta, I$ ) (position et hauteur des pics). La hauteur  $I$  est la hauteur relative par rapport au pic le plus grand de la phase, en % (le pic le plus grand a alors pour hauteur 100) ou en ‰ (le pic le plus grand a alors pour hauteur 1000) - par convention, le pic le plus grand d'une phase est souvent appelé «pic à 100 ‰», même si la fiche indique les hauteurs en ‰. Pour les distinguer, les pics d'une signature sont désignés par trois nombres entiers  $h, k$  et  $l$  placés entre parenthèse, appelés «indices de Miller». On a donc un pic (100) ("un-zéro-zéro"), un pic (110) ("un-un-zéro"), un pic (1-10) ("un-moins-un-zéro") etc... La signification de cette notation est vue plus loin [130].



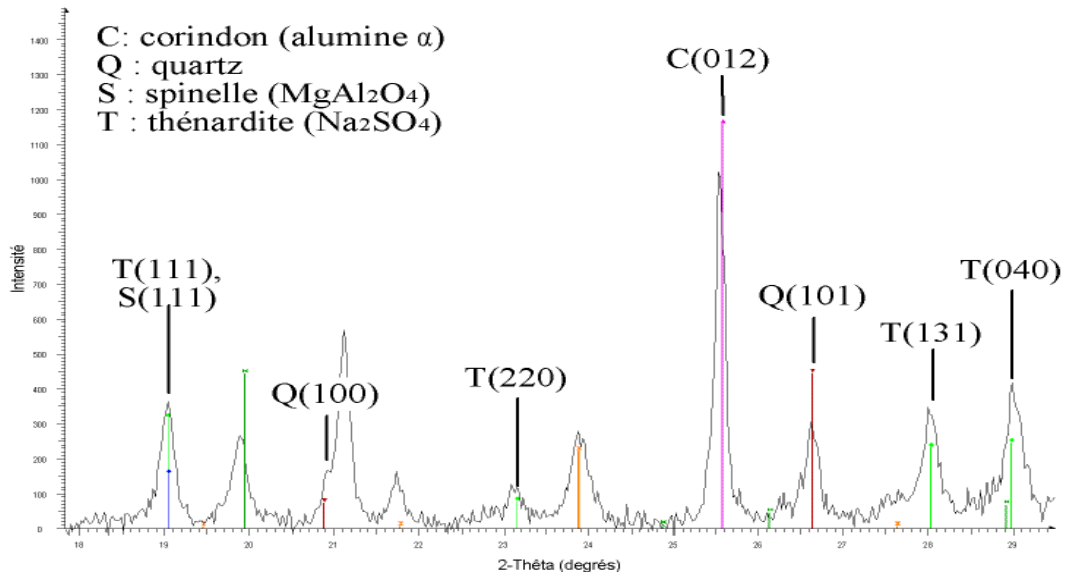
**Fig. II.10 Fiche d'une phase : signature caractéristique**

### II.2.1.3.2 Analyse d'un échantillon inconnu

Si l'on a un produit inconnu, il suffit de mesurer son diffractogramme, puis de le comparer au catalogue de fiches dont on dispose. S'il s'agit d'un mélange de produit, on aura une superposition des différentes fiches.

Dans la pratique, le plus grand catalogue dispose de plus de 140 000 fiches, il faut donc des algorithmes informatiques puissants pour sélectionner les fiches les plus proches du diffractogramme. Il se peut que plusieurs fiches, plusieurs signatures différentes, soient semblables et donc permettent d'expliquer le diffractogramme. Dans ce cas, seule une connaissance de l'échantillon - son histoire, sa composition élémentaire ... - peut permettre de choisir le ou les bons candidats. Il se peut aussi que la signature du produit soit altérée, soit parce que des pics sont cachés par les pics d'une autre phase (superposition de pics), soit parce que le produit n'est pas pur. Dans tous les cas, l'algorithme informatique ne peut que proposer des fiches *probables*, le choix final des fiches à retenir appartient entièrement à l'utilisateur. Il y a donc deux étapes, recherche (informatique) et sélection (manuelle) des phases probables (*search/match*).

Le diffractogramme est considéré comme expliqué si chaque pic visible correspond à un pic d'une des fiches sélectionnées, se reporter à la figure II.11 [131].



**Fig. II.11** Diffractogramme expliqué par plusieurs fiches ; on remarque que le pic (111) de la thénardite est superposé au pic (111) de la phase spinelle, par ailleurs, il reste encore des pics n'appartenant pas à une fiche reconnue par l'utilisateur, le traitement de la mesure n'est donc pas encore terminé

### II.2.1.3.3 Problèmes d'identification

Plusieurs problèmes peuvent venir perturber l'analyse des résultats ; soit on va sélectionner une "mauvaise" fiche (c.-à-d. on croit identifier une phase, mais elle n'est pas dans l'échantillon), soit l'algorithme informatique ne va pas proposer une solution "réaliste". Ceci va être principalement dû à quatre phénomènes :

- un décalage des pics, le diffractogramme est décalé en  $2\theta$  par rapport aux signatures ;
- une variation des hauteurs relatives des pics d'une même phase ;
- la ressemblance entre les signatures de plusieurs phases ;
- une phase est présente en petite quantité.

#### Décalage des pics

Si le diffractomètre est bien réglé, alors le décalage des pics a deux origines, voir figure II.12 :

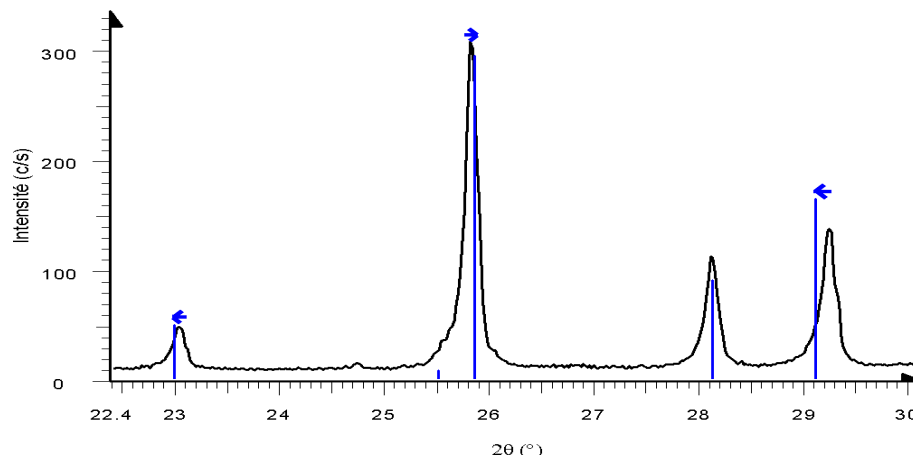
- la hauteur de l'échantillon n'est pas bonne (problème de préparation). En effet, la surface analysée de l'échantillon doit se trouver au niveau de référence de l'appareil. Si la surface analysée se trouve au-dessus ou en dessous de ce niveau, cela va entraîner un décalage des pics. Si l'échantillon est sous forme de poudre, on

peut y ajouter une poudre de référence (un étalon interne), et utiliser la position des pics de cette phase pour recalibrer le diffractogramme ; mais la meilleure solution consiste en une préparation soignée de l'échantillon (c'est parfois difficile en raison de la quantité de produit disponible, ou bien de la forme de l'échantillon) [132].

- le produit n'est pas pur, alors que la fiche correspond à un produit pur. La signature correspond à la structure cristalline du produit. Si cette structure est altérée, alors la signature le sera aussi, on aura donc un décalage des pics.

#### *Variation des hauteurs relatives*

La fiche de référence indique la hauteur relative des pics. Il est très fréquent que ces hauteurs relatives ne soient pas respectées. Cela ne gêne en général pas l'identification de la phase. Cependant, il arrive parfois que certains pics soient absents, il s'agit d'un cas extrême de non-respect de la hauteur "théorique".



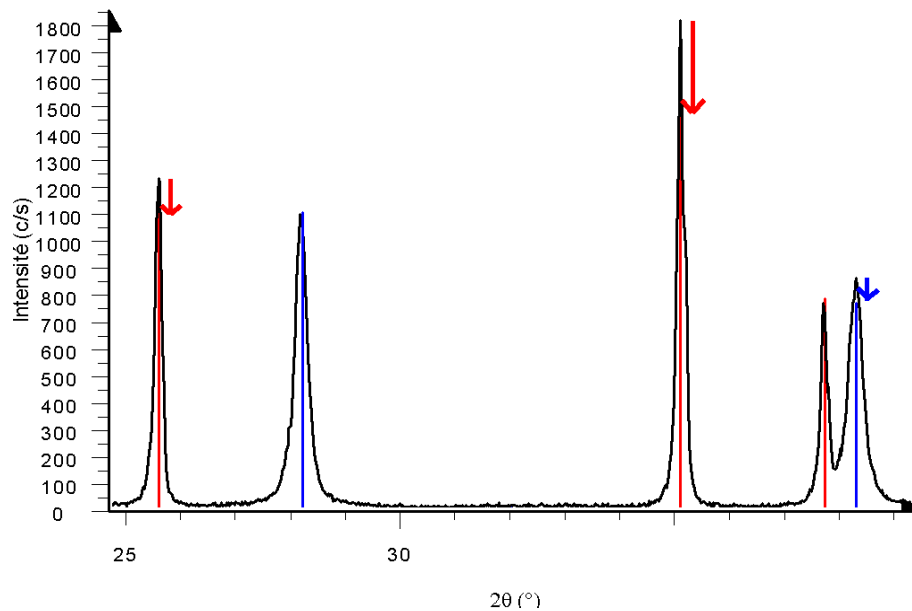
**Fig. II.12 Décalage de pics entre le diffractogramme et la signature**

La différence de hauteur relative par rapport à la fiche a trois origines figure II.13 :

- L'orientation préférentielle. L'échantillon est constitué d'une multitude de monocristaux, que l'on appelle «cristallites». Dans le cas d'une poudre, un grain de poudre peut être constitué de plusieurs cristallites agglomérées. Dans le cas d'un solide non pulvérulent, les cristallites sont soudées entre eux. La méthode des poudres repose sur le fait que les cristallites sont orientées de manière aléatoire. Si ceci n'est pas vrai, alors les hauteurs relatives des pics varient. Cela peut être un problème de préparation, par exemple lorsque les grains de poudre sont sous forme de plaquettes ou de disques, mais cela peut être aussi une caractéristique de

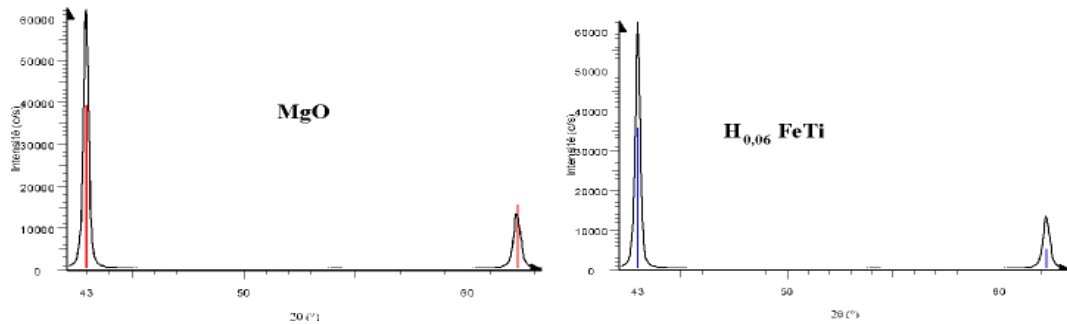
l'échantillon (on parle alors de «texture»). Le cas caricatural est celui du monocristal.

- Les cristallites sont trop grosses. Si les cristallites sont très gros (c.-à-d. font plus de 60  $\mu\text{m}$  de diamètre), alors il n'y a que peu de cristallites présents sous le faisceau X, donc statistiquement, toutes les orientations ne sont pas représentées. C'est donc comme s'il y avait une orientation préférentielle.
- La superposition de pics. Il se peut que deux signatures aient un pic au même endroit, ou bien très voisins. Alors, la hauteur du pic mesuré sera la somme des hauteurs des pics générés par les deux phases, voir figure II.14 [132].



**Fig. II.13** Variation des hauteurs relatives des pics entre le diffractogramme et les signatures

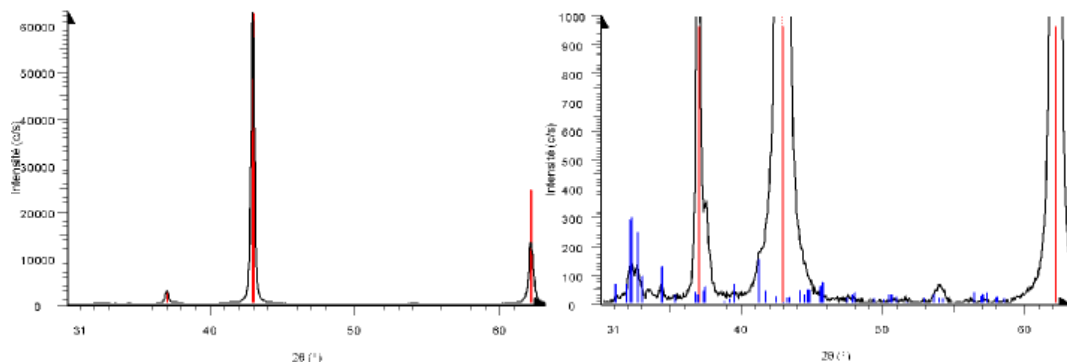
## Ressemblance des signatures (isotypes)



**Fig. II.14 Signatures semblables (isotypes) - périclase MgO ou hydrure de fer-titane  $H_{0,06}FeTi$**

*Phase en très petite quantité*

Si une phase est présente en très petite quantité dans un mélange, alors les pics qu'elle génère dans le diffractogramme sont très petits. Ils peuvent être noyés dans le bruit de fond (notion de limite de détection), ils peuvent être noyés dans les pics d'une autre phase, et les algorithmes peuvent avoir du mal à faire ressortir la fiche correspondante : un petit pic est-il le pic à 1 % d'une phase abondante dans l'échantillon, ou bien le pic à 100 % d'une phase minoritaire Figure II.15.



**Fig. II.15 Phase minoritaire - il s'agit du même diffractogramme, mais l'échelle des intensités est dilatée d'un facteur environ 60 dans la représentation de droite**

*II.2.1.3.4 Bilan*

La recherche de phases nécessite fréquemment une connaissance *a priori* de l'échantillon : composition élémentaire, phases attendues, domaine d'application (p.ex. géologie, cimenterie, métallurgie)... Le logiciel informatique extrait quelques dizaines de

fiches parmi plus de cent mille, aidant l'utilisateur à choisir celles qui correspondent le mieux à la problématique, c.-à-d. dont la signature "colle" au diffractogramme et qui sont cohérente avec la nature supposée de l'échantillon.

L'identification des phases peut être compliquée en raison de possible décalages de pics, de variation des hauteurs relatives, de la faible quantité de certaines phases, de possibles superpositions de pics et de signatures semblables (isotypes).

L'analyse des phases d'un échantillon repose donc sur trois points importants :

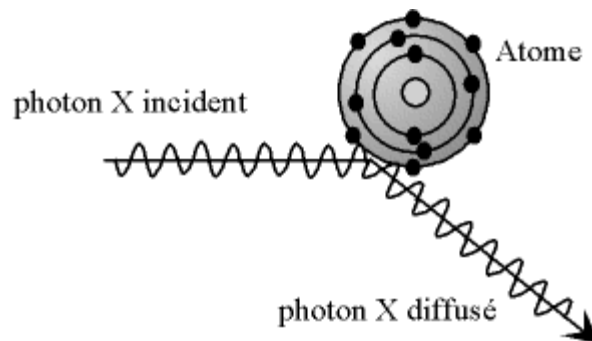
- une mesure de qualité (bonne préparation de l'échantillon, bons paramètres de mesure, appareil bien réglé) ;
- une base de données de signatures adaptées au problème ("complète" dans le cas d'un échantillon totalement inconnu) et un algorithme de présélection performant ;
- la compétence et l'expérience de l'utilisateur pour le choix des phases [133].

#### II.2.1.4 Principes physiques de la diffraction

##### II.2.1.4.1 Diffusion des rayons X

Les rayons X sont une onde électromagnétique. Les rayons X interagissent avec le nuage électronique des atomes. Parmi les interactions possibles, il y a la «diffusion élastique», ou «diffusion Rayleigh» figure II.16.

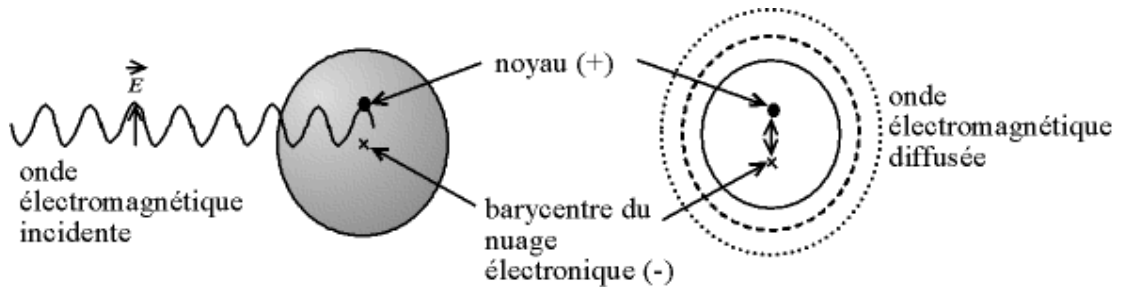
Dans la diffusion élastique, les rayons X rebondissent simplement sur le nuage électronique, ils sont diffusés dans toutes les directions de l'espace, en gardant la même énergie, la même longueur d'onde.



**Fig. II.16 Diffusion élastique : les photons X rebondissent en gardant la même énergie**

On peut décrire ceci de la manière suivante : les ondes électromagnétiques mettent en mouvement le nuage électronique par rapport au noyau de l'atome. Ceci crée un dipôle

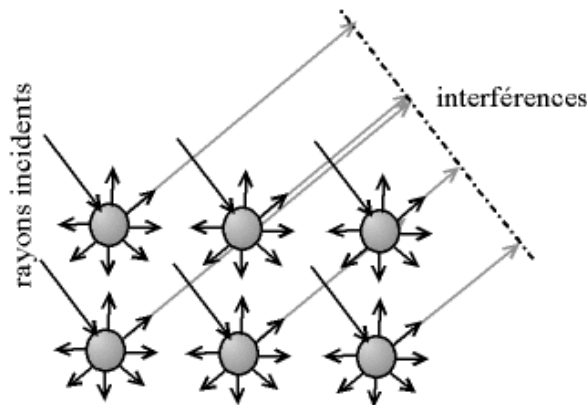
vibrant figure II.17, qui rayonne lui-même des ondes de même fréquence à la manière d'une antenne.



**Fig. II.17 Diffusion élastique : modèle du dipôle vibrant**

#### II.2.1.4.2 Interférences des rayons X

Lorsque les rayons X frappent un morceau de matière, ils sont donc diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux, voir figure II.18. Si les atomes sont ordonnés, c.-à-d. placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux), alors ces interférences vont être constructives dans certaines directions (c.-à-d. les ondes s'additionnent), destructives dans d'autres (c.-à-d. les ondes s'annulent). Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction.



**Fig. II.18 Interférence des ondes diffusées - phénomène de diffraction**

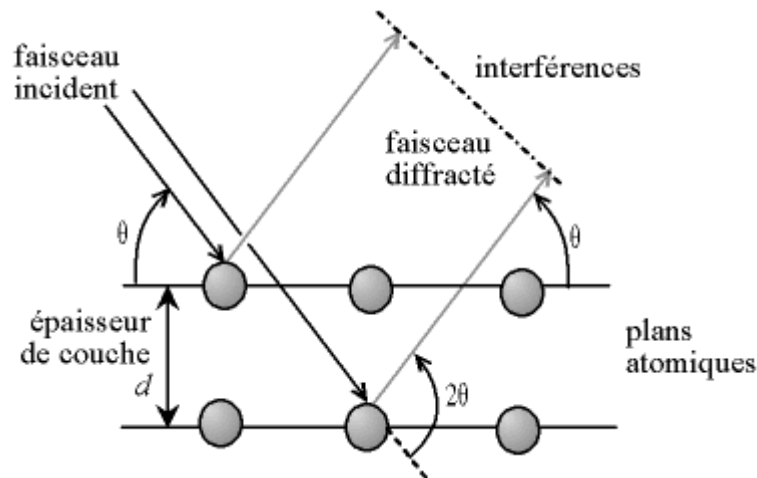
Donc, pour certains angles de déviation  $2\theta$  du faisceau, on détecte des rayons X (interférences constructives), ce sont les pics du diffractogramme ; ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Dans les autres directions, on ne détecte pas de rayon X, c'est la ligne de fond du signal.

## II.2.1.4.3 Loi de Bragg

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle  $d$  la distance entre ces plans (ou «distance interréticulaire») Figure II.19, alors les interférences sont constructives si :

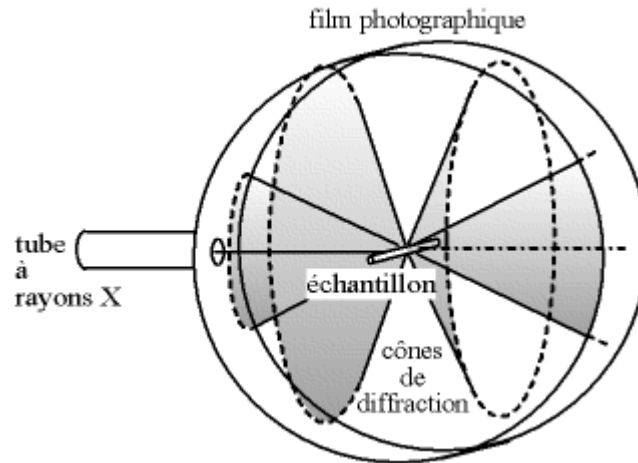
$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (2.1)$$

où  $\theta$  est la moitié de la déviation,  $n$  est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X (souvenez-vous que l'on travaille en monochromatique). C'est la loi de Bragg.



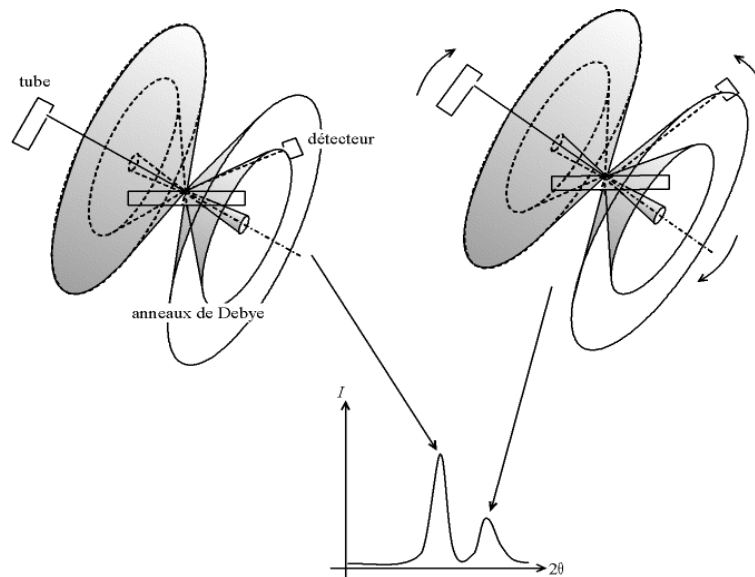
**Fig. II.19 Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives**

Si le faisceau de rayons X qui éclaire l'échantillon est ponctuel (ou tout du moins est un fin cylindre), il y a alors une symétrie de révolution autour de l'axe du faisceau. Les rayons diffractés forment donc des cônes dont l'axe est le faisceau incident, figure II.20. Dans le cas d'une chambre de Debye-Scherrer, les anneaux de Debye qui impressionnent le film sont les traces de ces cônes.



**Fig. II.20** Cônes de diffraction et anneaux de Debye dans une chambre de Debye-Scherrer

Dans le cas d'un diffractomètre de Bragg-Brentano, le détecteur de rayons X enregistre un maximum lorsqu'il se trouve sur un cône. (Sur l'image ci-dessous de la figure II.21, les cônes devraient bien sûr être tronqués sous l'échantillon, car les rayons X sont absorbés par l'échantillon et le porte-échantillon. J'ai volontairement négligé ce point pour des raisons de clarté.)



**Fig. II.21** Cônes de diffraction et signal détecté dans un diffractomètre de Bragg-Brentano

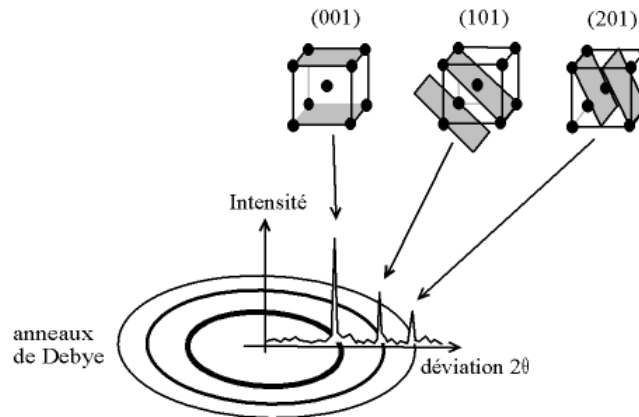
Par la loi de Bragg, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miler ( $hkl$ ). On peut donc de

même associer ces indices ( $hkl$ ) aux pics de diffraction. On parle d'«indexation des pics» (figure II.22).

*Note : forme du faisceau incident*

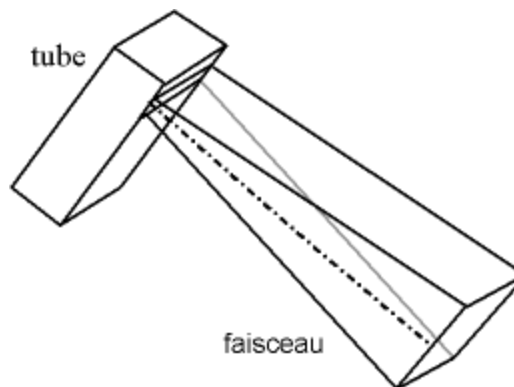
Dans le cas d'une chambre de Debye-Scherrer, le faisceau incident est un fin cylindre, le trait qui sert à le représenter dans ce document est donc pertinent.

Dans le cas d'un diffractomètre de Bragg-Brentano, le faisceau est divergent comme le montre la figure II.23 et à une section rectangulaire (la fenêtre de sortie du tube est un rectangle d'environ 1 cm de large pour 1 mm de haut).

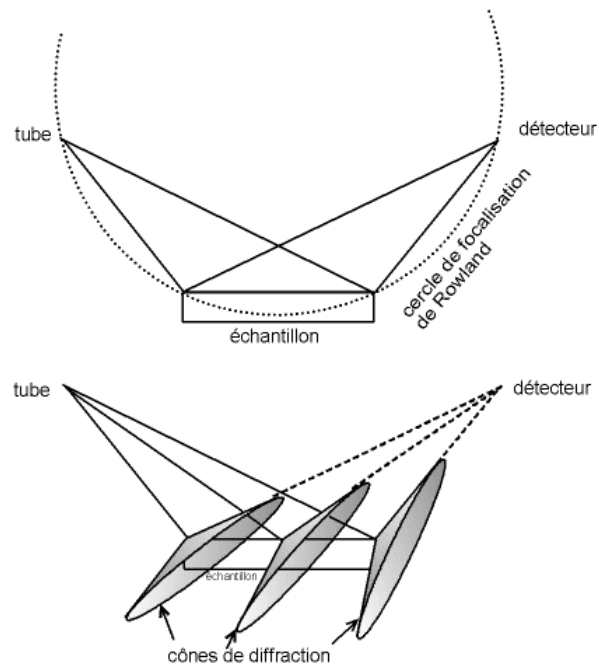


**Fig. II.22 Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan ( $hkl$ )**

Si l'on regarde le dispositif de profil, on considère par approximation que l'échantillon, le tube et le détecteur se trouvent sur un cercle, appelé «cercle de focalisation de Rowland», donc si le cône d'un des rayons incidents passe par le détecteur, les cônes des autres rayons aussi. On peut donc assimiler tous ces rayons aux rayons centraux, et donc représenter le faisceau entier par un trait unique passant par le centre de l'échantillon (figure II.24).



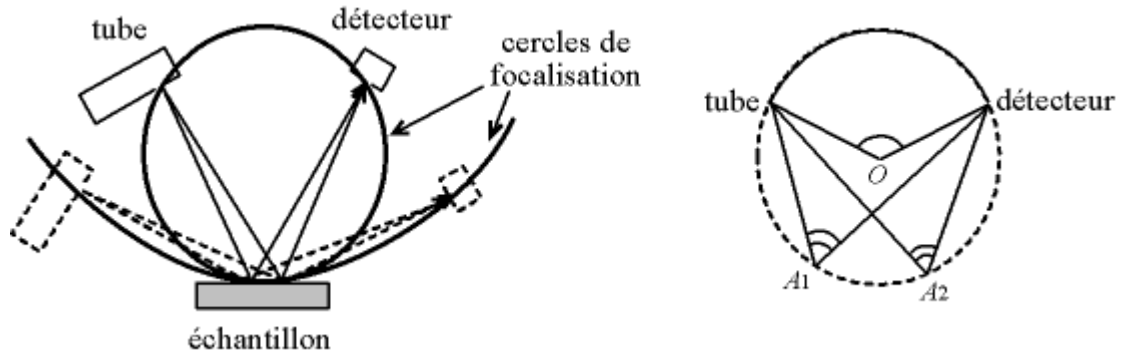
**Fig. II.23 Divergence du faisceau : faisceau à section rectangulaire**



**Fig. II.24 Divergence du faisceau : tous les cônes de diffraction passent par un même point, en l'occurrence le détecteur**

Notons que le cercle de focalisation est le cercle imaginaire passant par l'échantillon, le tube et le détecteur. Il est donc différent pour chaque position angulaire. Ce cercle possède une propriété géométrique : si l'on prend n'importe quel point  $A$  de ce cercle, l'angle tube- $A$ -détecteur est toujours le même (et si  $O$  est le centre du cercle, il vaut la moitié de l'angle tube- $O$ -détecteur, car les deux secteurs angulaires interceptent le même arc - propriété classique de la géométrie du cercle). Ceci explique pourquoi, en faisant l'approximation que la surface de l'échantillon épouse le cercle de Rowland, selon la figure II.25, si un des points de l'échantillon est en condition de Bragg, tous les points le sont puisque les faisceaux ont la même déviation.

L'effet de la largeur du faisceau est étudié plus loin, mais il peut être négligé dans un premier temps. La fenêtre du détecteur est elle aussi rectangulaire.



**Fig. II.25 Cercles de focalisation de Rowland : le cercle est différent pour chaque déviation  $2\theta$**

#### II.2.1.4.4 Repérage des pics: $2\theta$ ou $d$

D'après la loi de Bragg énoncée ci-dessus (2.1), on voit qu'il y a une relation unique entre la déviation  $2\theta$  et la distance inter-réticulaire  $d$  (si l'on ne considère que le premier ordre de diffraction,  $n = 1$ ). Un pic est présent en  $2\theta$  s'il existe, dans le cristal, des plans atomiques parallèles espacés d'une distance ;

$$d = \lambda / (2 \cdot \sin\theta)$$

On peut donc dire que le pic représente une distance  $d$ . Ceci présente l'avantage d'être indépendant de la longueur d'onde  $\lambda$  des rayons X utilisés. En effet, si l'on mesure un même échantillon avec deux longueurs d'ondes différentes, les positions en  $2\theta$  des pics seront différentes, par contre, les  $d$  seront les mêmes.

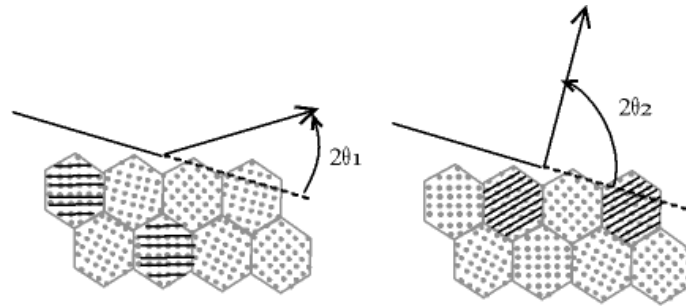
Pour cette raison, de nombreux utilisateurs affichent les diffractogrammes en  $(d, I)$ . Par ailleurs, les listes de pics des signatures des produits sont toujours indiquées en  $(d, I)$ .

#### II.2.1.4.5 Cristallites diffractant

Les rayons X d'un cône de diffraction donné (c.-à-d. pour une déviation  $2\theta$  donnée) proviennent de la diffraction de certaines cristallites.

Rappelons qu'une poudre ou un échantillon massif polycristallin contiennent des domaines semblables en tous points à un monocristal ; ces domaines de cohérence sont nommés «cristallites» (dans certains domaines de la science des matériaux, on parle de «grains», mais il y a une ambiguïté avec les grains de poudre, un grain de poudre peut être constitué de plusieurs cristallites).

Pour une incidence donnée, seules certaines cristallites contribuent à un cône donné, ce sont les cristallites dont les plans  $(hkl)$  correspondant à l'angle de déviation  $2\theta$  vérifient les conditions de Bragg (figure II.26).



**Fig. II.26 Cristallites diffractant dans le cas d'une incidence fixe (chambre de Debye-Scherrer) - les plans  $(hkl)$  en condition de Bragg sont surlignés par des traits noirs**

Donc, chaque cône provient de cristallites orientées de manière différente. Pour que le diffractogramme soit caractéristique des phases en présence et d'aucun autre paramètre, il faut donc que toutes les orientations cristallines soient représentées, et que les grains sous le faisceau soient suffisamment nombreux pour avoir une analyse statistique [134].

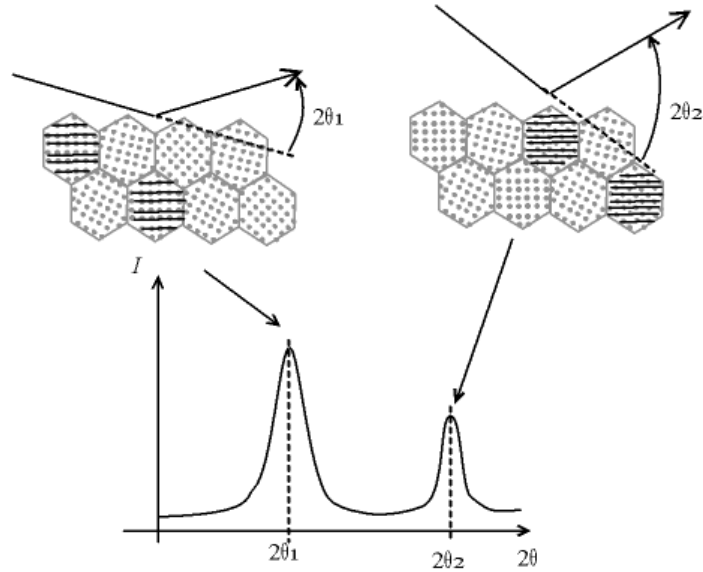
Notons que les plans  $(hkl)$  contribuant au signal sont nécessairement orthogonaux à la bissectrice entre le faisceau incident et le faisceau diffracté (bissectrice que l'on appelle aussi «vecteur de diffraction»). Dans le cas d'un diffractomètre de Bragg-Brentano, les plans diffractants sont donc parallèles à la surface de l'échantillon comme le montre la figure II.27.

#### **II.2.1.4.6 Décalages de pics - mesures de contraintes et ajustement de paramètres**

Le décalage des pics par rapport à la position théorique (de la signature) peut créer des problèmes pour l'identification des phases, mais cela peut aussi être une source d'informations sur les caractéristiques physiques de l'échantillon.

##### **II.2.1.4.6.1 Zéro du goniomètre**

La première source de décalage possible est un mauvais réglage de l'appareil. Il faut donc ajuster avec précision le zéro du goniomètre. Les appareils actuels sont stables et n'ont besoin d'être réglés que lorsque l'on modifie le dispositif (ex. changement de pièces, modification de la configuration, ajout d'accessoires).



**Fig. II.27 Cristallites diffractant dans le cas d'une incidence et d'une détection symétriques (diffractomètre de Bragg-Brentano) - les plans (hkl) en condition de Bragg sont surlignés par des traits noirs**

Si le goniomètre est mal réglé, cela se traduit par un décalage uniforme, c.-à-d. que tous les pics de toutes les phases sont décalés de la même quantité, d'un bout à l'autre du diffractogramme [135].

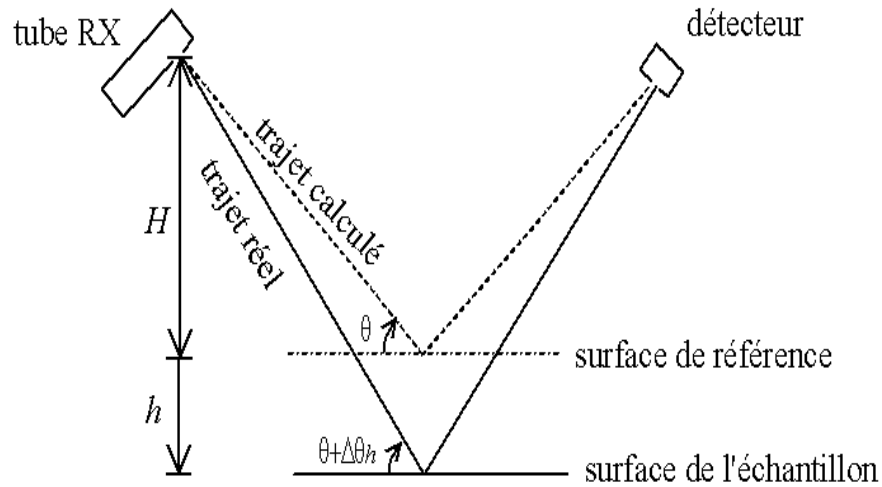
#### **II.2.1.4.6.2 Hauteur de l'échantillon**

Lorsque l'on a un diffractomètre de Bragg-Brentano, la surface de l'échantillon doit se trouver à un niveau précis. Si cette surface se trouve au-dessus ou en-dessous, alors, l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau diffère de l'angle calculé par l'appareil à partir de la position du tube et du détecteur (dans le cas d'un  $\theta$ - $\theta$ , à partir de la position du porte-échantillon et du détecteur dans le cas d'un  $\theta$ - $2\theta$ ). Les pics seront décalés d'une valeur  $\Delta 2\theta$  par rapport à leur position attendue, voir figure II.28, et cet écart varie en fonction de l'angle de déviation lui-même :

$$\Delta 2\theta = -2 \cdot \cos(\theta) \cdot h/R \quad (2.2)$$

Où  $h$  est l'erreur de hauteur et  $R$  est le rayon du goniomètre.

Si l'acquisition se fait entre  $0$  et  $70^\circ$  (pour  $2\theta$ ),  $\cos(\theta)$  passe de  $1$  à  $0.82$ , donc le décalage sera quasiment le même sur tout le diffractogramme, il sera difficile de distinguer s'il s'agit d'un problème de goniomètre ou un problème de hauteur d'échantillon.



**Fig. II.28 Ecart sur la position du pic lorsque l'échantillon n'est pas à la bonne hauteur**

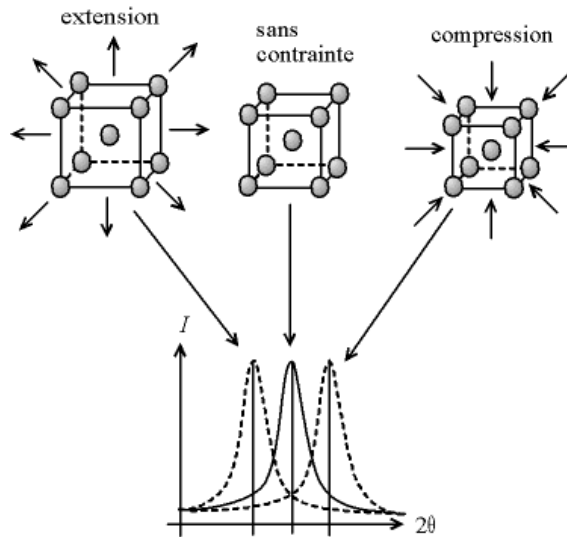
### II.2.1.5 Mesures de contraintes

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interréticulaires  $d$ , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon figure II.29. Les contraintes internes peuvent être source d'imperfection, de dégradation des pièces mécaniques, c'est la raison pour laquelle elles sont beaucoup étudiées en métallurgie.

**N.B. :** la section suivante ne concerne que les diffractomètres à détecteur mobile, pas les chambres de Debye-Scherrer.

Ainsi, en mesurant la position du pic, on peut en déduire la déformation de la maille, et si l'on connaît les coefficients d'élasticité on peut calculer la valeur de la contrainte. Cependant, les plans diffractants sont les plans parallèles à la surface de l'échantillon. On ne peut donc mesurer que les contraintes perpendiculaires à la surface, donc ;

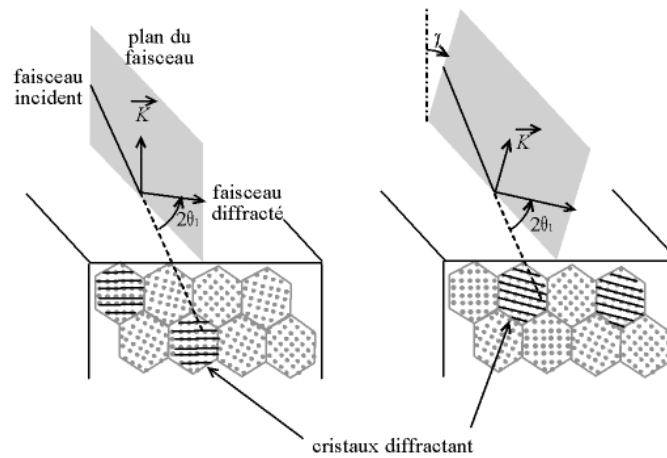
- avec la géométrie de Bragg-Brentano, seules les contraintes perpendiculaires à la surface peuvent être mesurées,
- or, il n'y a pas de contrainte perpendiculaire à une surface libre (*cf.* théorie de l'élasticité), on ne pourra éventuellement voir un décalage que si les rayons X pénètrent profondément.



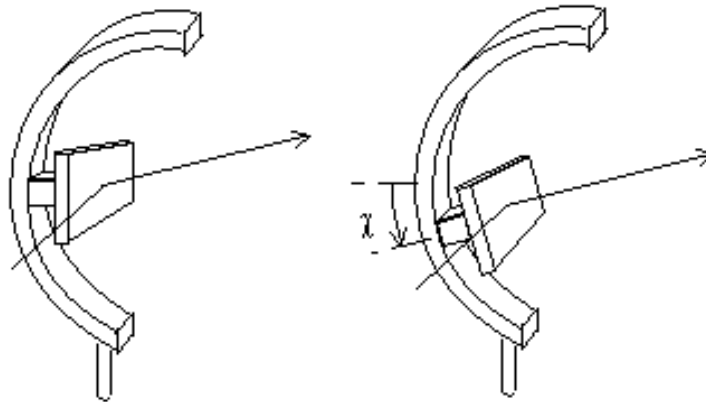
**Fig. II.29** Ecart sur la position du pic dû à une contrainte

Dans le cas général, les contraintes sont anisotropes, et plutôt parallèles à la surface. Il faut donc rompre la géométrie de Bragg-Brentano, en inclinant l'échantillon ; ainsi, le vecteur de diffraction est incliné par rapport à la surface, on mesure l'écartement des plans non parallèles à la surface. Il y a deux manières de procéder pour l'inclinaison. On peut incliner l'échantillon latéralement (*tilt*), autour de l'axe qui est l'intersection du plan du faisceau (plan contenant les faisceaux incident et diffracté) et la surface de l'échantillon, d'un angle  $\chi$ . On parle de «montage chi» (prononcer "ki") figure II.30 ; ceci permet d'avoir la plus grande amplitude de mesure ( $\chi$  varie de 0 à 90 ° en théorie, dans la pratique, l'intensité est trop faible vers 90 °), mais nécessite un montage spécial, appelé «berceau d'Euler» ou «montage 4 cercles», voir figure II.31.

On peut aussi incliner l'échantillon selon l'axe perpendiculaire au plan du faisceau d'un angle  $\Omega$ . On parle «montage Oméga» ou de «*rocking curves*» (figure II.32). Ce montage peut se faire avec un appareil classique, puisqu' $\Omega$  est en fait l'angle d'incidence des rayons X ; on est limité en angle d'inclinaison (les faisceaux incident et diffracté sont à la limite angente à la surface), mais comme on utilise en général des déviations  $2\theta$  importantes (le décalage du pic est plus marqué aux angles élevés), on dispose d'une amplitude correcte.

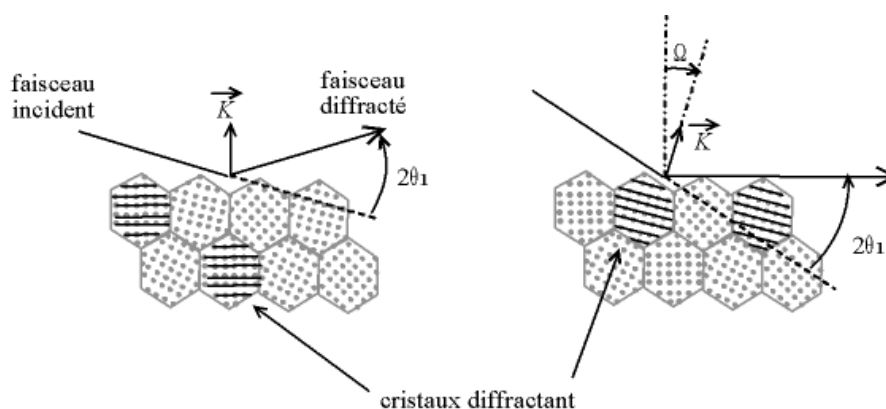


**Fig. II.30 Montage chi : inclinaison latérale, ce ne sont pas les mêmes cristallites qui diffractent**



**Fig. II.31 Berceau d'Euler ou montage 4 cercles : on peut incliner l'échantillon latéralement, notez qu'ici le plan du faisceau est horizontal**

Quelle que soit la méthode d'inclinaison, on fait ensuite tourner l'échantillon dans son plan (axe perpendiculaire à sa surface, *spin*) d'un angle  $\varphi$  (phi). Une fois l'échantillon dans cette position, on effectue un balayage autour du sommet du pic afin de pouvoir localiser celui-ci. On fait ceci pour plusieurs valeurs de  $\chi/\Omega$  et de  $\varphi$ , ce qui permet d'avoir la "cartographie angulaire" des contraintes, et donc de calculer le tenseur des contraintes [136].



**Fig. II.32 Montage Oméga : inclinaison de l'incidence du faisceau, ce ne sont pas les mêmes cristallites qui diffractent**

### II.2.1.6 Diffractomètre utilisé

Dans notre travail nous avons utilisé un diffractomètre de types Bruker AXS D8 ADVANCE (figure II.33) Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiations  $\text{CuK}\alpha$ , ayant une longueur d'onde de  $1,5418 \text{ \AA}$ , avec une tension d'accélération de  $30 \text{ keV}$  et un courant de  $40 \text{ mA}$ .



**Fig. II.32 Diffractomètre de rayons X type D08 ADVANCE**

### II.2.2 Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'IR concerne le nombre et le type de liaisons chimiques. Son domaine s'étend de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Chaque liaison d'une molécule vibre en permanence à une fréquence qui dépend : Du type d'atomes et de type de la liaison. Seules les vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule (puisque Moment Dipolaire = Charge×Distance) absorbent les radiations infrarouges. Et donc les molécules qui n'absorbent pas dans l'IR sont celles qui n'ont pas de moment dipolaire permanent. Par ailleurs, dans la zone du proche infrarouge, les absorptions ne sont pas dues aux vibrations fondamentales des molécules, mais aux vibrations harmoniques et aux vibrations de combinaisons. Chaque pic d'absorption est donc caractéristique d'un certain type de liaison et on distingue les vibrations de stretching, généralement intenses de 4000-2000  $\text{cm}^{-1}$  les vibrations de bending de 2000-1500  $\text{cm}^{-1}$ , la région de 1500-600  $\text{cm}^{-1}$  étant en général qualifiée d'empreinte digitale [137].

Lorsque la fréquence de la radiation infrarouge est égale à la fréquence de résonance de la liaison, il y a absorption de l'énergie lumineuse et amplification des vibrations. La fréquence de vibration entre deux atomes dépend de la force de la liaison qui les unit et de leur masse atomique respective ( $m_1$  et  $m_2$ ) selon la **loi de Hooke** (qui décrit les mouvements d'un ressort) :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{f(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}, \quad (2.3)$$

où  $\bar{\nu}$  = fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $C$  = vitesse de la lumière ( $\text{cm sec}^{-1}$ ),  $f$  = constante de force de la liaison ( $\text{dyne cm}^{-1}$ ),  $m_1$  et  $m_2$  = masse (g) des atomes 1 et 2.

Chaque type de liaisons possède une fréquence de vibration propre. Le spectre IR est donc extrêmement important par son habilité à identifier les groupements. Certains d'entre eux possèdent une fréquence extrêmement caractéristique qui permet de les identifier à coup sûr, comme -OH et C=O.

*Les énergies utilisées en spectroscopie IR sont moins importantes qu'en spectroscopie UV-visible. Cette énergie ne sert plus à exciter les électrons de valence mais à exciter les différents modes de vibrations des liaisons.* En effet, quand on soumet une molécule à une radiation infrarouge, la structure moléculaire se met à vibrer : ceci à pour effet de modifier les distances interatomiques (vibrations de valence ou d'élongation) et les angles de valence

(vibrations de déformation). *La déformation nécessite moins d'énergie que l'élongation. On trouve en effet les vibrations de déformations pour un nombre d'onde compris entre 600 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ , tandis que les vibrations d'élongations se trouvent entre 1500 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .*

### II.2.2.1 Modes de vibration

Dans la plupart des ouvrages, les modes de déformation sont donnés en anglais. Nous les feront figurer entre parenthèses : les vibrations d'allongement (*stretching*) et les vibrations de déformation (*bending*).

Deux familles de modes de vibrations sont observables en IR : les modes d'élongation (symétrique ou antisymétriques) et les modes de déformation (torsion, cisaillement...). Ces derniers mettent en jeu des variations d'angles entre les liaisons atomiques [138].

#### 1. Vibrations d'allongement ou d'élongation

Pour un système à trois atomes non alignés on a 2 modes de vibrations d'allongement : une vibration symétrique et une antisymétrique. Il existera une fréquence pour chacun de ces deux modes.

Vibrations d'allongements symétrique et antisymétrique

**Vibration symétrique ( $\nu_s$ )    Vibration antisymétrique ( $\nu_{as}$ )**



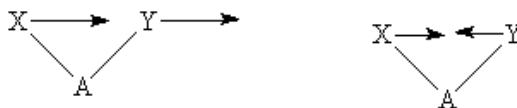
#### 2. Vibrations de déformation

On distingue les déformations dans le plan et les déformations hors du plan.

- Déformations dans le plan. Il s'agit de la modification de l'angle de liaison [138].

Vibrations de déformation  $\beta$  et  $\delta$

**Rotation  $\beta$  (rocking)    Cisaillement  $\delta$  (scissoring)**



- Déformation hors du plan.

Vibrations de déformation hors plan

Balancement  $\omega$  (wagging) Torsion  $\tau$  (twisting)

Sachant qu'à chaque vibration correspond une bande sur le spectre, un spectre IR devient rapidement complexe.

Certaines bandes sont néanmoins atténuées ou éliminées, à cause des faits suivant :

- si la vibration n'entraîne pas de variation du moment dipolaire (cas des molécules à haute symétrie),
- si les vibrations se produisent à des fréquences trop proches,
- si l'absorption est trop faible.

## II.2.2.2 Condition d'obtention de pics

La mécanique quantique nous montre que seules les transitions vibrationnelles au cours desquelles il y a variation du moment dipolaire de la molécule peuvent faire apparaître un pic d'absorption en IR. Une technique complémentaire de la spectroscopie IR, la spectroscopie Raman, peut elle faire apparaître ces pics. On précise que la spectroscopie Raman est basée sur une technique de diffusion ; la diffusion se fait avec échange d'énergie et cette variation d'énergie (quantifiée) est mesurée par un détecteur [138].

## Modélisation des liaisons

Le modèle utilisé est celui de l'oscillateur harmonique. Ce modèle est limité mais permet de faciliter la compréhension des phénomènes observés en spectroscopie IR.

## Energie de vibration

L'énergie de vibration  $E_v$  est quantifiée :

$$E_v = h\nu_v \left( n_v + \frac{1}{2} \right) ; \quad (2.4)$$

$\nu_v$  : fréquence vibratoire ;  $n_v$  : nombre quantique de vibration,  $n_v = 0, 1, 2, 3, \dots$

Dans l'état fondamental :  $E_v^0 = \frac{1}{2} h\nu_v$

L'énergie de transition entre le niveau vibrationnel fondamental  $n_v = 0$  et un niveau vibrationnel  $n_v$  quelconque :  $E = h\nu = h\nu_v \left( n_v + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} h\nu_v = h\nu_v n_v \quad (2.5)$

Un spectre d'absorption (IR) est donc constitué de la fréquence fondamentale ;  $\nu_0$  pour la transition  $n_v = 0 \rightarrow n_v = 1$  (souvent la plus intense) et les harmoniques :  $\nu_v = 2N, 3N$ , etc.

Le nombre de modes de vibrations dépend du nombre de degrés de liberté de la molécule ( $3n - 5$  pour les molécules linéaires,  $3n - 6$  pour les autres), c'est-à-dire du nombre d'atomes qui composent la molécule :

- Molécules diatomiques : 1 vibration d'allongement
- $\text{H}_2\text{O}$  :  $3n - 6 = 9 - 6 = 3$  modes de vibrations : 1 élongation symétrique, 1 élongation antisymétrique, 1 déformation.

Remarque : on distingue les modes de vibration d'allongement des modes de vibration de déformation [139].

### II.2.2.3 Interprétation d'un spectre

Le spectre IR s'étale en général de  $4000$  à  $600 \text{ cm}^{-1}$ . Certains spectroscopes descendent en dessous des  $600 \text{ cm}^{-1}$ . De nombreuses bandes sont dues aux différents modes de vibration des liaisons. Le spectre IR se complique encore davantage à cause des harmoniques (*overtone* en anglais) et des résonances de Fermi.

Les harmoniques apparaissent à des fréquences qui sont des multiples de la vibration fondamentale. Par exemple, la vibration de déformation de la liaison  $\equiv \text{C-H}$  des alcynes absorbe entre  $610$  et  $700 \text{ cm}^{-1}$ . Et bien sur le même spectre on observe un pic entre  $1380$  et  $1220 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à une harmonique. Les pics attribués aux résonances de Fermi sont dus à un couplage entre une fréquence fondamentale et une harmonique.

Nos spectres IR ont été enregistrés à l'université Mohamed Khider de Biskra, sur un spectromètre à transformée de Fourier, FTIR – 8400 SPerkin figure II.33. Les spectres ont été enregistrés en mode absorbance.



**Fig. II.33 Spectromètre FTIR – 8400 SPerkin**

Les spectres IR mesurent donc l'absorbance  $A$ , grandeur dépendante du rapport entre l'intensité de départ  $I_o$  et l'intensité transmise  $I_t$  (loi de Beer-Lambert), en fonction de la fréquence de vibration.

$$A = -\log\left(\frac{I_o}{I_t}\right), \quad (2.6)$$

Il est possible d'exprimer la variation d'absorption due à l'échantillon avec le rapport  $T=I_t/I_o$  où  $T$  est appelé la transmittance [140].

La spectrométrie d'absorption infrarouge a connu un regain d'intérêt avec l'apparition des spectromètres à transformée de Fourier. Mais son usage s'est souvent limité à l'étude des substances organiques, alors qu'elle est nettement sous-utilisée pour l'analyse des produits inorganiques. De nos jours, l'obtention de spectres complets est beaucoup plus rapide, fournissant des informations sur l'hydratation des produits, les différentes matières organiques et les divers types de composés inorganiques présents. Cependant la recherche de produits inorganiques peut se faire de manière très efficace, sur de faibles quantités par micro prélèvement, à condition d'avoir des produits soigneusement broyés. Les pastilles de diamètre 5 mm analysent en routine de 10 à 100  $\mu\text{g}$  de produit ; en dessous, on travaille en 3 mm (ou moins). L'utilisation d'un support en bromure de césium et d'un spectromètre allant dans l'infrarouge lointain jusqu'à  $200\text{ cm}^{-1}$ , permet d'identifier la plupart des produits inorganiques, que ceux-ci soient amorphes, mal ou bien cristallisés. La spectrométrie infrarouge ne fait, elle, aucune différence entre composés organiques et inorganiques. Elle

voit seulement les mouvements (vibrations par exemple) des atomes les uns par rapport aux autres. L'important est que les informations concernant les divers types de composés se trouvent être séparées, la fréquence dépendant de la masse des atomes aussi bien que de la longueur des liaisons. Ces informations peuvent être traitées indépendamment. De manière générale, la masse des groupements d'atomes à l'origine d'une bande augmente de l'infrarouge proche à l'infrarouge lointain, c'est-à-dire de  $\lambda = 2,5\mu\text{m}$  à  $50\mu\text{m}$  en longueur d'onde, ou encore, en prenant  $1/\lambda$ , de  $4\ 000$  à  $200\ \text{cm}^{-1}$  en nombre d'ondes ( $\nu^*$ ). Schématiquement, les groupements O-H sont les premiers à apparaître entre  $4000$  et  $3000\ \text{cm}^{-1}$ , suivis des liaisons organiques (surtout entre  $3000$  et  $1000\ \text{cm}^{-1}$ ), puis les groupements  $\text{CO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{SiO}_4$ , de  $1550$  à  $600\ \text{cm}^{-1}$ , et enfin les oxydes métalliques entre  $600$  et  $200\ \text{cm}^{-1}$ . Par ailleurs, cette technique prend en compte la symétrie des groupements d'atomes et de la maille cristalline, ce qui permet de distinguer les variétés allotropiques d'un même composé chimique. La spectroscopie infrarouge complète ainsi les informations obtenues à partir de méthodes d'analyse dites classiques telles que la diffraction de rayon X ou la microscopie électronique à balayage. C'est la conjugaison de toutes les données qui permet de comprendre, d'analyser et d'affiner au mieux la structure des films [140].

L'infrarouge (IR) concerne le nombre et le type de liaisons chimiques. Chaque liaison d'une molécule vibre en permanence à une fréquence qui dépend du type d'atomes de la liaison et du type de la liaison. Seules les vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infrarouges. Et donc les molécules qui n'absorbent pas dans l'IR sont celles qui n'ont pas de moment dipolaire permanent. Par ailleurs, dans la zone du proche infrarouge, les absorptions ne sont pas dues aux vibrations fondamentales des molécules, mais aux vibrations harmoniques et aux vibrations de combinaisons.

Chaque pic d'absorption est donc caractéristique d'un certain type de liaison et on distingue

- les vibrations de stretching, généralement intenses de  $4000$ - $2000\ \text{cm}^{-1}$ .
- les vibrations de bending de  $2000$ - $1500\ \text{cm}^{-1}$ .
- la région de  $1500$ - $600\ \text{cm}^{-1}$  étant en général qualifiée d'empreinte digitale (*fingerprint region*).

La position de la bande d'absorption dépend de ;

- la masse des atomes attachés à la liaison (plus les atomes sont gros plus faible est la fréquence).
- la force de cette liaison (plus forte est la constante plus élevée est la fréquence).

Il faut plus d'énergie pour étirer une liaison que de la déformer, donc les bandes dues au stretching ont lieu à des fréquences plus élevées que celles dues au bending.

L'intensité de la bande dépend de l'existence de plusieurs groupes du même type, de la valeur du moment dipolaire du groupe fonctionnel et de la variation du moment dipolaire. Plus il y a de groupes du même type et plus la liaison est polarisée, plus forte sera l'intensité [140].

#### II.2.2. 4 Les informations utiles

A chaque molécule correspond un spectre IR différent qui peut être utilisé comme un descripteur moléculaire en QSAR.

En prenant une précision de  $2 \text{ cm}^{-1}$ , notre descripteur sera composé de 1800 points (correspondants à des fréquences) et dont la valeur correspondra à l'intensité (et donc une grande partie aura des valeurs nulles).

Vu le volume conséquent de données, il est nécessaire de réduire ces 1800 valeurs par une méthode de réduction des données (Acp, Afc, ondelettes...).

Les spectres infrarouges sont cependant très **complexes** et on ne peut attribuer toutes les ondes. On utilise les bandes principales, tant par leur présence que par leur absence [141].

Mode de vibration	$\omega \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
OH stretching	3300-2500
C-H stretching	3000-2850
OH bending	1630-1640
Al=O stretching	1345-1700
Al-O stretching	732
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> amorphe	1000-540
CO <sub>2</sub>	2400
H <sub>2</sub> O	1400-1900

#### II.2.2.5 Elaboration des pastilles

On procède au pesage (en routine, une pesée de 10 à 100  $\mu\text{g}$ ) à l'aide d'une balance automatique au  $\mu\text{g}$ . Le broyage doit être soigné, d'une durée standardisée (10 minutes par

exemple). Il se fait en présence de bromure de césium ( $23 \pm 2$  mg pour une pastille de 5 mm de diamètre). Ce dernier est indispensable pour obtenir des spectres dans l'infrarouge lointain (jusqu'à  $200 \text{ cm}^{-1}$ ). L'opération se fait dans un mini-mortier en alumine monocristalline ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), incolore, saphir ou rubis suivant la couleur de l'échantillon. Après broyage, on procède immédiatement au pastillage à l'aide d'un moule approprié (5 ou 3 mm de diamètre) placé sous une presse hydraulique.

L'élaboration des pastilles se décompose en 3 étapes.

**La pesée** : Pour respecter la loi de Beer-Lambert, la masse de produit à analyser (par grattage du film de son substrat) doit se situer entre : 40 et 150  $\mu\text{g}$  pour les pastilles de  $\varnothing$  5mm, 5 et 40  $\mu\text{g}$  pour les pastilles de  $\varnothing$  3mm. On ajoute au produit une masse de bromure de césium (20-25 mg pour le  $\varnothing$  5mm, 10 mg pour le  $\varnothing$  3mm), transparent à l'infrarouge jusqu'à  $200 \text{ cm}^{-1}$ , qui sert à agglomérer. Les pesées s'effectuent dans la salle des balances, avec la microbalance de précision METLER et dans une coupelle en or.

**Le broyage** : Il a pour but de bien répartir le produit dans la pastille afin que la surface de produit traversée par le rayon soit maximale. Le temps de broyage optimum est de 10 minutes. Un pilon en saphir monocristallin est utilisé lors du broyage du mélange. Mettre en place le piston et le miroir inférieur de telle sorte que les surfaces mirées doivent être en contact avec l'échantillon.

Après broyage, la poudre obtenue est transférée dans la presse appropriée. Ensuite, on met une très faible quantité de CsBr dans le mortier, le broyer et l'ajouter dans la presse à pastiller, ceci lave le mortier et permet de récupérer un maximum de produit. Après mise en place du miroir supérieur, du socle et du joint, la presse est prête.

**La mise en presse** : Après la mise en place de la presse et le raccordement à la pompe à vide, la pression est de 0.4 tonnes pour le  $\varnothing$  3mm pendant 4 minutes et de 1.2 tonnes pour le  $\varnothing$  5mm pendant 5 minutes.

### ***II.2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)***

Le microscope électronique à balayage est un microscope électronique qui permet de visualiser des objets en relief.

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour scanning electron microscopy) utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon d'électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électron sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électron

secondaire de plus faible énergie, ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électronique, ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

La préparation des échantillons est contraignante, ils doivent être déshydratés puis subir un traitement pour devenir conducteur (fixation des tissus, nettoyage) l'échantillon est ensuite placé sur le porte-objet.

### ***II.2.3.1 Principe générale***

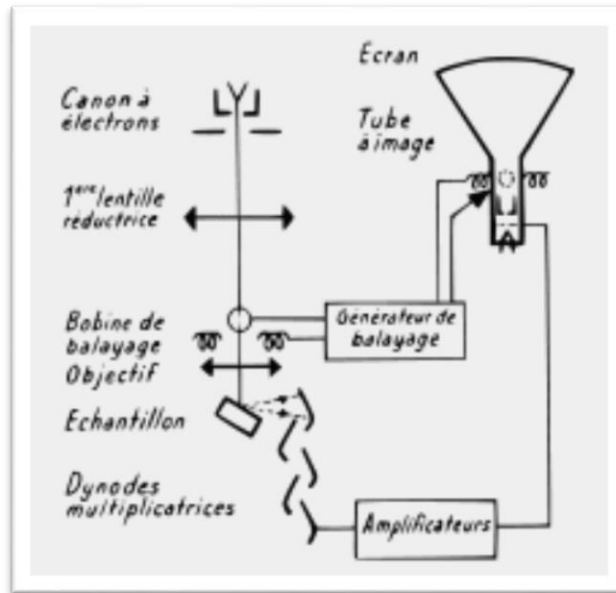
Le pouvoir de résolution (capacité à distinguer des détails fins) de l'œil humain avec un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible (photon) ainsi que par la qualité de la lentille grossissante.

Les plus puissants microscopes optiques peuvent distinguer des détails plus fins, il faut diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles. Dans le cas du microscope électronique, on n'utilise pas des photons, mais des électrons, dont les longueurs d'ondes associées sont beaucoup plus faibles.

À partir des années 1980, le tube cathodique synchronisé avec le MEB a progressivement disparu pour céder la place à une acquisition numérique d'image.

La figure II.34 illustre le schéma de principe d'un MEB : une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

La sonde électronique fine est produite par un « canon à électrons » qui joue le rôle d'une source réduite par des « lentilles électroniques » qui jouent le même rôle vis-à-vis du faisceau d'électrons que des lentilles conventionnelles, photonique dans un microscope optique.

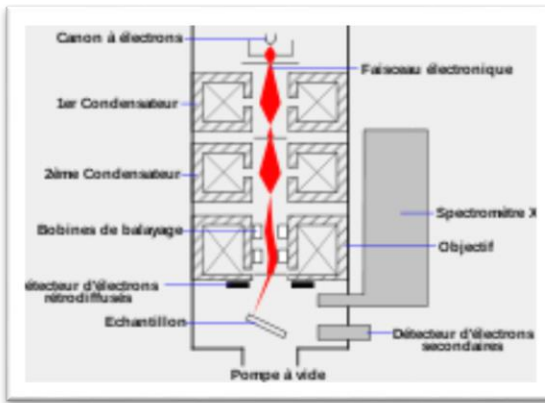


**Fig. II.34 Schéma de principe « historique » de la microscopie à balayage**

Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau et parcourues par des courants synchronisés permettent de soumettre la sonde à un balayage du même type que celui de la télévision. Les lentilles électroniques, qui sont généralement des lentilles magnétiques et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la colonne électronique.

Dans les MEB modernes, la cartographie d'électrons secondaires est enregistrée sous forme numérique, mais le MEB a pu être développé dès le début des années 1960, bien avant la diffusion des moyens de stockage informatique, grâce à un procédé analogique qui consistait, comme sur le schéma de la figure II.35, à synchroniser le balayage du faisceau d'un tube cathodique avec celui du MEB, en modulant l'intensité du tube par le signal secondaire. L'image de l'échantillon apparaissait alors sur l'écran phosphorescent du tube cathodique et pouvait être enregistré sur une pellicule photographique. Les MEB modernes sont équipés d'un détecteur d'électrons X à dispersion d'énergie (EDS) qui permet de détecter la composition chimique de l'espèce analysée à travers un signal sous forme de spectre quantifié.

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les

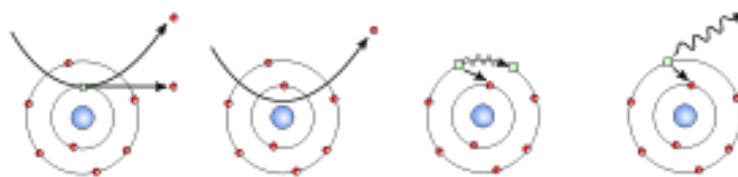


**Fig. II.35 Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS » (à dispersion d'énergie)**

rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide.

### **II.2.3.1 Interaction électron-matière**

En microscopie optique classique, la lumière visible réagit avec l'échantillon et les photons réfléchis sont analysés par des détecteurs ou par l'œil humain. En microscopie électronique, le faisceau lumineux est remplacé par un faisceau d'électrons primaires qui vient frapper la surface de l'échantillon et les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules ou rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X. Ces différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon (Figure III. 34) [141].

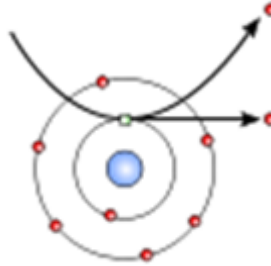


**Fig. II.36 Interaction électron-matière**

- Électrons secondaires

Lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce

dernier. On appelle électron secondaire cet électron éjecté, figure II.36. Ces électrons possèdent généralement une faible énergie (environ 50 eV). Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires [27].



**Fig. II.36 Électron secondaire**

De par cette faible énergie, les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Les électrons qui peuvent être recueillis par les détecteurs sont souvent émis à une profondeur inférieure à 10 nanomètres. Grâce à cette faible énergie cinétique, il est assez facile de les dévier avec une faible différence de potentiel. On peut ainsi facilement collecter un grand nombre de ces électrons et obtenir des images de bonne qualité avec un bon rapport signal/bruit et une résolution de l'ordre de 40 Å pour un faisceau de 30 Å de diamètre.

Étant donné qu'ils proviennent des couches superficielles, les électrons secondaires sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon. La moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés. Ces électrons permettent donc d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. En revanche, ils donnent peu d'information sur le contraste de phase.

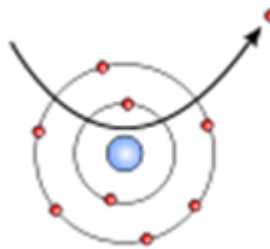
#### *-Électrons rétrodiffusé*

Les électrons rétrodiffusés (*back-scattered electrons*) sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon. Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie, figure II.37.

Ces électrons récupérés ont donc une énergie relativement élevée, allant jusqu'à 30 KeV, et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Ils peuvent être émis à une plus grande profondeur dans l'échantillon. La résolution atteinte avec les électrons

rétrodiffusés sera donc relativement faible, de l'ordre du micromètre ou du dixième de micromètre.

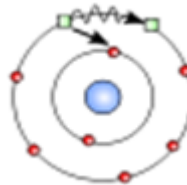
De plus, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons) réémettent plus d'électrons que les atomes plus légers. Cette particularité sera utilisée pour l'analyse en électrons rétrodiffusés. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillante que d'autres, c'est le contraste de phase. Cette méthode permettra de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et permettra une analyse qualitative [141].



**Fig. II.37 Électron rétrodiffusé**

#### -Électrons Auger

Lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire, un électron d'une couche profonde peut être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire de deux façons différentes : en émettant un photon X (transition radiative) ou en émettant un électron Auger (effet Auger). Lors de la désexcitation, un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron initialement éjecté. Durant cette transition, l'électron périphérique perd une certaine quantité d'énergie qui peut être émise sous forme de photon X ou peut alors être transmise à un électron d'une orbite plus externe et donc moins énergétique. Cet électron périphérique se retrouve à son tour éjecté et peut être récupéré par un détecteur (figure II.38).



**Fig. II.38 Électrons Auger**

Les électrons Auger possèdent une très faible énergie et sont caractéristiques de l'atome qui les a émis. Ils permettent ainsi d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon et plus particulièrement de la surface de l'échantillon ainsi que sur le type de liaison chimique, dans la mesure évidemment où le MEB est équipé d'un détecteur d'électrons réalisant une discrimination en énergie. Ce sont des MEB spécialisés qui sont équipés d'analyseurs en énergie. On parle alors d'« analyse Auger » ou de « spectrométrie Auger ». Le niveau de vide des microscopes électroniques Auger doit être bien meilleur que pour les MEB ordinaires, de l'ordre de  $10^{-10}$  Torr [141].

- Rayon X

L'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome à une couche interne, figure II.39. La désexcitation, le remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique, se produit avec émission de rayons X. L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome.

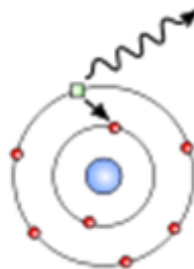


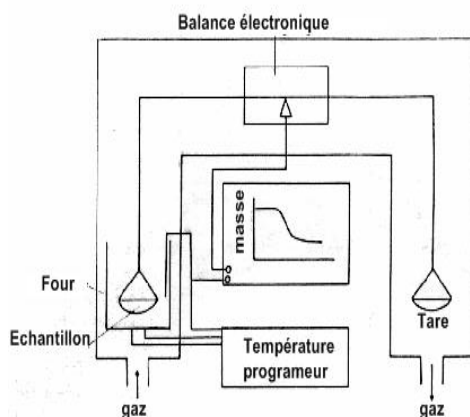
Fig. II. 39 Rayon X

### II.2.5 Analyse Thermique

L'analyse thermique est universelle, d'application générale, capable d'une grande précision et adaptable à des microquantités. Elle est introduite dans la calorimétrie à balayage différentiel (DSC), l'analyse thermique différentielle (DTA), la thermogravimétrie (TG), l'analyse thermomécanique, analyse mécanique dynamique et, dans certains cas, la diffraction des rayons X à température contrôlée. Parmi eux, TG est probablement la plus facile à comprendre. Un schéma de cet instrument est montré sur la figure II.40.

Le "grand" appareil sur la photo suivante montre une balance thermique actuelle, le modèle 92-16.18 de Setaram, qui est utilisée dans notre travail. En fait, il combine thermogravimétrie avec ATD, où la différence de température entre un échantillon et une référence, d'une substance inerte est enregistrée ou les deux sont chauffés à la même

vitesse. Par cette disposition, TG et ATD des scans de ce même échantillon peut être entreprises simultanément, jusqu'à la limite de température de 1300°C. La température élevée est hors de portée de DSC en raison de considérations pratiques dans la conception des fours ; En effet, certaines TG/ATD spécial peuvent prélever des échantillons jusqu'à 2000°C.



**Fig. II.40 Schéma de TG et la balance thermique (modèle 92-16.18) de Setaram**

### II.2.5.1 TGA (Analyse ThermoGravimétrique)

La thermogravimétrie est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation...).

1. L'échantillon est pesé et la ligne de base est établie
2. L'échantillon est soumis à la montée en température
3. À différentes températures, des réactions chimiques peuvent libérer des espèces gazeuses ou former des oxydes entraînant une variation de masse de l'échantillon
4. Ce changement de masse est enregistré en fonction de la température.

### II.2.5.1 DSC (Calorimétrie Différentielle à Balayage)

L'analyse enthalpique différentielle est une technique déterminant la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Lors d'une chauffe ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur : la

DSC permet de déterminer la température de cette transformation et dans quantifier la chaleur. La technique est la même que pour la DTA si ce n'est que les températures sont mesurées à partir de plateaux de grande surface sur lesquels repose le creuset de référence (vide) et le creuset contenant l'échantillon. C'est la DSC par flux de chaleur. Cette technique permet, par exemple, de mesurer la chaleur spécifique.

### ***II.2.5.2 DTA et DSC (analyse thermique différentielle)***

Un grand nombre de transitions (fusion, cristallisation, transition vitreuse...) ne s'accompagnent pas d'une variation de masse. Ces transitions qui ne sont pas détectées par l'analyse thermogravimétrique le sont par les analyses thermique et enthalpique différentielles. L'analyse thermique différentielle est une technique mesurant la différence de température entre un échantillon et une référence (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Avec la méthode DTA, toute transformation est détectable pour toutes les catégories de matériaux.

1. L'échantillon et la référence sont soumis à la montée en température
2. Quand l'échantillon subit un changement de phase, sa réponse en température va varier par rapport à la référence
3. Le thermocouple va mesurer cette variation. Celle-ci va être enregistrée  $DT = f(T)$
4. Le type de réaction (exo ou endothermique) va produire un pic.

### ***II.2.6 Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)***

#### ***II.2.6.1 Introduction***

La spectroscopie de photoélectrons (XPS) permet d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur variant de 1 nm à 10 nm. Tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium sont détectables. La nature des liaisons chimiques et les pourcentages atomiques sont obtenus par traitement des données. Cette technique d'analyse est non destructive.

#### ***II.2.6.2 Principe***

L'interaction de photons d'une source X avec la matière rend instables les atomes qui la composent. Cet apport d'énergie, pour peu qu'il soit suffisant, permet aux électrons qui gravitent autour du noyau de rompre l'attraction qui les maintient sur leurs orbitales. Ils

quittent alors l'atome avec une énergie cinétique  $E_c$ . Propulsés dans la matière, ils parcourent une distance qui est fonction de cette énergie et du matériau dans lequel ils évoluent. Si leur énergie est suffisante, certains électrons atteignent la surface, sont extraits du matériau et passent dans le vide. Les électrons émis sont collectés et comptés en fonction de leurs énergies cinétiques. La relation  $E_l = h\nu - E_c - W_{\text{travail de sortie}}$  permet de déterminer l'énergie de liaison  $E_l$  des électrons et d'identifier les atomes dont ils proviennent [142]. Ces grandeurs sont reportées sur le schéma de la figure II.41 ci-dessous.

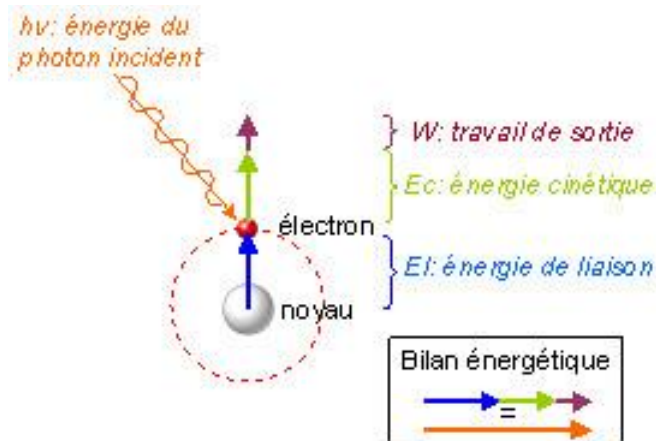


Fig. II.41 Bilan énergétique pour l'XPS

### II.2.6.3 Significations

Surface analysée de quelques mn à quelque 10 de microns

Résolution latérale : entre 15 et 20  $\mu\text{m}$

Epaisseur d'un échantillon : <1 cm

Seuil de détection : 0.1 % atomique

$E_{Al} = 1486,6 \text{ eV}$ , largeur de raie :  $\Delta E = 1,3 \text{ eV}$

$E_{Mg} = 1253,6 \text{ eV}$ , largeur de raie :  $\Delta E = 1,1 \text{ eV}$

Quantification : +/- 10%, tous éléments sauf l'hydrogène

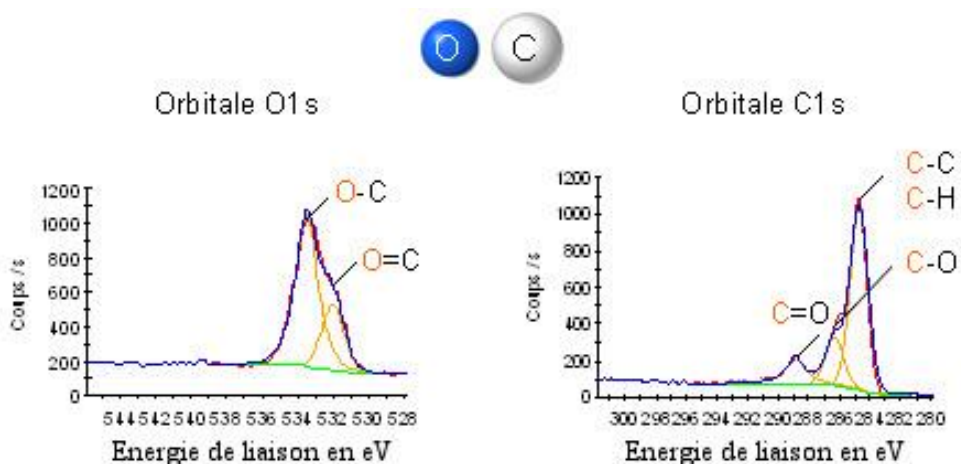
Analyse sous ultravide : entre  $10^{-9}$  et  $10^{-10}$  mbar

Analyse des échantillons conducteurs et isolants

### II.2.6.4 Description de l'analyse

Dans un premier temps, on identifie sur un spectre couvrant la gamme d'énergie de la source (ex 148,6 eV pour l'Aluminium), l'ensemble des orbitales, puis on effectue, pour chaque élément identifié, une analyse fine d'une de ses orbitales. Une analyse dure en

moyenne de une à quatre heures, dans le cas de nos analyses fines le scan était de 8 heures et plus. Les spectres obtenus sont traités par ordinateur (figure II.42).



**Fig. II.42 Exemple de traitement informatique pour les spectres des orbitales O 1s et C 1s**

#### II.2.6.5 Résultats obtenus

Ces résultats sont obtenus sur une épaisseur de 1 à 10 nm selon les conditions est expérimentales : éléments présents (sauf l'hydrogène), pourcentage atomique de chaque élément, nature et quantification des liaisons chimiques entre ces éléments, cartographie chimique-résolution 3  $\mu\text{m}$ .

Les enregistrements XPS ont réalisés par un appareil de type PHI 5000 VersaProbe *Scanning XPS Microprobe*, figure II.44, de source de rayon X : Al  $K_{\alpha}$  monochromaté ( $h\nu=1486,6$  eV), 15kV, 39,3W, diamètre du faisceau: 200  $\mu\text{m}$ . Le décapage était par ion  $\text{Ar}^+$  à 2kV sur 2mm x 2mm. L'analyse des spectres détaillés de chaque élément Al, Zn, O, C, Si et C nécessite un scan répété jusqu'à 20 cycles (allant jusqu'à quelques heures).

Spectre de survol : pass energy 187.85 eV, step : 0.4 eV,

Spectres détaillés : pass energy 23.5 eV, step : 0.1 eV,

Neutralisation de charge: combinaison d'électrons à 1 eV et d'ions à 6 eV



**Fig. II.43 Ensemble de spectroscopies électroniques XPS/Auger/UPS - Phi 5000 Versaprobe**

### *II.2.7 Spectroscopie UV-visible*

La spectrométrie UV-visible a été utilisée pour les dépôts de l'aluminate de zinc repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et la matière dans le domaine du proche UV au très proche infrarouge IR soit entre 190 et 1100 nm (Tableau 2.4). Les spectres enregistrés donnent la transmittance ou l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Les spectres de transmission UV/visible des dépôts ont été réalisés au sein de notre laboratoire (**LASPI**<sup>2</sup>) de l'université de Khenchela sur un spectrophotomètre de type SpectroScan 80D ainsi qu'au laboratoire des « **Couches Minces et Interfaces** » (**LCMI**) de l'Université Mentouri1 de Constantine.

	Rayonnement UV-visible	Infra-Rouge IR proche et moyen – lointain	
Longueur d'onde en nm	10 → 400 – 400 → 800	800 → 50000	50000 → 10 <sup>6</sup>
Transitions énergétiques	transitions électroniques + vibrationnelles + rotationnelles	transitions vibrationnelles + rotationnelles	transitions rotationnelles
Energie $\Delta E$ en eV	quelques eV	≈ 0,1	≈ 0,05

Rayonnement	Longueur d'onde en nm	Sources	Détecteurs (exemples)
UV	10 à 400	lampe à hydrogène lampe à deutérium	Cellule photoémissive à Cs <sub>3</sub> Sb ou CsI Photodiode au Si, Ge
visible	400 à 800	lampe à incandescence tungstène ou halogène tungstène (lampe à iode)	Cellule photoémissive à AgOCs Photodiode à InAs
Infrarouge	800 à 10 <sup>6</sup>	lampe à incandescence aux oxydes de zirconium	thermopile à Bi- Sn/Bi-Sb

		<b>ou de terres rares</b>	
--	--	---------------------------	--

**Tableau 2.4 Rayonnement électromagnétique et transitions énergétiques**

## **Chapitre III**

### ***Résultats et discussion***

L'objet de ce chapitre est de présenter ainsi que de corréler les résultats obtenus dans ce travail de thèse concernant l'élaboration et la caractérisation des dépôts de l'aluminate de zinc et des différents oxydes et mélanges d'oxydes déposés par pulvérisation ultrasonique. Nous présentons l'influence des paramètres de synthèse dont ; la température de substrat  $T_s$ , celle du recuit thermique  $T_{\text{recit}}$  et la concentration des sels de métaux sur la formation de la gahnite ainsi que le volume du solvant.

Le chapitre des résultats est disposé en 3 parties selon le choix des précurseurs de métaux ; la première partie concerne la préparation des dépôts à base des nitrates de zinc et d'aluminium avec un rapport molaire entre les deux sels égal à 1/2 et 1. La seconde partie est relative à la synthèse d'oxydes à travers le sulfate d'aluminium et le chlorure de zinc. Quant à la troisième, les systèmes de mélange d'oxydes ont été élaborés à partir de l'acétate d'aluminium et le chlorure de zinc hydratés.

### ***Partie 1***

#### ***III.1 Synthèse de $ZnAl_2O_4$ par les sels de nitrates***

Les dépôts ont été réalisés dans un intervalle de température de substrat compris entre 410 et 530°C ensuite recuits à des températures allant de 500 à 700°C. Pour comprendre les effets conjugués de la température de chauffage du substrat et celle du recuit thermique sur la qualité cristalline des couches, différentes méthodes de caractérisation leurs ont été appliquées. La diffraction des rayons X consistée la principale méthode d'analyse accompagnée de la microscopie électronique à balayage.

##### ***III.1.1 Rapport molaire égal à 1/2***

###### ***III.1.1.1 Etude en fonction de la température de recuit***

###### ***$T_s = 530^\circ C$***

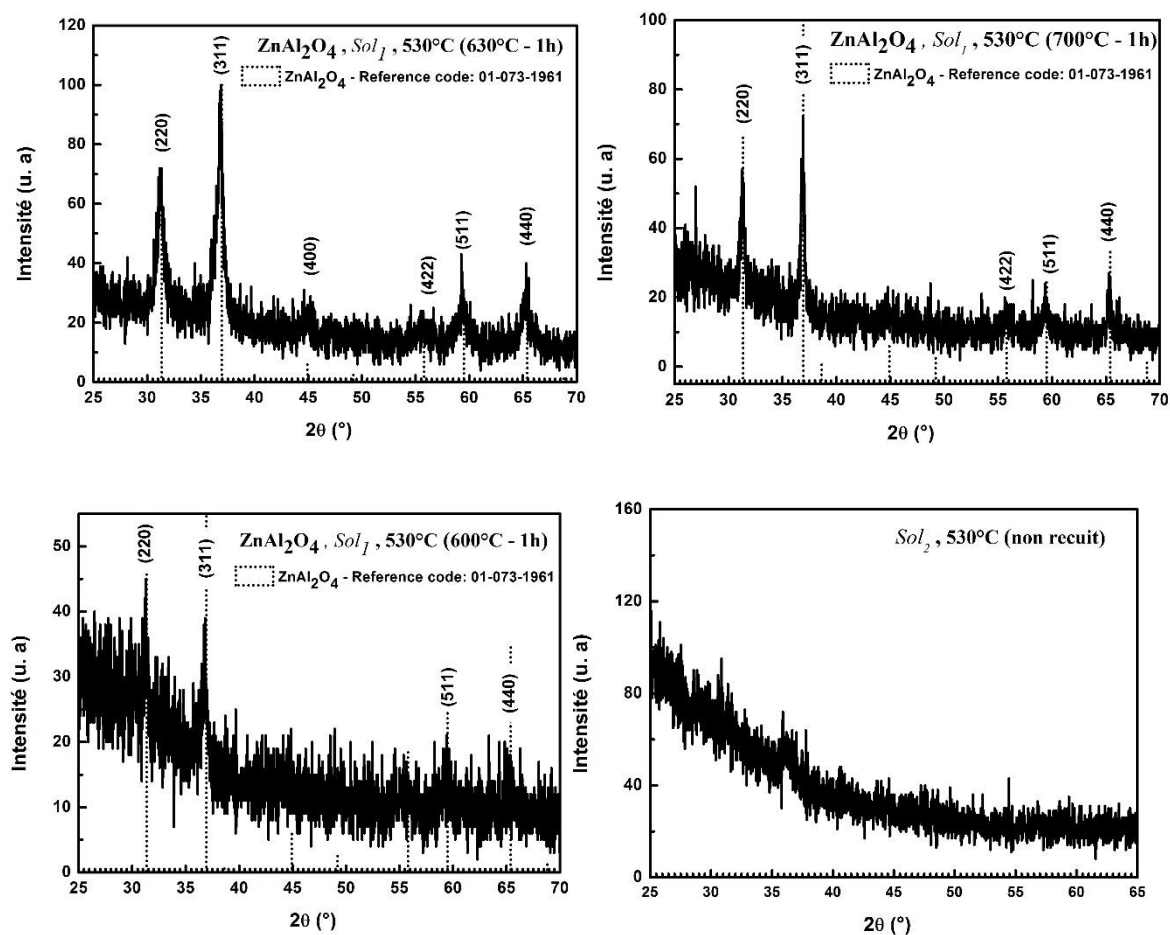
Les spectres DRX des échantillons recuits entre 600-700°C pendant 01 heure de temps et l'échantillon de référence (non recuit) sont reportés sur la figure (III.1.1). L'échantillon brut ne présente aucun pic de diffraction reflétant qu'il est amorphe [8, 73]. L'apport du recuit thermique à 600, 630 et 700°C aux spécimens déposés à la même température de surface du substrat fait apparaître la structure cristalline spinelle du semi-conducteur  $ZnAl_2O_4$  selon la carte (JCPDS No. 01-073-1961). (E. Muhammad Abdul Jamal

et al 2008) ont fait chauffer leur gel contenant les nitrates de zinc et d'aluminium hydratés à 180°C jusqu'à la formation d'une fine poudre [30]. Cette dernière analysée par DRX n'a donnée aucune signature cristalline de l'aluminate de zinc mais correspondait à une phase intermédiaire formée à 180°C. Ce composé serait une mixture des hydroxydes de zinc et d'aluminium, aucune structure cubique n'a été détectée. (Lou et al 2004) ont également constaté l'état amorphe de leurs spécimens sans recuit thermique lors de leur synthèse des couches minces de la gahnite par SPC avec les sels de nitrates [73]. Les pics de diffraction sont très précisément en accords avec ceux reportés par la fiche d'indexation. Ils correspondent aux plans atomiques de notre spinelle, selon leurs positionnements en  $2\theta$ , comme suit : (220), (311), (400), (422), (511) et (440) - cas du film recuit à 630°C-1h avec une croissance selon l'orientation préférentielle la plus intense (311) normale à la surface des dépôts. Les pics sont de plus en plus définis et fins avec l'augmentation de la température indiquant également une bonne cristallinité de nos échantillons surtout pour ceux qui ont subi un recuit à 700 et 630°C.

La température de chauffage du substrat la plus élevée utilisée lors du dépôt de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  dans notre travail est de 530°C. Avec cette température, le premier objectif était de réussir la synthèse de notre spinelle et ensuite analyser l'effet des conditions de dépôt sur sa formation et sa croissance pour essayer de statuer le mécanisme de formation (notamment avec la deuxième solution).

Selon [8, 30] les dépôts aux températures de substrats de 300 et 450°C présentent quelques fissures. Par l'augmentation de la température de substrat entre (500-550°C), les fissures disparaissent et relativement un matériau plus dense est obtenu. Ces défauts de surface ou inconvéniens peuvent être expliqué, parce qu'à hautes températures de substrats, les radicaux déposés sont caractérisés par une grande énergie cinétique en surface, qui leur permet une meilleure accommodation et conséquemment produit un meilleur traité et matériau compact.

On remarque à partir de la figure (III.1.1) que la réaction chimique donnant la formation de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  pour la solution 1 ( $0,006 \text{ M Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,012 \text{ M Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ) après dépôt à  $T_s = 530^\circ\text{C}$  est complète après un recuit à 600°C (et peut être pour une température plus basse, si on aura fait l'essai).



**Fig. III.1.1** Spectres de la diffraction des rayons X d'échantillons préparés à partir de la solution 1 à  $T_s = 530^\circ\text{C}$  non recuit et recuits entre  $600\text{-}700^\circ\text{C}$  durant 1heure : phase unique  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

Après formation et élaboration du spinelle à  $T_s > 500^\circ\text{C}$ , on a cherché à minimiser la température de chauffage du substrat comme c'est ce paramètre qui est le plus influant dans la préparation des couches minces par spray pyrolyse et que le challenge dans la synthèse de la gahnite, avec ces énormes applications, porte sur l'abaissement de cette température d'élaboration. La plus basse température de substrat utilisée lors de la synthèse des films de spinelle de zinc par spray pyrolyse (employant les précurseurs de nitrates de métaux hydratés) trouvée dans la bibliographie et qui aboutit à la formation de ce composé, à l'état cristallin, est de  $450^\circ\text{C}$  mais avec une température de recuit très élevée de  $800^\circ\text{C}$  [7]. En examinant la courbe TGA (voir figure (III.1.2)), analyse thermogravimétrique, de la solution à base de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  préparée par co-précipitation tirée de la référence [42] on arrive à situer approximativement la température du début de la réaction entre les ions des deux sels. Dans la méthode de co-précipitation, le précurseur co-

précipité à partir des nitrates de zinc et d'aluminium est  $\text{Zn}(\text{OH}_2) \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$ . L'analyse démontre que ce nouveau précurseur présente deux pertes de masse importantes. La première perte qui se situe entre 50 et 100°C est attribuée à l'évaporation physique des molécules d'eau adsorbées. La seconde perte de masse qui a lieu entre 200 et 550°C est due quant à elle, à la décomposition de  $\text{Zn}(\text{OH}_2) \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$  anhydre en  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . La décomposition du double hydroxyde se termine à 550°C. Jianhui et al. à partir de leur mesure TG-DTA sur le précurseur à base de sels de nitrates d'Al, de Zn et de Cu et le glucose ont attribué la perte de masse qui se produit entre 180-340°C ainsi que son correspondant pic à ~280°C à la décomposition des composés résiduels organiques et la perte entre 340-600°C à la décomposition du nitrate et la synthèse des oxydes ZnO, CuO et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , puis indiquent que la perte de masse devient presque constante lorsque la température est supérieure à 600 °C [43]. Ils notent également qu'un pic endothermique correspondant à environ 720°C, est peut-être dû à la formation de la phase  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Même si on n'a pas le même mécanisme de formation ni la même méthode de synthèse, seulement on peut avoir une gamme de température comme plateforme pour abaisser la température de substrat. Les températures de substrats choisies dans le point suivant seront :  $T_s = 410$ , 430 et 490°C.

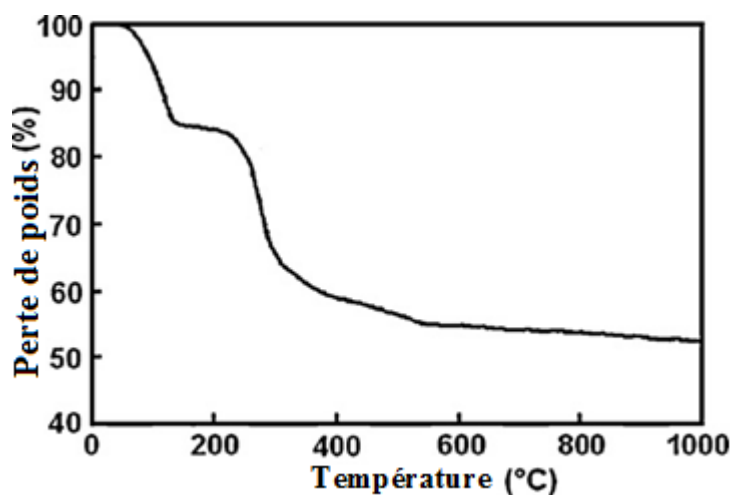


Fig. III.1.2 Courbe TGA des précurseurs (sels nitrates) de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  [42]

### III.1.1.2 Etude en fonction de la température de surface du substrat $T_s$

Déjà à  $T_s = 410^\circ\text{C}$ , l'aluminate de zinc commence à se former et la réaction entre les nitrates des deux métaux est complète avec la température de recuit de  $650^\circ\text{C}$  pour les

deux températures de substrat de 410 et 490°C, puisqu'on ne constate sur la figure (III.1.3) que la présence d'une seule phase cristalline  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , même carte d'indexation précédente. Les pics de diffraction X pour le spécimen déposé à la température de substrat 490°C sont plus intenses que ceux diffractés par les plans cristallins de la gahnite formée après dépôt à  $T_s = 410^\circ\text{C}$ , ce qui indique que l'état cristallin du matériau pour  $T_s = 490^\circ\text{C}$  est meilleur que quand  $T_s = 410^\circ\text{C}$ .

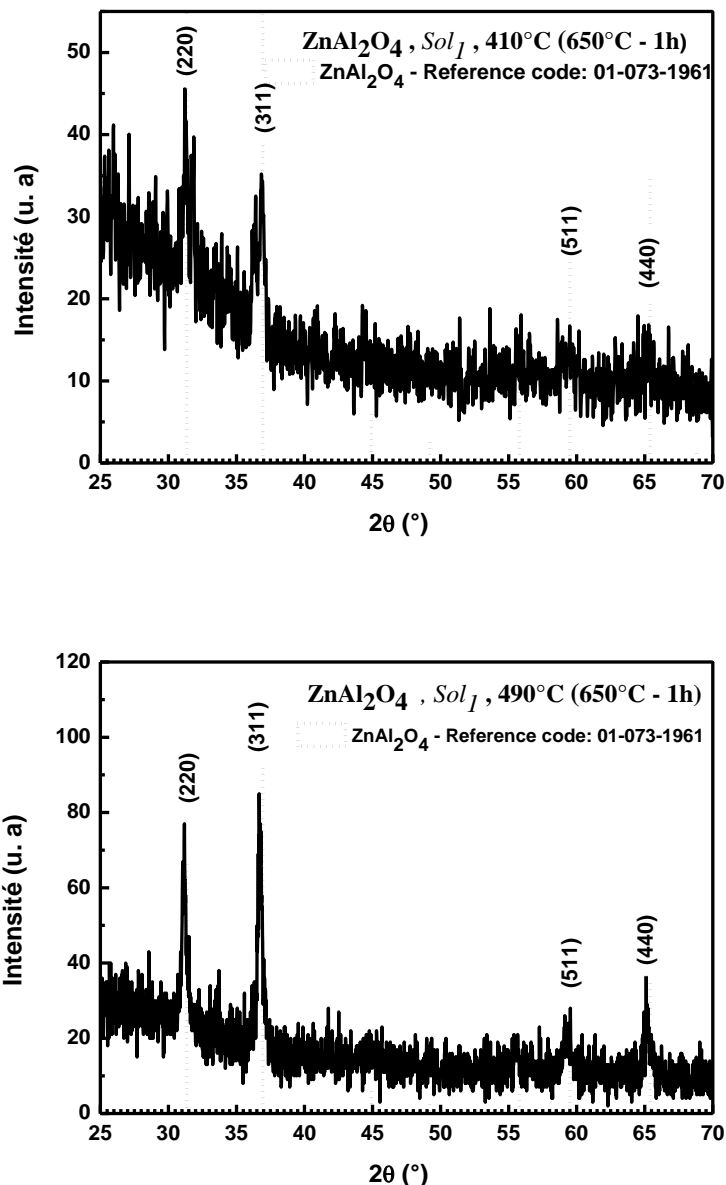


Fig. III.1.3 Spectres DRX des deux couches déposées ; à  $T_s = 410$  et  $490^\circ\text{C}$  et recuites à la même température  $650^\circ\text{C} - 1\text{h}$  : phase présente  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

En élevant la température du traitement thermique à 700°C et en comparant les diffractogrammes des deux échantillons élaborés à  $T_s = 410$  et 430°C, dans les mêmes autres conditions de travail de synthèse, on détecte la diffraction de la même phase  $ZnAl_2O_4$  caractérisée par des pics plus intenses donc ayant un état cristallin meilleur que dans le cas -d'application du recuit thermique de 650°C, avec pratiquement la même taille de cristallites non reportés (selon la largeur à mi-hauteur des pics) figure (III.1.4).

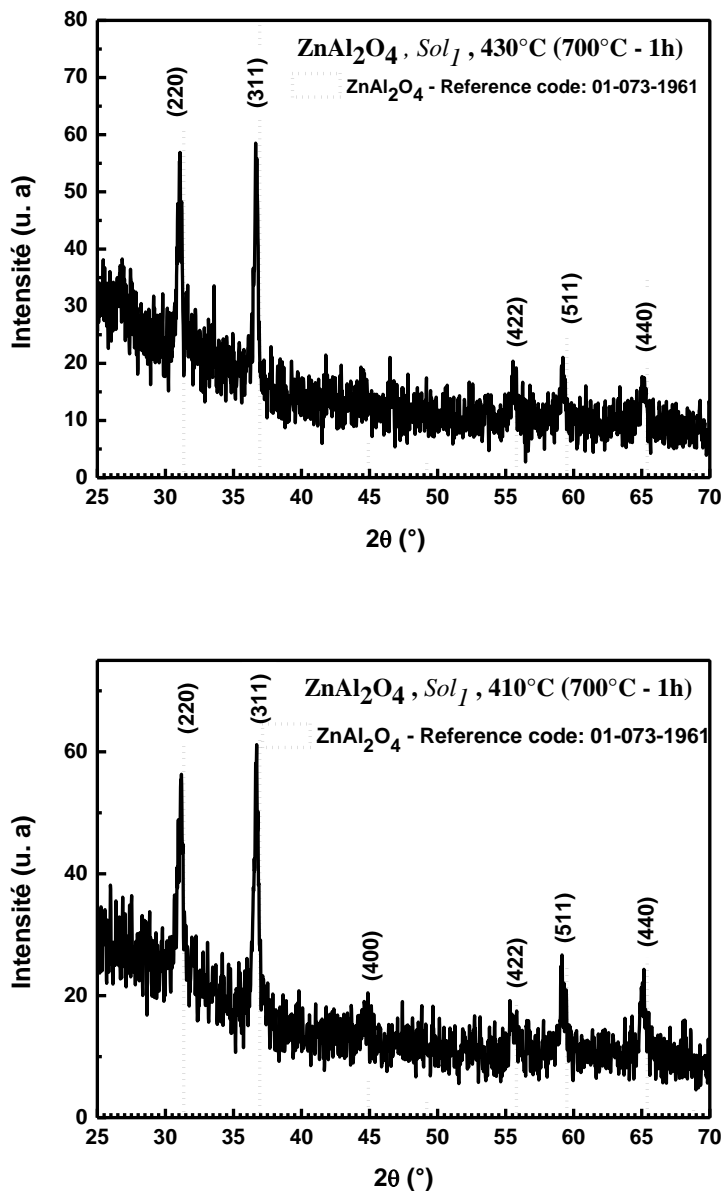
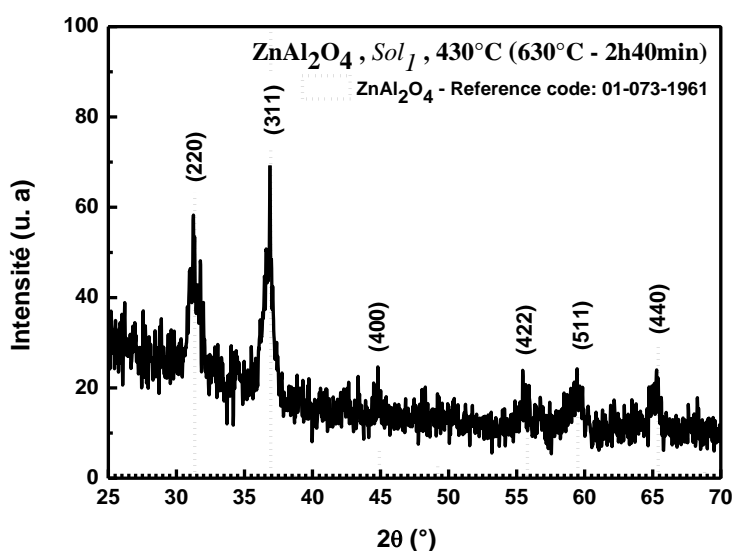


Fig. III.1.4 Spectres DRX des deux couches déposées ; à  $T_s = 410$  et 430°C recuites à la même température 700°C-1h : phase diffractée  $ZnAl_2O_4$

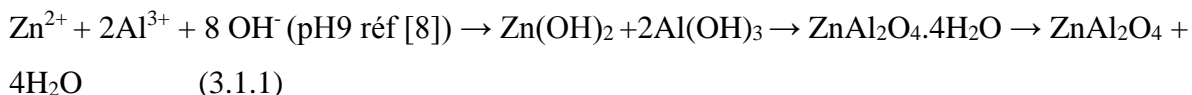
Pour  $T_s = 430^\circ\text{C}$ , la température de surface du substrat, on a voulu reportée l'analyse de la diffraction des rayons X d'un dépôt réalisé avec cette température de substrat et traité à la température de recuit  $630^\circ\text{C}$  pendant 02h40 min, figure (III.1.5). Avec cette température de recuit qui est de  $630^\circ\text{C}$  on a constaté au paravent ; (section III.1.1 figure (III. 1.1)), pour le spécimen déposé avec  $T_s = 530^\circ\text{C}$  (recuit à  $630^\circ\text{C}$ -1h) qu'il présente la diffraction de la phase  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  pure indiquant que la réaction de formation est complète par la présence des pics qui sont tous été attribués à cette phase. De même pour l'échantillon déposé à  $T_s = 430^\circ\text{C}$ , recuit durant 2h40min à  $630^\circ\text{C}$ , la courbe de sa diffraction de rayons X illustre la signature de la phase ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) selon la fiche (JCPDS No. 01-073-1961). Le non enregistrement de la phase zincite ( $\text{ZnO}$ ) est à noter.  $\text{ZnO}$  se forme généralement à des températures plus basses et par des mécanismes plus simples [143] que la gahnite.



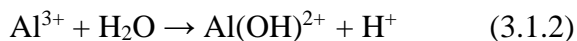
**Fig. III.1.5** Courbe DRX du dépôt à  $T_s = 430^\circ\text{C}$  - recuit à la température  $630^\circ\text{C}$  pendant 2h40 min : phase formée  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

L'aluminate de zinc a plusieurs mécanismes de formation selon que la réaction est entre deux oxydes ou un précurseur à base de zinc et un autre oxyde ou bien entre deux sels de métaux ; du zinc et de l'aluminium (acétates, chlorures, nitrates.. etc.) ou ces sels combinés. Dans le premier mécanisme, c'est la réaction entre  $\text{ZnO}$  avec le second oxyde qui est généralement l'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , qui induit la formation de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  [144, 145]. Alors que dans le deuxième processus, qui est le plus commun, la formation de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  se fait en deux étapes. La première étape consiste en l'hydrolyse des nitrates

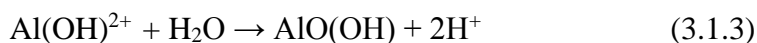
[Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O] et [Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O] de zinc et d'aluminium et la deuxième étape en la réaction d'oxydation entre les hydroxydes [8, 61, 66] selon la relation principale suivante :



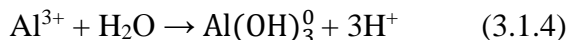
A titre de remarque, l'équipe [73] a synthétisé le mélange d'oxydes micrométriques ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par voie hydrothermique assistée par le polyéthylène glucose comme agent tempant et a travaillé avec un traitement thermique à 180°C – 24 heures. Le même processus a été décrit en détail par (Yang et al. 2004) [146] ou des nanoparticules de l'aluminate de zinc ont été successivement préparées par hydrolyse de la mixture du chlorure d'aluminium hexahydraté et le chlorure de zinc dans de l'eau déionisée par le procédé hydro-thermique. Il a été trouvé que la valeur du pH, la température de réaction jouent des rôles cruciaux dans la formation des nanoparticules- ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. En fonction du pH de la solution des précurseurs, le double hydroxyde (ZnAl-LDH) *ZnAl layered double hydroxyde*, ZnO, la bohémite ou la gibbsite peuvent être formés. Au pH > 7 et T > 120°C ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est synthétisé à travers le double hydroxyde (ZnAl-LDH). Pour les solutions à faibles valeurs de pH (par exemple 3,5) et à 25°C, quelques-uns des ions Al<sup>3+</sup> se transforment en de petits Al(OH)<sup>2+</sup> selon la relation :



En augmentant la température de réaction au-delà de 180°C, Al(OH)<sup>2+</sup> sera transformé à son tour en bohémite AlOOH, parce que les ions de zinc (Zn<sup>2+</sup>) restent toujours stables dans les solutions à pH faible :



Quand la solution est contrôlée au pH 7/180°C, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AZ) est développé. L'évolution de cette phase avec la température de réaction (pH 7) a été aussi investiguée. A 25°C, il a été trouvé que seulement Al(OH)<sub>3</sub> est formé, indiquant que les ions Zn<sup>2+</sup> restent dans l'état ionique, selon :



En élevant la température de la réaction, à 120°C, Al(OH)<sub>3</sub> réagira avec Zn<sup>2+</sup> pour former le double hydroxyde (ZnAl-LDH) indiquant que les ions Zn<sup>2+</sup> peuvent remplacer ceux d'Al<sup>3+</sup> dans Al(OH)<sub>3</sub>. Aux températures plus importantes (T > 120°C), plus d'énergie est apportée à ZnAl-LDH<sub>s</sub> entre 2 couches et favorise la réaction de ZnO et Al(OH)<sub>3</sub>.

Avec un pH10,5, les ions  $\text{Al}^{3+}$  sont facilement transformés en  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  à  $25^\circ\text{C}$ , donc dans les solutions où le pH est grand,  $\text{Zn}^{2+}$  forment  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  et se transforment en  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ . Selon la figure (III.1.6), correspondante au spécimen élaboré avec  $T_s = 410^\circ\text{C}$  recuit à  $690^\circ\text{C}$  pendant 1 h, la présence de la phase ZnO après formation du spinelle ( $T_{\text{rec}} = 650^\circ\text{C}$ -1h) est due peut-être, que dans ces conditions d'élaboration, la formation du ZnO est favorable comparativement à l'AZ. La  $T_s$  du substrat a un grand rôle dans la stabilité de l'AZ puisque à la température du recuit  $700^\circ\text{C}$  et  $T_s 530^\circ\text{C}$  le spinelle est présent en phase unique caractérisé avec un bon état cristallin (hypothèse1). Hou et al. dans leur étude sur la formation de l'AZ ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) et l'AZO (ZnO dopé-Al) par la technique de dépôt par couches atomiques (*Atomic layer deposition ALD*) assignent qu'un processus de compétition de la facile cristallisation du ZnO avec la formation de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  cristallin est observée avec l'accroissement de l'épaisseur de la sous-couche du ZnO [39]. Les auteurs révèlent que l'épaisseur des sous-couches du ZnO joue un rôle important sur la priorité de la cristallisation sélective des phases  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  et ZnO pendant le recuit à haute température des multicouches ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Il a été constaté que le film  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  pur sans la phase d'impureté ZnO a été synthétisé par le recuit de la couche composite spécifique contenant des sous-couches de ZnO et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  d'alternatif monocycle, soit pour des échantillons avec les rapports de cycle ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  à 2:1 et 1:1. Quand le rapport de cycle est 3:1, 4:1 et 5:1, où l'épaisseur de la sous-couche du ZnO est de plus de trois cycles ALD, la phase ZnO apparaît et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  cristallins ne sont pas détectables. Il en ressort que l'épaisseur de la sous-couche du ZnO dans les films composites ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  est un paramètre crucial pour le contrôle de la formation des phases  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  et ZnO au cours du processus de recuit thermique. Compte tenu de la gravure au cours du cycle d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , l'épaisseur mesurée de la sous-couche ZnO est 0,91 et 2,01 Å dans les échantillons ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec les rapports de cycle 2:1 et 1:1. Par comparaison à la longueur de la liaison Zn-O (1,98 Å), l'épaisseur critique de la sous-couche du ZnO est limitée à une couche atomique pour la formation de la phase  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Cela peut être interprété par la réaction chimique à l'état solide pour la synthèse de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , où une monocouche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  consomme une couche atomique de ZnO. L'épaisse sous-couche ZnO, contenant des couches atomiques excédentaires, a une priorité de former la phase cristalline ZnO dans les multicouches ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  recuites, en raison que la cristallisation du ZnO a besoin d'énergie bien inférieure à celle de la cristallisation  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Ces résultats montrent que la présence

de liaisons ZnO en excès conduit à la formation de la phase cristalline ZnO en raison de la cristallisation facile du ZnO. Le film multiple cristallin  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  est synthétisé par la température de recuit élevée supérieure à  $800^\circ\text{C}$  (entre  $800\text{-}1100^\circ\text{C}$ - $0,5\text{ h}$ ) [39]. Hypothèse 2 ; la présence de ZnO ( $T_{\text{rec}} = 690^\circ\text{C}$ - $1\text{h}$ ) après début de formation du spinelle indique que la réaction de formation de l'AZ entre hydroxydes d'Al et de Zn et/ou réaction entre ZnO solide (puisque les dépôts sont en poudre) et hydroxyde d'Al n'est pas achevée dans ces conditions de dépôt et de traitement thermique. Ça rejoint la 1<sup>ère</sup> hypothèse : quand la  $T_s$  est faible ça favorise l'apparition de ZnO en dépit de l'AZ, puisque avec  $T_s$   $490^\circ\text{C}$

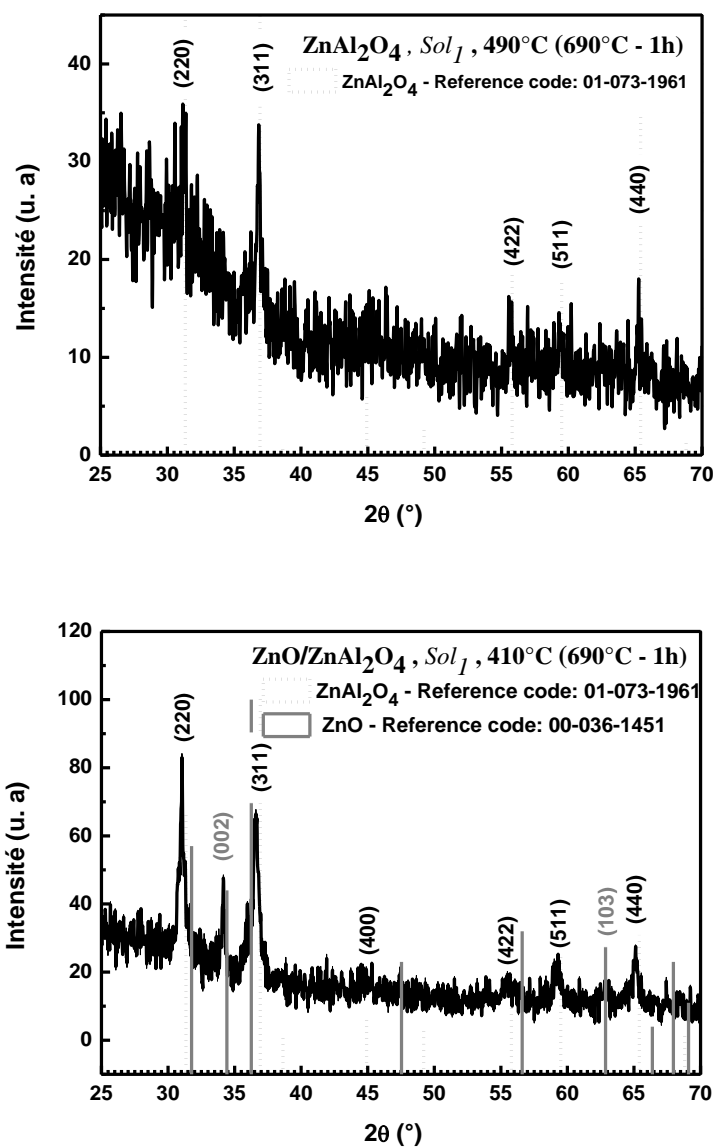


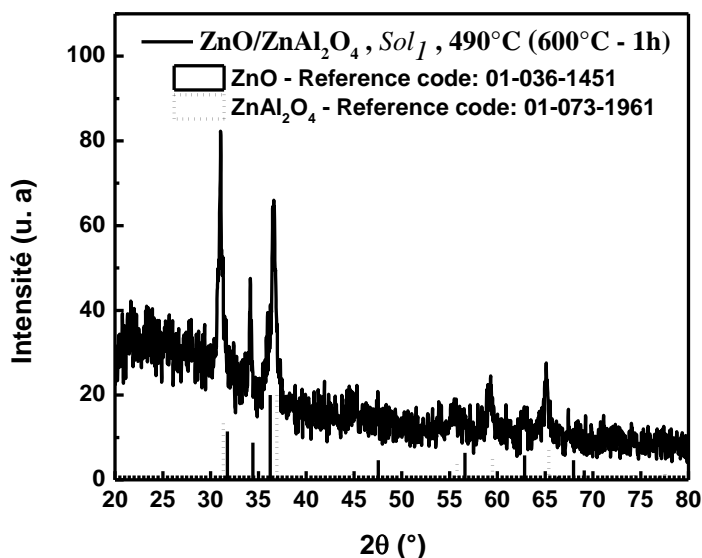
Fig. III.1.6 Courbes DRX des dépôts avec  $T_s = 410^\circ\text{C}$  et  $490^\circ\text{C}$ -recuit à la température  $690^\circ\text{C}$ - $1\text{h}$  : mixture d'oxydes ZnO +  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  quand  $T_s$  est  $410^\circ\text{C}$  et AZ par  $490^\circ\text{C}$

(recuit à 490°C), voir figure (III.1.6) et Ts 530°C (recuit à 490°C) il y a le spinelle seul.

Une 3<sup>ème</sup> hypothèse (rejeté) ; il y a peut-être un excès de Zn qui favorise la présence du ZnO malgré le rapport molaire exacte 2:1 entre le Zn et l'Al quoique ce n'est pas le cas observé pour la Ts 530°C.

Enfin pour la température de chauffage du substrat Ts = 490°C et la température de recuit 600°C, la réaction pour donner le spinelle de zinc n'a pas encore eut lieu, selon le spectre de diffraction DRX du spécimen relatif à la figure (III.1.7). En effet, la DRX reflète la présence de l'oxyde de zinc ainsi que des pics correspondants à la phase recherché ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

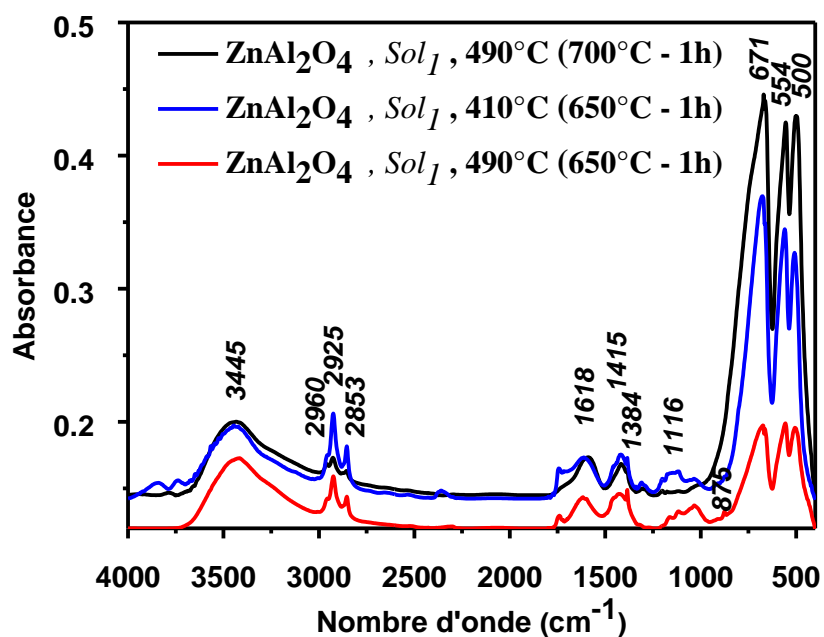
Donc, en général dans ce mécanisme de dépôt de l'AZ, ZnO se forme et coexiste avec le spinelle quand la température de substrat est faible [(410°C) accompagnée d'un recuit léger (<700°C-1h) ou qui n'est pas étalé] ou Ts moyenne et un recuit faible [(490°C) suivie par un recuit à (600°C-1h)], même si on se réfère aux énergies de formation des deux composés cela converge dans le même sens.



**Fig. III.1.7** Diffractogramme DRX de l'échantillon déposé à Ts = 490°C - recuit à la température 600°C pendant 1h : présence de la phase ZnO, 600°C n'est pas une température suffisante pour l'apparition de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pur en travaillant avec Ts = 490°C

Les spectres infra-rouge à transformée de Fourier des dépôts préparés avec Ts 490 et 410°C recuits aux températures 700 et 650°C sont reportés sur la figure (III.1.8)

consolidant l'analyse par DRX en ce qui concerne l'effet de la température de recuit. Les spectres exhibent une série de pics d'absorption dans la gamme 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . En concordance avec les fréquences spécifiques des pics d'absorption, les groupes fonctionnels existants dans l'échantillon peuvent être déduits. Les pics positionnés à 671, 554 et 500  $\text{cm}^{-1}$  sont relatifs à l'aluminate de zinc [60, 72, 147, 148]. Ces pics sont, plus exactement, assignés aux modes de vibration Al-O ; ( $\nu_1$ ) symétrique d'allongement ou d'élongation (*stretching*), ( $\nu_2$ ) symétrique de déformation (*bending*) et ( $\nu_3$ ) asymétrique d'allongement (*stretching*), respectivement [60]. Les spectres exhibent également une bande à 3445  $\text{cm}^{-1}$  qui est assignée au mode de vibration des liaisons chimiques de groupes d'hydroxyles. Trois pics de très faibles intensités à 2960, 2925 et 2853  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations d'allongement C – H des groupes d'alcane et une autre bande à 1618  $\text{cm}^{-1}$  correspondante à la vibration de la liaison H – O – H de l'eau adsorbée. Les pics IR autour de 1415 et 1116  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être assignés aux fonctionnalités du mode de vibrations d'élongation de la liaison C=O [2]. Tandis que les très faibles bandes à (1384 et 875  $\text{cm}^{-1}$ , courbe rouge) indiquent la présence du nitrate [75].



**Figure III.1.8. Spectres FTIR en mode absorbance des dépôts de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$**

Les deux analyses DRX et FT-IR sont en bon accord quant à l'effet de la température de recuit. L'intensité des bandes devient de plus en plus importante au fur et à

mesure que la température de recuit augmente de 650 et 700°C pour la même température du substrat. Cette intensification des bandes avec l'élévation de la température du substrat de 410 à 490°C (spectres noire et rouge), correspondantes aux liaisons chimiques de notre composé, renvoie à sa stabilité chimique. L'intensité des pics de vibration relatifs au spinelle de zinc pour les deux spectres (bleu et rouge) ayant le même recuit thermique ne suit pas les prévisions attendues.

### ***Conclusion de la partie III.1.1 :***

Il y a possibilité de former le spinelle  $ZnAl_2O_4$ , en poudre, par USP à travers une solution de nitrates de zinc et d'aluminium de rapport molaire égale à 1/2 à faible température 410°C par un recuit thermique à 700°C-1h avec une excellente cristallinité. A la température de chauffage du substrat 530°C, la réaction de formation de  $ZnAl_2O_4$  est complète après un recuit à 600°C-1h, indiquant certainement que le début de sa formation commence à s'effectuer à une température plus faible. Dans le mécanisme de formation de la gahnite, l'oxyde de zinc apparaît avant la phase spinelle, coexiste avec elle avant que le processus de formation ne se termine et ne fait apparaître que la phase unique  $ZnAl_2O_4$ .

### ***III.1.2 Rapport molaire égal à 1***

#### ***III.1.2.1 Etude en fonction de la température de recuit***

***$T_s = 530^\circ C$***

La superposition des spectres DRX des dépôts recuits entre 570 et 800°C sont illustrés sur la figure (III.1.9). La séquence de formation et de croissance du spinelle de zinc élaboré par la solution 2 à la température de substrat 530°C est possible. Les températures de traitements sont relativement élevées pour la compréhension de ce mécanisme. Ce qu'on peut noter à partir de l'analyse par la diffraction X c'est que la température de recuit de 570°C est suffisante pour la réaction compétitive de l'aluminate de zinc en phase unique. En élevant la  $T_{\text{rect}}$  par 20°C, c'est-à-dire quand elle devient égale à 590°C et 600°C, l'AZ existe seul à ces températures de recuit. Ensuite, après réaction complète entre les ions d'aluminium et de zinc, le mélange des phases ZnO et  $ZnAl_2O_4$  apparaît à partir de 700°C, peut-être un peu en dessous aussi (entre 670 et 700°C). A la température de recuit  $T_{\text{rect}}$  de 800°C, la phase de l'aluminate de zinc existe mais pas seule. Le facteur responsable à la réapparition du ZnO et la formation d'un mélange de phases est le rapport molaire entre les

atomes des deux métaux, soit le zinc et l'aluminium. Quand on travaille avec cette proportion molaire, il y a toujours possibilité de former le spinelle mais l'excès d'ions de Zn forme le ZnO de nouveau. Les pics de diffraction du ZnO sont bien clairement plus larges à 700°C qu'à 800°C, soit les cristallites sont plus fins et croient de plus en plus que  $T_{\text{rect}}$  augmente.

La composition chimique EDX des films recuits à 600°C et 570°C et la micrographie MEB du film recuit à 570°C sont reportés dans les figures (III.1.10), (III.1.11) et (III.1.12), respectivement. Le rapport entre les pourcentages atomiques des différents éléments est relatif à la stœchiométrie  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Ce qui est en concordance avec la DRX. Selon l'analyse chimique, faite sur le spécimen ( $T_s = 530^\circ\text{C}$  et recuit à 570°C - 1h), le rapport des pourcentages atomiques n'est correspondant exactement à aucunes des deux phases (contrairement à la DRX), puisque tout simplement l'analyse est globale sur l'échantillon et elle n'est pas ponctuelle sur chaque grain ou agrégat de phase. L'image MEB quant à elle transcrit un mécanisme de formation de la gahnite à partir des joints de grains de la phase de l'oxyde de zinc (qui est peut-être amorphe) grâce à la différence de contraste (zones plus claires, grises) aux bordures des grains ZnO qui sont d'une taille entre 1–5  $\mu\text{m}$ . Ces observations sont en bon accord avec la littérature [8].

La figure (III.1.13) traduit la réapparition de l'oxyde de zinc à cause de l'excès de zinc par rapport à l'aluminium après des recuits à 650°C et 600°C étalés pendant 2 heures suite à la formation complète de la gahnite à 600°C - 1h avec la  $T_s$  de 530°C. Ce raisonnement ou explication a été également assigné dans l'étude de Hou et al. [39].

#### ***Conclusion de la partie III.1.2 :***

Quand le rapport molaire entre les sels de nitrates de Zn et d'Al est égal à 1 dans la solution pulvérisée chimiquement, de bonnes couches structurellement de l'aluminate de zinc ont été élaborées en utilisant une température de surface du substrat ( $T_s$ ) égale à 530°C. La gahnite se forme par le même processus que la première solution ; réaction entre hydroxydes d'Al et de Zn et/ou réaction entre ZnO et hydroxyde d'Al, seulement il y a une réapparition du ZnO après la formation complète du spinelle de zinc contrairement à la solution 1.

Le problème d'adhérence des dépôts au substrat rencontré quand  $R = 1/2$  (dépôts sous forme de poudre) a été partiellement surmonté.

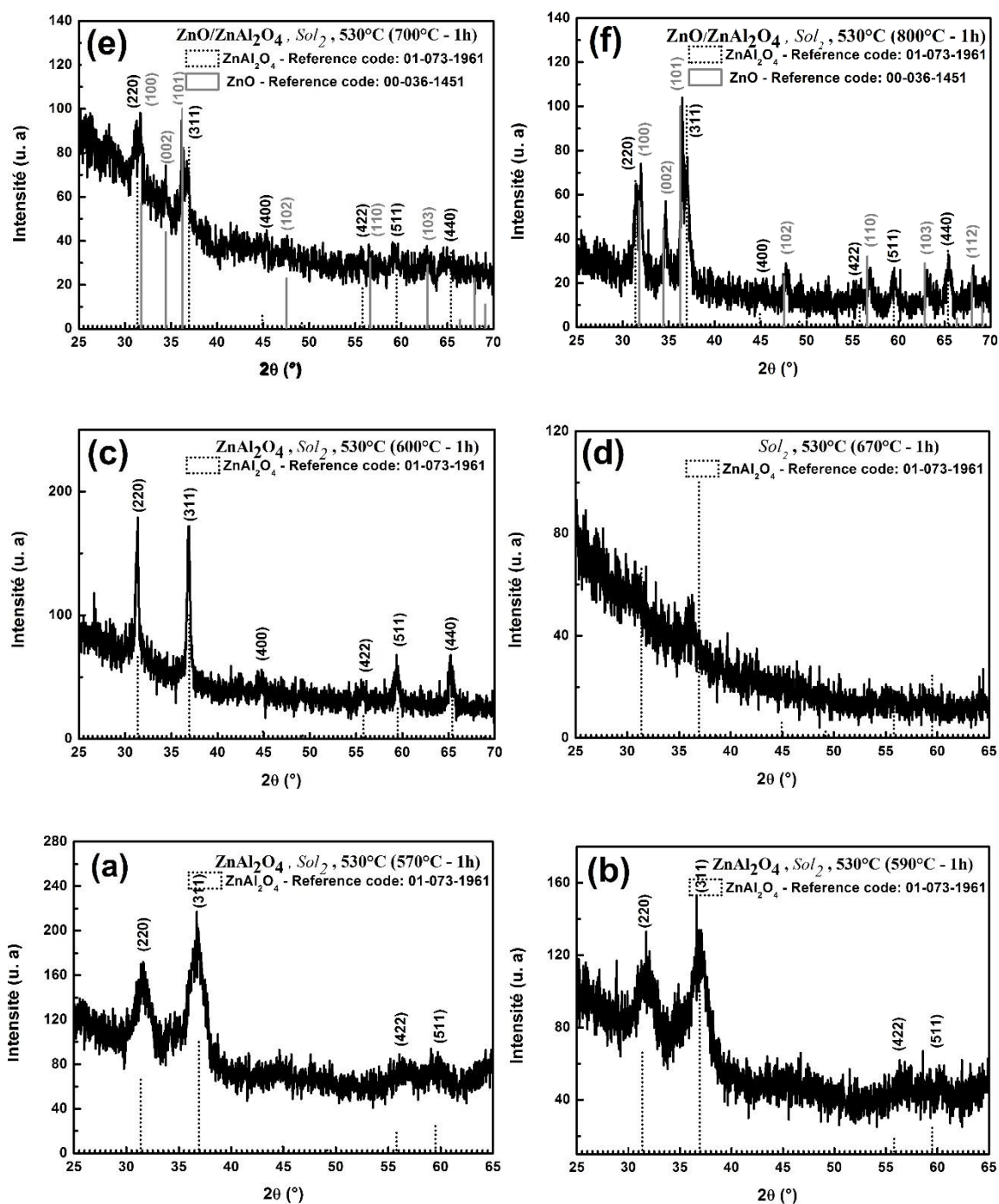
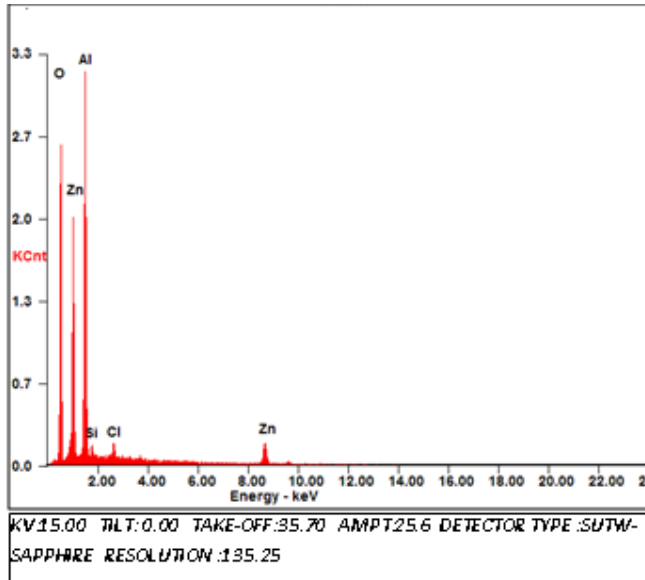
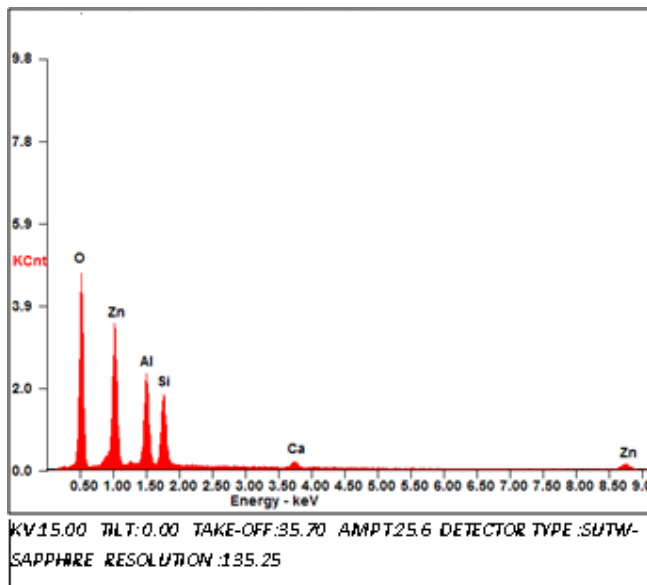


Fig. III.1.9 Spectres de diffraction X de la série d'échantillons à partir de la solution 2 élaborés par SPC à  $T_s = 530^\circ\text{C}$  et recuits pendant 1h à : a)  $570^\circ\text{C}$ , b)  $590^\circ\text{C}$ , c)  $600^\circ\text{C}$ , d)  $670^\circ\text{C}$ , e)  $700^\circ\text{C}$  et f)  $800^\circ\text{C}$ . Existence de la gahnite pure pour ( $T_{\text{rect}} = 570, 590$  et  $600^\circ\text{C}$ ) et des deux phases coexistantes ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour ( $T_{\text{rect}} = 700$  et  $800^\circ\text{C}$ ). Faible diffraction de l'AZ pour  $T_{\text{rect}} = 670^\circ\text{C}$



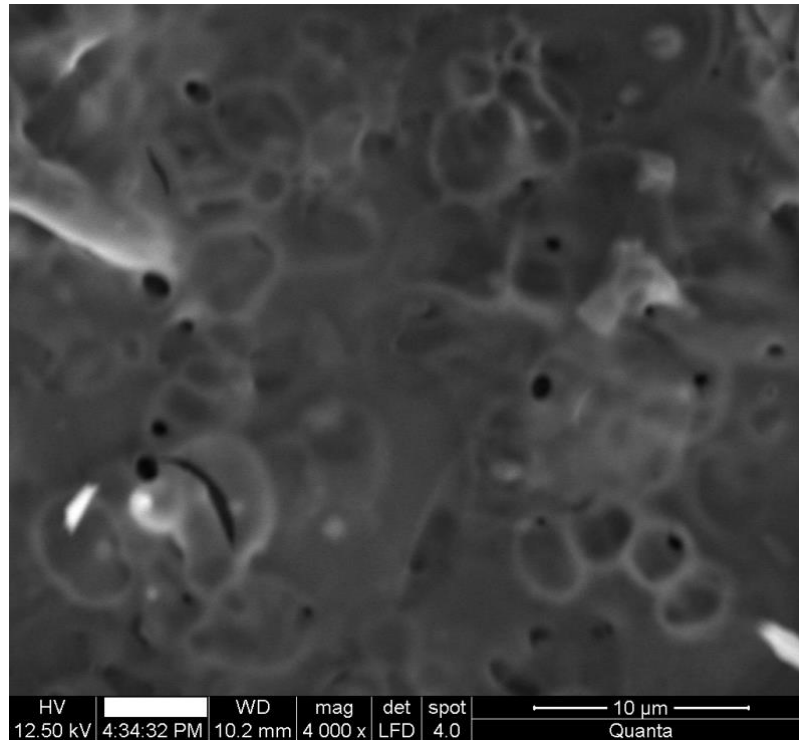
Element	Wt %	At %
O K	32.64	54.05
AlK	30.83	30.27
SiK	00.86	00.81
ClK	01.18	00.88
ZnK	34.50	13.98

Fig. III.1.10 Diffraction des électrons X EDX ; donnant la composition chimique globale du film déposé par la sol 2 à  $T_s = 530^\circ\text{C}$  – recuit à  $600^\circ\text{C}$  durant 1 heure relative à la stœchiométrie  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  d’après le rapport des pourcentages atomiques



Element	Wt %	At %
O K	31.23	54.73
AlK	14.19	14.74
SiK	11.61	11.59
CaK	01.88	01.31
ZnK	41.10	17.63

**Fig. III.1.11** Diffraction des électrons X EDX ; donnant la composition chimique globale du film déposé par la sol 2 à  $T_s = 530^\circ\text{C}$  – recuit à  $570^\circ\text{C}$  durant 1 heure correspondante au mélange d'oxydes  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  selon l'EDX : les proportions des pourcentages atomiques des différents éléments ne correspondent pas à celles de la gahnite ni au  $\text{ZnO}$



**Fig. III.1.12** Micrographie MEB du film déposé par la sol 2 à  $T_s = 530^\circ\text{C}$  – recuit à  $570^\circ\text{C}$  durant 1 heure correspondante au mélange d'oxydes ZnO,  $\text{ZnAl}_2\text{O}$  : la phase spinelle est en claire entourant les grains de l'oxyde de zinc au début de sa formation

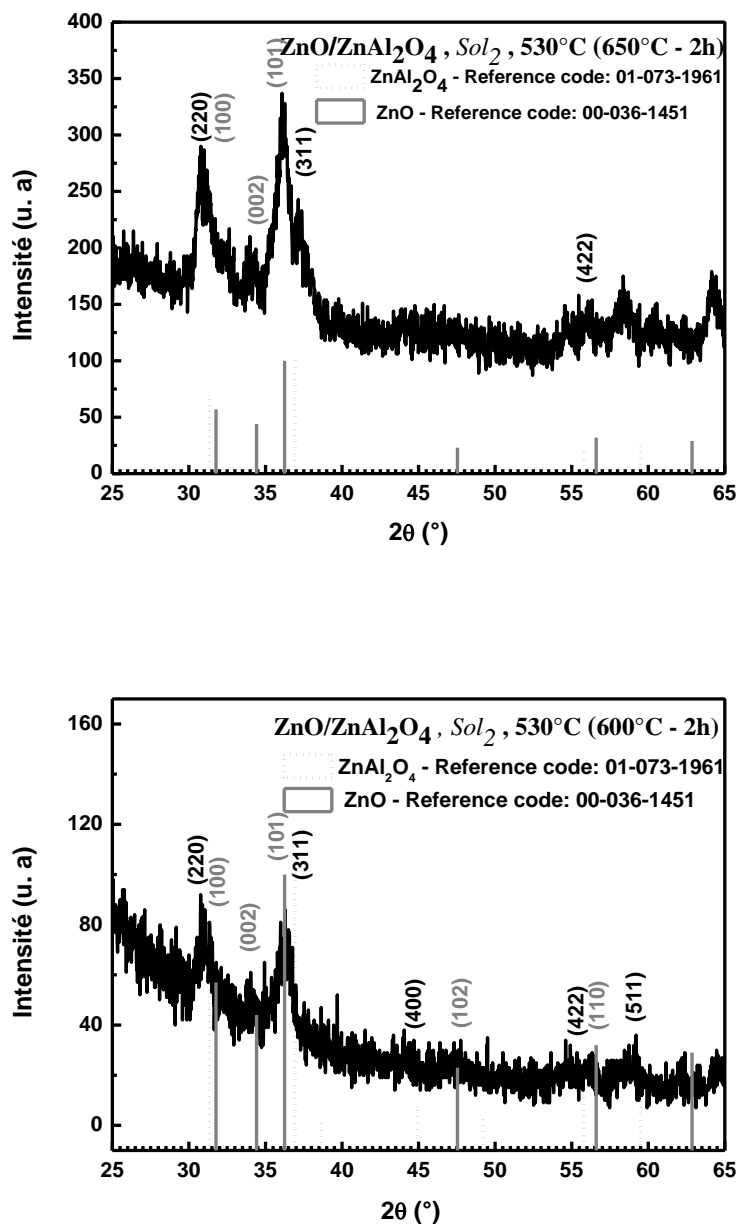


Fig. III.1.13 Spectres de diffraction des rayons X des films déposés par la sol 2 à température élevée de  $T_s = 530^\circ\text{C}$  – recuits à  $600^\circ\text{C}$  et  $650^\circ\text{C}$  pendant 2 heures : réapparition de la phase de l'oxyde de zinc à  $650^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ -2h après formation complète de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  à  $600^\circ\text{C}$ -1h indiquant un excès des atomes de zinc ou une défaillance d'atomes d'aluminium vu que le rapport molaire est égal à 1. Obtention difficile du spinelle seul

## Partie 2

III.2 Synthèse de  $ZnAl_2O_4$  à partir du sulfate d'aluminium et chlorure de zinc hydratésIII.2.1 Décomposition thermique de  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$  et  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 

## III.2.1.1 Analyse Thermogravimétrique et thermique différentielle (TG-DTG)

La décomposition thermique du sulfate d'aluminium hydraté a été étudiée. La décomposition se déroule, via un intermédiaire.

La décomposition thermique des hydrates de sulfate d'aluminium est un moyen possible pour obtenir l'oxyde d'aluminium à grains fins et de haute pureté. Plusieurs auteurs ont signalé que le sulfate d'aluminium se décompose en oxyde d'aluminium par l'intermédiaire d'étapes intermédiaires [149, 150, 151], et non directement. Lorant et al. ont constaté que le cation alumoxane ( $Al_2O^{4+}$ ) dans du sulfate d'alumoxane et les ions du sulfite ( $SO_3^{2-}$ ) sont présents dans les produits intermédiaires formés lors de la décomposition thermique du  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  [152]. Son hypothèse a été confirmée par les résultats de Pysiak et Pacewska [153, 154].

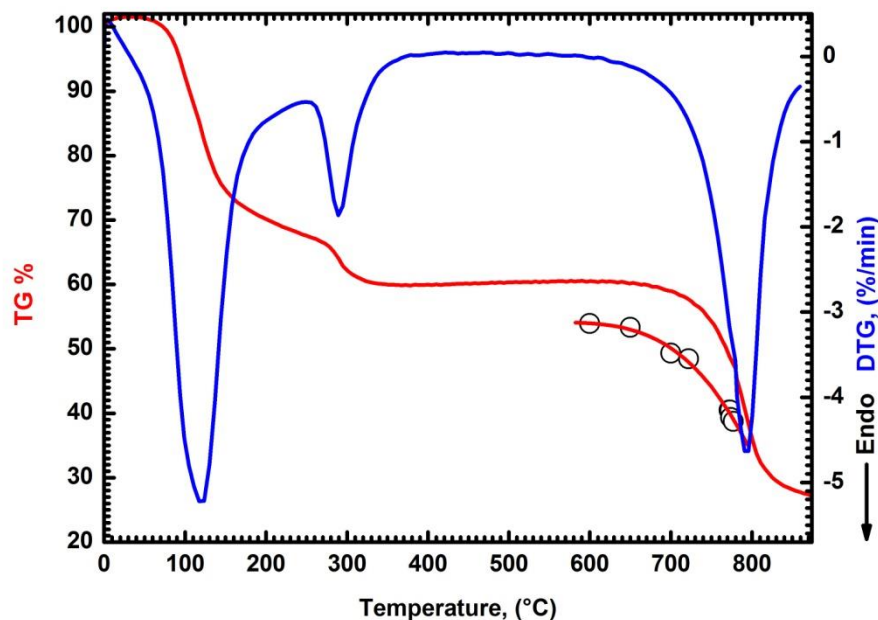


Fig. III.2.1 Courbes TG, DTG de  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$  : Vitesse de chauffage,  $10^\circ C/min$  ; l'atmosphère, Argon, le poids de l'échantillon, 27,340 mg

Le sulfate d'aluminium hydraté en question,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  a la composition suivante, (poids %) : composants principaux 97,106 ; Cl, 0,005 ; sels d'ammonium, 0,005 ; métaux lourds (Pb), 0,004 ; Fe, 0,01 ; Cu, 0,002 ; Ni, 0,002 ; As, 0,0003 et autres.

Les courbes TG et DTG de la décomposition thermique de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  dans l'atmosphère d'Argon à vitesse de chauffage de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  sont présentés sur la figure (III.2.1). L'analyse des courbes de TG et DTG montre que la dissociation de sulfate d'aluminium se déroule en deux étapes. La première étape, se terminant en la région de  $300\text{-}350^\circ\text{C}$  (figure (III.2.1)) est associée au processus de déshydratation et le détachement de l'eau de cristallisation de la molécule de sulfate d'aluminium. En comparant la perte de poids expérimentale (de 33,83 à 40,18 % en poids) et les possibilités théoriques, démontre que le matériau de départ contient 14 molécules d'eau de cristallisation. Dans la gamme de température  $350\text{-}600^\circ\text{C}$ , on peut observer de petits changements dans la masse de l'échantillon. Ceci peut être expliqué par l'évolution lente de l'eau cristalline de la structure du sulfate. Dans la deuxième étape, à des températures de  $600$  à  $878^\circ\text{C}$ , la désulfuration du sulfate d'aluminium a lieu, en accord avec l'intensité endothermique sur la courbe DTG à  $794^\circ\text{C}$  (voir figure (III.2.1)).

Au cours de désulfuration dans la plage de température  $700\text{-}875^\circ\text{C}$  dans l'atmosphère d'argon à la vitesse de chauffage de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , l'échantillon perd environ 72,6 % de son poids, qui indique la décomposition complète du sulfate d'aluminium à l'oxyde d'aluminium.

La figure (III.2.2) montre la courbe typique thermogravimétrique (TG) et sa dérivée première soit la courbe thermique différentielle (DTG) pour le sel  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Les courbes TG et DTG sont indiqués par des lignes continues et en pointillés, respectivement. La TG-DTG peut être interprété comme suit : la décomposition du sulfate d'aluminium hydraté se déroule en plusieurs étapes. Les trois principales premières étapes sont les réactions de déshydratation dans laquelle dix-huit moles d'eau sont perdues. Dans la plage de  $40$  à  $90^\circ\text{C}$ , seule une petite perte de poids est observée (environ 6%). Cela est dû au fait que pas toute l'eau est libérée. Lorsque la température augmente au-dessus de  $90^\circ\text{C}$ , les grosses particules du sulfate d'aluminium hydraté se brisent, libérant la vapeur d'eau. Cela se manifeste par la perte de poids rapide sur la courbe TG du sulfate d'aluminium hydraté ( $\approx 24,5\%$  entre  $90$  et  $151^\circ\text{C}$ ). Jusqu'à la température de l'extrémité du troisième pic DTG ( $380^\circ\text{C}$ ), la perte de poids cumulée de l'échantillon était de 46,5%, ce qui se rapproche de la

perte de poids théorique de la conversion d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (48,6%). La formation du sulfate d'aluminium se produit lorsque la température se situait entre 706 et 785°C. La perte de poids a augmenté avec l'augmentation de la température de traitement et la formation d' $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  est observée à des températures comprises entre 785 et 800°C (0,83 moles de  $\text{SO}_4$  quittent le sulfate d'aluminium à 795°C). La perte de poids théorique dû à la conversion d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  est de 60,6%. La dernière étape principale inclut la décomposition des ions du sulfate au gaz ou vapeur de l'oxyde du soufre. Le pic DTG avec des maxima à  $\approx 808^\circ\text{C}$  (environ 70,7% de la perte de poids) de l'échantillon est dû à la formation de la phase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La perte de masse est poursuivie jusqu'à environ  $900^\circ\text{C}$  (environ 84,7% de perte de poids), où  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se forme.

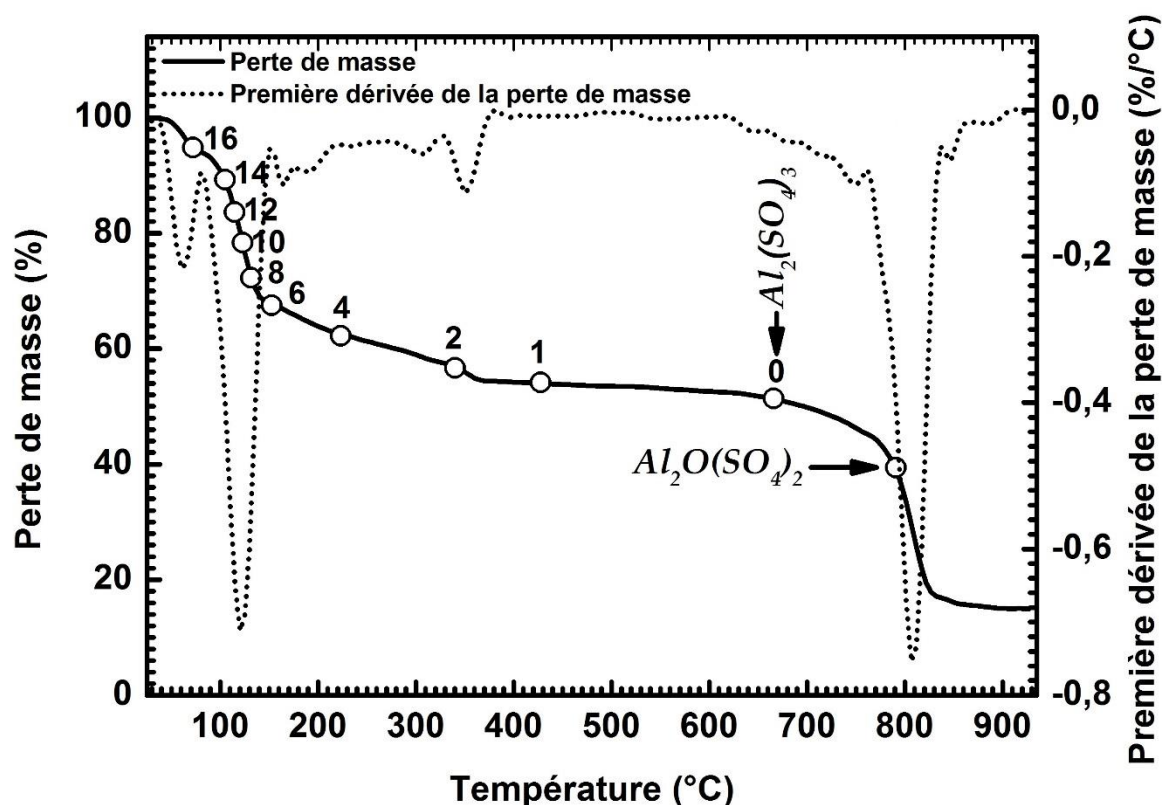


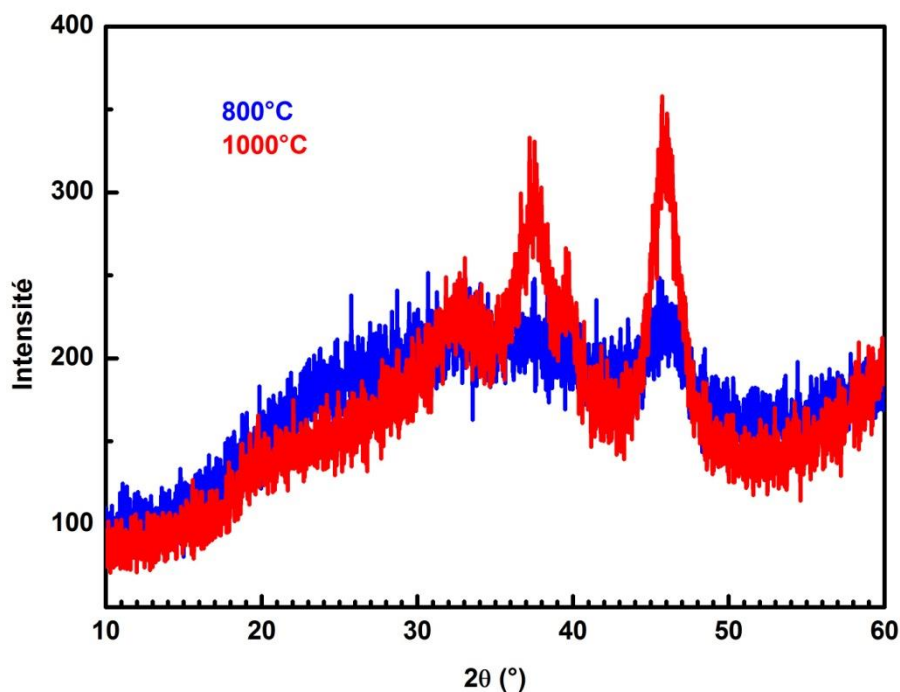
Fig. III.2.2 Courbe thermogravimétrique (TG) et thermique différentielle (DTG) du sel  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Le nombre théorique des molécules d'eau et la perte de poids associés à chaque unité  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  sont indiqués.

Les produits intermédiaires et finaux de la décomposition thermique du sulfate d'aluminium hydraté ont été analysés par analyse de phase aux rayons X et par absorption infrarouge.

Notre choix s'est porté sur les produits de calcination de l'alun  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  à cause de sa disponibilité dans notre laboratoire.

### III.2.1.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les données de diffraction de rayons X indique que le produit final solide de décomposition du sulfate d'aluminium par la calcination à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 3h est un mélange de  $\gamma$  et  $\delta$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en bon accord avec les cartes standard des phases d'alumine  $\gamma$  et  $\delta$  (JCPDS No. 00-10-0425) et (JCPDS No. 00-046-1131), respectivement. La faible intensité des pics de DRX montre qu'une grande partie de la matière est encore amorphe, figure (III.2.3). L'analyse DRX du produit de la calcination du sel mère à  $800^\circ\text{C}$  durant 2h est caractérisé par le pic correspondant au plan (217) de la phase  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  selon la référence du modèle  $\gamma$  (JCPDS No. 00-10-0425). La phase  $\gamma$ - alumine est à son début de formation par la présence d'un seul pic de diffraction de faible intensité.



**Fig. III.2.3 Spectres de diffraction des rayons X des produits de la décomposition thermique d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  par des calcinations aux températures  $800$  et  $1000^\circ\text{C}$  pendant 2 et 3h respectivement.**

De la littérature [153], il est connu que dans le même intervalle de température dans l'air, on peut observer la présence de composés intermédiaires, tels que le sulfate et le sulfite alumoxane. Pour expliquer ces hypothèses, les produits intermédiaires solides de décomposition du sulfate d'aluminium à 785 et 795°C pendant 3h ont été analysés par diffraction des rayons X et d'absorption infrarouge. Les résultats de l'analyse DRX sont présentés dans la figure (III.2.4). La courbe relative au produit obtenu après calcination à 785°C montre qu'il est polycristallin. Les pics de diffraction présents dans le diffractogramme DRX sont identiques à ceux de la carte de référence (JCPDS No. 01-077-0066) du sulfate d'aluminium ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Quand la température de calcination est élevée de 785 à 795°C, l'intensité des pics de la phase du sulfate d'aluminium décroissent, et plusieurs disparaissent. A 795°C, les résultats de la DRX, suggèrent que la phase du sulfate d'aluminium est présente mais avec un taux plus faible qu'à 785°C. Les faibles intensités des pics de la substance produite à 795°C révèlent qu'une large gamme d'elle est pauvrement cristallisée. Matori et al. ont trouvé que la phase  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  perde ses liaisons et sa cristallinité après qu' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  soit calciné à 900°C [155]. Par ailleurs, la persistance et l'allure du pic de DRX à la position  $2\theta = 44,07^\circ$  suggère que la nucléation de la phase  $\gamma$ - alumine a débuté.

La figure (III.2.5) est le résultat de l'analyse FTIR des produits intermédiaires de la calcination durant 3h de l'hydrate du sulfate d'aluminium  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  à 785 ou 795°C. Les spectres présentent des différences notables liées aux états de liaison moléculaire et structurale de la poudre calcinée. Trois bandes sont attribuées au mode  $\nu_3$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) pour le sel chauffé à 785 ° C : 1150, 1181 et 1250  $\text{cm}^{-1}$ . Le groupe  $\text{SO}_4^{2-}$  dans les minéraux de sulfate peut présenter quatre modes de vibration infrarouge actifs, incluant une forte liaison F antisymétrique ( $\nu_3$ ) et une faible bande E symétrique ( $\nu_2$ ). Ces bandes de vibration se produisent généralement entre deux à quatre bandes  $\nu_3$  entre 960 et 1280  $\text{cm}^{-1}$  et une ou deux bandes  $\nu_2$  comprises entre 420 et 525  $\text{cm}^{-1}$  [156]. La bande de vibration  $\nu_2$  la plus faible apparaît à environ 500  $\text{cm}^{-1}$ . Il convient de noter que les principaux changements dans les spectres FTIR observés dans les bandes sont situés entre 584 et 712  $\text{cm}^{-1}$ . En effet, la courbe FTIR de sulfate d'aluminium hydraté calciné à 785°C comprend des bandes d'absorption supplémentaires caractéristiques du triplet à 584-712  $\text{cm}^{-1}$  par rapport au spectre de la poudre calcinée à 795°C. Ces bandes peuvent être attribuées aux vibrations du groupe  $(\text{Al-O-Al})^{4+}$

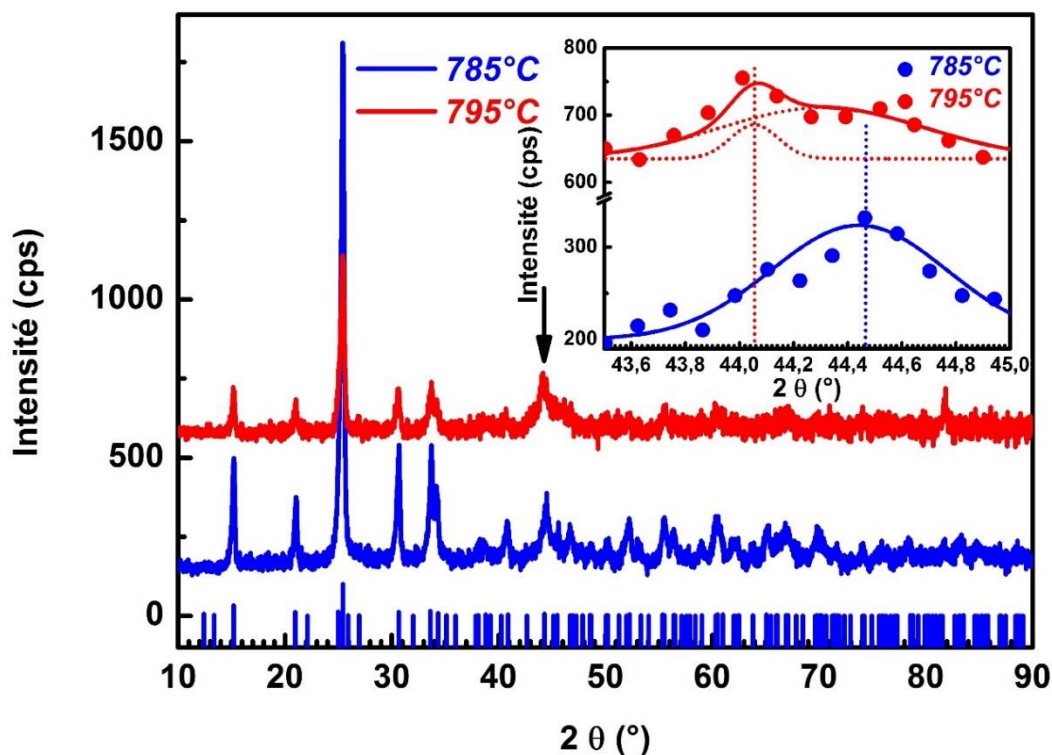


Fig. III.2.4 Spectres DRX des produits finaux de la calcination de l'alun à 785 et 795°C durant 3 h.

[153]. En outre, le FTIR des sels calcinés présentent une bande à  $3443\text{ cm}^{-1}$  et une faible bande à  $1638\text{ cm}^{-1}$ , qui sont associées au mode de vibration des groupes hydroxyles liés chimiquement et la vibration de déformation des molécules d'eau, respectivement. Trois pics d'intensités très faibles situés à  $2856$ ,  $2927$  et  $2960\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations d'élongation C-H des groupes des alcanes [157].

La corrélation entre le spectre DRX et les résultats de l'analyse FTIR obtenus pour le sel calciné à  $795^\circ\text{C} - 3\text{h}$  suggèrent que la phase métastable  $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  présente à cette température de la décomposition chimique du sulfate d'aluminium hydraté exhibe la structure rhomboédrique du sulfate d'aluminium.

Par rapport au spectre IR de la matière de départ (comportant même 18 molécules  $\text{H}_2\text{O}$ ) de la figure (III.2.6), les spectres infrarouges des produits intermédiaires du sulfate d'aluminium chauffé entre  $600$  et  $1200^\circ\text{C}$  à la vitesse de chauffage de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  (figures (III.2.7)), présentent une bande d'absorption à  $1181\text{ cm}^{-1}$  indique une teneur en sulfate dans le composé qui diminue d'intensité d'autant que la température de calcination augmente. Des

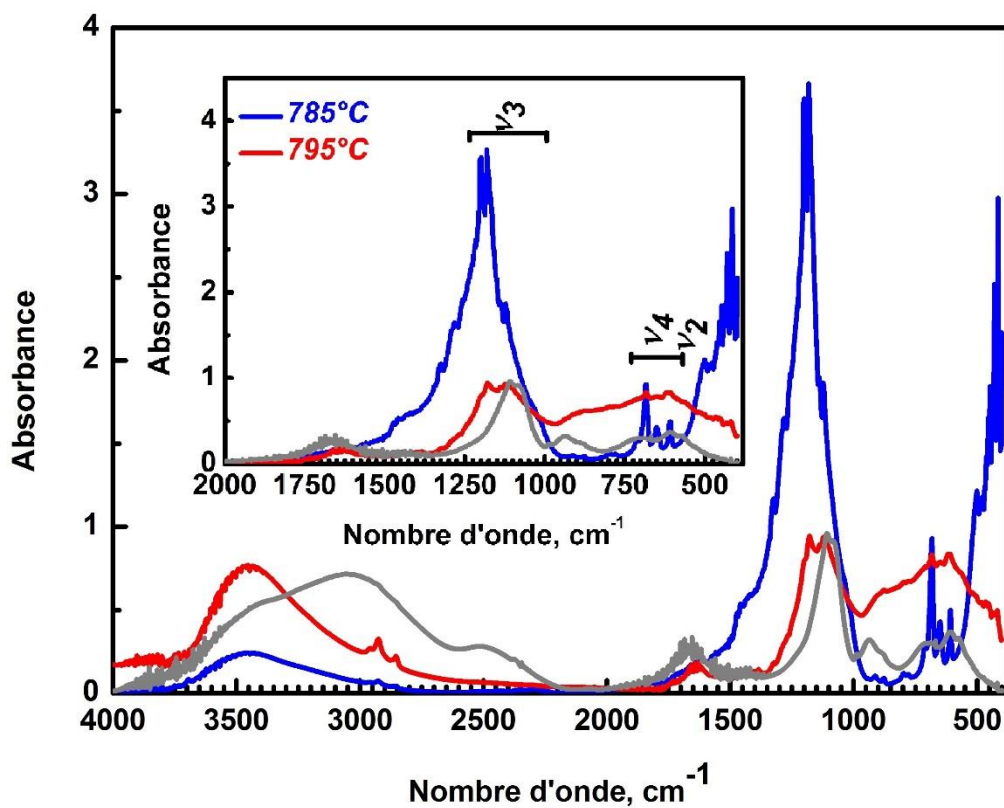


Fig. III.2.5 Spectres FTIR des produits de calcination (3 h, 785 ou 795°C) du sel  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  et celui du sel  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  pour comparaison (ligne grise).

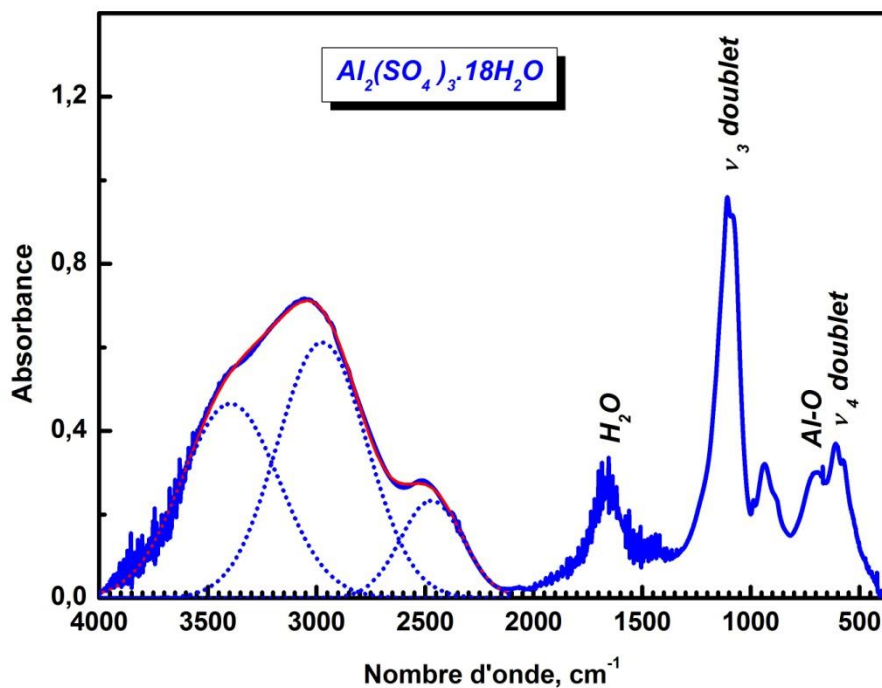
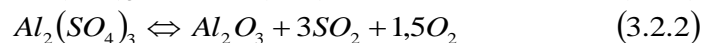
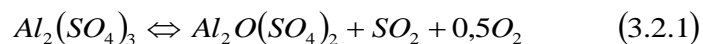


Fig. III.2.6 Spectre FTIR d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , produit de départ.

bandes à 3443 et 1638  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des vibrations d'élongation et de déformation de l'eau, respectivement qui deviennent de moins en moins intenses que la température du traitement de chauffage s'accroît.

Lors de l'examen des résultats IR, nous pouvons affirmer qu' $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  est un produit intermédiaire de la décomposition du sulfate d'aluminium. Par conséquent, le mécanisme suivant peut être proposé :

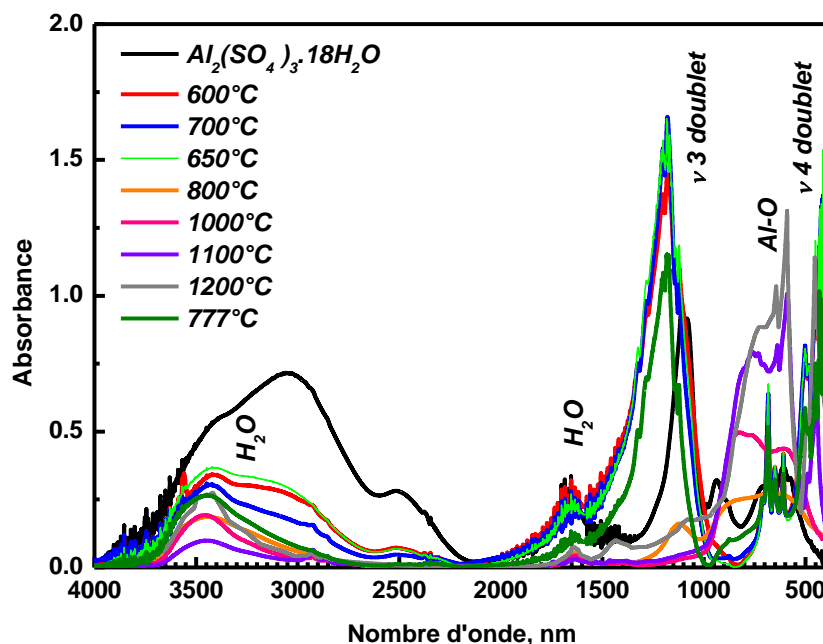


Les réactions ci-dessus, qui sont très dépendantes de la température, se déroulent en parallèle.

A des températures supérieures à 700°C les premiers signes de la décomposition partielle d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  à  $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  (réaction (3.2.1)) peuvent également être observés. Probablement à ces températures la décomposition du composé étudié à l'oxyde d'aluminium est possible, mais les réactions (3.2.2) et (3.2.3) se déroulent très lentement. Dans cette perspective, on peut affirmer que dans les conditions ci-dessus la seule réaction (3.2.1) a lieu. La formation dans la phase solide d' $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ , selon la réaction (3.2.1), ainsi que de  $\text{SO}_2$  et  $\text{O}_2$ , dans la phase gazeuse, interrompt le courant de la réaction principale, eq. (3.2.2). En outre, ce qui explique l'existence de maximum sur la courbe DTG (figure (III.2.2)).

On peut conclure que le sulfate d'alumoxane obtenu est microcristalline ou amorphe. Ces résultats concordent avec les observations antérieures. Pysiak et Pacewska n'a pas identifié les produits intermédiaires de la décomposition de sulfate d'aluminium basique par analyse par diffraction des rayons X, probablement en raison des structures cristallines qui sont développées insuffisamment.

Le domaine optimal des températures pour obtenir  $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  est 785-795°C et pour la formation d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est 800-1200°C pour l'alun de départ  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Le sulfate d'aluminium anhydre  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  existe dans l'intervalle de températures 700-785°C.

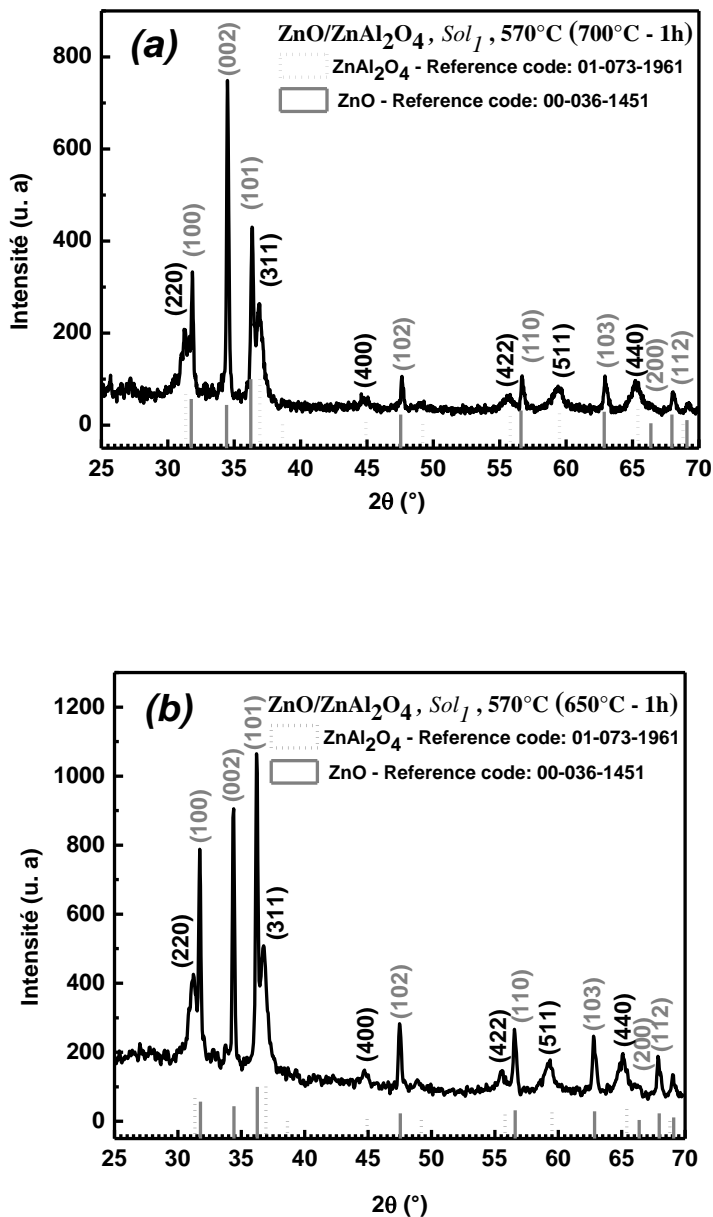


**Fig. III.2.7** Comparaison entre les spectres FTIR des produits de calcination à des températures entre 600 et 1200°C du sel  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

### III.2.2 Dépôt et étude de l'oxyde $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ et du système d'oxydes $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

#### III.2.2.1 Effet des concentrations des précurseurs

Avant d'enchaîner avec les différentes conditions de synthèse de l'aluminate de zinc (dans les prochains paragraphes), on ne peut pas passer sans porter une attention particulière à l'élaboration du mélange d'oxydes  $\text{ZnO} / \text{ZnAl}_2\text{O}_4$  avec toutes ces importantes applications en photo-catalyse [67, 68, 69]. La caractérisation structurale des spécimens déposés par la technique de spray pyrolyse ultrasonique en utilisant le précurseur solide produit de la calcination d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  à 795°C – 3h recuits à deux températures différentes pendant 1h sont reportés sur la figure (III.2.8 (a) 700°C et (b) 650°C). Le diffractogramme relatif au dépôt recuit à 700°C figure (III.2.8 (a)) révèle la coexistence de l'oxyde de zinc et l'aluminate de zinc. Tous les pics sont bien définis, indiquant la nature cristalline élevée des phases présentes dans l'échantillon. Chaque pic de diffraction des deux phases est en bon agrément avec les courbes de diffraction standard des structures hexagonale  $\text{ZnO}$  est cubique de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  en accord avec les cartes (JCPDS No. 00-036-1451) et (JCPDS No. 00-001-1146),



**Fig. III.2.8** Spectres DRX typiques de films composites préparés à partir de la solution 1 de rapport molaire 1 : 2 entre ZnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O et Al<sub>2</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> recuits à (a) 700°C et (b) 650°C durant 1heure : mélange de phases ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

respectivement. Le tableau III.1 regroupe les données de la DRX des films ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Il montre la structure polycristalline typique hexagonale ZnO. Le pic (002) a l'intensité la plus grande. Les caractéristiques de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont aussi présentées.

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

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

$$\text{avec } d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}}, \quad (\text{III.3})$$

ou  $a$  et  $c$  sont les constantes de mailles et  $d_{hkl}$  est la distance cristalline interréticulaire pour les indices  $hkl$ . Avec les données du tableau III.1, les constantes de maille des films ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont été calculés ;  $a = b = 3,248 \text{ \AA}$  et  $c = 5,208 \text{ \AA}$  et  $8,087 \text{ \AA}$ , respectivement et les valeurs reportée sont  $a = b = 3,249 \text{ \AA}$  et  $c = 5,207 \text{ \AA}$  et  $8,062 \text{ \AA}$ , respectivement, selon les données des cartes JCPDS. Ce très proche accord indique la pureté de phase des deux oxydes obtenus.

**Tableau III.1 Données de la diffraction des rayons X pour le film composite ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (recuit à 700°C)**

Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	Plans Identifiés (h k l)	$d_{hkl}$ (Å)	Intensité relative (%)
31,3057	0,8839	220 ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,857	19,08
31,8155	0,1537	100 ZnO	2,813	31,48
34,5118	0,2024	002 ZnO	2,599	100,00
36,3725	0,2267	101 ZnO	2,470	53,29
36,8650	0,7104	311 ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,438	30,54
44,8092	0,6298	400 ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,023	2,24
47,6504	0,3149	102 ZnO	1,909	9,37
55,6419	0,6298	422 ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,652	3,65
56,7192	0,2362	110 ZnO	1,623	9,83
59,3661	0,6298	511 ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,557	6,27
62,9704	0,3149	103 ZnO	1,476	8,90
65,2577	0,4723	440 ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,430	9,10
68,0799	0,2880	112 ZnO	1,376	5,60

L'information sur la taille des cristallites ( $D$ ) des films a été obtenue à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à l'aide de la formule Scherrer [158] :

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

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

Les tailles des cristallites moyennes du ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont été estimés à 43 et 12 nm, respectivement.

L'affinement Rietveld vérifie la formation du film composite ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> après également un recuit à 650°C pendant 1h et qui est reporté sur la figure (III.2.9). Un excellent accord est observé en termes de positions et intensités des pics entre les données théoriques et expérimentales, comme il est illustré sur la figure (III.2.9). Les paramètres de mailles obtenus à partir des analyses Rietveld des structures ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont  $a = b = 3,250 \text{ \AA}$  et  $c = 5,20 \text{ \AA}$  et  $8,097 \text{ \AA}$ , respectivement et les valeurs reportées sont  $a = b = 3,250 \text{ \AA}$  et  $c = 5,207 \text{ \AA}$  et  $8,087 \text{ \AA}$ , respectivement, selon les données des cartes JCPDS. Ce très proche accord indique la pureté de phase des deux oxydes obtenus.

La cristallinité de chaque phase dans le mélange d'oxydes est estimée par le logiciel de comptage des diffractogrammes DRX (X'Pert HighScore). Cette estimation pour le système traité à 650°C durant 1h, par exemple, est de 60% pour la phase ZnO et 40% pour celle ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Conformément aux analyses de diffraction des rayons X du spécimen recuit pulvérisé, les résultats FTIR du dépôt recuit thermiquement à 700°C durant 1h (voir figure (III.2.10)) démontrent la présence du mélange de composés ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Les pics d'absorption localisés à 675, 557 et 502 cm<sup>-1</sup> sont caractéristiques de la structure régulière spinelle avec les centres d'aluminium à coordinence octaédrique [148]. Quant au pic d'absorption situé à 431 cm<sup>-1</sup>, correspondant à la fréquence de vibration de la liaison Zn – O, est en entente avec les résultats obtenus avec la DRX et est signifiant du rouge décalé

(red shifted) comparé avec celui du ZnO massif fabriqué par le procédé Français ( $437,33 \text{ cm}^{-1}$ ) [159, 160].

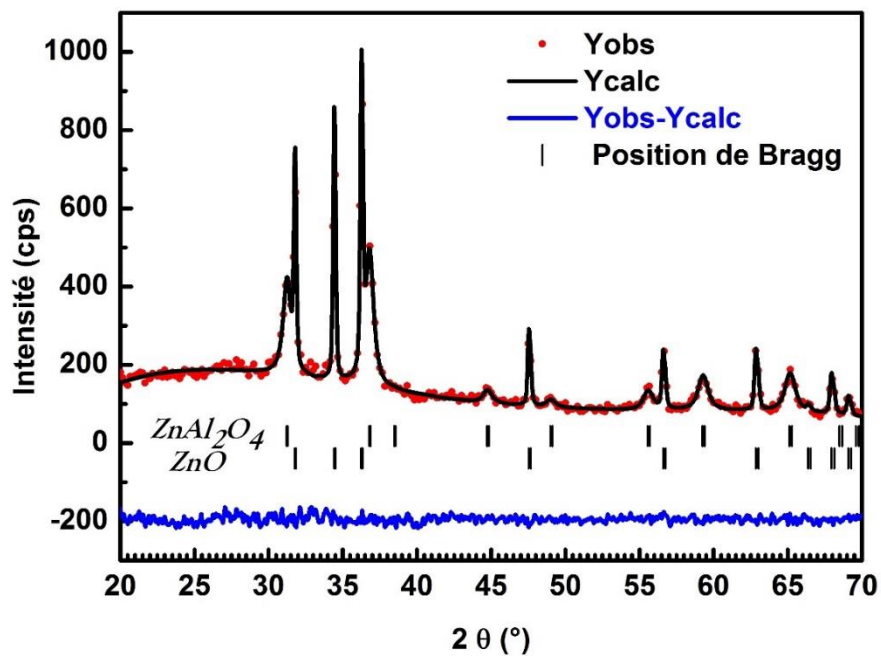


Fig. III.2.9 Affinement Rietveld du système du film composite ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> recuit à 650°C durant 1h.

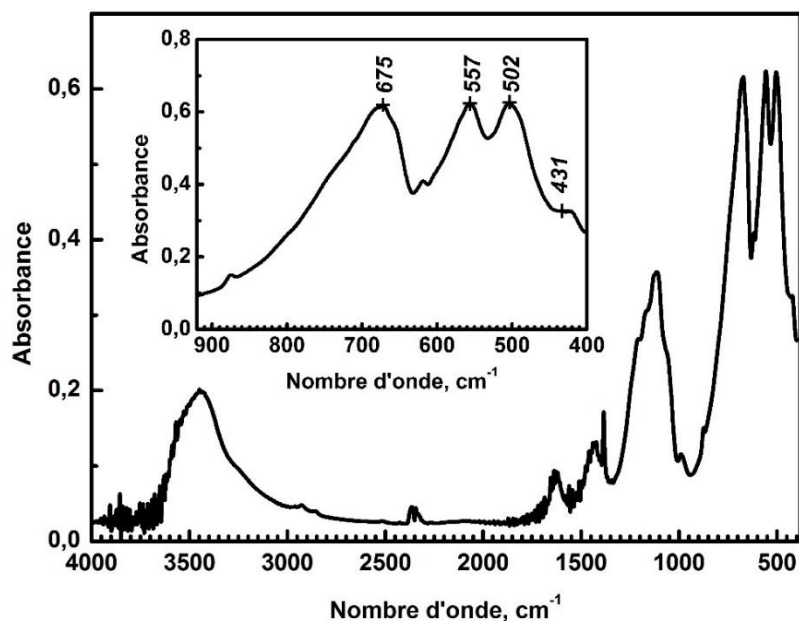
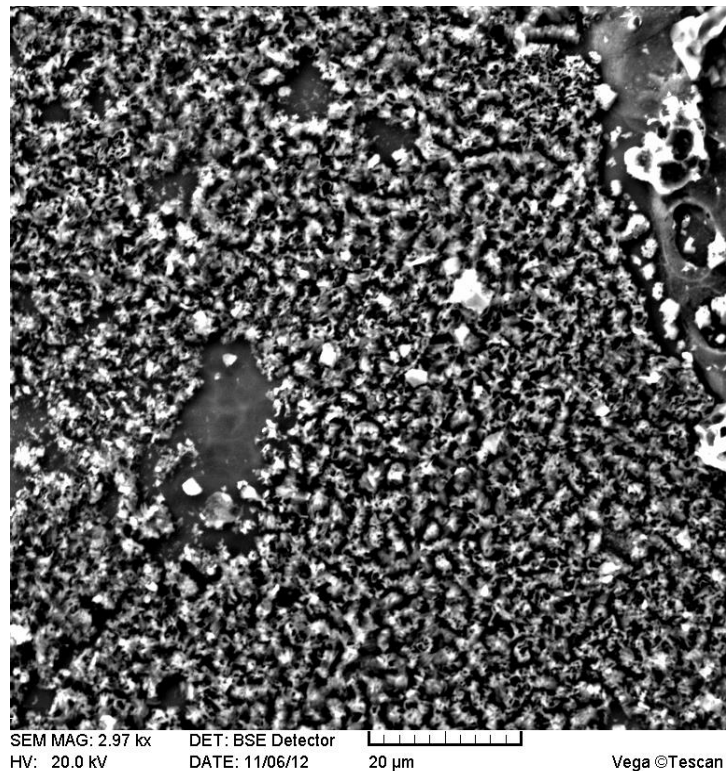
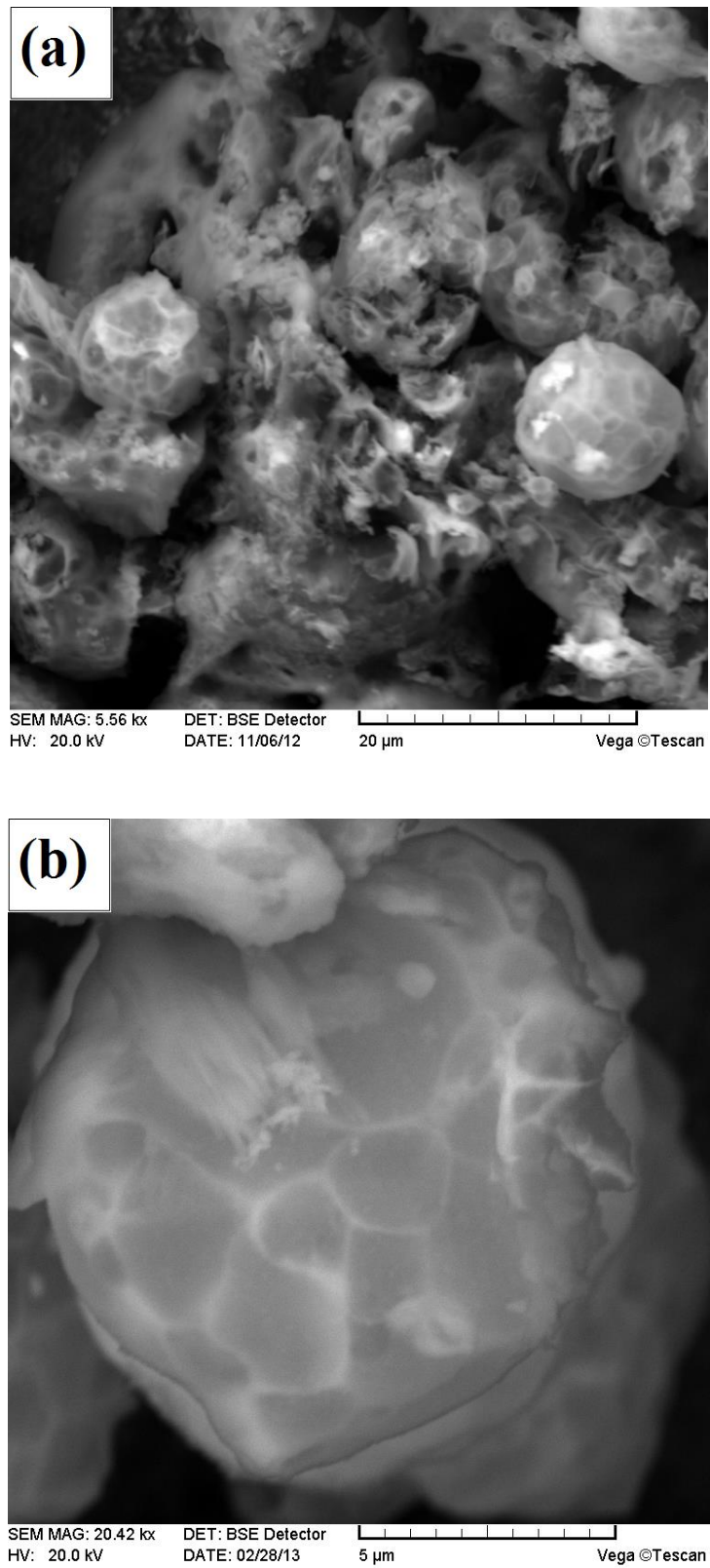


Fig. III.2.10 Spectre d'absorption FTIR du système ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> déposé par USP et recuit thermiquement à 700°C durant 1heure

La micrographie MEB du mélange recuit à 650 °C est reportée sur la figure (III.2.11), où on observe la formation d'un dépôt assez dense et homogène. Un agrégat de micrograins de contraste gris est probablement relatif à l'oxyde de zinc et la formation de  $ZnAl_2O_4$  se situe au niveau des joints de grains, d'un contraste plus clair, de ces micrograins conformément à la bibliographie [68]. Le recuit pendant 1 heure favorise l'agglomération des grains  $ZnO$  pour former des agrégats et la diminution des contacts intergranulaires. Des clichés du top de la surface du dépôt composite relatif au système des deux oxydes  $ZnO/ZnAl_2O_4$  traité à 700°C pendant 1h à différents grossissements sont reportés en figure (III.2.12 (a) et (b)) montrant la forme sphérique des agrégats de grains du mélange composite par les deux phases  $ZnO$  et  $ZnAl_2O_4$ . Le grossissement de cette micrographie ne permet pas d'estimer la taille des cristallites de nos deux phases mais seulement de remonter à celle des agrégats de grains qui sont entre 5 et 10  $\mu m$ . Les grains de l'oxyde de zinc (zones de contraste gris) peuvent être estimés approximativement entre 2/5 et 7/5  $\mu m$ .

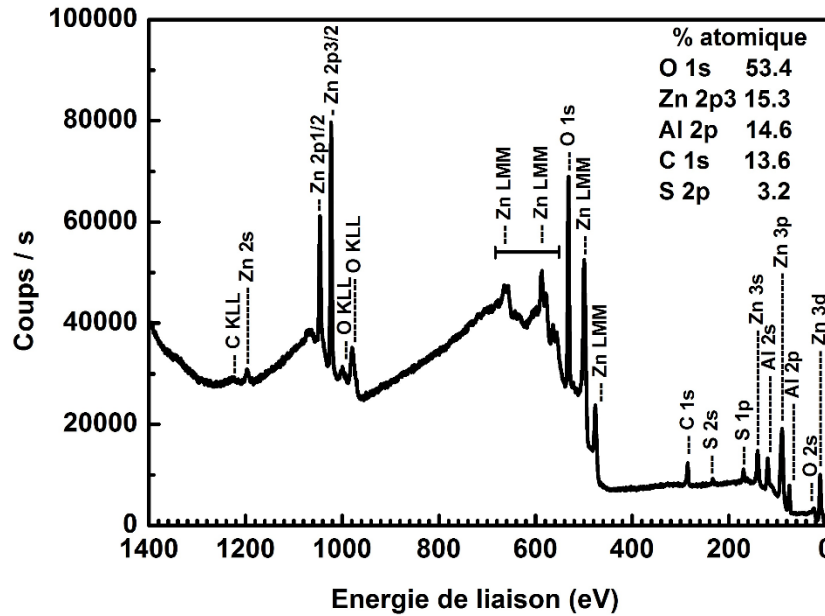


**Fig. III.2.11 Micrographie MEB correspondante au mélange d'oxydes  $ZnO/ZnAl_2O_4$  après recuit à 650°C-1h : la phase spinelle est en claire entourant les grains de l'oxyde de zinc**



**Fig. III.2.12** Clichés MEB du dépôt traité à 700°C-1h du ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O à : (a) faible  $\times$  5560 et (b) grand grossissement  $\times$  20420 fois ; ZnAl<sub>2</sub>O se forme au JG du ZnO

Pour investiguer les propriétés physico-chimiques des niveaux de cœur du système ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, des analyses XPS ont été investiguées sur le film recuit à 700°C avant et après pulvérisation de sa surface par les ions Ar<sup>+</sup>. Le spectre de survol XPS (figure (III.2.13)) du mélange tel qu'il est déposé (traité thermiquement à 700°C-1h) indique la présence des éléments Zn, O et Al. Toutefois, un peu de carbone et de soufre sont incorporés dans le spécimen tel qu'il est déposé et avec moins de quantités après une pulvérisation cathodique de la surface.



**Fig. III.2.13** Spectre de survol XPS du composite ZnO/ ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> recuit à 700°C-1h tel qu'il est déposé ; avant pulvérisation par les ions d'Ar<sup>+</sup>

La figure (III.2.14a) montre les spectres de survol XPS des films tel qu'il est déposé (*as-deposited*) et nettoyé par pulvérisation cathodique (après 2 min, Ar<sup>+</sup> pulvérisation (~ 2 nm)) (traités par un recuit à 700°C pendant une heure). L'analyse quantitative indique que la composition des pourcentages atomiques en surface de Zn, Al et O changent de 15,3, 14,6, et 53,4% à 16,5, 18,0, et 57,3 at%, respectivement, après le nettoyage de la surface par pulvérisation. Ces résultats sont en bonne accord avec les valeurs théoriques de Zn, Al et O dans les composés ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et ZnO, comprises dans les concentrations générales, ajoutées à d'autres configurations d'oxygène négligeables comme la contaminante C-O. Les concentrations quantitatives at. % des principaux éléments Zn, Al et O observées

convergent de manière significative avec le résultat DRX où on a démontré la coexistence de phase spinelle et la phase wurtzite [36].

Un facteur important en ce qui concerne la propriété de surface des oxydes est la ségrégation préférentielle d'un ion par rapport à un autre à la surface qui conduit à une différence entre la composition à la surface et en volume et donc sur les propriétés catalytiques. Le rapport atomique des éléments Zn/Al du film déposé est d'environ 1,04 : 1 et celui du film pulvérisé cathodiquement et nettoyé 2 min est de 0,91 : 1, déviant de la valeur théorique de 1 : 1 calculée à partir de la formule chimique  $ZnO/ZnAl_2O_4$ . Ce résultat montre que la composition atomique en surface Zn/Al est un peu différente de la composition en volume.

La figure (III.2.14b) représente les spectres XPS dans la région Zn 2p pour ces échantillons (tel qu'il est déposé et nettoyé par pulvérisation). Le spectre du niveau de cœur Zn 2p pour le film mince montre un doublet, dont les énergies de liaison sont 1022,7 et 1045,9 eV (1022,0 et 1045,2 eV pour le nettoyé par pulvérisation) et qui peuvent être identifiées comme les lignes Zn 2p<sub>3/2</sub> et Zn 2p<sub>1/2</sub>, respectivement. Les différences d'énergie de liaison entre les deux lignes sont 23,2 eV (23,2 eV pour le nettoyé par pulvérisation), qui est confortablement se trouve près de la valeur de référence standard de ZnO [161]. Les positions des énergies de liaison Zn 2p<sub>3/2</sub> et Zn 2p<sub>1/2</sub> et la différence de l'énergie de liaison, calculée à partir de l'analyse XPS, révèle l'oxydation des atomes de Zn à l'état chimique Zn<sup>2+</sup>. Selon le doublet Zn<sup>2+</sup> 2p recueilli avant le bombardement d'ions de la surface, une forme de lignes similaires, mais une diminution de l'intensité et un changement mineur dans les positions de l'énergie de liaison a été détectée, ce qui indique que l'environnement de Zn à la surface supérieure est légèrement différente de Zn<sup>2+</sup> en dessous [162].

Une analyse XPS haute résolution du pic Al 2p révèle la nature de la liaison de l'aluminium. La figure (III.2.14c) montre la comparaison des pics Al 2p de l'échantillon avant et après le nettoyage par pulvérisation cathodique Ar<sup>+</sup> pendant 2 min. Le centre de déplacement (*shift*) du pic de 74,7 à 74,0 eV. L'énergie de liaison du signal Al 2p est compatible avec la présence d'espèces Al<sup>3+</sup>.

La figure (III.2.14d) montre les spectres XPS dans la région Al 2s pour ces échantillons (avant et après pulvérisation du film recuit à 700°C-1h). Il n'y a pas de décalage considérable dans la valeur de l'énergie de liaison du Al 2s centrée autour de

119,5 et 118,8 eV pour le spécimen déposé et pulvérisé, respectivement, indiquant la présence d' $\text{Al}^{3+}$  sur la surface. Pour le film ainsi déposé, aucun changement dans la forme de la ligne n'a été observée pour  $\text{Al}^{3+}$  à l'exception d'une diminution de l'intensité et un changement mineur dans l'énergie de liaison, ce qui montre que l'environnement d' $\text{Al}^{3+}$  à la surface externe est légèrement différent d' $\text{Al}^{3+}$  en dessous. La même tendance a été observée pour le pic Zn 3s à 140,3 eV et 140,0 eV pour le dépôt avant et après pulvérisation, respectivement.

Kim et al. ont rapporté que, lorsque la couche épitaxiale ZnO dopé par l'Al, le pic intense O 1s à 530,6 eV est une caractéristique des ions  $\text{O}^{2-}$  sur la structure wurtzite du réseau hexagonal d'ions  $\text{Zn}^{2+}$ , et le faible pic à 532,0 eV O1s est caractéristique de la phase non-stœchiométrique Al-O [163]. Chen et al., Dans une investigation d'XPS et AES de ZnO dopé Al, ont indiqué que les trois distinctes composantes de O1s peuvent être attribuées à la présence d'oxygène lié pauvrement à la surface de ZnO (532,4 eV), les ions  $\text{O}^{2-}$  dans les régions déficientes en oxygène au sein du ZnO (531,25 eV) et les ions  $\text{O}^{2-}$  sur la structure de wurtzite du réseau hexagonal d'ion  $\text{Zn}^{2+}$  (530,15 eV), respectivement [164]. La dé-convolution des spectres XPS du spectre 1s O est représenté sur la figure (III.2.14e). Le spectre du niveau O 1s du film initial semble être asymétrique et peut être mieux ajusté en utilisant deux courbes Gaussiennes à 531,28 (FWHM 2,7) et 531,97 (FWHM 3,69), et peut être attribué à l'oxygène du réseau cristallin ZnO [165] et de l'oxygène de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  [161], respectivement. Le spectre du niveau O 1s du film pulvérisé peut être mieux ajusté en utilisant deux Gaussiennes à 530,86 (FWHM 3,41) et 532,19 eV (FWHM 3,93). Dans le cas du dépôt pulvérisé, l'intensité de l'énergie de liaison à 532,2 eV diminue considérablement tandis que l'intensité du pic 532,19 eV augmente.

La figure (III.2.14f) montre le domaine de l'analyse dans la proximité des régions des pics C 1s à 285,1 eV, S 2s et S 2p du spécimen avant et après nettoyage par pulvérisation recuit à 700 °C-1h. Une diminution significative de l'intensité de la raie de carbone est notée dans la courbe par rapport à la couche de surface après la pulvérisation d' $\text{Ar}^+$  est caractéristique de la pureté de l'échantillon en volume de la contamination par les espèces de carbone. Tuan et al. expliquent cette observation par la réaction totale des molécules de précurseurs métal-organiques et la désorption des ligands contenant du carbone à partir de la surface, de sorte que le pic dans le spectre du film initial est probablement due parce que les hydrocarbures adventices apparemment constitués sur

l'échantillon pendant le transfert dans l'air [166]. Une certaine teneur en soufre est détectée dans la couche initiale, qui devient négligeable après la pulvérisation. La faible teneur en soufre de la couche élaborée est probablement due à la décomposition de l'oxyde du sulfate d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ ).

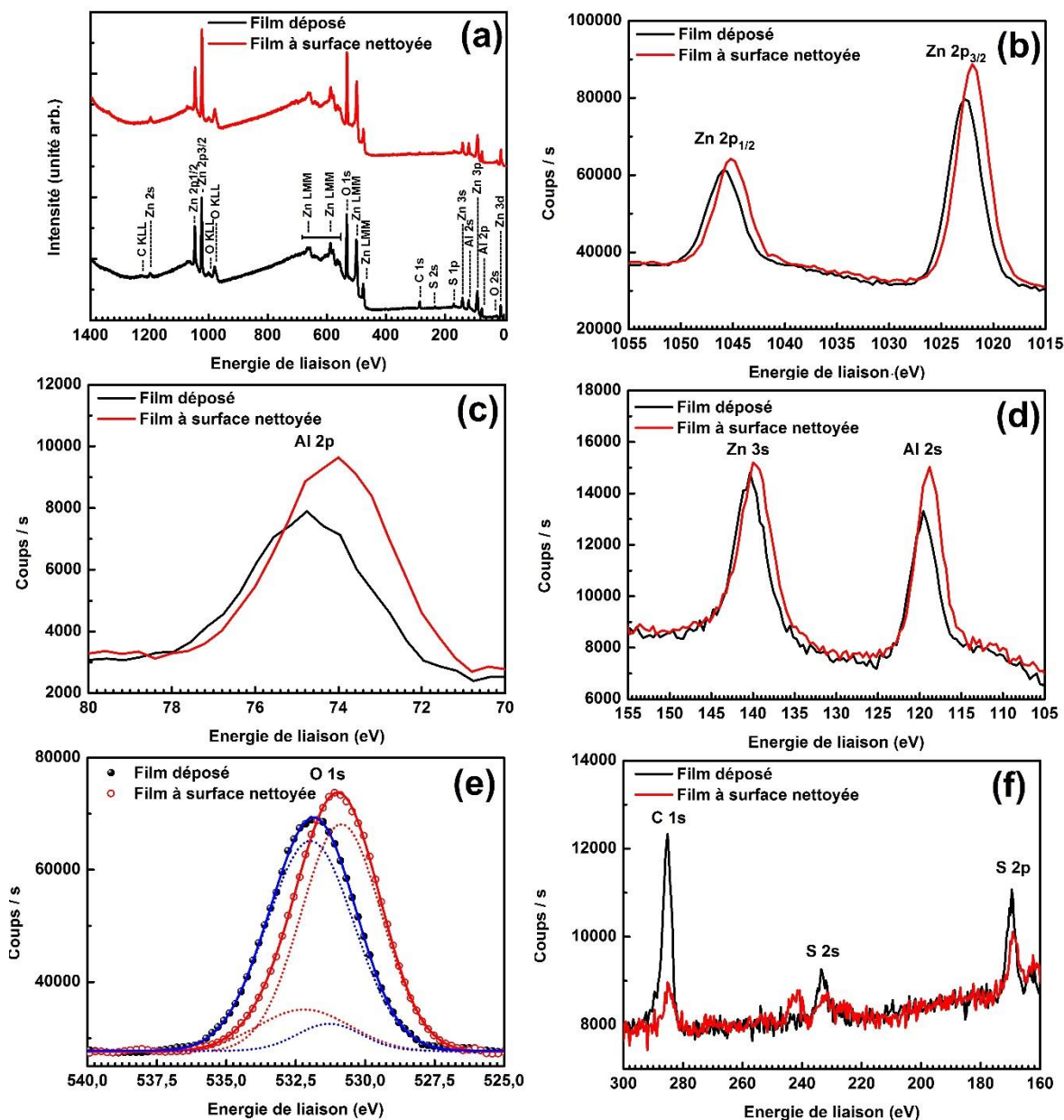


Fig. III.2.14 Spectre XPS de survol du film  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  initial (line noire) et pulvériser (line rouge) recuit à 700°C-1h (a), Spectre Zn 2p XPS (b), Spectre Al 2p XPS (c), Spectres Al 2s and Zn 3s XPS (d), Spectre O 1s XPS (e) et spectres C 1s, S 2p and S 2s XPS (f) des films

Dans cette étude, la méthode du paramètre Auger modifié [161] (paramètre Auger modifié =  $\alpha'$  = énergie de liaison de la ligne majeure des photoélectrons ajoutée à l'énergie cinétique de la ligne Auger majeure pour l'élément intéressé) a été utilisé pour déterminer l'état chimique du zinc. On sait que les valeurs de  $\alpha'$  situées à 2010 et 2014 eV sont caractéristiques de l'état d'oxydation ( $\text{Zn}^{2+}$ ) et l'état métallique ( $\text{Zn}^0$ ), respectivement [161]. Pour les films  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  initial et pulvérisé, les déplacements du paramètre  $\alpha'$  sont donnés dans le tableau III.2. Les valeurs de  $\alpha'$  maintenues constantes au  $\sim 2010.2$  eV, s'éloigne de 2014 eV, indiquent l'existence de  $\text{Zn}^{2+}$  [167]. Les valeurs du paramètre Auger modifié calculées de l'oxyde de zinc et le système  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  sont identiques, mais diffèrent de la valeur calculée de l'aluminate de zinc de 0,6 eV, comme on peut l'observer. Cette différence n'est généralement pas considérée très prononcée et la différenciation entre  $\text{ZnO}$  et  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  et/ou  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ne devient pas possible et nécessite d'autres données que les valeurs de  $\alpha'$  seul. Une même approche et déduction ont été rapportées par Strohmeier et al. pour la distinction entre  $\text{ZnO}$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  et/ou dans leur disque  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  zingué (*zincated*) étudié, où la différence entre les valeurs de  $\alpha'$  obtenue pour ces composés était de 0,4 eV [168]. Cependant, les valeurs calculées de O 1s pour le système  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  pulvérisé et le matériau  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  sont égaux et augmentent d'un électronvolt par rapport à celle de l'oxyde  $\text{ZnO}$ . Comme on peut le voir dans le tableau III.2, les énergies de liaison O 1s ont un déplacement chimique de 1,7 eV entre  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (dépôt pulvérisé) et le  $\text{ZnO}$ .

**Tableau III.2 Energies de liaison (eV) XPS pour les composés de référence de zinc et du système  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (recuit à 700°C). <sup>a</sup>Film initial, <sup>b</sup> film pulvérisé et les valeurs Auger dans l'énergie cinétique (KE). Le paramètre Auger = énergie de liaison Zn 2p3/2 + l'énergie cinétique Zn LMM**

Echantillon	Zn 2p3/2	Zn LMM Auger	paramètre Zn Auger	Zn 2p1/2	Zn 3p	Zn 3s	O 1s	Al 2p	Al 2s	S 2p	S 2s	C 1s
ZnO [21]	1021,5	988,6	2010,1	1044,6	88,6	139,5	530,2	/	/	/	/	285,1
$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ [21]	1022,0	987,5	2009,5	1045,1	89,4	140,3	531,3	74,5	119,3	/	/	285,1
$\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ <sup>a</sup> laiche et al.	1022,7	987,4	2010,1	1045,9	89,5	140,3	531,9	74,7	119,5	233,5	169,5	285,1
$\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ <sup>b</sup> laiche et al.	1022,0	988,2	2010,2	1045,2	89,2	140,0	530,9	74,0	118,8	/	169,2	285,1

### III.2.2.2 Effet de la température de chauffage du substrat

Dans les procédés de dépôts chimiques des couches minces parmi lesquels fait partie notre technique de synthèse d'oxydes qui est le spray pyrolyse ultrasonique, une énergie du type thermique apportée par la chaleur de chauffage du substrat peut représenter l'énergie d'activation des réactions chimiques entre les espèces en phase gazeuse [31] qui peut amener à la formation de la couche selon le composé élaboré. Les figures (III.2.15) et (III.2.16) représentent les spectres de diffraction des rayons X de spécimens déposés à partir de la solution (2) ou solution Y employant des températures de chauffage de substrat égales à 550 et 570°C. Le diffractogramme de l'échantillon élaboré à la température du chauffage du substrat de 550°C est typique à une matière amorphe ne comportant aucun pic de diffraction. Quant au dépôt préparé avec une température de chauffage du substrat ou *température de la plaque*, un peu plus élevée que la première, reflète un spectre DRX de la phase ghanite polycristalline par la présence des pics de diffraction des plans (220), (311), (400), (422), (511) et (440) selon la carte (JCPDS No. 01-073-1961). On peut remarquer également que le spécimen synthétisé à 570°C a été recuit et cristallisé à une température plus basse qui est égale à 650°C pendant 1h, que celui élaboré à 550°C et qui a été recuit à 700°C durant le même temps. Cette observation suggère que la température de chauffage du substrat peut avoir un effet plus important que celle du traitement thermique.

Le spray pyrolyse engendre beaucoup de processus qui apparaissent simultanément ou séquentiellement. Les plus importants de ces derniers sont la génération et le transport d'aérosol, évaporation du solvant, impact de gouttelettes et sa propagation sur le substrat et la décomposition des précurseurs. La température de dépôt est impliquée dans tous les processus susmentionnés, à l'exception dans la génération d'aérosol. En conséquence, la température de surface du substrat est le paramètre principal qui détermine la morphologie et les propriétés de la couche déposée. En augmentant la température, la morphologie de la couche peut changer d'une structure fissurée (*cracked structure*) à une structure poreuse. En effet, dans beaucoup d'études, la température de dépôt a été rapportée comme le paramètre le plus important du spray pyrolyse [38].

D'une façon générale, la *température de surface du substrat* détermine la capacité des atomes à diffuser. De hautes températures vont favoriser la croissance rapide de cristaux et la croissance de cristaux sans défauts, tandis que de faibles températures impliquent une sursaturation importante qui favorisent des structures désordonnées ou même amorphes.

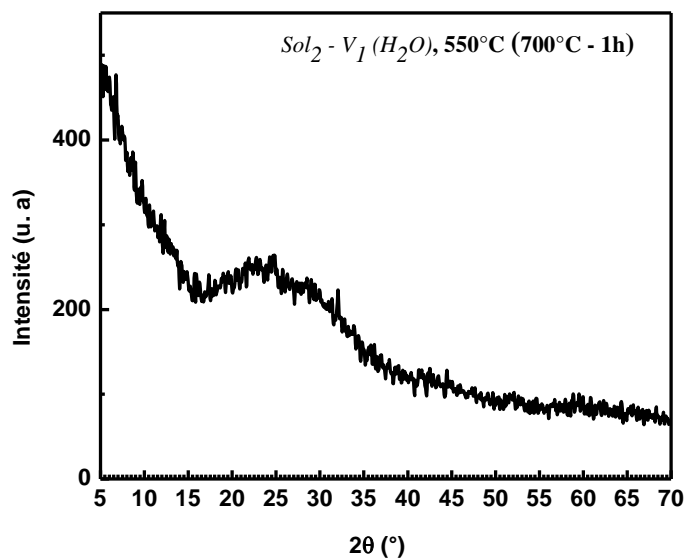


Fig. III.2.15 Courbe DRX du dépôt préparé à la température de chauffage du substrat  $T_{cs} = 550^\circ C$  recuit à la température  $700^\circ C$  durant 1h

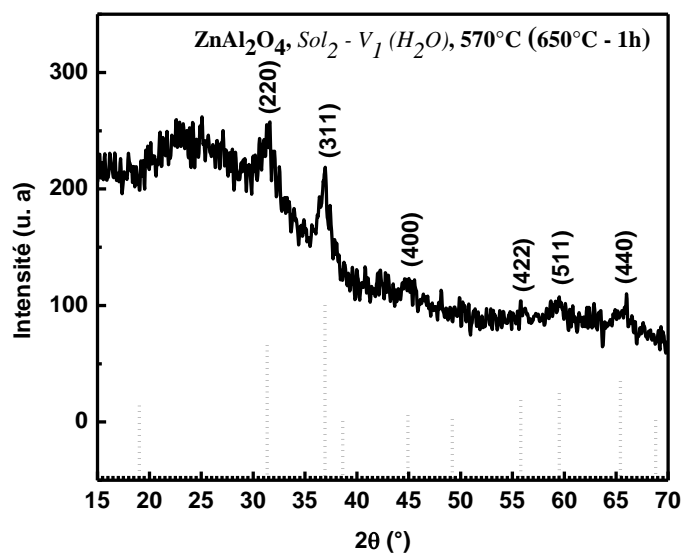


Fig. III.2.16 Courbe DRX du dépôt réalisé à la température de chauffage du substrat  $T_{cs} = 570^\circ C$  recuit à la température  $650^\circ C$  durant 1h

### III.2.2.3 Effet de la température de recuit

Le recuit thermique est un traitement important dans l'élaboration des matériaux, qui peut avoir plusieurs objectifs ; dont l'homogénéisation de la microstructure du composé final à côté de l'apport énergétique des réactions chimiques entrant dans la formation du spinelle. Fan et al. rapportent clairement que des températures de recuit souhaitables ou des fenêtres de températures de recuit sont nécessaires pour contrôler les réactions de croissance des oxydes spinelles, dont l'AZ, soit par le mélange de poudres solides ou le contact d'un oxyde solide et une phase vapeur ou liquide [44]. La morphologie du produit final de l'aluminate de zinc ( $ZnAl_2O_4$ ) d'où son application dépend de la température du recuit [44]. La qualité cristalline et les propriétés d'expansion thermiques des couches  $ZnAl_2O_4$  tendent généralement à changer et à s'améliorer à haute température [38]. Il a été reporté que les conditions du processus du recuit comme la température et l'atmosphère du chauffage peuvent avoir des effets significatifs sur les propriétés microstructurales [38], optiques telles que la photoluminescence dans certain processus d'élaboration (comme l'émission UV par l'augmentation de la cristallisation) [169, 170] (et l'émission verte causée par la diffusion de l'hydrogène vers l'extérieure au cours du recuit à haute température  $\sim 700$  °C : l'hydrogène peut passiver les centres de recombinaison radiative donnant lieu à l'émission verte) [171], électriques [172], diélectriques et magnétiques du ZnO [38, 173]. Le recuit peut également améliorer la substitution cationique, la cristallinité et les propriétés physiques des nanoparticules de la ferrite ( $Zn_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ) [174]. En enchainant une série de recuits thermiques sur plusieurs dépôts issus des solutions 2 et 3 allant de 600 à 900°C, on met en évidence la formation de l'aluminate de zinc sous forme de dépôt composite et couche mince ainsi que le rôle prépondérant du traitement thermique. Notre analyse sera centrée en premier lieu sur l'optimisation de la température de chauffage comme facteur essentiel dans l'élaboration de l'AZ.

La figure (III.2.17) schématise le diffractogramme des rayons X du produit de synthèse à partir de la solution 2 recuit à 600°C pendant 1 heure. On constate facilement qu'à cette dernière température de recuit la substance reste amorphe et ne cristallise pas puisque sur le spectre en question on note la présence d'aucun pic de diffraction (à part la bosse du verre). Donc l'aluminate de zinc ne se forme pas par un recuit à 600°C pendant 1heure, on peut supposer, d'après [38], que le temps de dépôt n'est pas suffisant. L'équipe de

Chandramohan et al ont procédé à l'élaboration de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  en couches minces par la technique de double

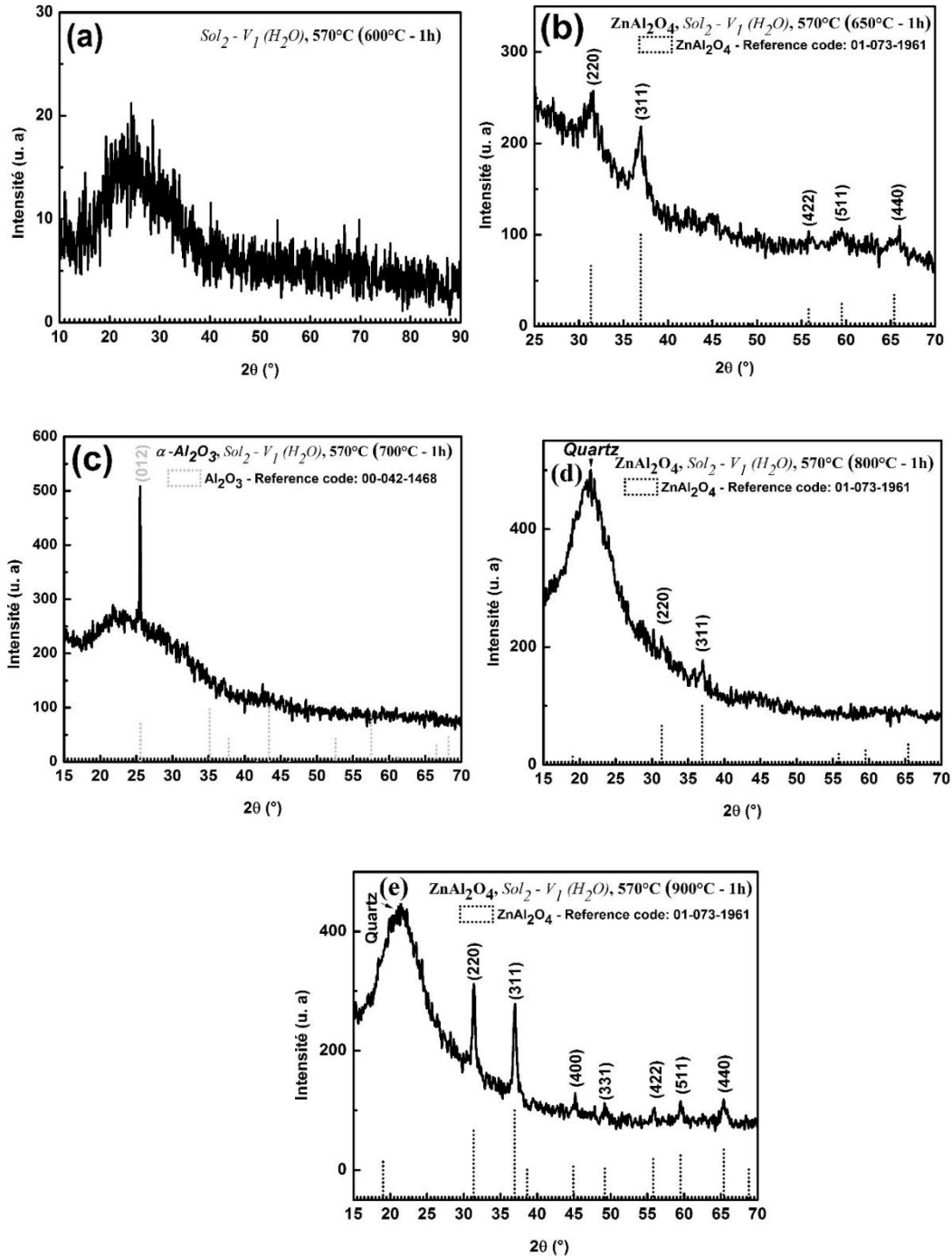
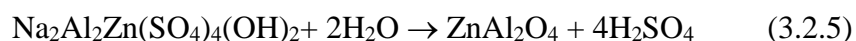
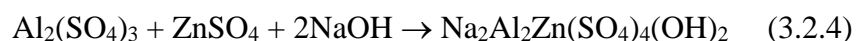


Fig. III.2.17 Diffractogrames des rayons X des spécimens déposés à partir de la solution à base du sel  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  calciné à  $785^\circ\text{C}$ -3h ( $\text{sol}_2$ ) à la température de chauffage du substrat  $570^\circ\text{C}$  - recuit pendant 1h à : a)  $600^\circ\text{C}$ , b)  $650^\circ\text{C}$ , c)  $700^\circ\text{C}$ , d)  $800^\circ\text{C}$  et e)  $900^\circ\text{C}$ . Phase unique  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  à  $900^\circ\text{C}$ , clairement diffractée

immersions (*dip*) (sol-gel) à partir de solutions chimiques à base de sulfates de zinc et d'aluminium anhydres. Une émergence des substrats dans le bain chimique, pendant un temps standardisé, et suivi d'une deuxième immersion dans de l'eau chaude pour l'hydrogénation pendant la même durée. Le processus du trempage de solution (étape 1) enchainé par l'immersion en eau chauffée (étape 2) est répété plusieurs fois. La couche complexe déposée sur le substrat pendant l'immersion dans le bain du zincate de sodium d'aluminium va se décomposer en  $ZnAl_2O_4$  par l'immersion dans l'eau chaude, selon l'équation ci-dessous. Le mécanisme de la réaction est proposé comme suit :



L'addition du sulfate d'aluminium suivant un rapport Zn:Al égal à 10:1 dans la première immersion de la solution mène à la formation des films  $ZnAl_2O_4$ . La couche non recuite présente une structure cubique polycristalline relative à l'aluminate de zinc, mais avec une intensité faible des plans diffractants et des propriétés optiques (transmittance optique, énergie de la bande interdite..etc.) moins considérées qu'après des recuits à 200, 300 et surtout 400°C à l'air pendant 01 heure. L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction ont également montrés quelques variations avec l'augmentation de la température du recuit. L'apport du recuit thermique à 650°C durant 01 heure au spécimen déposé à la même température de substrat et caractérisé par DRX, voir figure (III.2.17), fait apparaître la structure cristalline spinelle du semi-conducteur  $ZnAl_2O_4$  selon la carte (JCPDS No. 01-082-1536). On remarque à partir de cette figure que la réaction chimique donnant la formation de  $ZnAl_2O_4$  par la solution 2 après dépôt à 570°C n'est certainement pas complète après un recuit à 650°C. Quand les cristallites sont petites comme il est noté dans ce cas de traitement, elles conduisent à de grandes réflexions, et les variations dans l'espacement du réseau, dû à la contrainte de ce dernier, provoquent des élargissements des pics de diffraction comme indiqué par Warren et al. (1969) [175, 176].

En élevant la température du traitement thermique à 700, 800 et ensuite 900°C pendant un temps de maintien de 60 minutes, une succession de formation de phases se fait souligner par l'analyse de la diffraction X, figure (III.2.17). En effet, à 700°C le pic positionné à  $2\theta = 25,54^\circ$  correspond au plan atomique (012) de la phase de l'alumine  $Al_2O_3-\alpha$  selon la fiche (JCPDS No. 00-042-1468) et l'absence de toute trace du composé  $ZnAl_2O_4$ . L'échantillon traité à 800°C, ne présente pas un bon état cristallin et il est en grande partie amorphe.

Néanmoins, une indexation des deux pics principaux ; (220) et (311) d'une intensité très faible est notée à côté du pic à  $21,18^\circ$  relatif au substrat de quartz en se référant à la carte de diffraction de référence du dioxyde de silicium (JCPDS No. 00-046-1045). Après un recuit d'une heure à haute température de  $900^\circ\text{C}$ , la structure polycristalline de l'aluminate de zinc réapparaît sur la courbe DRX comme c'est indiqué sur la figure (III.3.10). Les plans cristallographiques (hkl) diffractants suite au traitement thermique enregistrés et indexés pour notre spécimen selon la fiche appropriée sont : (220), (311), (400), (331), (422), (511) et (440) d'une intensité assez importante reflétant la bonne cristallinité du composé formé. Il est important de noter que la présence de l'AZ à cette température de recuit et par un temps de maintien de 60 min est en phase unique ne coexistant avec aucune autre phase d'oxyde témoignant de la pureté cristalline du film déposé. On peut conclure que la réaction chimique de formation de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  est achevée (dans les conditions opératoires appropriées à ce dépôt).

La synthèse de l'aluminate de zinc par l'apport du recuit thermique à différentes températures engendre des caractéristiques structurales et donc chimiques différentes. Les figures (III.2.18), (III.2.19) et (III.2.20) sont des spectres de l'analyse de spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . L'intensité des bandes d'absorptions positionnées à  $681$ ,  $563$  et  $506\text{ cm}^{-1}$  du spinelle de zinc devient de plus en plus importantes que la température de recuit augmente de  $600$ ,  $650$  et  $900^\circ\text{C}$ , figures (III.2.19) et (III.2.20). Cette intensification des (bandes) ou liaisons chimiques de notre composé renvoie à la stabilité chimique et par conséquent structurale, en corrélant avec les analyses DRX des mêmes échantillons, en fonction de la température du traitement thermique effectué. Le nombre de bandes principales relatifs à l'AZ augmente de deux à trois selon que la cristallinité devient meilleure (III.2.20), ces 2 ou 3 bandes sont généralement assignées par la plupart des études [2, 75, 177]. Cela suggère que la température de recuit peut avoir un effet plus important sur l'état cristallin de la matière de l'aluminate de zinc que le temps de maintien. Wan et al. reportent également que la source d'Al influence sur la transmission de leurs bandes à  $696$  ou  $700\text{ cm}^{-1}$  qui deviennent un faible épaulement indiquant que la configuration  $[\text{AlO}_6]$  domine dans le T-ZnO<sub>w</sub> (*Tetra-needle-like zinc oxide whiskers*) traitée avec  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  qu'avec  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$  [177]. Pour les nanoparticules non recuites et recuites, un décalage de bande de vibration

tétraédrique FTIR avec l'augmentation de la concentration de Mg se produit qui est dû aux variations de la distribution cationique sur les sites du réseau [174].

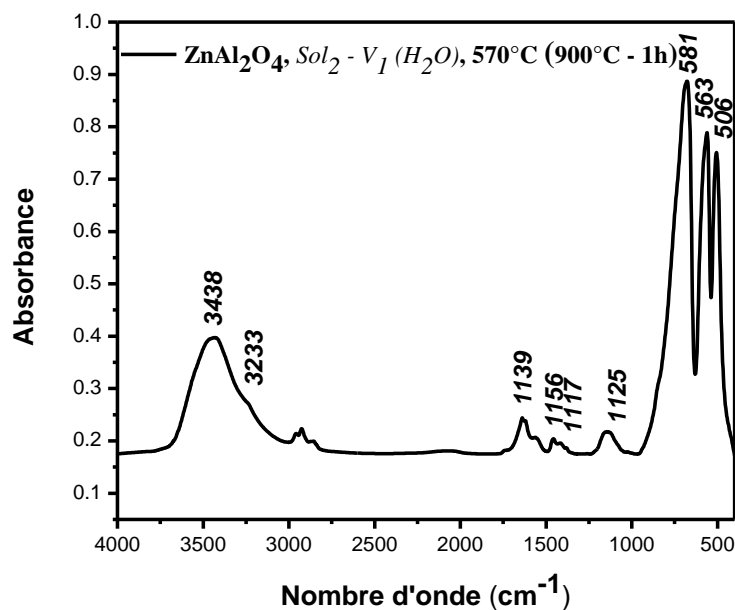


Fig. III.2.18 Graphe FTIR de l'échantillon déposé à 570°C – traité thermiquement à la température 900°C pendant 1h : phase pure ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

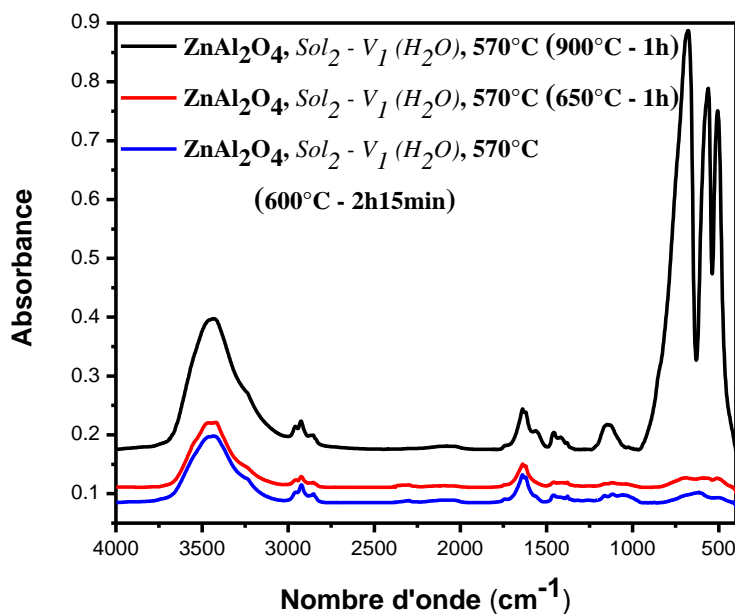
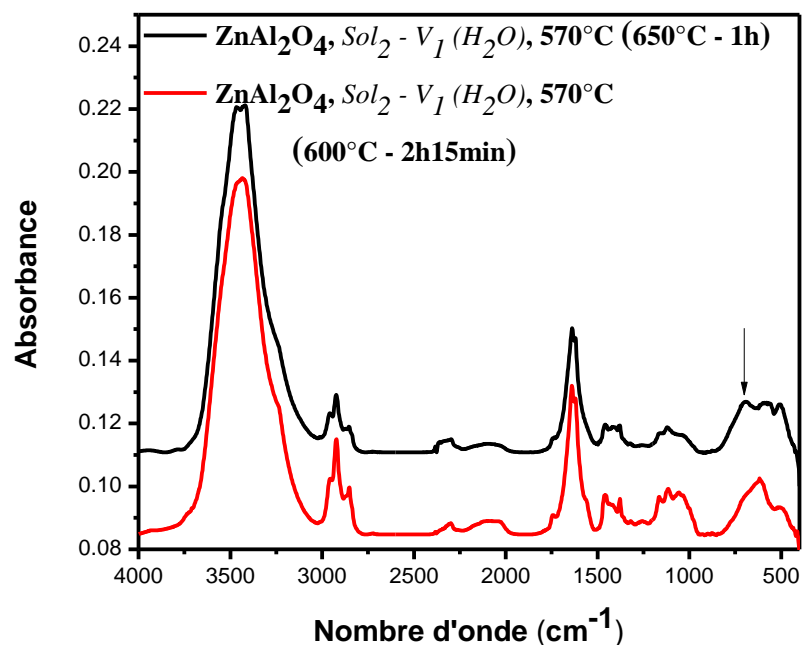


Fig. III.2.19 Superposition de graphes FTIR des dépôts à T<sub>cs</sub> = 570°C par la (sol<sub>2</sub>) à base de la poudre Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O calciné à 785°C-3h : ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



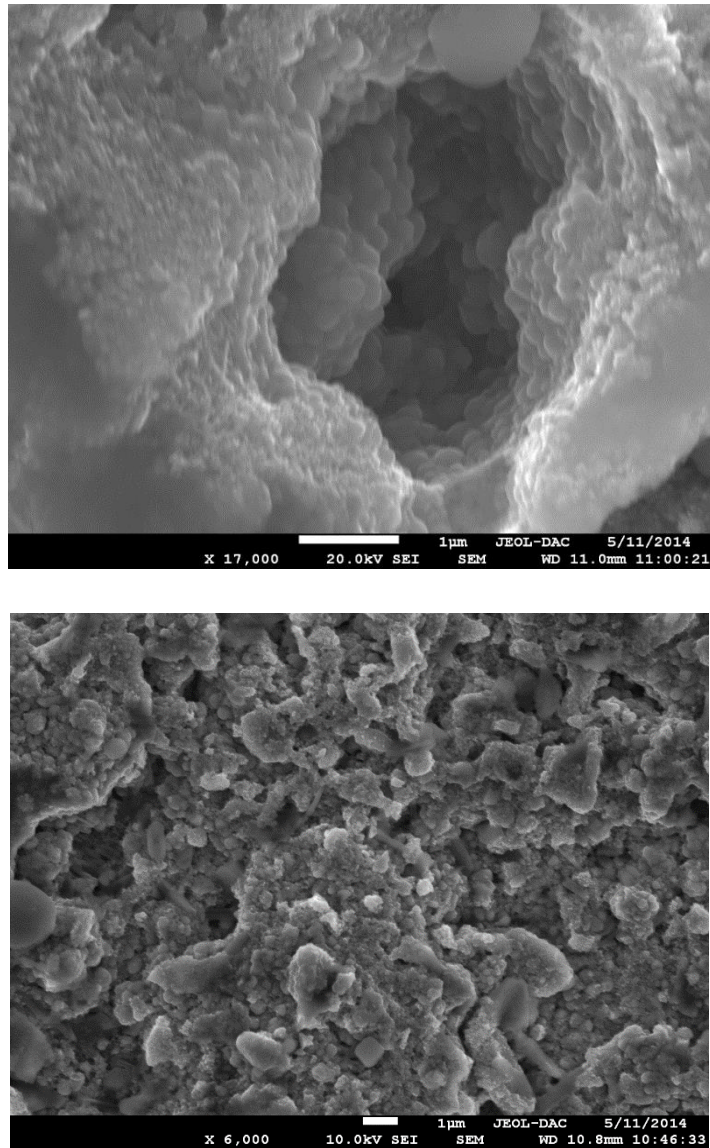
**Fig. III.2.20** Superposition de graphes FTIR des dépôts recuits à 600°C-2h15min et 650°C-1h :  $ZnAl_2O_4$

**Tableau III.3** Principaux nombres d'ondes caractéristiques de l'oxyde préparé (AZ) et intrusions

Nombre d'onde $cm^{-1}$	Vibration fondamentale/Oxyde	Température de recuit	Référence
655, 550 et 490	groupes $AlO_6$ du $ZnAl_2O_4$	450, 500 et 600°C-2h ( <i>evaporation-induced self-assembly method</i> ) : couches minces et poudre	[2]
1410 et 1101	$\nu C=O$		
3199	modes de vibration du métal attaché aux groupes d'hydroxyles		
3438 et 1636	$\delta_{OH}(H_2O)$		

675, 574	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	900°C-2h :	[75]
1627	( $\delta_{\text{OH}}$ )	nano-poudres	
696 ou 700	unités $\text{AlO}_4$	$\text{ZnO} : \text{Al}$ 700°C-4h	[177]
670 à 500	unités $\text{AlO}_6$	méthode : état solide	

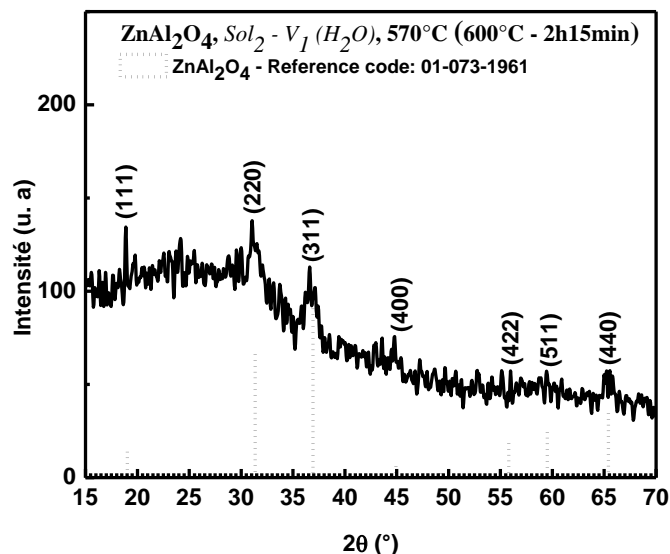
v : vibration d'allongement,  $\delta$  : vibration de déformation



**Fig. III.2.21** Micrographies MEB de l'échantillon déposé à  $\text{Ts}_2$  – traité thermiquement à la température 600°C pendant 2h 15min : phase pure  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

L'analyse de la morphologie du dépôt traité à 600°C pendant 2h15min par microscopie électronique à balayage montre un dépôt assez dense de taille de grains homogènes, figure (III.2.21). Le contraste des agrégats de particules micrométriques d'une seule nuance est caractéristique de la présence d'une seule phase. La surface du film est constituée de grains qui sont à peu près en forme sphérique. Certains agrégats de microsphères sont creux et ouverts, Zhang et al. attribuent la formation des particules sphériques creuses en raison de l'élimination du carbone par calcination [43, 68, 178]. Les microsphères ne sont pas plates avec une superstructure rugueuse [179].

Le temps de recuit influe également sur la nature des phases pouvant être présente dans un spécimen donné. En effet, le spectre de diffraction des rayons X de la figure (III.2.21) qui est relatif au dépôt de la solution 2 recuit à la température de 600°C pendant deux heures et 15 min correspond à la diffraction de la phase spinelle par la présence des pics d'indices de Miller (111), (220), (311), (400), (422), (511) et (440) selon la carte de référence du composé  $ZnAl_2O_4$  (JCPDS 01-0373-1961) contrairement à l'échantillon recuit durant une heure à la même température de traitement thermique. L'intensité des pics de diffraction est peu importante à cause du début de formation de notre phase mais la signature polycristalline de la matière est bien observée. La nécessité d'augmenter le temps de maintien du traitement au-delà de 2h - 15 min est impérative pour améliorer l'état cristallin de l'aluminate de zinc par un recuit à 600°C ou peut être détecté une autre phase. Jianhui et al. ont signalé que les pics de diffraction pointus indiquent la pauvre cristallinité et ce ; de leur spécimen synthétisé par voie hydro-thermique recuit à 500°C relatif au mélange ZnO/CuO [43]. Alors que la plupart des pics de diffraction, peuvent être indexés à des réflexions de CuO et de ZnO, sauf pour un pic mineur attribué à une quantité de  $ZnAl_2O_4$  traité à 600°C, ce qui indique que l'échantillon est constitué de complexes ternaires CuO, ZnO et  $ZnAl_2O_4$  [43].



**Fig. III.2.21 Spectre DRX du dépôt pulvérisé par la  $sol_2$  recuit à  $600^\circ\text{C}$  pendant 2 h15 min :  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$**

Quant au recuit pendant 03 heures à  $650^\circ\text{C}$  révèle le résultat surprenant de la formation de la phase  $\text{ZnO}$  en coexistence avec  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  selon les fiches (JCPDS 00-036-1451) et (JCPDS No. 01-073-1961) respectivement, se reporter à la figure (III.2.22). Les pics correspondants à l'oxyde de zinc sont positionnés principalement à  $2\theta$  égales à  $32,08^\circ$ ,  $34,85^\circ$ ,  $36,52^\circ$ ,  $47,83^\circ$ ,  $56,97^\circ$  et  $63,29^\circ$ . L'apparition du  $\text{ZnO}$  est due à l'excès d'atomes de zinc par rapport aux atomes d'aluminium parce que l'extraction des ions  $\text{Al}$  du sulfate d'aluminium anhydre est assez délicate depuis des décennies la difficulté d'extraire les ions  $\text{Zn}$  du sulfate de zinc en plus d'une insolubilité de 35% a été signalée. Dans notre cas également, il est important de souligner qu'une non dissolution du précurseur, source d' $\text{Al}$ , utilisé au-delà de l'ordre de 60 % influe certainement négativement sur la formation de l'aluminate de zinc. Il est donc impératif de conclure que l'ajustement de la solution 2 est un autre paramètre qu'il faut prendre en considération.

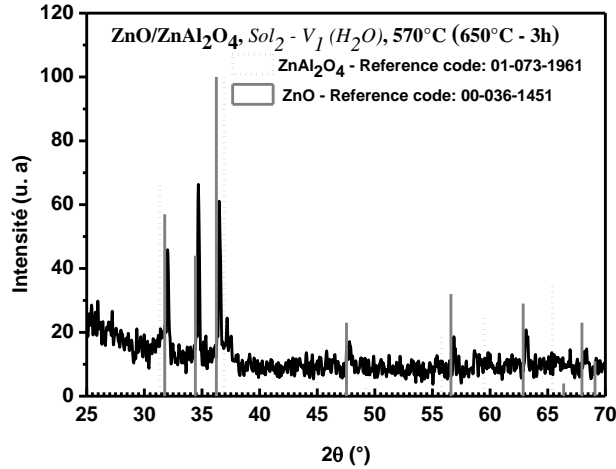
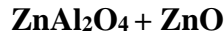
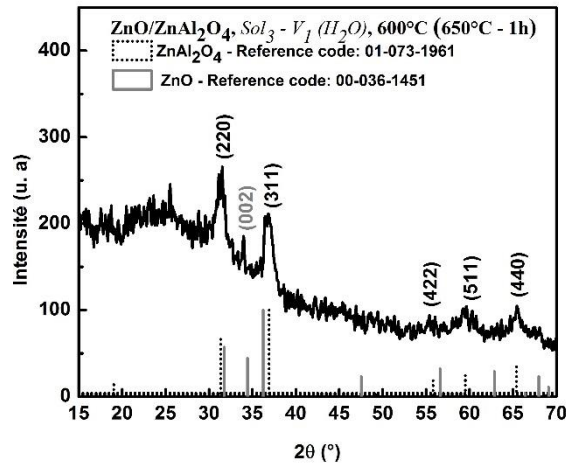


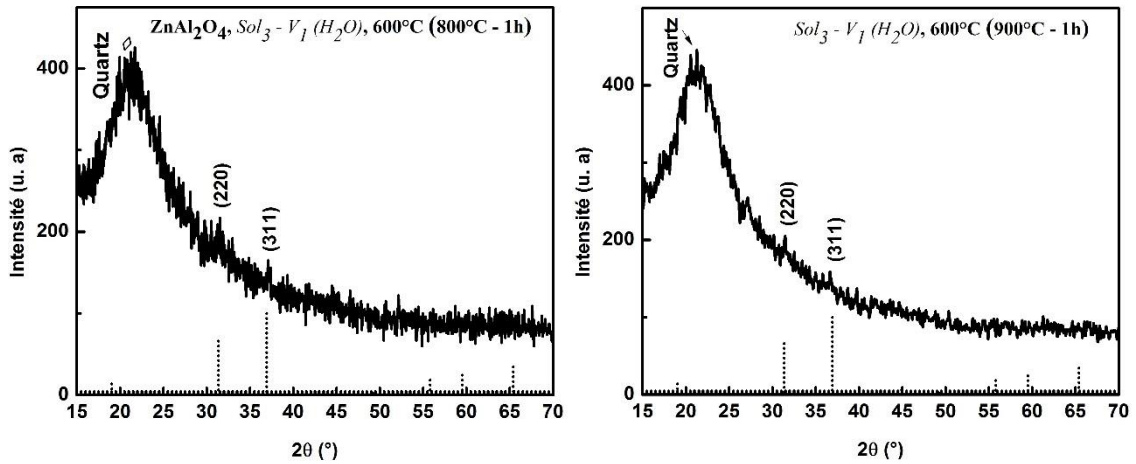
Fig. III.2.22 Spectre DRX du dépôt obtenu par la  $sol_2$  recuit à 650°C pendant 3h :



#### III.2.2.4 Effet de la température de calcination du précurseur

Une autre série de films a été déposée en utilisant la poudre du sulfate d'aluminium mère  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  calcinée à 795°C-3h comme source d'Al avec une température de chauffage du substrat  $T_{cs} = 600^\circ\text{C}$ , les produits finaux de dépôts ont été recuits entre 650 et 900°C-1h, les courbes DRX réalisées sur ces dépôts sont présentées sur la figure (III.2.23).



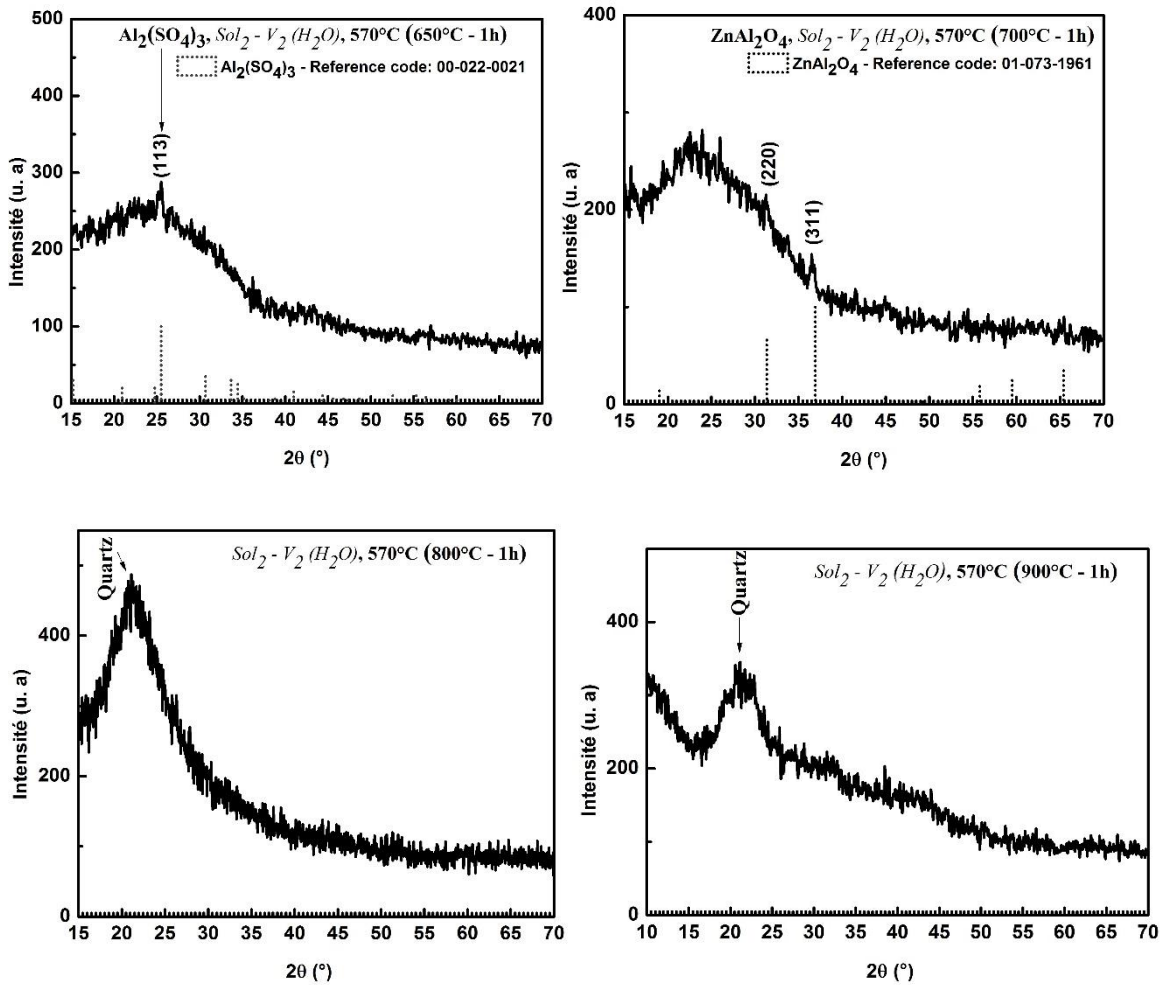


**Fig. III.2.23 Courbes DRX à partir de la solution à base du sel  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  calciné à  $795^\circ\text{C}$ -3h ( $\text{sol}_3$ ) - recuit entre  $650$  et  $900^\circ\text{C}$  pendant 1h**

Dans la fenêtre de température  $800$ - $900^\circ\text{C}$ , une très faible présence de l'AZ se fait noter par la diffraction de pics très faible en intensité mais néanmoins qui se distinct du bruit de fond. La température de recuit de  $900^\circ\text{C}$  et contrairement au dépôt pulvérisé par le sulfate anhydre  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  calcinée à  $785^\circ\text{C}$ -3h), n'est pas suffisante pour la stabilité de l'oxyde  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Le film issu de la solution 3 ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  calcinée à  $795^\circ\text{C}$ -3h) et recuit à  $650^\circ\text{C}$ -1h est relatif au mélange de phases  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , on rappelle que le même traitement thermique appliqué sur le dépôt préparé en employant le sulfate anhydre était suffisant pour faire apparaître  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  en phase unique (Cf. figure (III.2.17)). L'intensité des pics du  $\text{ZnO}$  en comparaison avec ceux du  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  est nettement inférieure surtout pour le pic du plan (002), qui est tout de même le troisième pic d'intensité relative du  $\text{ZnO}$ .

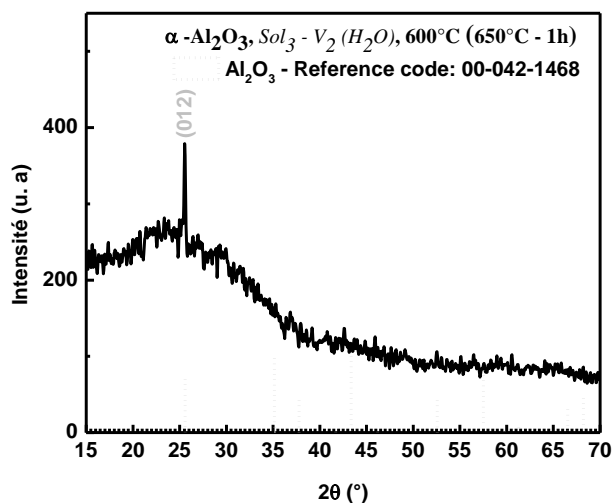
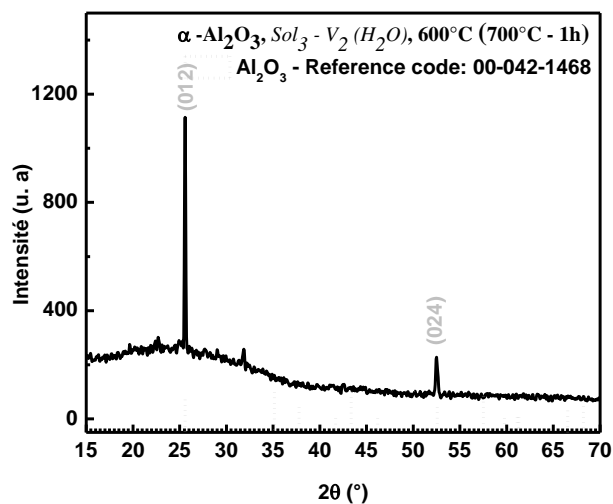
### III.2.2.5 Effet du volume du solvant

Après étude de l'effet des principaux paramètres de dépôt par spray pyrolyse de l'aluminate de zinc, l'effet du volume du solvant qui est  $\text{H}_2\text{O}$  a été introduit dans le but d'obtenir l'oxyde  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  en couche mince. Les spectres de diffraction des rayons X des couches minces pulvérisées à partir de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  soit  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  calcinée à  $785^\circ\text{C}$ -3h, recuite entre  $650$  et  $900^\circ\text{C}$ -1h sont reportés sur la figure (III.2.24). Le spectre correspondant au film mince recuit à  $700^\circ\text{C}$  est typique à la phase pure spinelle. La présence des principaux



**Fig. III.2.24** Diffractogrammes des rayons X de couches pulvérisées par la solution à base du sel  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  calciné à  $785^\circ\text{C} \cdot 3\text{h}$  ( $\text{sol}_2$ ) de volume 1l- recuit entre 650 et  $900^\circ\text{C}$  pendant 1h : disparition de l'AZ à  $900^\circ\text{C}$

plans de diffraction caractérisés par une faible intensité reflète le début de formation de cette phase. La dilution de la solution 2 dans un volume plus important d'eau nous fait atteindre le but recherché ; d'obtention du spinelle de zinc en couche mince cristallisé (non amorphe). Un autre résultat intéressant consiste en l'obtention des couches minces de l'alumine la plus stable ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ ) bien structurées (selon la fiche d'indexation (JCPDS 00-036-1451)) dans les dépôts préparés par le précurseur  $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  soit  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  calcinée à  $795^\circ\text{C} \cdot 3\text{h}$ , recuites à 650 et  $700^\circ\text{C} \cdot 1\text{h}$ , se référer à la figure. III.2.25 relative aux analyses DRX.



**Fig. III.2.25** Diffractogrammes des rayons X de spécimens pulvérisés par la solution à base du sel  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  calciné à  $795^\circ\text{C}$ -3h ( $\text{sol}_3$ ) de volume 1l- recuit à  $650$  et  $700^\circ\text{C}$  pendant 1h : Obtention des couches minces de l'alumine-  $\alpha$

**Conclusion de la partie III.2 :**

Une nouvelle source d'aluminium a été successivement employée dans le dépôt de couches composites et minces de l'aluminate de zinc par spray ultrasonique mais nécessitant des hautes températures de croissance.

Une étude de la décomposition thermochimique des hydrates de sulfate d'aluminium  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  a été menée par chauffage dans l'atmosphère ambiante dans la plage de température appropriée allant de 650 à 1200°C. Les analyses TG-DTG et FTIR ont permis de détecter en détail l'existence des différents composés  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Contrairement aux résultats obtenus par FTIR, les données de diffraction RX ne peuvent pas permettre l'identification d' $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ . L'analyse DRX a permis toute fois de conclure que le sulfate d'alumoxane obtenu est microcristalline ou amorphe aux températures de calcination de 785 et/ou 795°C.

Le domaine optimal des températures pour obtenir  $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  à partir de la poudre  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  est 785-795°C et pour la formation d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est 800-1200°C. Le sulfate d'aluminium anhydre  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  existe dans l'intervalle de températures 700-785°C.

Les produits de la calcination de l'alun à 785 et 795°C-3h ont été utilisés dans le dépôt de films. Trois solutions ont été préparées : sol1 contient un mélange de  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  produit de la décomposition à 795°C avec des concentrations égales à 1/2 entre les deux précurseurs de métaux, respectivement. Sol2 contenant le même précurseur de zinc et  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  produit de la calcination à 785°C-3h avec la même concentration (rapport entre les molarités égales à 1). Une troisième solution (sol3), mélange de  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  avec un rapport entre les molarités égal à 1.

- La sol1 est favorable à la formation du système  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (en poudre) par un recuit à 650 et 700°C-1h en utilisant une température de surface du substrat ( $T_s$ ) de 570°C et un volume réduit du solvant (100 ml).
- La sol2 a conduit à la formation de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  aux températures de recuit de 650, 800 et 900°C-1h où l'état cristallin est le meilleur avec une température de chauffage de substrat ( $T_{cs}$ ) de 570°C (soit une température réelle à la surface du substrat inférieure d' $\sim 100^\circ\text{C}$ ). Des films de nanoparticules, en poudre, de la ghanite sont facilement obtenus via  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .
- La sol3, la  $T_{cs} = 600^\circ\text{C}$  et la  $T_{rec} = 650^\circ\text{C}$  ne font apparaître que le mélange  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  en poudre, à 900°C l'AZ n'apparaît pas et à 800°C sa présence est très floue. Cette solution et ces conditions de synthèse engendrent l'obtention de  $\text{ZnO}/\text{AZ}$ .
- L'effet du volume de  $\text{H}_2\text{O}$  (l) est retardataire quant à la formation de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  par la poudre  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  surtout à hautes températures et un début de cristallisation et de

$\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  au recuit de  $650^\circ\text{C}$  et une bonne croissance à  $700^\circ\text{C}$ -1h. Donc le précurseur  $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  est plus favorable pour le dépôt de bonnes couches minces cristallines de l'alumine.

Le processus de synthèse de la ghanite, le mélange d'oxydes  $\text{ZnO}$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  et les couches  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par spray pyrolyse à travers le sulfate d'aluminium est complètement nouveau.

Le système  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ou l'oxyde  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , en poudre, peuvent avoir de larges applications dans les domaines de la catalyse et la photo-catalyse [68] dans l'eau et l'air ainsi que la photo-dégradation des polluants organiques [67] (de par leurs pureté et tailles nanométriques).

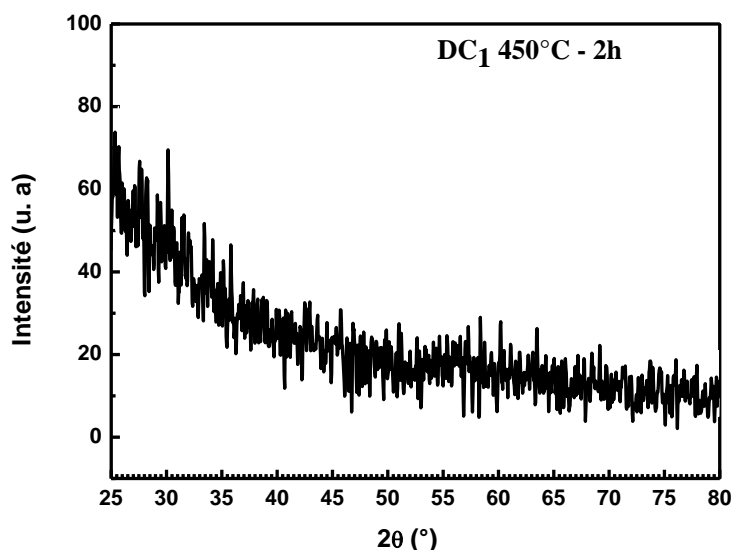
### *Partie 3*

#### *III.3 Dépôt des couches minces à partir du chlorure de zinc et l'acétate d'aluminium*

##### *III.3.1 Effet de la température du recuit sur la nature cristalline des phases et la morphologie*

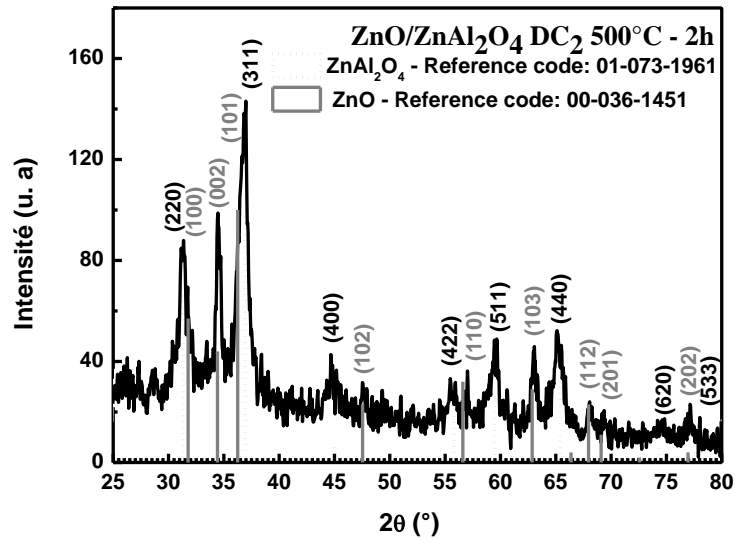
La discussion qui va s'en suivre sera relative à l'évolution de la nature des phases obtenues (entre amorphisme et mélange d'oxydes  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) en fonction de la température du recuit pour les spécimens déposés à partir de deux solutions différentes par leurs compositions des sels de métaux de zinc et d'aluminium. Le dépôt ou la pulvérisation des 2 solutions se fait simultanément et les films obtenus sont notés par la notation  $\text{DC}_j$  ( $j = 1, 2, 3$  et  $4$ ) sur les figures représentatives des résultats qui vont suivre.

Après un recuit à  $450^\circ\text{C} - 2\text{h}$ , selon le spectre DRX de la figure (III.3.1), on ne note aucune signature cristalline relative surtout à l'oxyde de zinc en phase unique, qui se cristallise à basse température, ni à l'aluminate de zinc. Ce qui nous amène à conclure que la matière est amorphe ne présentant pas d'ordre cristallin.



**Fig. III.3.1 Spectre DRX du film préparé à partir de 2 solutions simultanément à la basse température de chauffage du substrat de  $450^\circ\text{C}$  et recuit à  $450^\circ\text{C}-2\text{h}$**

A  $500^\circ\text{C}$  déjà, la cristallisation des 2 composés est notée par la présence des pics sur le diffractogramme reporté sur la figure (III.3.2) correspondants aux plans (220), (311), (400), (422), (511), (440), (620) et (633) pour la phase  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  conformément à la carte JCPDS 01-073-1961 et (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201) et (202) pour le  $\text{ZnO}$  selon la carte JCPDS 00-036-1451.



**Fig. III.3.2 DRX du film pulvérisé par deux solutions à base de  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlO}_4$  sources de Zn et Al, respectivement recuit à  $500^\circ\text{C}$ -2h : système  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$**

L'évolution de l'intensité des pics les plus diffractant surtout celui du plan (002) de la phase ZnO et (311) pour  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  est plus importante quand on applique un traitement thermique à la température  $550^\circ\text{C}$  durant 2 heures au film mince, se reporter à la figure (III.3.3). Une séparation des pics positionnés à  $31,734^\circ$  et  $36,298^\circ$  des plans (100) et (101) du ZnO commence également à s'observer.

Le spectre de diffraction indiqué sur la figure (III.3.4) ; de la couche mince recuite à  $650^\circ\text{C}$ -2h comporte des pics nettement plus distincts des phases ZnO et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , ce qui peut être caractéristique du bon ordre cristallin de ces phases. A  $650^\circ\text{C}$ , la séparation des pics de la phase ZnO correspondant les plans (100) et (101). On note aussi l'augmentation de l'intensité des pics de diffraction, notamment des plans (002) et (102) pour le ZnO et (311) et (220) pour  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . L'accentuation de l'intensité après le recuit à  $650^\circ\text{C}$  reflète la meilleure cristallinité des deux oxydes en question entre les différents recuits appliqués aux dépôts entre  $500$  et  $650^\circ\text{C}$  pendant 2h.

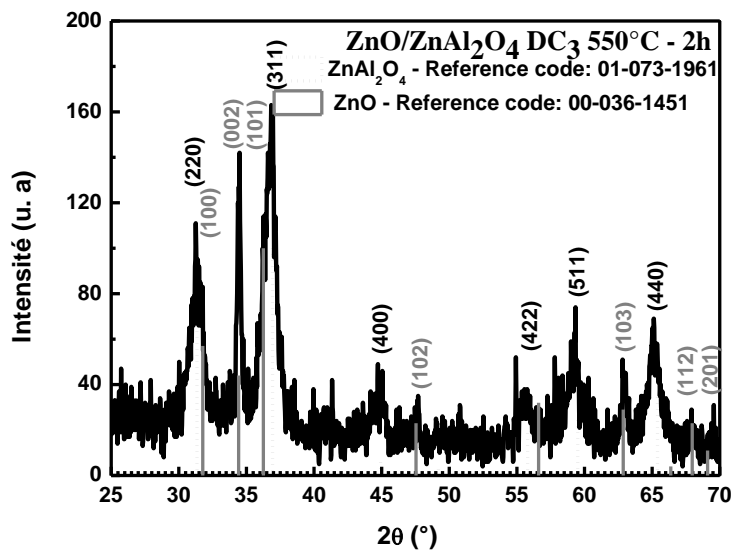


Fig. III.3.3 DRX du film obtenu par pyrolyse d'aérosol des doubles solutions recuit à 550°C-2h : ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+ZnO

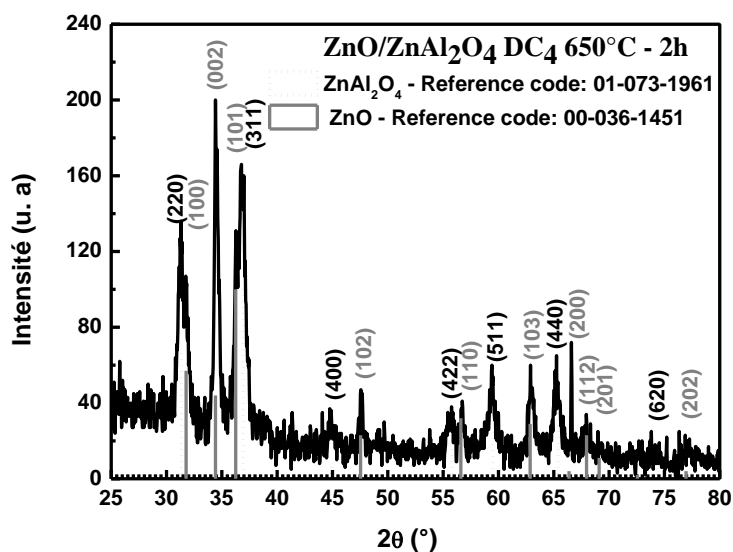
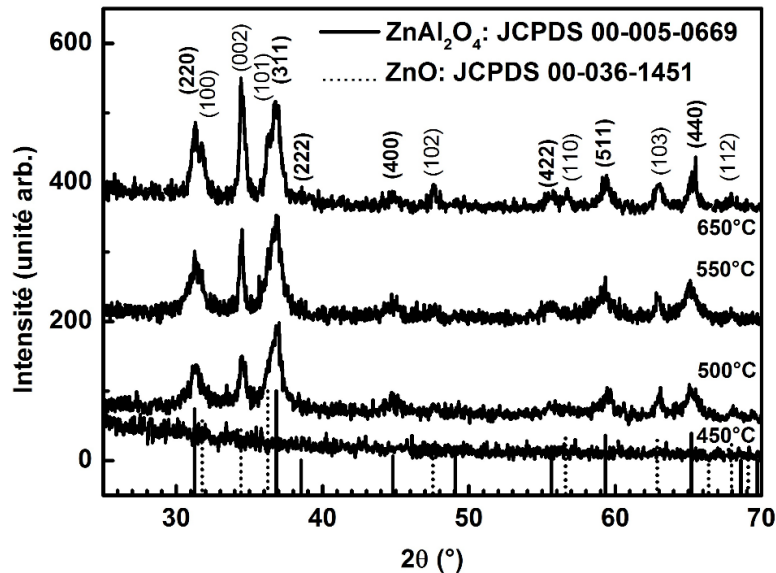


Fig. III.3.4 Spectre DRX de la couche recuite à 650°C-2h : mélange ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et ZnO

La superposition des différents diffractogrammes correspondants aux couches minces recuites à 450, 500, 550 et 650°C est reportée sur la figure (III.3.5). Le système d'oxydes ZnO / ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a été successivement et facilement obtenu à partir des pulvérisations, à très basse température de chauffage de substrat égale à T<sub>cs</sub> = 450°C durant 3h1/2, des deux solutions à base des sels d'acétate de zinc et chlorure d'aluminium hydratés, précédemment cités, ce qui ne signifie pas la formation simultanée des deux oxydes et reste à vérifier. Aucune autre phase n'a été détectée témoignant de la pureté cristalline de notre système d'oxydes synthétisé.



**Fig. III.3.5 Superpositions des spectres DRX des couches minces pulvérisées simultanément à partir de deux solutions différentes contenant les ions du zinc dans l'une et les ions d'aluminium dans l'autre (un dépôt combiné ; DC) recuites à 450, 500, 550 et 650°C - 2h : mélange de phases ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et ZnO**

La dé-convolution (à l'aide de gaussiennes) des spectres DRX dans la gamme  $2\theta$  entre 30 et 40 degrés des dépôts recuits à 500, 550 et 650°C, figure III.3.6, assigne la présence des pics de diffraction correspondant aux plans (100) et (101) du ZnO ainsi que leur évolution au cours des recuits appliqués. Dans le diffractogramme du film recuit à 500°C, le pic asymétrique majeur est constitué de deux pics positionnés à 36,229 et 36,856° correspondants respectivement aux plans (101)/ZnO et (311)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La croissance du ZnO se fait facilement noter par l'apparition du fin pic positionné à 31,749° relatif au plan (100)

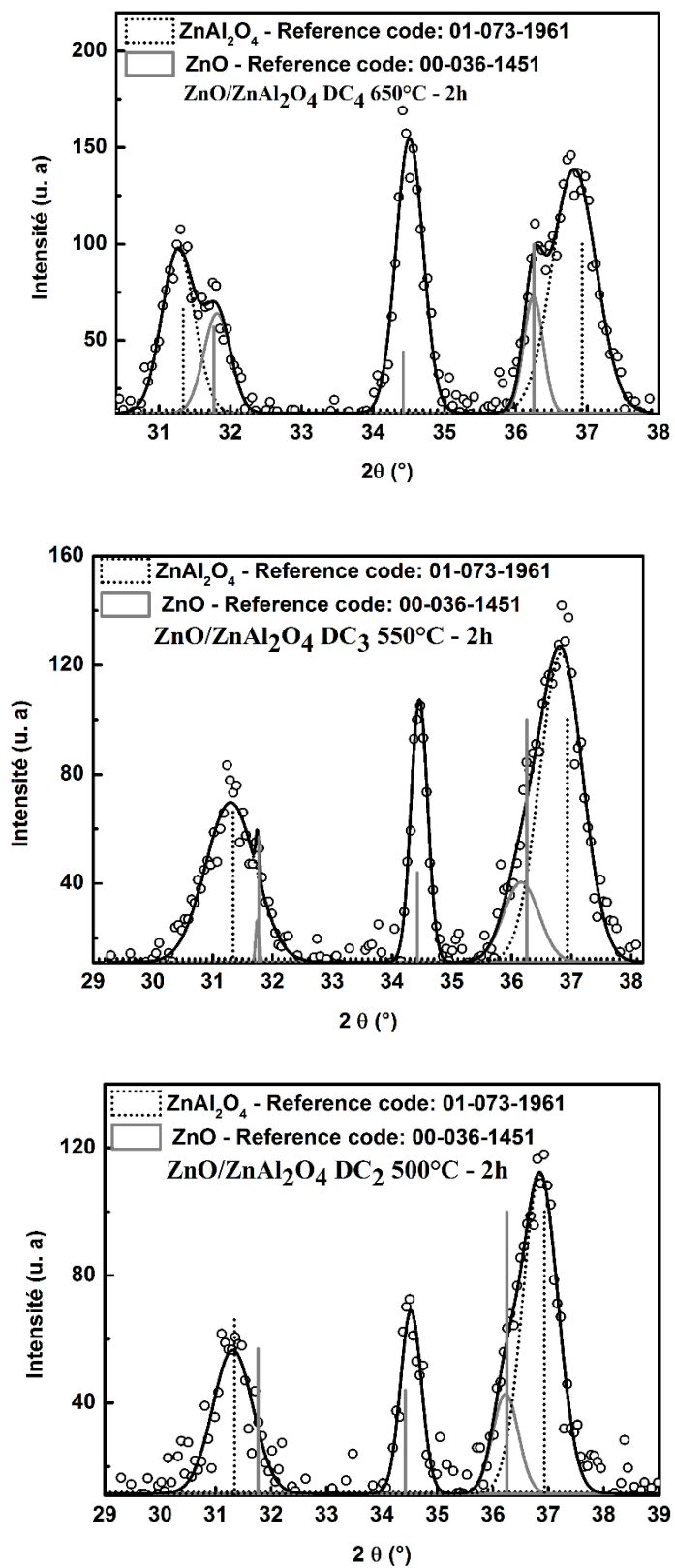
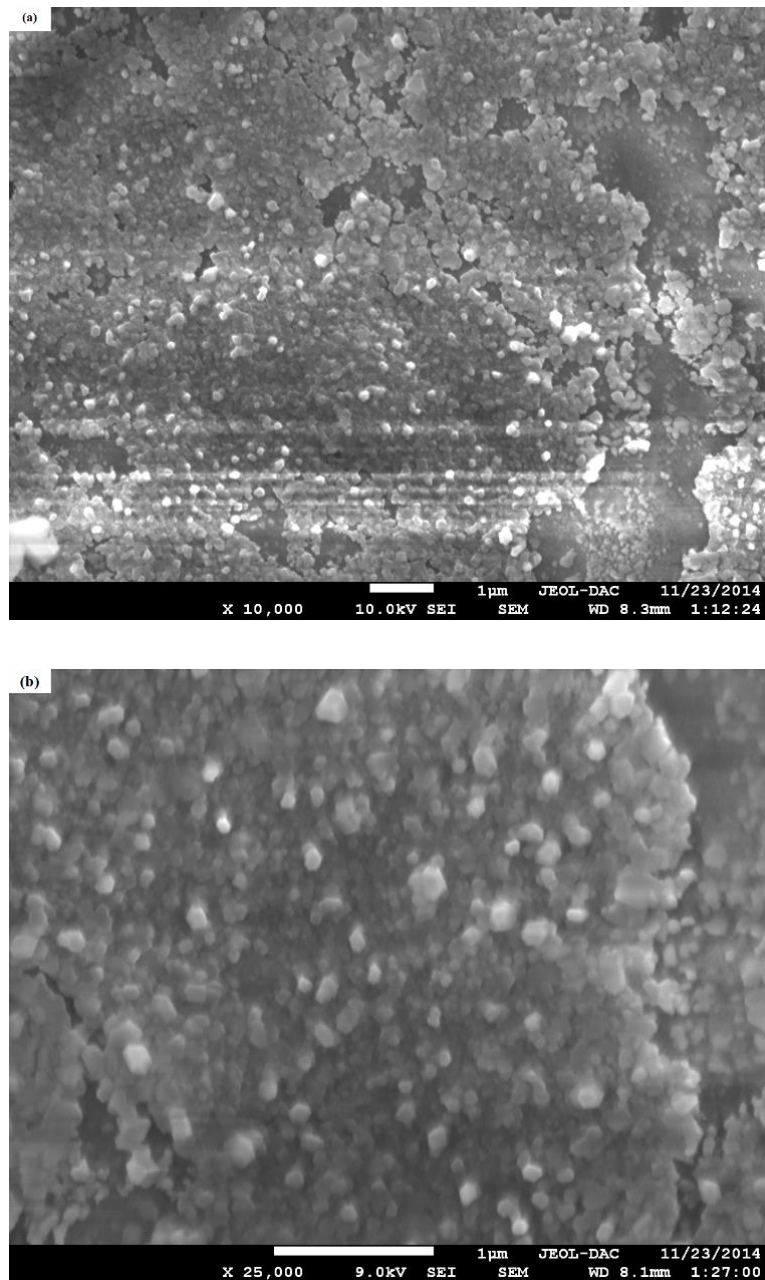


Fig. III.3.6 Dé-convolution des spectres DRX dans la plage 30-40° des couches minces pulvérisées et recuites à 500 et 550°C-2h et 30,5-40° du film mince recuit à 650°C-2h

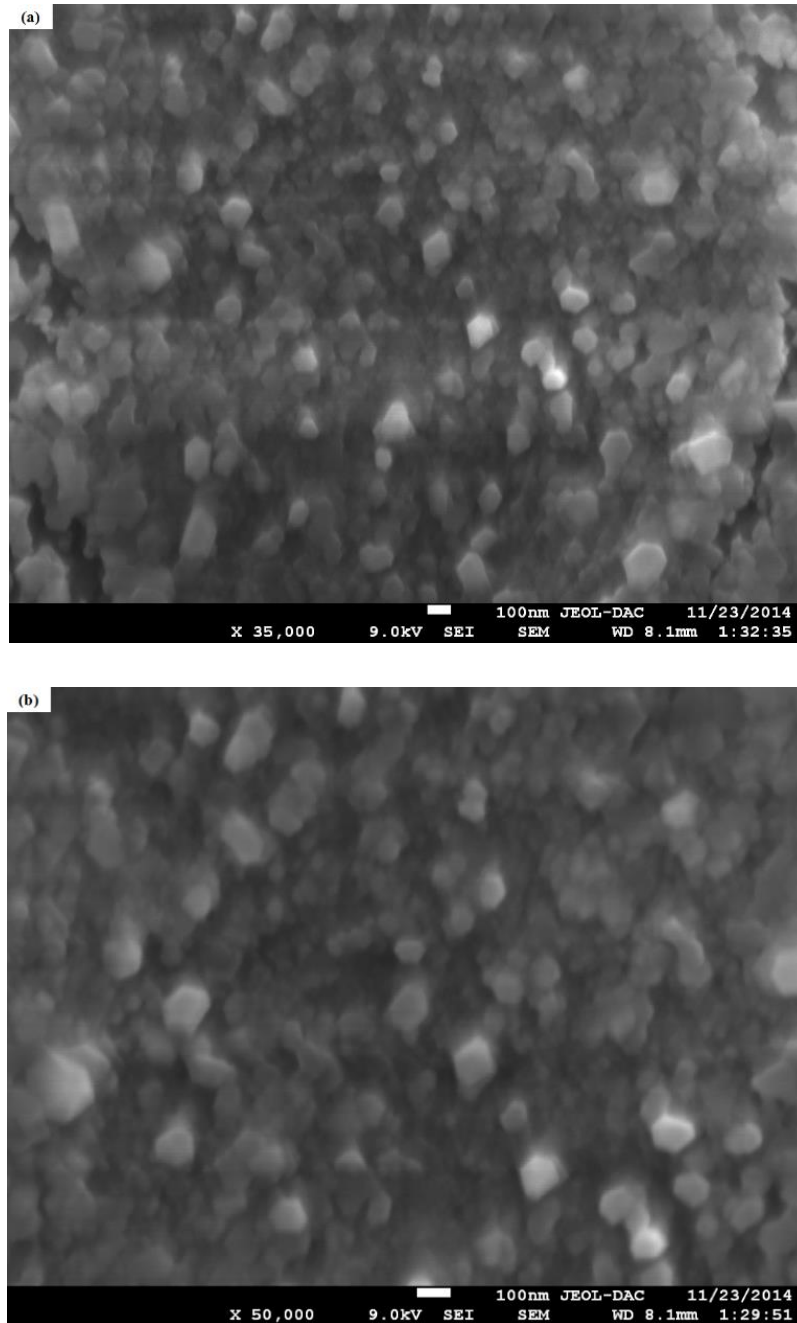
chevauché en diffraction avec un second pic qui lui est très proche à  $2\theta = 31,300^\circ$  correspondant au plan (220)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Une légère croissance de l'AZ suite au recuit à 550°C par l'intensification de ses deux pics dans cette gamme d'angle, du plan (220) et (311) à 36,824° après dé-convolution. Ce dernier pic de diffraction supporte un épaulement situé à 36,161° correspondant toujours au plan (101)/ZnO par la dé-convolution. Après recuit à la plus haute température 650°C, la dé-convolution du spectre de l'analyse DRX engendre la présence de 5 pics de diffraction très bien séparés (en comparaison avec les spectres de diffraction X relatifs aux autres recuits) qui prennent les positions suivantes : 31,270, 31,817, 34,510, 36,161 et 36,824° correspondants aux plans respectivement (220)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (100)/ZnO, (002)/ZnO, (101)/ZnO et (311)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Les décalages de ces pics en leur positionnement  $2\theta$  par rapport aux fiches d'indexation des phases ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et ZnO sont : 0,072 et 0,114° pour (220)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et (311)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et -0,047, -0,088 et 0,008° pour (100)/ZnO, (002)/ZnO et (101)/ZnO. A 650°C les positions des pics du ZnO sont parfaitement en correspondance avec celles de sa fiche de référence, tandis que la maille du ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est très peu contractée (même si les shifts sont dans l'ordre d'erreurs ou la limite de détection du diffractomètre). Au recuit de 500°C, la matrice ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est parfaitement ordonnée selon les décalages de 0,031 et 0,075° relatifs aux plans (220) et (311). Le pic correspondant au plan (002) du ZnO connaît le plus grand décalage par un shift égale à -0,1°, celui du plan (101) reste insignifiant ; il est de 0,024°. On reporte également les shifts des pics de diffraction du spécimen traité à 550°C et qui sont : 0,042 et 0,103° pour (220)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et (311)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et 0,021, -0,034 et 0,092° pour (100)/ZnO, (002)/ZnO et (101)/ZnO.

La topographie du film mince recuit à 450°C-2h, non reportée, est en accord avec le résultat de l'analyse de diffraction des rayons X du même spécimen (figure III.3.1)). Aucun ordre cristallin de la matière n'apparaît à la surface de l'échantillon. Quant à la morphologie de la surface de deux exemples des spécimens du mélange mixte ZnO + ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en couches minces, on a reporté des micrographies du film recuit à la température de 550°C pendant 2h avec différents grossissements, voir les figures III.3.6) et III.3.7) et du film recuit à la température de 600°C pendant 2h, se reporter à la figure III.3.8). Les figures relatives au film mince recuit à 550°C montrent une surface d'un dépôt très dense néanmoins quelques fissures apparaissent sur la couche, figure III.3.6. Le scan haute résolution des



**Fig. III.3.6 Micrographies MEB du film mince recuit à la température de 550°C pendant 2h à différents grossissements ; le grossissement en  $\times 25000$  (b) et plus grand que pour  $\times 10000$  (a)**

micrographies MEB, figure III.3.7 à l'échelle 100 nm que les grains de formes hexagonale sont nanométriques de l'ordre de 100nm ou moins. A la température de recuit de 550 ° C, le film s'est bien cristallisé, avec des joints de grains importants ou bien marqués qui apparaissent sur la surface, comme le montre la figure III.3.7.

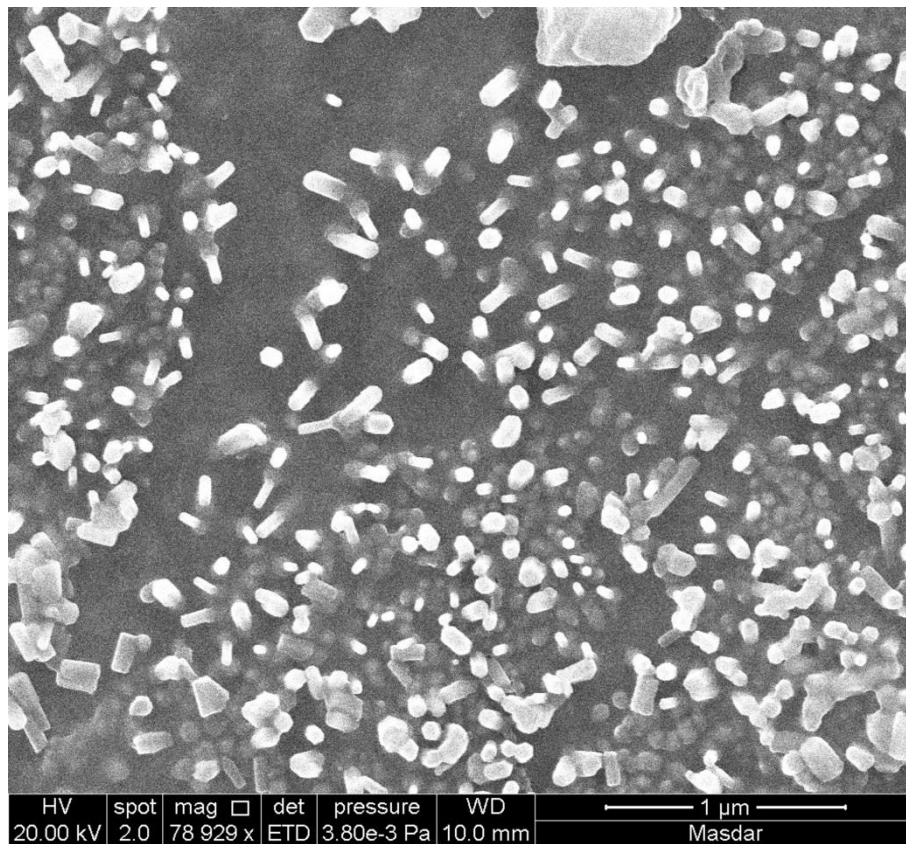


**Fig. III.3.7** Micrographies MEB du film mince recuit à la température de  $550^{\circ}\text{C}$  pendant 2h à différents grossissements ; le grossissement en  $\times 50000$  (b) et plus grand que pour  $\times 35000$  (a)

La figure III.8 est le scan haute résolution MEB obtenu à un grossissement  $\times 78929$ . La figure III.8 montre, en effet une image MEB de la surface des couches minces ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtenue sur substrat de verre par pyrolyse d'aérosol à 450 °C et suivi d'un recuit à 600°C. La figure reflète que la surface de la couche mince de ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est entièrement couverte par des grains en forme de nano-tiges et des grains rectangulaires qui semble presque arrondis, quand ils sont petits, distribués sur toute la surface du substrat.

La morphologie du film ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se compose de nano-tiges ramifiées bien définis émergents perpendiculairement à la surface du film. L'image révèle que ces nano-grains ou nano-fil (nano-tiges) sont uniformes et issues principalement dans la direction perpendiculaire de la surface du film. Peu de nano-tiges peuvent être vu également de plus en plus horizontalement à la surface du film. Les nano-tiges observées sont orientés ou croient de manière aléatoire avec l'orientation verticale préférée [169]. Certaines fonctionnalités hexagonales en forme nano-tiges peuvent être vu, ce qui implique la présence de la structure cristalline de wurtzite ZnO. L'existence de la phase cubique (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) est identifiée clairement, des cristallites de forme cubique sont observées, comme il a été également mise en évidence par DRX. Les nano-tiges ont des dimensions de 20 à 100 nm de diamètre et de 0.2 à 0.5  $\mu\text{m}$  de longueur. Les fissures disparaissent à cette température de recuit.

Il est très important de noter que le spinelle ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se forme à haute température  $>900^\circ\text{C}$  et que la bonne cristallisation des deux phases ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est visualisée par l'analyse de surface. Hou et al ont observé à partir de la topographie de leurs spécimens que la surface du film commence à peine à se cristallisé pour former l'aluminate de zinc (en phase cubique), à la température de recuit de 800°C-0,5h (avec la présence de quelques fissures) et qu'en dessous de cette température ; pratiquement à basse température de 700°C le film avait une lisse surface [39]. Les grains dans les films du travail de Hou croient avec l'augmentation de recuit pour atteindre des tailles voisines des nôtres (à 550°C) après un recuit à 1000 et 1100°C. Le résultat d'obtention des couches minces ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à des recuits thermiques faibles et une température de chauffage du substrat (Tcs) de 450°C, soit une température réelle à la surface du substrat ou température du substrat (Ts) inférieure d'environ  $\sim 350^\circ\text{C}$  en employant une technique chimique peu couteuse est performant.



**Fig. III.3.8** Image MEB à haute résolution obtenue sur le film mince  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  obtenu sur substrat de verre par pyrolyse d'aérosol à  $450^\circ\text{C}$  et suivi d'un recuit à  $600^\circ\text{C}-2\text{h}$

La figure III.9 montre les spectres obtenus par EDS des couches minces ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> après des traitements thermiques à 500°C, 550°C et 650°C. Le spectre EDS indique la présence des différents constituants des échantillons principalement O, Zn et Al, mais révèle aussi le Si, Mg et le Ca qui proviennent du substrat de verre.

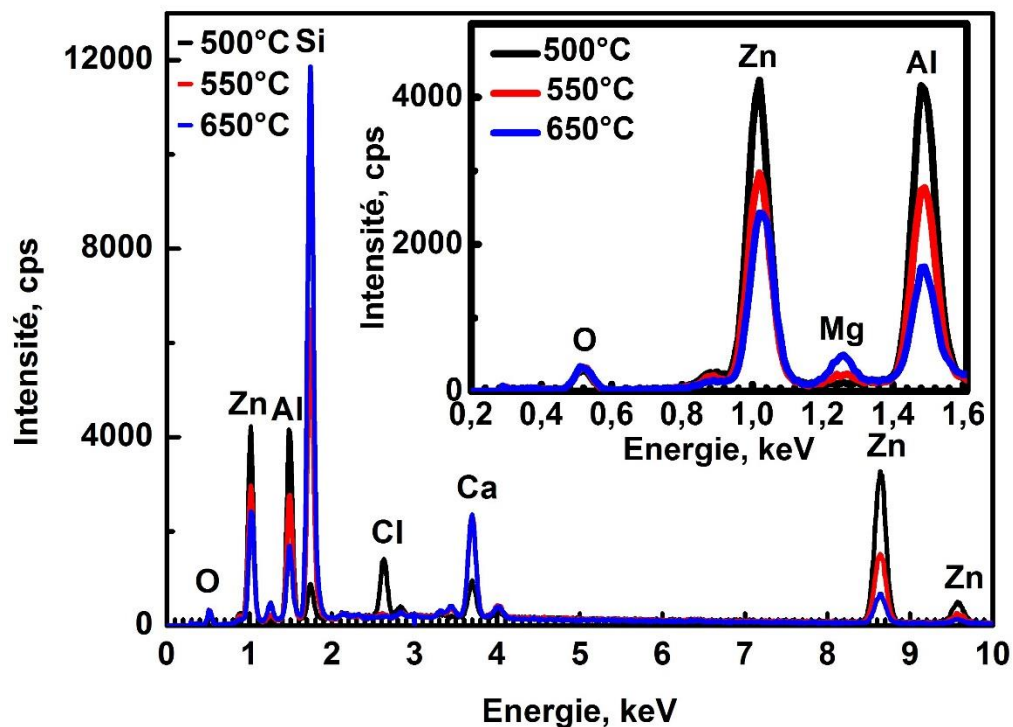


Fig. III.3.9 Spectres EDS des films ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> après des traitements thermiques à 500°C, 550°C et 650°C

L'intensité du pic à la fois Si, Mg et Ca varie d'un échantillon à l'autre. Cette variation est attribuée aux différentes épaisseurs des films ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

En raison de la grande variation de la teneur en Zn et en Al qui est attribuée à la variation de l'épaisseur du film et parce que le film et le verre contiennent de l'oxygène, la stœchiométrie des films est mesurée uniquement à partir des signaux Al et Zn.

Pour calculer les pourcentages massiques, on exploite le fait que la hauteur d'un pic est proportionnelle au nombre  $n$  des atomes rayonnants. Dans le spectre de référence d'un élément donné, ce nombre  $n_0$  est déterminé par la densité de la substance  $\rho$ , son poids atomique  $A$ , la surface irradiée  $S$  et l'épaisseur effective  $d$  de la couche radiographiée selon :

$$n_0 = S \times d \times \frac{\rho}{A} \quad (\text{III.5})$$

Pour le nombre d'atomes  $n$  de chaque espèce dans le système de film biphasé, on a l'expression suivante :

$$n = n_0 \times \frac{H}{H_0} = V \times \frac{\rho}{A} \times \frac{H}{H_0} \quad (\text{III.6})$$

qui peut être utilisée dans une première approximation, avec  $H$  et  $H_0$  les hauteurs des pics correspondants dans le spectre à analyser (figure III.9) ou dans le spectre de référence (figure III.10), le volume irradié est  $V = S \times d$ . Le pourcentage massique  $C_i$  de l'élément numéro  $i$  du mélange d'oxydes est ainsi exprimé par :

$$C_i = \frac{n_i \times A_i}{\sum_i n_i \times A_i} = \frac{\rho_i \times \frac{H_i}{H_{0i}}}{\sum_i \rho_i \times \frac{H_i}{H_{0i}}} \quad (\text{III.7})$$

Les pourcentages massiques des constituants Zn et Al dans les couches minces recuites à 500, 550 et 650°C pendant 2h sont reportés dans le tableau III.4.

Le pourcentage massique théorique des films ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en prenant en considération que Zn et Al est 29,22% d'Al et 70,78% de Zn. Les résultats expérimentaux des pourcentages massiques des films ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont résumés dans le tableau III.5.

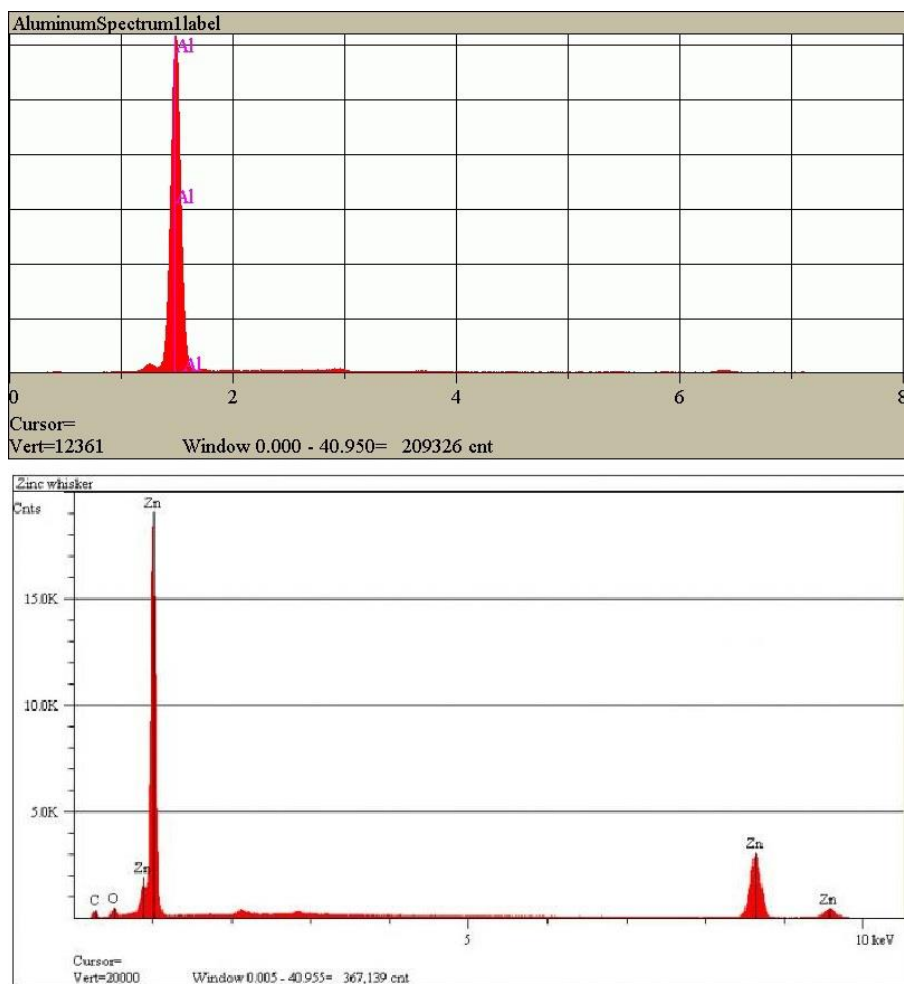


Fig. III.3.10 Spectres de référence EDS de Zn et Al

Tableau III.4 Détermination des pourcentages massiques C des constituants Al et Zn

T, recuit	Elément	$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	Raie	H	H <sub>0</sub>	$\rho \times H/H_0$	C, %
500°C	Zinc	7,14	L $\alpha$	4243	19000	1,594	63,41
	Aluminium	2,72	K $\alpha$	4182	12361	0,920	36,59
550°C	Zinc	7,14	L $\alpha$	2960	19000	1,112	64,44
	Aluminium	2,72	K $\alpha$	2789	12361	0,613	35,56
650°C	Zinc	7,14	L $\alpha$	2435	19000	0,915	70,81
	Aluminium	2,72	K $\alpha$	1714	12361	0,377	29,19

**Tableau III.5 Pourcentages massiques des phases ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et ZnO dans les films ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

ZnO/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	500°C	550°C	650°C
%massique de ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	74,0	72,3	62,0
%massique de ZnO	26,0	27,7	38,0

L'expression suivante est utilisée pour calculer  $f_i$  (fraction volumique du  $i$  (de la phase  $i$ )) à partir de la concentration :

$$C_{Zn\text{ dans ZnO}} = \frac{C_{Zn\text{ dans ZnO/ZnAl}_2\text{O}_4}}{2} = \frac{\rho_{ZnO} \times V_{ZnO}}{\rho_{ZnO} \times V_{ZnO} + \rho_{ZnAl_2O_4} \times V_{ZnAl_2O_4}}, \quad (\text{III.8})$$

$$C_{Zn\text{ dans ZnO}} = \frac{\rho_{ZnO} \times f_{ZnO}}{\rho_{ZnO} \times f_{ZnO} + \rho_{ZnAl_2O_4} \times f_{ZnAl_2O_4}} \quad (\text{III.9})$$

ou  $\rho_i$  est la masse volumique du constituant  $i$ , et  $f_i$  est la fraction volumique du constituant  $i$  avec  $f_{ZnO} = V_{ZnO}/V_t$ ,  $f_{ZnAl_2O_4} = V_{ZnAl_2O_4}/V_t$  et  $f_{ZnAl_2O_4} + f_{ZnO} = 1$  et  $V_t$  est le volume total. Les masses volumiques rapportées pour ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont été utilisés ( $\rho_{ZnO} = 5,61 \text{ g/cm}^3$  et  $\rho_{ZnAl_2O_4} = 4,62 \text{ g/cm}^3$ ).

### III.3.2. Propriétés structurales et micro-contraintes des dépôts

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

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

$$\text{et } \varepsilon = \frac{\Delta c}{c}, \quad \text{(III.10)}$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{(III.2)} \quad \text{et } \varepsilon = \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}}, \quad \text{(III.11)}$$

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

La taille des cristallites et la microdéformation dans les films ZnO ont été calculées à partir de la largeur intégrale et la position du pic (002).

Le calcul de la contrainte du film est basé sur le modèle de contrainte bi-axiale [180, 181, 182]. La microdéformation  $\varepsilon = (c_{film} - c_{massif}) / c_{massif}$  dans la direction de l'axe  $c$ , c'est-à-dire perpendiculaire à la surface du substrat mesurée par DRX avec  $c_{massif}$  et  $c_{film}$  sont les constantes de la maille de la poudre ZnO standard (sans contrainte ;  $c_{massif} = 0,52069 \text{ nm}$ ) et des films préparés. Pour calculer la contrainte  $\sigma_{film}$  du film parallèle à la surface du film, la formule suivante a été utilisée, qui est valable pour un réseau hexagonal :

$$\sigma_{film}^{XRD} = \frac{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})}{2C_{13}} \times \frac{c_{film} - c_{massif}}{c_{massif}} \quad \text{(III.12)}$$

Pour les constantes élastiques  $C_{ij}$ , les données de ZnO monocristal ont été utilisées :  $C_{11} = 208,8$ ,  $C_{33} = 213,8$ ,  $C_{12} = 119,7$ ,  $C_{13} = 104,2 \text{ GPa}$  [182, 183]. Cela donne la relation numérique suivante pour la contrainte provenant de la DRX :  $\sigma_{film} = -233\varepsilon \text{ [GPa]}$ . Les contraintes de tension sont positives et les contraintes de compression sont négatives. Les valeurs négatives du stress montrent la dilatation de la structure et les valeurs positives du stress assignent la contraction de la structure [182].

La valeur des contraintes résiduelles des couches  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  a été obtenue à partir de la relation suivante [184] ;

$$\frac{1 + \nu}{2E} \sigma_{film}^{XRD} = \frac{a_{45^\circ} - a_{0^\circ}}{a_0} \quad (\text{III.13})$$

Là,  $E$  est le module de Young,  $\nu$  est le coefficient de Poisson,  $a_0$  est le paramètre de maille du matériau massif,  $a_{45^\circ}$  est le paramètre de maille mesuré en utilisant une analyse asymétrique incliné de  $45^\circ$ , et  $a_{0^\circ}$  est la constante de réseau mesurée en utilisant un balayage  $\theta/2\theta$  symétrique. Les valeurs de  $E$  et  $\nu$  rapportées pour  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  [185] ont été utilisés ( $E = 193$  GPa et  $\nu = 0,3241$ ).

L'information sur la taille des cristallites ( $D$ ) des films a été obtenue à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à l'aide de la formule Scherrer [158] :

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

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

Le recuit des couches  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  peut changer l'orientation préférentielle. L'étude de ce changement se fait par l'analyse des intensités en utilisant le coefficient de texture  $TC(hkl)$ . Selon les valeurs de  $TC$ , nous pouvons déterminer l'orientation préférentielle de la couche. Lorsque  $0 < TC(hkl) < 1$  : absence de l'orientation préférentielle de la couche suivant la direction  $(hkl)$  . Si  $TC = 1$  : la couche est polycristalline avec absence de son orientation préférentielle. Lorsque  $TC(hkl) > 1$  : la couche est polycristalline avec une orientation préférentielle suivant le plan  $(hkl)$ .

Les valeurs de  $TC(hkl)$  de nos films (voir le tableau III.5), sont calculées en utilisant la formule [38, 186, 187]:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{(1/n) \sum_n I(hkl)/I_0(hkl)}, \quad (\text{III.14})$$

où  $I(hkl)$  et  $I_0(hkl)$  sont respectivement l'intensité relative du pic  $(hkl)$  et l'intensité standard du pic  $(hkl)$  donnée dans les fiches (JCPDS data [Card. No. 00-036-1451] et [Card. No. 01-073-1961]),  $n$  est le nombre de pics de diffraction.

Les valeurs de  $TC(hkl)$ , montrent que les couches de ZnO dans ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont une orientation préférentielle suivant le plan (002) le long de l'axe  $c$  donc les cristallites sont orientées préférentiellement suivant ce plan, mais cette orientation est plus intense pour un recuit à 550°C. Choppali et al. ont trouvé un résultat similaire, le coefficient de texture  $T(002)$  augmente avec l'accroissement de la température de recuit, ils suggèrent qu'il y a une orientation préférentielle des cristallites le long du plan (002) qui devient tout à fait distincte à 1000°C [187]. Ceci est supporté par la variation de FWHM du pic (002) du ZnO de 0,443 à 0,326 quand le recuit augmente de 500 à 550°C où la structure wurtzite devient la plus parfaite parmi les autres échantillons [170, 182, 188, 189]. Letaieur et al. ont observé très peu de variations pour  $T_{rec} < 750$  °C (entre 300 et 750°C) dans les films ZnO dopés par l'Al, tandis que la taille des grains augmente de façon significative au-dessus de 800 °C qui peut être induite par le développement (*repening*) d'Ostwald ; la diffusion de l'oxyde de zinc devient significative à des températures supérieures à 800 °C et permet la formation de grains plus gros. L'énergie de surface se trouve être la plus faible pour le cristal dans le cas d'une orientation (002). Lorsque la température augmente, les atomes ont suffisamment d'énergie pour diffuser et occuper une position normale dans le réseau, ce qui a pour conséquence une augmentation de la cristallinité et de la taille des grains qui composent la couche. Par conséquent, il est supposé (Čeh et al. 10) que dans le premier stade de traitement thermique du ZnO des centres (embryons) cristallins nucléée, coalescent entre eux et croissent en des gros grains [190]. ZnO devient progressivement presque un monocristal parfait par la coalescence successive. Il est désordonné seulement près de l'interface avec le substrat à cause du désaccord du paramètre de maille entre la phase qui croît et le verre (*misfit or mismatch*), tel il a été le cas entre le film ZnO et le substrat Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en raison du désaccord du paramètre de réseau aussi grand que 18% [190]. A la température de recuit (550°C), on observe que le paramètre cristallin  $c$  est en parfait accord avec sa valeur standard ( $c_0 = c_{massif} = 0,52069$  nm). Les valeurs de  $TC(hkl)$ , montrent que les couches de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont polycristallines avec absence d'orientation préférentielle. Les cristallites sont orientées au hasard. La nucléation de ces cristaux ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec la structure de type spinelle peut se produire avec plusieurs orientations [190].

**Tableau III.5 Résultats de déconvolution du pic par la fonction**  
 $I(x) \propto \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \exp\left(-2\left(\frac{x-x_c}{w}\right)^2\right)$  (III.15),  $FWHM \approx w\sqrt{2\ln 2}$  (III.16) **et différents**  
**paramètres structuraux de ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

Température de recuit	Résultat de déconvolution	ZnO			ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
		(100)	(002)	(101)	(220)	(311)
500°C	y <sub>0</sub>	/	11,563	11,563	11,563	11,563
	x <sub>c</sub>	/	34,522	36,228	31,310	36,855
	w	/	0,376	0,467	0,724	0,642
	A	/	27,110	18,274	40,826	80,436
	sigma	/	0,188	0,233	0,362	0,321
	FWHM	/	0,443	0,549	0,852	0,756
	Height	/	57,457	31,220	44,993	99,905
	I (%)		100,0	54,3	45,0	100,0
	TC	/	1,61	0,38	0,81	1,19
	D, nm			19		11
	a, nm			0,325		0,808
	c, nm			0,519		
	ε%			-0,201		0,280
	σ, GPa			0,469		-0,292
550°C	y <sub>0</sub>	11,157	11,157	11,157	11,157	11,157
	x <sub>c</sub>	31,749	34,455	36,160	31,300	36,828
	w	0,055	0,277	0,593	0,840	0,722
	A	1,074	33,432	21,815	61,625	102,582
	sigma	0,027	0,138	0,296	0,420	0,361
	FWHM	0,065	0,326	0,698	0,990	0,850
	Height	15,316	96,157	29,325	58,468	113,245
	I (%)	15,9	100,0	30,5	51,6	100,0
	TC	0,29	2,38	0,32	0,87	1,12
	D, nm			26		10
	a, nm			0,326		0,809
	c, nm			0,520		
	ε%			-0,013		0,349
	σ, GPa			0,031		-0,404
650°C	y <sub>0</sub>	12,394	12,394	12,394	12,394	12,394
	x <sub>c</sub>	31,816	34,510	36,245	31,270	36,816
	w	0,376	0,378	0,271	0,457	0,618
	A	24,325	67,664	20,566	48,604	98,056
	sigma	0,188	0,189	0,135	0,228	0,309
	FWHM	0,442	0,446	0,320	0,538	0,728
	Height	51,609	142,451	60,359	84,778	126,534
	I (%)	36,2	100,0	42,3	67,0	100,0
	TC	0,57	2,04	0,38	1,00	0,99
	D, nm			19		12
	a, nm			0,325		0,809
	c, nm			0,519		
	ε%			-0,169		0,378
	σ, GPa			0,393		-0,227
DRX standard	2θ (°)	31,770	34,422	36,253	31,342	36,931
	I (%)	57,0	44,0	100,0	66,1	100,0

On remarque que les contraintes sont en tension et varient entre 0,031 et 0,469 GPa pour les couches ZnO dans ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (voir le tableau III.5). Kumar et al. ont observé que la substitution du Zn par Mg, de rayon atomique plus petit, cause une contraction du réseau du ZnO favorisant l'apparition du stress de tension [182]. En outre, la position du pic (002) de diffraction est décalée en direction de l'angle supérieur quand la contrainte résiduelle dans les couches minces est augmentée où la constante de la maille 'c' est réduite (avec une augmentation des concentrations de magnésium pour l'étude de Kumar10). En effet, la contrainte à 550°C prend la valeur la plus faible 0,031 GPa (film qui a la valeur de *c* la plus proche de la poudre ZnO) contre 0,393 GPa à 650°C et 0,469 GPa quand le recuit est de 500°C où ZnO est le plus distordue. L'augmentation de la cristallinité et de la taille des grains dans une couche mince de ZnO est donc suivie d'une diminution des contraintes [189].

A 550°C, on remarque que le paramètre *a* du film est de 0,326 nm alors qu'il est de 0,325 nm quand  $T_{rec} = 500$  ou 650°C. Malevu et al. ont noté une réduction générale des deux paramètres cristallins *a* et *c* (avec un ordre de précision de 0,02 nm) par estimation au premier ordre de réflexion ( $n = 1$ ) du plan (100) de leurs couches ZnO quand la température de recuit augmente de 25 à 600°C (par variation de 200°C) [169], Ivetić et al. ont observé la même allure de variation des constantes de maille de ZnO : Mg avec l'élévation de la température de recuit appliquée de 700 à 1100°C [191] ce qui correspond à celle de notre variation de *a* et *c* pour les recuits entre 550 et 650°C. Dans le dernier cas, cité comme particulier, la diminution des paramètres cristallins a été attribuée à la variation dans la nature et la concentration des imperfections natives qui cause leur compression [192]. Les nanostructures de ZnO peuvent typiquement avoir un certain nombre de défauts tels que des lacunes d'oxygène, des perturbations de réseau, etc. En raison du recuit ces défauts sont supprimés et la maille se contracte. Les liaisons pendantes sur la surface du ZnO interagissent avec des ions oxygène de l'atmosphère et en raison de l'attraction électrostatique, cela conduit à un réseau qui est légèrement contracté [169, 192, 193]. Or, O'Donnell et al. reportent que la réduction de la contrainte de traction dans les films de Cr et NiV est possible, durant le dépôt, par la diminution ou le control de la rugosité de surface des films déposés avec une distribution de taille de grains plus uniforme et une microstructure plus dense [194]. La morphologie du film influe sur le type de contrainte. O'Donnell et al. ont observé que le film de TiW déposé par pulvérisation montre une

modification de la structure d'une microstructure fibreuse dense à une structure comportant des vides de colonnes isolées qui est associé à l'inversion de la contrainte de compression (-1800 MPa) à celle de traction (+700 MPa). Il a été reporté, qu'après le dépôt, les couches ZnO : Al (AZO) sont en légère contrainte de compression qui est relâchée au cours du recuit et devient une contrainte résiduelle de traction. Nous devons préciser que les contraintes thermiques liées au refroidissement de l'échantillon de la température de recuit jusqu'à la température ambiante n'ont pas été pris en compte [189]. Comme le coefficient de dilatation de ZnO ( $4,75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) est moins élevé que celui du verre ( $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), il doit en résulter des contraintes en compression dans la couche. Mais étant donné que nos températures de recuit sont faibles, ces contraintes thermiques sont insuffisantes pour annihiler les contraintes intrinsèques et on peut les négliger [195, 196]. La variation de la taille des particules ZnO dans les films ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en fonction de la température de recuit augmente de 19 à 26 nm (quand on passe du recuit de 500 à 550°C) puis 19 nm pour le recuit de 650°C. Zak et al. ont enregistré une augmentation de la taille des particules du ZnO en fonction de la température de recuit entre 600 et 750°C par microscopie électronique en transmission (MET), leurs tailles estimées par DRX variaient de ~25%, un paramètre  $a$  qui ne change pas et une réduction de  $c$  [197]. Ils ont attribué le changement du paramètre de réseau à la variation de la taille des particules et des effets de taille quantique. Les contraintes sont compressives variant entre -0,227 et -0,404 GPa pour les couches ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans les spécimens ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> recuits entre 650 et 500°C, se reporter au tableau III.5. Les couches obtenues après le recuit à 650°C sont dans la plus faible contrainte de compression mesurée. La phase ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans le film recuit à 650°C est de meilleure qualité du cristal que les autres films. En effet, FWHM du pic (311) varie de 0,850 (550°C) à 0,728, valeur la plus faible, quand le recuit appliqué devient 650°C. Aussi la position du pic (311) est décalé en direction des angles inférieures (engendrant une augmentation de la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  entre les plans ( $hkl$ )) au fur et à mesure que la contrainte résiduelle de compression dans les couches minces est augmentée (ou la constante du réseau ' $a$ ' augmente). La même observation d'une contrainte de compression a été signalée par Kumar et al. (due à la dilatation du réseau ZnO) avec le remplacement de Zn<sup>2+</sup> par l'ion Cd<sup>2+</sup> de rayon atomique plus grand [182] et due à la possible insertion d'atomes étrangers dans le réseau cristallin ZnO (ions argon rétrodiffusés lors de la pulvérisation, atomes de zinc en position interstitielle...) [189]. La légère augmentation du

paramètre cristallin de l'AZ de 0,808 nm quand le recuit est de 500°C à 0,809 nm quand il devient 550 et 650°C est en accord avec la diminution des valeurs de contraintes calculées. Cette augmentation de paramètre de maille après recuit peut être expliquée à l'aide de désordre de surface dans les nanoparticules [174]. Les nanoparticules de surface jouent un rôle important dans la détermination des propriétés physiques du réseau en raison de grand rapport surface-volume. Le désordre de la surface dans les nanoparticules est dû à l'annihilation de liaisons chimiques et des lacunes d'oxygène à différents sous-réseaux sur la surface [174]. Avec la diminution de la taille des nanoparticules (D de l'AZ entre 12 et 10 nm), un tel désordre de surface devient plus prononcée [174, 197, 198]. Toutefois, pour les nanoparticules recuites, les cellules unitaires à terminaison de surface s'achèvent après l'obtention de l'O<sub>2</sub> atmosphérique au cours du processus de recuit et réduisent les contraintes superficielles. Par conséquent, l'augmentation du paramètre de maille des nanoparticules recuites est due au désordre de surface qui est réduit [174]. D'autant plus, qu'avec la diminution de la taille des nanoparticules, plus d'atomes se trouvent sur la surface qu'au centre des nanoparticules en raison du grand rapport de surface au volume des petites nanoparticules. Dorsey et al. supposent que la contrainte de film est en grande partie le résultat de la perte de l'oxygène des films NiZn non recuits ainsi que Thang et al. dans les couches minces CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pendant le dépôt par (PLD) [199, 200]. La contrainte de compression produit un champ d'anisotropie magnétique plane (de l'ordre de 1.000 à 3.500 Oe) en fonction de la pression d'O<sub>2</sub>, (ce qui est cohérent avec les résultats de contrainte de diffraction des rayons X de leurs mesures) sur les films de la ferrite NiZn non recuits, lors du dépôt [199]. Les films de la ferrite NiZn (PLD) qui croient à 700°C présentent le plus haut degré de qualité cristalline et les valeurs d'aimantation de saturation près du massif (les valeurs les plus faibles) (i.e., -5000 G). A basse pression O<sub>2</sub> (<75 mTorr) les films, qui croient à 700°C, sont sous une contrainte de compression significative. Le stress diminue lorsque les films NiZn croient dans des pressions d'O<sub>2</sub> plus élevées, mais la qualité cristalline et la morphologie de surface se détériorent. D'une manière générale, les traitements thermiques après dépôt sont des moyens très efficaces pour réduire les contraintes internes de matériaux élaborés sous forme de couches minces, en raison de la formation d'une phase cristalline plus large [170, 189].

Si on assemble deux matériaux élémentaires pour former un matériau composite, par exemple, la structure de l'assemblage permet d'écrire des relations simples concernant le comportement de l'assemblage. Dans le cas d'un assemblage parallèle de matériau A, avec une fraction volumique  $f_A$  et de matériau B avec une fraction volumique  $f_B$  on pourra écrire

$$\varepsilon = \varepsilon_A + \varepsilon_B \text{ et } \sigma = f_A \times \sigma_A + f_B \times \sigma_B \quad (\text{III.17})$$

Dans le cas d'un assemblage série de matériau A, avec une fraction volumique  $f_A$  et de matériau B avec une fraction volumique  $f_B$  on pourra écrire :

$$\varepsilon = f_A \times \varepsilon_A + f_B \times \varepsilon_B \text{ et } \sigma = \sigma_A + \sigma_B \quad (\text{III.18})$$

Pour les couches ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> la contrainte moyenne est de la forme ;

$$\langle \sigma \rangle = f_{\text{ZnO}} \times \sigma_{\text{ZnO}} + f_{\text{ZnAl}_2\text{O}_4} \times \sigma_{\text{ZnAl}_2\text{O}_4} \quad (\text{III.19})$$

Le tableau III.6 regroupe les fractions volumiques des phases ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formées dans les films minces traités à 500, 550 et 650°C-2h. On remarque que les fractions du ZnO augmentent avec l'élévation de la température de recuit et en parallèles les fractions volumiques de l'AZ diminuent, en concordance avec les variations de leurs pourcentages massiques donc des concentrations massiques des constituants Zn et Al dans les films en fonction de la température de recuit appliqué et de la DRX.

**Tableau III.6 Fraction volumique du ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans les films ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

Température de recuit	$f_{\text{ZnO}}$	$f_{\text{ZnAl}_2\text{O}_4}$
500°C	0,276	0,724
550°C	0,281	0,719
650°C	0,311	0,689

La contrainte moyenne dans les couches ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est représentée sur la figure III.3.11. On remarque que les contraintes moyennes dans les couches ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont compressives et l'échantillon recuit à 650°C possède la plus faible valeur de la contrainte. Cet aspect est du peut être à la grande fraction volumique de la phase ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en comparaison de celle de la phase ZnO.

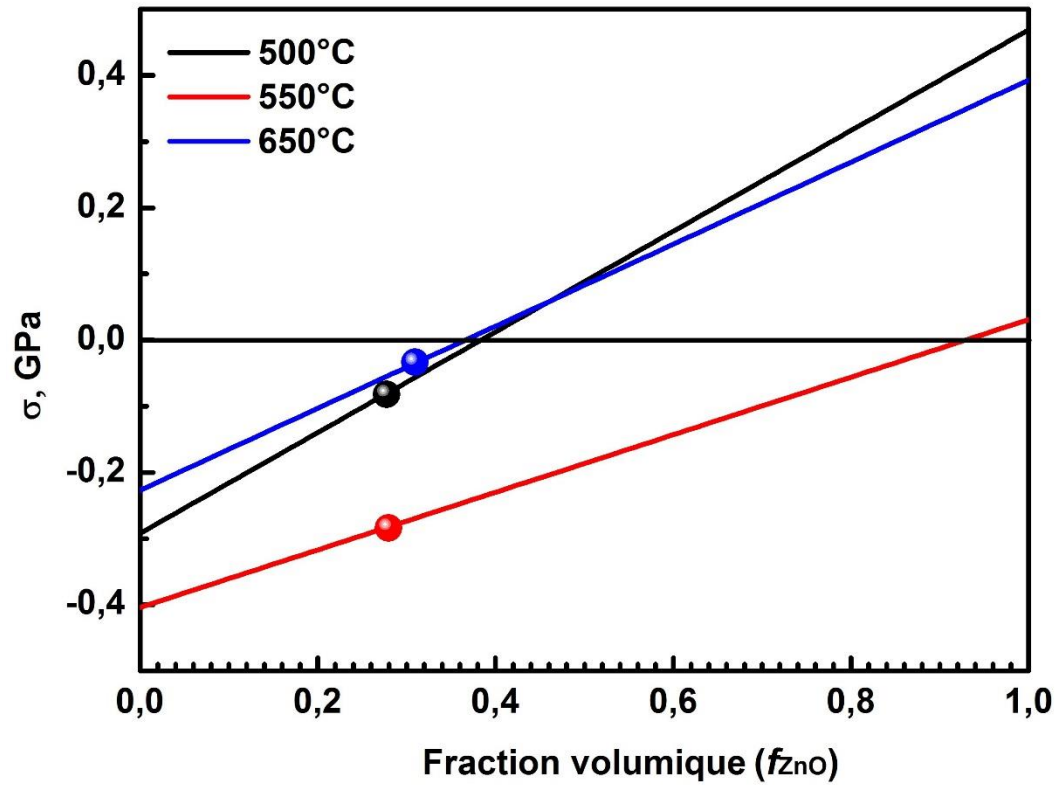


Fig. III.3.11 Contrainte moyenne dans les couches ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en fonction de la fraction volumique  $f_{ZnO}$

### III.3.3 Propriété optique des dépôts

Les caractérisations optiques sont basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-visible. Dans cette partie, nous allons décrire le traitement des spectres de transmission optique. Il est alors possible de déduire après analyses de ces spectres l'indice de réfraction et sa relation de dispersion  $n(\lambda)$ , l'épaisseur des films  $d$ , le coefficient d'absorption optique  $\alpha(\lambda)$ , et la bande interdite  $E_g$ .

#### III.3.3.1 Traitement des spectres de transmission UV/visible

La spectrométrie UV/visible permet également l'analyse de routine de films minces destinés à des applications en optiques ou en microélectronique (estimation du gap de films semi-conducteurs, des pertes optiques par diffusion ou absorption d'un dépôt,...).

Exemples d'utilisation de la technique :

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

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

#### III.3.3.2 Modèle optique

La dispersion de l'indice de réfraction joue un rôle très important dans les communications optiques ainsi que la conception des composants optiques. Cependant il est très important de déterminer les paramètres de dispersion des couches dans la région transparente (coefficient d'extinction  $k \sim 0$ ). Les paramètres de dispersion ont été évalués en utilisant l'ajustement du modèle basé sur un seul oscillateur proposé par Wemple et DiDomenico [201] suivant la forme :

$$n^2 - 1 = E_d E_0 / (E_d^2 - E^2), \quad (\text{III.20})$$

Où  $E = h\nu = hc/\lambda$  ( $h$  ; la constante de Planck et  $\nu$  ; la fréquence du rayonnement électromagnétique) est l'énergie du photon,  $E_0$  l'énergie de l'oscillateur harmonique et  $E_d$

est l'énergie de dispersion. Il a été trouvé que le paramètre  $E_d$  qui est une mesure de l'intensité des transitions optiques interbandes obéit à la relation empirique simple  $E_d = \beta N_c Z_a N_e$ , où  $N_c$  est le nombre de coordination du cation plus proche voisin de l'anion,  $Z_a$  est la valence chimique formelle de l'anion,  $N_e$  est le nombre effectif de la valence électronique de l'anion (usuellement  $N_e = 8$ ) pour  $\beta_i = 0,26 \pm 0,04$  eV. Les valeurs d' $E_0$ ,  $E_d$  et  $\beta$  du ZnO sont listés dans le tableau III. 7.

**Tableau III.7 Paramètres de dispersion de ZnO Wurtzite ( $N_c = 4$ ,  $Z_a = 2$ ,  $N_e = 8$ ) [201]**

Cristal	$E_0$ (eV)	$E_d$ (eV)	$M_{-1}$	$M_{-3}, 10^{-2} (\text{eV})^{-2}$	$n_\infty$	$n$ at 598 nm	$\beta$ (eV)
ZnO	6,4	17,1	2,672	6,523	1,916	1,996	0,27

La dispersion de l'indice de réfraction peut être analysée par la relation :

$$n^2 - 1 = \frac{S_0 \lambda_0^2}{1 - (\lambda_0 / \lambda)^2} \quad (\text{III.21})$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière incidente,  $S_0$  est l'intensité moyenne de l'oscillateur de la bande d'absorption avec la longueur d'onde de résonance  $\lambda_0$  qui est une longueur d'onde moyenne de l'oscillateur. L'équation (III .21) peut être transformée en :

$$n^2 - 1 = \frac{(n_\infty^2 - 1) \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (\text{III.22}),$$

où  $n$  et  $\lambda_0$  sont l'indice de réfraction haute fréquences et la longueur d'onde moyenne de l'oscillateur, respectivement.

Quand les bandes d'absorption dans le visible et les régions d'infrarouge proches coexistent (coefficient d'extinction  $k \neq 0$ ), les données de la dispersion de l'indice de réfraction peuvent être analysées par la relation suivante :

$$n^2 - 1 - k^2 = \frac{(n_\infty^2 - 1) \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (\text{III.23})$$

Dans les cas où l'absorbance d'un système chimique révèle une bande d'absorption d'une forme simple, une transition électronique est adaptée à décrire la même bande correctement. Un profile de simple gaussienne centrée sur la transition verticale en question est encore utilisé pour reproduire la structure de cette bande d'absorption. Cela suppose une transition électronique verticale entre l'état  $S_i$  et l'état  $S_j$ , une transition électronique en longueur d'onde  $\lambda_{i \rightarrow j}$  et intensité d'oscillateur  $f_{i \rightarrow j}$ , l'expression des spectres des bandes résultant  $\alpha_{i \rightarrow j}$  est proportionnel à une fonction gaussienne tel que ;

$$\alpha_{i \rightarrow j}(\lambda) \propto \frac{f_{i \rightarrow j}}{\xi' \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{i \rightarrow j})^2}{\xi'^2}\right) \quad \xi' = \frac{\xi}{2\sqrt{\ln(2)}} \quad (\text{III.24}),$$

Où  $\xi$  représente la largeur à la mi-hauteur de la fonction gaussienne ou la largeur de bande. Ce paramètre est choisi empiriquement par comparaison avec l'expérience.

Dans un solide simple qui consiste en une matrice hôte et un ion impureté, le coefficient d'absorption  $\alpha$  de la solution solide peut être considéré comme la somme  $\alpha = \alpha_h + \alpha_i$ , où  $\alpha_h$  est le coefficient d'absorption de la matrice hôte tandis que  $\alpha_i$  est la contribution de l'ion impureté dans le coefficient d'absorption. Le coefficient d'extinction  $k$  est relié au coefficient d'absorption  $\alpha$  par l'expression  $4\pi k/\lambda$ .

Le coefficient d'extinction  $k$  dans la région transparente ( $\lambda \geq \lambda_g$ ) est [202] :

$$k = k_0 \frac{(\exp(B \lambda_g / \lambda) - 1)}{(\exp(B) - 1)} + \frac{k_{01}}{(1 + (4/\gamma^2) \times ((\lambda_0 - \lambda) / \lambda_0 \lambda)^2)} + \frac{\lambda}{4\pi} \left[ \alpha_0 + \sum_{j=1}^q \alpha_{i \rightarrow j}(\lambda) \right] \quad (\text{III.25}),$$

où  $\lambda_g$  est la longueur d'onde de la région d'absorption ( $E_g$  (eV) = 1239,8/  $\lambda_g$  (nm)) (III.26), i- l'état de base, j- l'état excité et q est le nombre des états excités. le coefficient d'extinction  $k$  dans la région des transitions interbandes ( $\lambda \leq \lambda_g$ ) est :

$$k = k_1 \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_g}\right)^r + k_0 \quad (\text{III.27}),$$

où  $k_0$ ,  $k_1$ ,  $B$ ,  $\lambda_g$ , et sont les paramètres d'ajustage et  $r$  peut avoir les valeurs 1/2, 3/2, 2, et 3 dépendamment de la nature des transitions électroniques interbandes tel que les transitions permise directe, interdites indirectes, permises indirects et interdites indirectes respectivement [203, 204]. Pour ZnO, la valeur de  $r$  est toujours 1/2, i.e. l'absorption fondamentale correspond à une transition permise directe.

Dans le but de calculer les constantes optiques à partir des données, on a besoin d'une formule qui relie les valeurs mesurées  $T(\lambda)$  et l'épaisseur  $d$  aux composantes réelle et imaginaire de l'indice de réfraction  $N=n-ik$  pour une couche absorbante sur un substrat transparent. L'approche ordinaire consiste à considérer la réflexion et la transmission de la lumière vau trois interfaces air/couche/substrat/air de la structure multicouches et exprimer les résultats en termes de coefficients de Fresnel.

Le système est plongé dans l'air d'indice de réfraction  $n_0 = 1$  en prenant en compte les réflexions multiples aux trois interfaces, il apparait clairement, avec  $k^2 \ll n^2$  que l'expression de la transmittance  $T(\lambda)$  pour une incidence normale est donnée par [205, 206] :

$$T = \frac{A\chi}{B - C\chi + D\chi^2} \quad (\text{III.28}),$$

Où ;

$$A = 16\gamma^2 n_s (n^2 + k^2)$$

$$B = [(n+1)^2 + k^2] [(n+1)(n+n_s^2) + k^2]$$

$$C = 2\eta [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - n_s^2 + k^2) - 2k^2(n_s^2 + 1)] \cos \varphi - 2k\eta [2(n^2 - n_s^2 + k^2) + (n_s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)] \sin \varphi$$

$$D = \eta^2 [(n-1)^2 + k^2] [(n-1)(n-n_s^2) + k^2]$$

$$\varphi = 4\pi nd / \lambda$$

$$\chi = \exp(-\alpha d)$$

$$\alpha = 4\pi k / \lambda$$

$$\gamma = \exp\left[-\frac{1}{2}(2\pi\sigma / \lambda)^2(1-n)^2\right], \quad \eta = \exp\left[-2(2\pi\sigma / \lambda)^2\right]$$

Où  $\sigma$  est la racine de la moyenne des carrés de l'irrégularité de la surface.

Les paramètres  $n$  et  $k$  sont les parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction de la couche. Connaissant l'indice de réfraction du substrat et mettant les valeurs de  $n$  et  $k$  calculés par les équations (III.23), (III.25) et (III.27) dans l'équation (III.28), la valeur théorique de la transmittance correspondant à  $T_{\text{Théo}}$  peut être obtenue. Par application de la méthode des moindres carrés de Levenberg-Marquardt, les données expérimentales de la transmittance ( $T_{\text{exp}}$ ) sont complètement ajustées sur les données calculées de la transmittance ( $T_{\text{théo}}$ ) par l'équation (III.28) par une combinaison du modèle de Wemple-

DiDomenico, le coefficient d'absorption de la transition électronique et le modèle de Tauc-Urbach.

En minimisant la somme des carrées ( $|T_{\text{expt}} - T_{\text{théo}}|$ ) générées par des valeurs différentes d'épaisseurs ( $d$ ) et de longueurs d'onde du gap ( $\lambda_g$ ) par la technique d'itération et en trouvant les valeurs correspondantes à  $n$  et  $k$ , l'épaisseur exacte de la couche ainsi que l'énergie de la bande interdite peuvent être calculées. La relation de l'indice de réfraction du verre du substrat prise de la référence [207] est :

$$n_s^2 = 1 + \frac{1.0396 \times \lambda^2}{\lambda^2 - 6.0069 \times 10^3} + \frac{0.23179 \times \lambda^2}{\lambda^2 - 2.0017 \times 10^4} + \frac{1.0104 \times \lambda^2}{\lambda^2 - 1.0356 \times 10^8} \quad (\text{III.29}).$$

### III.3.3.3 Propriétés optiques des films minces ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Les spectres de transmission optique des films minces de ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> déposés sur des substrats de verre ont été enregistré en fonction de la longueur d'onde dans la gamme 190-1800 nm (soit en énergie : 6,525-0,688 eV) et sont présentés sur la figure III.3.12.

La courbe solide dans la figure III.3.12 correspond à la courbe ajustée en utilisant l'équation (III.28) et le cercle fermé représente les données expérimentales. Les figures révèlent un bon ajustement raisonnable aux données expérimentales, ce qui implique une détermination précise des paramètres de l'équation (III.28). Tous les films ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont transparents dans les régions visible (400-800 nm) et le proche infra-rouge (800-1500 nm) présentent une transmission moyenne qui augmente avec la température du recuit d'environ 60 à 75 % pour les couches traitées à 550 et 650°C [38, 121], figure III.3.12a. La fenêtre de la température de recuits entre 500 et 550°C n'entraîne pas une variation sur la transparence des films ; ce qui peut être due à leurs épaisseurs relatives pas autant que sur les shifts vers le rouge (*redshift*) des limites d'absorption. Entre 600 et 550°C, l'épaisseur des dépôts croît, ce qui en réduit donc la transmission [208]. La chute de la transmission pour les longueurs d'ondes autour de 380 nm, correspond à l'absorption intrinsèque dans ZnO due aux transitions d'électrons entre la bande de valence et la bande de conduction ( $O_{2p} \rightarrow Zn_{3d}$ ) [197, 209]. La limite d'absorption est observée avec une pente inférieure et un épaulement de l'absorption à environ 320 nm, la position du gap ou de la fente dans le proche UV est associée au bord d'absorption dans ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, voir la figure III.3.12b. Les seuils d'absorption de ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> connaissent des décalages vers les grandes et faibles longueurs d'ondes avec la variation de la température de recuit appliqué, corrélativement

aux changements des énergies de la bande interdite. Cela peut être dû à des changements dans leurs morphologies, la taille (réduction qui engendre une diminution d' $E_g$ ) des particules et les microstructures de surface [197]. Mote et al. et Sanyal et al. attribuent l'amélioration de l'absorption des nanoparticules ZnO : Mn (diminution d' $E_g$ ) à la réduction de la taille moyenne des cristallites, la formation d'un grand nombre de défauts et l'amélioration du rapport de la surface d'air au volume ainsi que le clustering d'Mn [114, 210]. Letailleur et al. expliquent le très grand décalage vers le rouge de la limite d'absorption observé dans leurs films ZnO : Al (avec une valeur finale 3,27 eV fermée à la bande interdite optique de ZnO pur) à la ségrégation de l'Al beaucoup plus qu'à la diminution de la densité de charge [170]. Dans leurs expériences, un recuit à 450 ° C et au-dessus, donne suffisamment d'énergie aux atomes d'Al pour permettre la diffusion et donc la ségrégation. La ségrégation d'Al conduit à un matériau différent (formation de secondes phases isolantes  $ZnAl_2O_4$  et ZnO) et donc à une autre structure de bande. Au cours de recuit à des températures supérieures à 450 °C, la densité de porteurs de charge diminue ; cela vide les niveaux inférieurs de la bande de conduction et pourrait expliquer la réduction de l'énergie de la limite d'absorption [170]. Pour s'assurer que c'est la première raison qui est la plus influente dans la réduction du gap, le film recuit à 950°C sous Argon à été recuit à 450°C sous  $H_2$  qui est considéré en tant qu'un réducteur et conduit l'augmentation de la densité d'état de charge. Le traitement réducteur n'a engendré qu'un décalage de 10 meV vers les grandes énergies.

La figure III.3.13 reflète la détermination du gap optique des couches minces ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> déposées sur des substrats de verre.

La détermination du gap optique  $E_g$  est basée sur le modèle proposé par Tauc [203, 211], où  $E_g$  est relié au coefficient d'absorption par :

$$\alpha(\nu) = \frac{\alpha_0 (h\nu - E_{opt})^n}{h\nu} \quad (\text{III.30})$$

Où  $\alpha(\nu)$  est le coefficient d'absorption,  $\alpha_0$  est une constante,  $n$  un constant qui dépend du mécanisme de transition d'électron (transition directe ou transition indirecte) et dépendant selon que la transition est autorisé ou interdite.

Les valeurs de  $n$  pour les transitions directes permises, indirects permises et directes interdites sont  $n = 1/2, 2, \text{ et } 2/3$ , respectivement. La valeur de  $E_{opt}$  et  $n$  peuvent être

déterminées en traçant une relation entre  $(\alpha hv)^{1/n}$  et  $hv$  comme le montre la figure III.3.13. A partir de la figure III.3.13, il peut être constaté que le  $n$  est égal à  $1/2$ , ce qui est le trait du comportement de la transition directe autorisée dans tous les échantillons étudiés [38, 170]. Les valeurs de  $d$ ,  $n$ ,  $E_g$ ,  $r_{ms}$  et  $n_\infty$  extraites par ajustement des résultats expérimentaux par l'équation (III.28) sont listées dans le tableau III.8.

Corrélativement à la variation des paramètres cristallins entre les recuits à  $550$  et  $650^\circ\text{C}$  que ce soit ' $c$ ' du ZnO ou ' $a$ ' du spinelle qui se rapproche de celles des poudres ZnO ( $0,5026$  nm) et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ( $0,805$  nm), la taille des cristallites augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur  $d$  du film ZnO/ $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Cette modification du réseau cristallin a pour origine la coalescence de cristallites plus petites et la diminution des joints de grains.

Les valeurs de l'énergie de la bande interdite de ZnO est en parfait accord avec celles déjà annoncée par d'autres auteurs ( $E_g = 3,24 \pm 0,10$  eV) [189, 212, 213, 214, 215, 216] et restent proches de celle de ZnO massif  $3,3$  eV [217]. La technique USP peut prouver ses performances en comparaison aux techniques de dépôt physique ( $E_g$  entre  $0,23$  et  $0,32$  eV par PLD) [189]. La largeur de la bande interdite optique de l'aluminate de zinc polycristallin est entre  $3,8$ - $3,9$  eV [35, 36, 218, 219], les valeurs du gap de l'AZ dans nos films sont très proches de cette gamme d'énergie. A hautes températures de recuit ( $>600^\circ\text{C}$ ) le gap est légèrement en dessus et à  $550^\circ\text{C}$  il est un peu inférieur. Bouzid et al. reportent que la contrainte de compression provoque une augmentation de la largeur de bande, ce qui correspond parfaitement aux variations de  $E_g$  et du stress de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  dans nos couches [159].

L'allure de variation d' $E_g$  des deux phases dans les films ZnO/ $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  est différente, quand la taille des cristallites augmente. Entre  $550$  et  $650^\circ\text{C}$   $E_g$  augmente, alors que pour  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  cette augmentation est proportionnelle à  $d$ , elle l'est inversement pour ZnO.

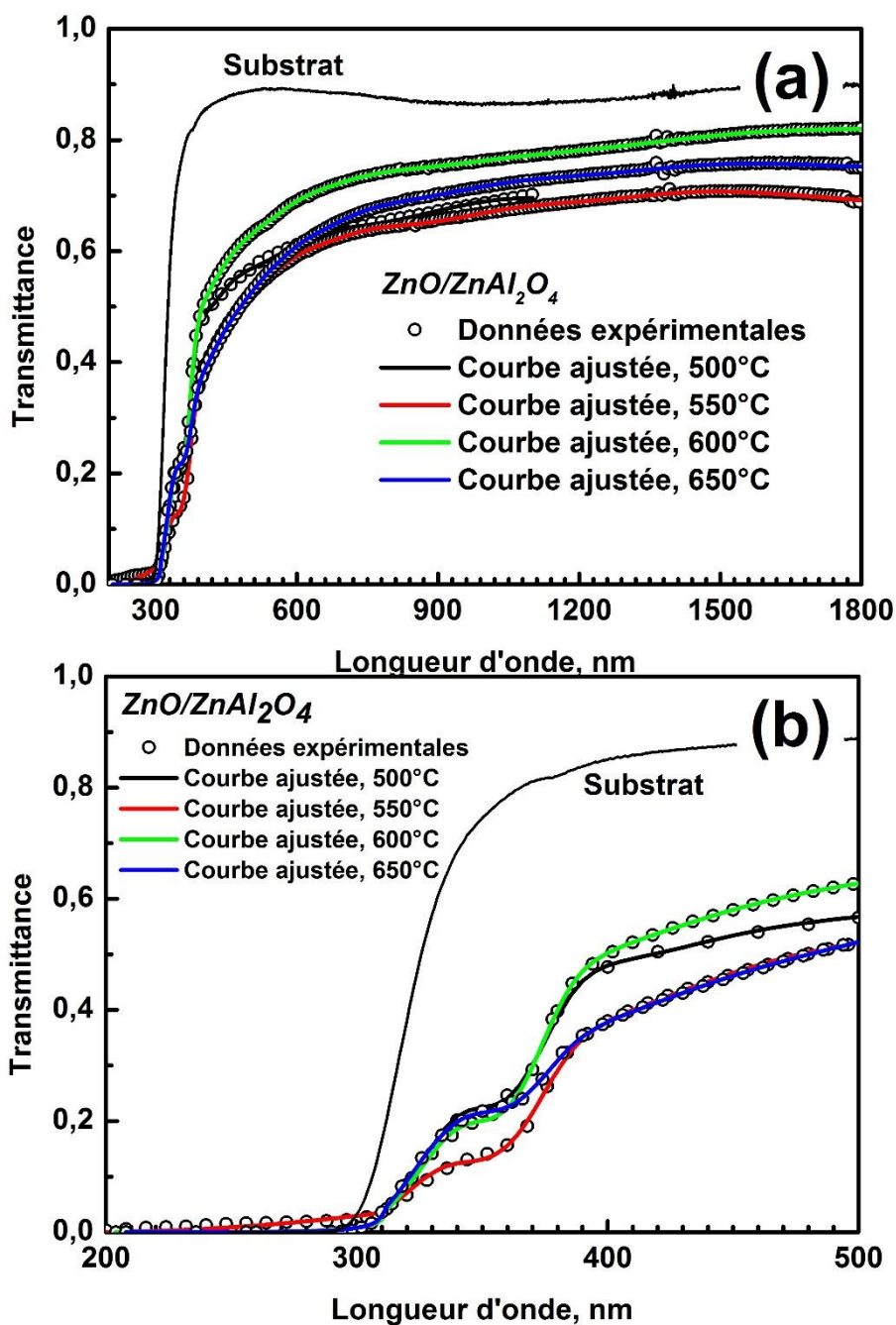
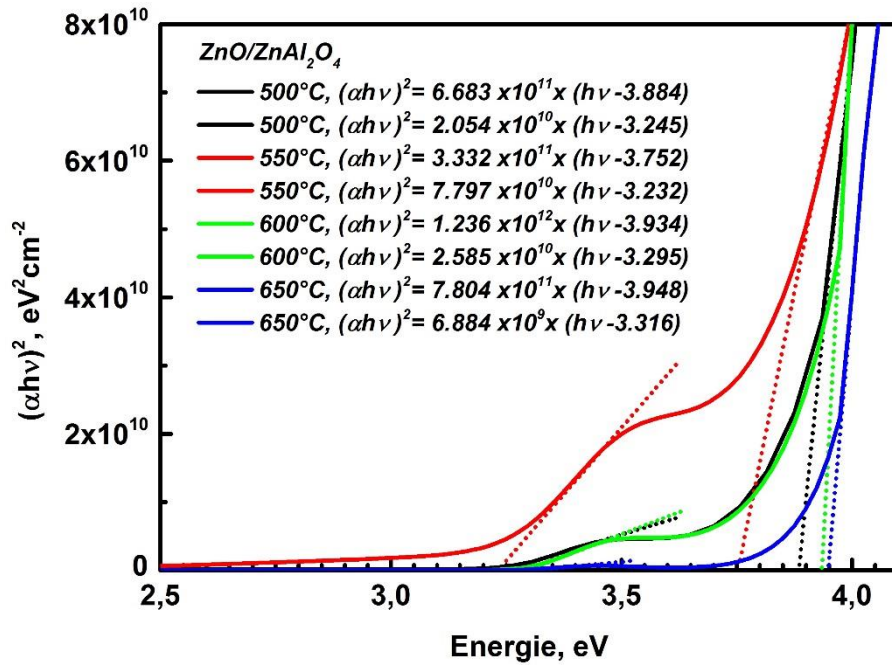


Fig. III.3.12 Spectres de transmittance (expérimental et théorique) des couches minces ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> déposées sur des substrats de verre



**Fig. III.3.13 Détermination du gap optique des couches minces ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> déposées sur des substrats de verre**

#### III.3.3.4 Détermination de l'indice de réfraction et le gap optique

Il est bien connu que l'indice de réfraction est sensible aux défauts structuraux (par exemple ; pores, dopants, inclusions..etc.), et il peut fournir des informations importantes concernant la microstructure du matériau.

L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction calculés des couches minces ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en fonction de la longueur d'onde sont représentés sur la figure III.3.14, et se trouve être inférieure à celle de ZnO pure massif [201]. Mais dans les deux cas, la relation entre l'indice de réfraction et la longueur d'onde présentant la même tendance.

Les valeurs de l'indice de réfraction des couches minces ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, dans le rang 1,74-1,87 à 598 nm sont en bon accord avec celle de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 1,79 [24] et un peu inférieures à celle de ZnO massif 2,0 [220]. Tout de même ces valeurs sont très proches de celles reportées ( $n_{\text{ZnAl}_2\text{O}_4}$  entre 2,4 et 2,2) [38], ( $n_{\text{ZnO}}$  entre 1,81-1,91) [159] et ( $n_{\text{ZnO}}$  entre 1,91-2,05) [189].

Généralement, l'indice de réfraction de ZnO en couches minces décroît au régime des grandes longueurs d'ondes et aussi il est trouvé qu'il décroît après l'incorporation de l'Al dans la matrice de ZnO [38].

L'indice de réfraction de ZnO augmente avec la température de recuit (quel que soit son atmosphère) et diminue avec l'épaisseur du dépôt [189]. On sait que  $n$  est fonction de la densité électronique qui augmente avec le recuit thermique. Donc la tendance de variation de  $n$  observée entre (500 et 550°C) et (550 et 650°C) qui augmente en augmentant la température de recuit est logique. Quant à l'indice de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, il diminue avec la  $T_{\text{rec}}$  [38].

Donc l'indice de réfraction  $n$  des couches minces ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> augmente aux grandes températures de recuit, conformément à la variation de celle de ZnO tandis qu'il est plus proche de celui de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Le coefficient d'extinction  $k$  des films préparés ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est de l'ordre de  $10^{-2}$ , il tend à diminuer avec l'augmentation de la température de recuit conformément à la variation de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (de même ordre de grandeur  $10^{-2}$ ) dans le travail Chandramohan et al [38]. Kim et al. ont observé une diminution de l'extinction et une amélioration de la transmission par le recuit de céramiques ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (très transparents) [221]. Ils ont attribués cela à la remarquable diminution du coefficient d'absorption (dans une large gamme de longueurs d'onde, en particulier dans la région UV (<400 nm)) tandis que, l'augmentation du coefficient de diffusion était faible (dans la région d'onde <500 nm). Donc, l'extinction (diffusion + absorption) diminue et la transmission s'approuve. Le coefficient  $k$  du ZnO est pratiquement indépendant de la température de recuit, il a tendance à augmenter très légèrement avec celle-ci et est de l'ordre de  $10^{-3}$  [189].

Il faut noter que les calculs sous-entend que  $1-T$  est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbé, ni transmise mais est réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible.

La figure III.3.15 montre la variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la température de recuit. Pour chaque phase on remarque que les gaps connaissent un shift vers les faibles valeurs d'énergie soit vers le rouge (*red-shift*) quand  $T_{\text{rec}}$  passe de 500 à 550°C, puis progressivement vers les grandes valeurs correspondant à un shift vers le bleu (*bleu-shift*) quand  $T_{\text{rec}}$  est entre 550 et 650°C, on va essayer d'expliquer ces changements en corrélation avec l'étude microstructurale comme suit ;

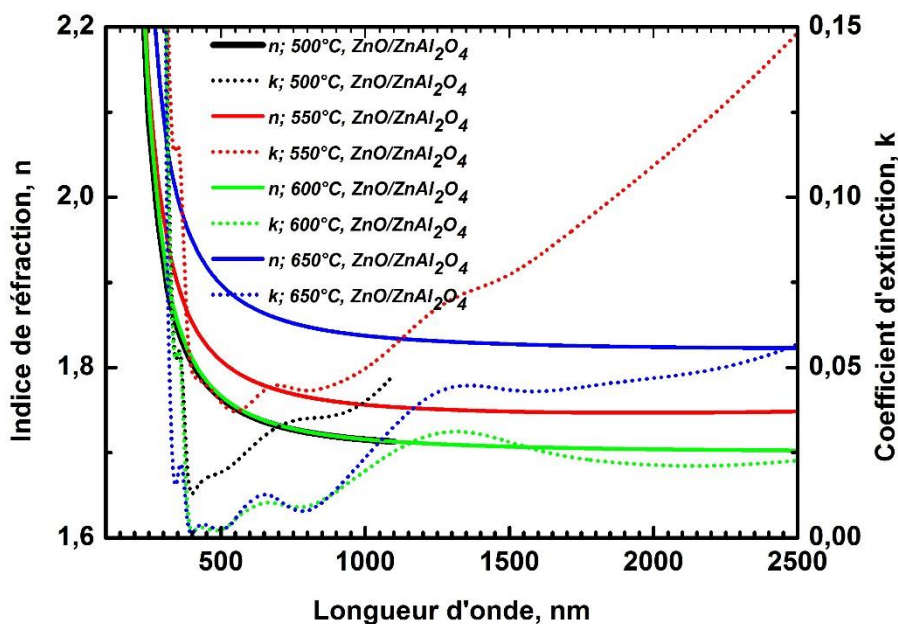


Fig. III.3.14 Indice de réfraction et coefficient d'extinction des couches minces ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> déposées sur des substrats de verre

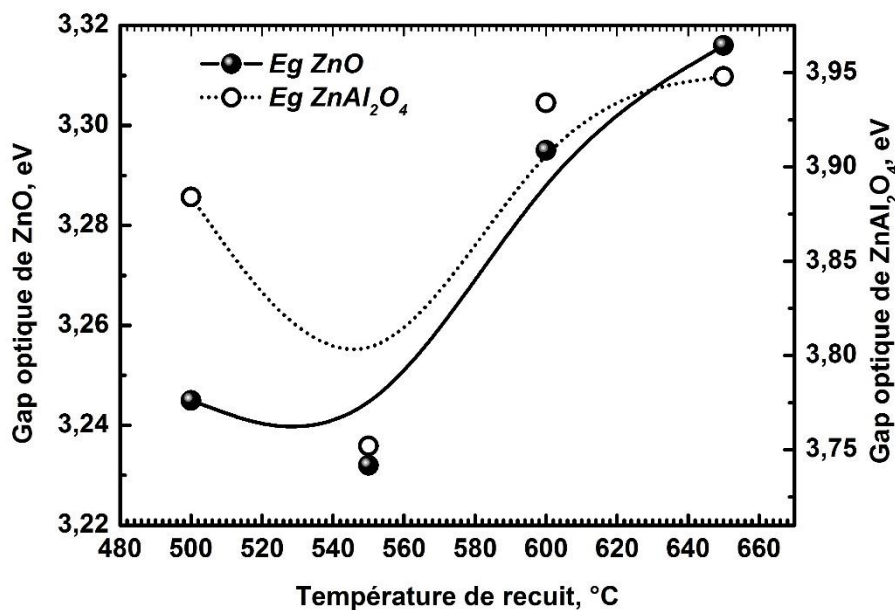


Fig. III.3.15 Variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la température de recuit

**Tableau III.8 Paramètres de dispersion des films obtenus par ajustement des données expérimentales par l'équation (III.28)**

ZnO/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> T, recuit	épaisseur, (nm)	$E_g$ , (eV)	$n$ à 598 nm	$n_\infty$	rms, (nm)
500°C	377	ZnO : 3,245	1,744	1,700	52
		ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : 3,884			
550°C	371	ZnO : 3,232	1,786	1,739	36
		ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : 3,752			
600°C	357	ZnO : 3,295	1,745	1,700	57
		ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : 3,934			
650°C	330	ZnO : 3,316	1,872	1,819	59
		ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : 3,948			

La réduction de la valeur du gap de ZnO de 3,245 à 3,232 eV est une variation de moins de 2% dans l'intervalle et est à l'intérieur de l'incertitude de mesure. Néanmoins, la diminution du stress au sein de la structure Wurtzite à 550°C favorise la diminution d' $E_g$  [Bouزيد81]. La diminution d' $E_g$  est due également d'une part à réduction de la densité d'état de charge, un résultat similaire a été reporté par Letailleur et al. dans les couches ZnO : Al et d'une autre part à l'agglomération de l'Al, qui pouvait se trouver dans la structure du ZnO, au fur et à mesure que le recuit augmente jusqu'à 550°C conduisant à la formation de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, [170], la faible variation rend peut être cette hypothèse assez légère. Le shift vers le rouge peut être expliqué également par la formation de défauts d'O<sub>2</sub> [210]. Seulement, le faible shift (~2%) ne peut pas être attribuée de manière fiable à des effets liés aux défauts tels que la désorption d'O<sub>2</sub> (la formation des lacunes d'O<sub>2</sub> et interstitiels d'O<sub>2</sub>) [182, 222], car il est à l'intérieur de l'incertitude de mesure selon Malevu et al. [169].

Entre 500 et 550°C, le gap de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  diminue à cause du désordre structural qui est lié à l'augmentation des défauts (lacunes d' $\text{O}_2$  et de lacunes de Zn) et la réduction de la taille des cristallites [114, 182] et le stress compressif qui est le plus important à 550°C de la structure cubique au début de sa formation (et où ZnO est le moins stressé) [159]. En quelque sorte, la croissance de ZnO (à 550°C) retarde la croissance de l'AZ à la même température de recuit.

Au-delà de 550°C, l'augmentation du gap optique de ZnO est principalement provoquée par l'effet Burstein-Moss ; augmentation de la concentration des porteurs de charge [223]. En effet, la présence de donneurs d'électrons conduit à une augmentation de l'écart optique : comme les premiers niveaux de la bande de conduction sont déjà remplis, les électrons de la bande de valence ont besoin de plus d'énergie pour atteindre les premiers niveaux inoccupés dans la bande de conduction, cela a été observé dans le ZnO : Al [170, 78] et ZnO : Mg [182, 224] (cet effet est consistant avec l'accroissement de la conductivité électrique [225]). L'effet de l'absorption d' $\text{O}_2$  par un film ZnO, dénommé également le processus Moss-Burstein, est reporté par plusieurs travaux [169, 121, 222, 226].

L'énergie de la bande interdite de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  augmente après des recuits aux grandes températures et est attribuée à l'amélioration de sa cristallinité et réorganisation structurale, (par exemple avec la disparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau) [38] et donc l'augmentation de la taille des grains [227, 228]. Comparativement à ce qui a été reporté pour l'oxyde de zinc dans la littérature, le recuit thermique dans l'oxygène [121] et l'air [189, 121, 229] améliore la stœchiométrie de ZnO ce qui diminue la concentration de défauts, inclus dans le Zn interstitiel [121, 124], les lacunes de zinc et les défauts reliés à l'oxygène (les lacunes et les interstitiels d'oxygène) [182, 230, 231]. Ces défauts (lacunes de Zn et d' $\text{O}_2$ ) sont créés durant le recuit de films dans la matrice de ZnO, de même pour la matrice  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  dans nos films, par évaporation de l'oxygène (Ces lacunes d'oxygène donneur devraient glisser le niveau de Fermi vers la bande de conduction) [182]. Pendant le processus de recuit, les sites vacants dans le réseau de ZnO, qui sont le résultat de l'évaporation des groupes OH partir de la surface (des nano-tiges), sont immédiatement remplacé par  $\text{O}_2$  à partir de l'environnement. En raison de l'écoulement excessif de l'oxygène, les molécules d'oxygène sont facilement adsorbées sur la surface [121].

**Conclusion de la partie 3 :**

Les résultats obtenus à partir de la synthèse employée pour les dépôts de cette dernière partie sont surtout le type des spécimens sous forme de couches minces d'une bonne adhérence et transparence à une température de chauffage du substrat et traitements thermiques relativement moyennes. Les dépôts minces élaborés sont caractérisés par :

- Une apparition simultanée du système ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (de taille nanométrique ~19 et 11 nm pour ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, respectivement) en couches minces au recuit de 500°C, à priori selon la DRX, et un état d'amorphisme à 450°C. La non diffraction de ZnO à cette dernière Trec suggère que durant la synthèse du mélange d'oxydes ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> la formation de ZnO est liée à celle de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> qui la retarde. Même si les couches ne sont pas en hétérostructures.
- Une meilleure qualité cristalline de la structure de ZnO à 550°C comparée aux films traités à une faible ou forte température de recuit à l'air, suivant l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic (002) de l'orientation préférentielle de cette phase.
- A 550°C, ZnO est moins stressé qu'aux autres températures de recuit et où le paramètre 'c' est exactement égale à sa valeur standard reflétant le parfait état structural de cet oxyde. A 500°C et surtout au-delà de 550°C un écart (diminution) dans 'c' apparaît suite à la contraction de la maille engendrée par les contraintes de tension.
- A 550°C ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est le plus stressé, il se trouve sous des contraintes compressives, son ordre est mal atteint quand ZnO se réorganise.
- Au recuit de 650°C, le réseau de la phase de la ghanite est beaucoup moins stressé comparé aux autres températures de recuit entraînant une diminution de la contrainte moyenne du film à cette température puisque la fraction volumique de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est plus importante. ZnO contribue également à l'ordre du système.
- Le recuit à la faible température de 500°C entraîne un désordre dans les mailles respectives à ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Le recuit thermique des films ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> déposés pendant 2h entre 500-650°C influe sur leurs croissance et organisation structurales simultanément.

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

- Tous les films ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont transparents dans les régions visible (400-800 nm) et le proche infra-rouge (800-1500 nm) présentent une transmission moyenne qui augmente avec la température du recuit d'environ 60 à 75 % pour les couches traitées à 550 et 650°C.
- En premier lieu le recuit jusqu'à 550°C, engendre une diminution d' $E_g$  du ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Cette diminution, pour ZnO, est peut être due à l'agglomération d'Al dans ZnO et la formation d'une 2<sup>ème</sup> phase et au désordre structurale de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (augmentation de défauts et diminution de la taille des cristallites) du à son début de formation.
- Pour  $T_{rec} > 500^\circ C$ ,  $E_g$  du ZnO augmente, à cause de l'effet Burstein-Moss, puisqu'il y a à la même température une augmentation de  $E_g$  de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> qui est due à l'ordre structural et la diminution, suite au recuit, de la densité de défauts (tel que les lacunes d'O<sub>2</sub> et d'hydroxydes OH).
- L'indice de réfraction des couches ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> augmente aux grandes températures de recuit, conformément à la variation de celle de ZnO, mais plus proche de celui de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.
- Le coefficient d'extinction des films ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est de l'ordre de  $10^{-2}$ , il tend à diminuer avec l'augmentation de la température de recuit conformément à la variation de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.
- Les propriétés élevées d'absorption et la sensibilité de la lumière UV indiquent que les échantillons préparés en couches minces sont appropriés pour des applications de capteur photoconducteur UV [121].

*Conclusion  
générale*

## Conclusion générale

### *Conclusion générale*

A travers l'étude qui entre dans le cadre de préparation de la présente thèse de doctorat, nous avons acquis une expérience des dépôts des couches par la méthode de spray pyrolyse ultrasonique (USP), disponible au « *Laboratoire de Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques* » (LSPI<sup>2</sup>) de l'université de kenchela. Dans le but d'améliorer la qualité des films, de travailler avec des produits soft et de voir étendre cette simple technique chimique de synthèse l'investigation dans la variation des types de sels employés pour la préparation des solutions pulvérisées s'est vue croître.

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

Il y a possibilité de former le spinelle  $ZnAl_2O_4$  à travers une solution de nitrates de zinc et d'aluminium de rapport molaire égale à 1/2 à faible température de surface du substrat  $\approx 410^\circ C$  par un recuit thermique à  $700^\circ C-1h$  avec une excellente cristallinité (elle apparaît également à  $650^\circ C$ ). A la température de chauffage du substrat  $530^\circ C$ , la réaction de formation de  $ZnAl_2O_4$  est complète après un recuit à  $600^\circ C-1h$ , indiquant certainement que le début de sa formation commence à s'effectuer à une température plus faible. Dans le mécanisme de formation de la gahnite, l' $ZnO$  apparaît avant la phase  $ZnAl_2O_4$ , coexiste avec elle avant que le processus de formation ne se termine et ne fait apparaître que la phase unique  $ZnAl_2O_4$ . La phase unique  $ZnAl_2O_4$  est obtenue facilement quand les concentrations molaires de départ correspondent à la stœchiométrie de la gahnite. Une très bonne stabilité thermochimique et une reproductibilité des couches ont été atteintes via ce processus de préparation.

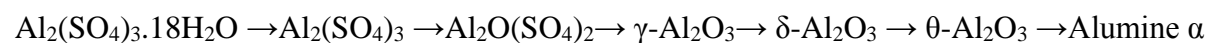
Quand le rapport molaire entre les sels de nitrates de Zn et d'Al est égal à 1 dans la solution pulvérisée chimiquement, de bonnes couches structurellement de  $ZnAl_2O_4$  ont été élaborées en utilisant une température de surface du substrat ( $T_s$ ) égale à  $530^\circ C$ . La gahnite se forme par le même processus que la première solution ; réaction entre hydroxydes d'Al et de Zn

### Conclusion générale

et/ou réaction entre ZnO et hydroxyde d'Al, seulement il y a une réapparition du ZnO après la formation complète du spinelle de zinc contrairement à la solution 1.

Le problème d'adhérence des dépôts au substrat rencontré quand  $R = 1/2$  (dépôts sous forme de poudre) a été partiellement surmonté.

Un second nouveau processus de synthèse de l'AZ a été développé, caractérisé par sa facilité mais nécessitant des hautes températures de croissance de la ghanite employant de nouveaux précurseurs qui sont les produits de la calcination des sels de sulfate d'aluminium hydratés. Une étude de la décomposition thermochimique des hydrates de sulfate d'aluminium  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  a été menée par chauffage dans l'atmosphère ambiante dans la plage de température appropriée allant de 650 à 1200°C. Pour ce fait, nous avons étudié l'effet de la température sur les produits de décomposition. Les phases de l'alumine :  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  peuvent être obtenues en chauffant le sel  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Il a été établi que le sulfate d'aluminium se transforme en  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (phase stable) par l'intermédiaire de la séquence :



Les spectres DRX et FTIR ont été enregistrés pour chaque échantillon. Les principales bandes IR ont été assignées en termes de déformation et d'allongement des modes d' $\text{AlO}_4$  et  $\text{AlO}_6$ , en cohérence avec l'évolution structurale des phases, et en accord avec les études précédentes sur l'alumine. Contrairement aux résultats obtenus par FTIR, les données de diffraction RX ne peuvent pas permettre l'identification d' $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ . Ces résultats concordent avec des observations dans la littérature. Les structures cristallines ne sont pas développées insuffisamment par la littérature. L'analyse DRX a permis toute fois de conclure que le sulfate d'alumoxane obtenu est microcristalline ou amorphe aux températures de calcination de 785 et/ou 795°C.

Néanmoins l'étude thermochimique de la décomposition thermique de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  par TG-DTG et les spectres FTIR ont permis de détecter en détail l'existence des différents composés  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Le domaine optimal des températures pour obtenir  $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  à partir de la poudre  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  est 785-795°C et pour la formation d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est 800-1200°C. Le sulfate d'aluminium anhydre  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  existe dans l'intervalle de températures 700-785°C.

Les produits de la calcination de l'alun à 785 et 795°C-3h ont été utilisés dans le dépôt de films. Trois solutions ont été préparées : Sol1 contient un mélange de  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

### Conclusion générale

et  $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  produit de la décomposition à  $795^\circ\text{C}$  avec des concentrations égale à 1/2 entre les deux précurseurs de métaux, respectivement. Sol2 contenant le même précurseur de zinc et  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  produit de la calcination à  $785^\circ\text{C}$ -3h avec la même concentration (rapport entre les molarités égale à 1). Une troisième solution (Sol3), mélange de  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  avec un rapport entre les molarités égal à 1.

- La Sol1 est favorable à la formation du système  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (en poudre) par un recuit à  $650$  et  $700^\circ\text{C}$ -1h en utilisant une température de surface du substrat ( $T_s$ ) de  $570^\circ\text{C}$  et un volume réduit du solvant (100 ml).
- La Sol2 à conduit à la formation de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  aux températures de recuit de  $650$ ,  $800$  et  $900^\circ\text{C}$ -1h où l'état cristallin est le meilleur avec une température de chauffage de substrat ( $T_{cs}$ ) de  $570^\circ\text{C}$  (soit une température réelle à la surface du substrat inférieure d' $\sim 100^\circ\text{C}$ ). Des films sous forme de poudre de la ghanite sont facilement obtenus via  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . En perspective, le précurseur  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  peut être utilisé dans la synthèse de d'autres aluminates ou à leurs mélanges d'oxydes en nanopoudres.
- La Sol3, la  $T_{cs} = 600^\circ\text{C}$  et la  $T_{rec} = 650^\circ\text{C}$  ne font apparaître que le mélange  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  en poudre, à  $900^\circ\text{C}$  l'AZ n'apparaît pas et à  $800^\circ\text{C}$  sa présence est très floue. Cette solution et ces conditions de synthèse engendrent l'obtention de  $\text{ZnO}/\text{AZ}$ .
- L'effet du volume de  $\text{H}_2\text{O}$  (1l) est retardataire quant à la formation de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  par la poudre  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  surtout à hautes températures et un début de cristallisation de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  au recuit de  $650^\circ\text{C}$  et une bonne croissance à  $700^\circ\text{C}$ -1h. Donc le précurseur  $\text{Al}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  est plus favorable pour le dépôt de bonnes couches minces cristallines de l'alumine.

Le processus de synthèse de la ghanite, le mélange d'oxydes  $\text{ZnO}$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  et les couches  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par spray pyrolyse à travers le sulfate d'aluminium est complètement nouveau.

Dans l'étude du système d'oxydes par XPS, la méthode du paramètre Auger modifié (paramètre Auger modifié =  $\alpha'$  = énergie de liaison de la ligne majeure de photoélectrons ajoutée à l'énergie cinétique de la ligne Auger majeure pour l'élément intéressé) a été utilisé pour déterminer l'état chimique du zinc. Les valeurs de  $\alpha'$  situées à  $2010$  et  $2014$  eV caractéristiques de  $(\text{Zn}^{2+})$  et  $(\text{Zn}^0)$ , respectivement ont été notées. Pour les films  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  initial et pulvérisé, les déplacements de  $\alpha'$  ont été calculés pour la première fois en se référant à la bibliographie. Les valeurs de  $\alpha'$  maintenue constante au  $\sim 2010,2$  eV,

### Conclusion générale

s'éloigne de 2014 eV, indique l'existence de  $Zn^{2+}$ . Les valeurs de  $\alpha'$  calculées du ZnO et du système ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont identiques, mais diffèrent de la valeur calculée de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de 0,6 eV. Cette différence n'est généralement pas considérée très prononcée et la différenciation entre ZnO et ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et/ou ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ne devient pas possible et nécessite d'autres données que les valeurs de  $\alpha'$  seul.

Un troisième processus de dépôt a été également employé pour l'obtention des films minces, pour cela des modifications au bâti de pulvérisation ont été apportés. Les dépôts ont été réalisés à partir de 2 solutions pulvérisées simultanément à base d'acétate d'aluminium et de chlorure de zinc hydratés. On a étalé le temps de dépôt qui était de 03 heures et demi et contrôlé un très faible débit adapté qui a mené une favorisation de l'organisation structurale par une diminution des contraintes thermiques. Le recuit de la série d'échantillons obtenus était entre 450 et 650°C durant 2h. La température de chauffage du substrat Tcs employée était assez faible de 450°C.

Les dépôts minces élaborés sont caractérisés par :

- Une apparition simultanée du système ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (de taille nanométrique ~19 et 11 nm pour ZnO et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, respectivement) en couches minces au recuit de 500°C, à priori selon la DRX, et un état d'amorphisme à 450°C. La non diffraction de ZnO à cette dernière Trec suggère que durant la synthèse du mélange d'oxydes ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> la formation de ZnO est liée à celle de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> qui la retarde. Même si les couches ne sont pas en hétérostructures.
- Une meilleure qualité cristalline de la structure de ZnO à 550°C comparée aux films traités à une faible ou forte température de recuit à l'air, suivant l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic (002) de l'orientation préférentielle de cette phase.
- A 550°C, ZnO est moins stressé qu'aux autres températures de recuit et où le paramètre 'c' est exactement égale à sa valeur standard reflétant le parfait état structural de cet oxyde. A 500°C et surtout au-delà de 550°C un écart (diminution) dans 'c' apparaît suite à la contraction de la maille engendrée par les contraintes de tension.
- A 550°C ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est le plus stressé, il se trouve sous des contraintes compressives, son ordre est mal atteint quand ZnO se réorganise.
- Au recuit de 650°C, le réseau de la phase de la ghanite est beaucoup moins stressé comparé aux autres températures de recuit entraînant une diminution de la

### Conclusion générale

contrainte moyenne du film à cette température puisque la fraction volumique de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  dans  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  est plus importante.  $\text{ZnO}$  contribue également à l'ordre du système.

- Le recuit à la faible température de  $500^\circ\text{C}$  entraîne un désordre dans les mailles respectives à  $\text{ZnO}$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

Le recuit thermique des films  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  déposés pendant 2h entre  $500\text{-}650^\circ\text{C}$  influe sur leurs croissances et organisation structurale simultanément.

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

- Tous les films  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  sont transparents dans les régions visible (400-800 nm) et le proche infra-rouge (800-1500 nm) présentent une transmission moyenne qui augmente avec la température du recuit d'environ 60 à 75 % pour les couches traitées à  $550$  et  $650^\circ\text{C}$
- En premier lieu le recuit jusqu'à  $550^\circ\text{C}$ , engendre une diminution d' $E_g$  du  $\text{ZnO}$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Cette diminution, pour  $\text{ZnO}$ , est peut être due à l'agglomération d'Al dans  $\text{ZnO}$  et la formation d'une 2<sup>ème</sup> phase et au désordre structurale de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (augmentation de défauts et diminution de la taille des cristallites) du à son début de formation.
- Pour  $T_{\text{rec}} > 500^\circ\text{C}$ ,  $E_g$  du  $\text{ZnO}$  augmente, à cause de l'effet Burstein-Moss, puisqu'il y a à la même température une augmentation de  $E_g$  de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  qui est due à l'ordre structural et la diminution, suite au recuit, de la densité de défauts (tel que les lacunes d' $\text{O}_2$  et d'hydroxydes OH).
- L'indice de réfraction des couches  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  augmente aux grandes températures de recuit, conformément à la variation de celle de  $\text{ZnO}$ , mais plus proche de celui de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .
- Le coefficient d'extinction des films  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  est de l'ordre de  $10^{-2}$ , il tend à diminuer avec l'augmentation de la température de recuit conformément à la variation de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

Comme perspectives à cette étude et vue les propriétés élevées d'absorption dans la région UV indiquent que les échantillons préparés en couches minces sont appropriés pour des applications de capteur photoconducteur UV [121] et senseurs de gaz polluants dans l'air.

## *Références*

## Références

### *Index des références bibliographiques :*

#### *Introduction générale*

- [1] K. Kumar, K. Ramamoorthy, P. M. Koinkar, R. Chandramohan, K. Sankaranarayanan, ‘‘A novel in situ synthesis and growth of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films’’, *Journal of Crystal Growth*, 289 (2006) 405–407.
- [2] X. Tian, L. Wan, K. Pan, C. Tian, H. Fu, K. Shi, ‘‘Facile synthesis of mesoporous ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films through the evaporation-induced self-assembly method’’, *Journal of Alloys and Compounds*, (2009).
- [3] M. Zawadzki, ‘‘Synthesis of nanosized and microporous zinc aluminate spinel by microwave assisted hydrothermal method (microwave–hydrothermal synthesis of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)’’, *Solid State Sciences*, 8 (2006) 14–18, [www.elsevier.com/locate/ssscie](http://www.elsevier.com/locate/ssscie)
- [4] Y. Wu, J. Du, K. Choy, L. L. Heng, J. Guo, ‘‘Formation of interconnected microstructural ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> films prepared by sol–gel method’’, *Thin Solid Films*, 472 (2005) 150–156.
- [5] R. Ianős, S. Borcănescu, R. Lazău, ‘‘Large surface area ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders prepared by a modified combustion technique’’, *Chemical Engineering Journal*, 240 (2014) 260-263.
- [6] X. Y. Chen, C. Ma, ‘‘Spherical porous ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors: PEG-assisted hydrothermal growth and photoluminescence’’, *Optical Materials*, 32 (2010) 415–421.
- [7] M. García-Hipólito, C.D. Hernández-Pérez, O. Alvarez-Fregoso, E. Martínez, J. Guzman-Mendoza, C. Falcony, ‘‘Characterization of europium doped zinc aluminate luminescent coatings synthesized by ultrasonic spray pyrolysis process’’, *Optical Materials*, 22 (2003) 345–351.
- [8] J. L. Suárez-Franco, M. García-Hipólito, M. Á. Suárez-Rosales, J. A. Fernández-Pedrero, O. Álvarez-Fregoso, J. A. Juárez-Islas, and M. A. Álvarez-Pérez, ‘‘Effects of Surface Morphology of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ceramic Materials on Osteoblastic Cells Responses’’, *Journal of Nanomaterials*, Vol (2013) Article ID 361249,7

#### *Premier Chapitre*

- [9] E. Soulié, M. Drifford, P. Rigny, ‘‘Resonance Paramagnetique Electronique Du Manganese Divalent dans ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>’’, *Solid State Communications*, 12 (1973) 345-349.
- [10] K. W. Bazey, ‘‘Ferromagnetic Exchange Coupling in The Spinel Lattice’’, *Solid State Communications*, 4 (1966) 541-544.
- [11] N. J. Van der Laag, M. D. Snela, P.C.M.M. Magusin, G. de With, *Journal of European Ceramic Society*, 24 (2004) 2417.
- [12] J. Grabowska, ‘‘Growth and Characterization of ZnO and Related Nanostructures’’, *A thesis for the degree of Doctor of Physics*, Dublin City University (2007) 2.

## Références

- [13] Luiz K.C. de Souza, José R. Zamian, Geraldo N. da Rocha Filho, Luiz E.B. Soledade, Ieda M.G. dos Santos, Antonio G. Souza, T. Scheller, Rômulo S. Angélica, Carlos E.F. da Costa, ‘‘Blue pigments based on  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  spinels synthesized by the polymeric precursor method’’, *Dyes and Pigments*, 81 (2009) 187–192.
- [14] N. Shaigan, W. Qu, D. G. Ivey, W. Chen, ‘‘A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects’’, *Journal of Power Sources*, (2009).
- [15] H.B. Qi, D.G. Lees, *Oxidation of Metals*, Review, 53 (2000) 507–527.
- [16] P.Y. Hou, J. Stringer, *Journal of the Electrochemical Society*, 134 (1987) 1836–1849.
- [17] J. Popović, E. Tkalčec, B. Gržeta, ‘‘Inverse spinel structure of Co-doped gahnite’’, *American Mineralogist*, 94 (2009) 771–776.
- [18] K. Belakroum. ‘‘Magnétisme et Structure Dans le Système Spinel  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  ( $1,00 \leq y \leq 1,30$ ) : Frustration et Comportement Verre de Spin’’, *Thèse de Doctorat en Physique*, Université Mentouri-Constantine (2009).
- [19] A. Le Nestour, ‘‘Corrélation structure – propriétés d’absorption UV- Vis- IR associée aux états de valence du cuivre dans des oxydes à base de zinc de type spinelles et Wurtzite’’, *Thèse de Doctorat*, Université Bordeaux 1 (2006).
- [20] Y. Wu, J. Du, K. L. Choy, L. L. Hench, J. Guo, ‘‘Formation of interconnected microstructural  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  Films Prepared by Sol–gel Method’’, *Thin Solid Films*, 472 (2005) 150–156.
- [21] K.E. Sickafus, J.M. Wills, ‘‘The structure of spinel’’, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (1999) 3279–3292.
- [22] E. J. W. Verwey, E. I. Heilmann. ‘‘Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures’’, *Journal of Chemistry and Physics*, 15 (1947) 174–180.
- [23] N. Kashii, H. Maekawa and Y. Hinatsu, ‘‘Dynamics of the cation Mixing of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ’’, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 : 7 (1999) 1844-1848.
- [24] J. P. Roucau et M-C. N-Dutrioux, ‘‘Propriétés physico-chimiques (K1) Article : Propriétés physiques des composés minéraux’’, (2010) 82.
- [25] B. Lavina, B. Cesare, A. M. Álvarez—Valero, H. Uchida, R. T. Downs, A. Koneva, and P. Dera, ‘‘Closure temperatures of intracrystalline ordering in anatectic and metamorphic hercynite,  $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$ ’’, *American Mineralogist*, 94 (2009) 657–665.
- [26] H. St. C. O’Neill, W. A. Dollase, ‘‘Crystal structures and cation distributions in simple spinels from powder XRD structural refinements:  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and the temperature dependence of the cation distribution in  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ’’, *Physics and Chemistry of Minerals*, 20 (1994) 541–555.

## Références

- [27] N. Basavaraju, K. R. Priolkar, D. Gourier, S. K. Sharma, A. Bessière and B. Viana, ‘‘Importance of inversion disorder in visible light induced persistent luminescence in Cr<sup>3+</sup> doped AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A = Zn or Mg and B = Ga or Al)’’, arXiv : 1412.8310v1 [*Cond-mat.mtrl-sci*], 24 Dec (2014), DOI : 10.1039/b000000x
- [28] N. Basavaraju, K. R. Priolkar, D. Gourier, A. Bessière and B. Viana, ‘‘Order and disorder around Cr<sup>3+</sup> in chromium doped persistent luminescence AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels’’, arXiv : 1503.07979v1 [*cond-mat.mtrl-sci*], *Physical Chemistry*, 17 (2015) 10993
- [29] M.I. Mohammed, A. S. Abd-rabo, E. A. Mahmoud, ‘‘A.C. Conductivity and Dielectric Behaviour of Chalcogenide Ge<sub>x</sub>Fe<sub>x</sub>Se<sub>100-2x</sub> Thin Films’’, *Egypt Journal Sol.*, 25: 1 (2002) 49-56.
- [30] E. Muhammad Abdul Jamel, D. Sakthikumar, Mr. Anantharaman. ‘‘On structural, optical and dielectric properties of zinc aluminate nanoparticles’’, *Bulletin Material Science*, 34: 2 (2011) 251–259.
- [31] M. M. El-Samanoudy, *Journal of Physic Condensed Material*, (2002) 26167-6.
- [32] R. Samkaria, V. Sharma, ‘‘Effect of Y<sup>3+</sup> substitution on the structural, dielectric, and electrical properties of nanosized ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel’’, *Applied Physics A*, 115 : 2 (2014) 1205–1214.
- [33] A. Badev, ‘‘Matériaux diélectriques à faibles pertes utilisés comme résonateurs et filtres dans les circuits micro-ondes.’’, *Thèse de Doctorat en Génie Electrique*, Université de Toulouse III – Paul Sabatier (2008).
- [34] S. Moualkia, ‘‘Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS)’’, *Thèse de Doctorat en Electronique*, Université Mentouri-Constantine (2010).
- [35] M. Kumar, V. Natarajan and S V Godbole, ‘‘Synthesis, characterization, photoluminescence and thermally stimulated luminescence investigations of orange red-emitting Sm<sup>3+</sup> doped ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphor’’, *Bulletin Materials Science*, 37 : 6 (2014) 1205–1214.
- [36] Z. Zhang and Y. Wang, ‘‘Investigation of the electronic structure and photoluminescence properties of Eu<sup>3+</sup> in Sr<sub>2</sub>Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0 ≤ x ≤ 1)’’, *Chinese Science Bulletin*, 57 : 8 (2012) 935–940, doi : 10.1007/s11434-011-4946-5.
- [37] S. Mathur, M. Veith, M. Haas, H. Shen, N. Lecerf, V. Huch, S. Hüfner, R. Haberkorn, H. P. Beck, M. Jilavi, ‘‘Single-Source Sol-Gel Synthesis of Nanocrystalline ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Structural and Optical Properties’’, *Journal of the American Ceramic Society*, 84 : 9 (2001) 1921-1928, DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb0R0938.x
- [38] R. Chandramohan, V. Dhanasekaran, R. Arumugam, K. Sundaram, J. Thirumalai, T. Mahalingam, ‘‘Properties Evaluation of Annealed ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Alloy Thin Films’’, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 7 : 3 (2012) 1315 -1325.

## Références

- [39] Q. Hou, F. Meng and J. Sun, "Electrical and optical properties of Al-doped ZnO and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> films prepared by atomic layer deposition", *Nanoscale Research Letters*, 8 : 144 (2013) 1-8.
- [40] E.L. Foletto, S. Battiston, J.M. Simoes, M.M. Bassaco, L.S. Fagundes Pereira, E.M. M. Flores, E.I. Muller, "Synthesis of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by different routes and the effect of its pore size on the photocatalytic process", *Microporous and Mesoporous of Materials*, 163 (2012) 29-33.
- [41] V. Kumari and A. Bhaumik, "Mesoporous ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : an efficient adsorbent for the removal of arsenic from contaminated water", *Dalton Transactions*, 26 : 44 (2015) 11843-11851, DOI: 10.1039/C5DT01333J
- [42] S. Farhadi, S. Panahandehjoo, "Spinel-type zinc aluminate (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles prepared by the co-precipitation method: A novel, green and recyclable heterogeneous catalyst", *Applied Catalysis A: General*, (2010).
- [43] Y. Jianhui, Z. Li, L. Xiaoyan, Z. Xiuxiu and D. Chaohua, "Preparation and Photocatalytic Properties of ZnO/CuO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Composite Hollow Microspheres by One-Pot Method", *Chemical Science Review and Letters*, 3 : 12 (2014) 1080-1090, ISSN 2278-6783.
- [44] H. J. Fan, Y. Yang and M. Zacharias, "ZnO-based ternary compound nanotubes and nanowires", *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 885–900, DOI: 10.1039/b812619d
- [45] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao, "Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors", *Sensors*, 10 (2010) 2088–2106.
- [46] H.M. Aliha, A.A. Khodadadi, Y. Mortazavi, "The sensing behaviour of metal oxides(ZnO, CuO and Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) doped-SnO<sub>2</sub> for detection of low concentrations of chlorinated volatile organic compounds", *Sensor and Actuators B*, 181 (2013) 637–643.
- [47] M. -Y. Guan, D. -M. Xu, Y-F. Song, Y. Guo, "ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by calcination of ZnAl layered doublehydroxides for ethanol sensing", *Sensors and Actuator B*, 188 (2013) 1148– 1154.
- [48] S.H. Park, J.Y. Ryu, H.H. Choi, T.H. Kwon, "Zinc oxide thin film doped with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as sensitive sensor for trimethylamine gas", *Sensors and Actuator B*, 46 (1998) 75–79.J
- [49] J.H. Yu, G.M. Choi, "Current–voltage characteristics and selective CO detection of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> and ZnO/Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub>/Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> layered-type sensors", *Sensors and Actuator B*, 72 (2001) 141–148.
- [50] A. Gaddari, "Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain : Application à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac", *Thèse de Doctorat en Chimie*, Université Franche Comté (2013).
- [51] H. Zhao, Y. Dong, P. Jiang, G. Wang, J. Zhang, C. Zhang, "ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a novel high-surface-area ozonation catalyst : One-step green synthesis, catalytic performance and mechanism", *Chemical Engineering Journal*, 260 (2015) 623-630.

## Références

- [52] C. Xiang, H. Tana, J. Lu, L. Yu, P. Song, C. Zeng, Y. Liang, S. Tao, Z. Chen, ‘‘Effect of O<sub>2</sub> on reduction of NO<sub>2</sub> with CH<sub>4</sub> over gallium-modified ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel-oxide catalyst by first principle analysis’’, *Applied Surface Science*, 349 (2015) 138–146.
- [53] P. Mierczynski, W. Maniukiewicz, T. P. Maniecki, ‘‘Comparative studies of Pd, Ru, Ni, Cu/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts for the water gas shift reaction’’, *Central European Journal of Chemistry*, 11: 6 (2013), 912-919, DOI: 10.2478/s11532-013-0223-6
- [54] R. Huo, Y. Kuang, Z. Zaho, F. Zhang, S. Xu, ‘‘Enhanced photocatalytic performances of hierarchical ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> microsphere derived from layered double hydroxide precursor spraydried microsphere’’, *Journal of Colloid and Interface Science*, 407 (2013) 17-21.
- [55] S. W. Fan, A. K. Srivastava, V. P. David, ‘‘Nanopatterned polycrystalline ZnO for room temperature gas sensing’’, *Sensors and Actuators sensing B-Chemical*, 144: 1 (2010) 159-163.
- [56] G. H. Lu, L. E. Ocola, J. H. Chen, ‘‘Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors’’, *Nanotechnology*, 20: 44 (2009) 445-502.
- [57] F. S. S. Chien, C. R. Wang, Y. L. Chan, H. L. Lin, M. H. Chen, R. J. Wu, ‘‘Fast-response ozone sensor with ZnO nanorods grown by chemical vapor deposition’’, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 44: 1 (2010) 120-125.
- [58] G. S. T. Rao, D. T. Rao, ‘‘Gas sensitivity of ZnO based thick film sensor temperature’’, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 55: 2-3 (1999) 166-169.
- [59] B. S. Ravikumar, H. Nagabhushana, S. C. Sharma, B. M. Nagabhushana, ‘‘Low temperature synthesis, structural and dosimetric characterization of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup> nanophosphor’’, *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 122 (2014) 489-498.
- [60] S-F. Wang, G-Z. Sun, L-M. Fang, L. Lei, X. Xiang & X-T. Zu, ‘‘A comparative study of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized from different aluminum salts for use as fluorescence materials’’, *Scientific Reports*, (2015) 1-12, | 5:12849 | DOI : 10.1038/srep12849.
- [61] G.A. Hirata, J. McKittrick, M. Avalos-Borja, J.M. Siqueiros, D. Devlin, *Applied Surface Science*, 509 (1997) 113-114.
- [62] B. S. Ravikumar, H. Nagabhushana, D. V. Sunitha, S. C. Sharma, B. M. Nagabhushana, C. Shivakumara, ‘‘Plant latex mediated green synthesis of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Dy<sup>3+</sup> (1-9 mol%) nanophosphor for white light generation’’, *Journal of Alloys and Compounds*, 585 (2014) 561-571.
- [63] W. A. Tabaza, ‘‘Synthesis and characterization of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and (Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mixed spinel phosphors’’, *Doctorate Thesis in Physics-University of the Free States*, (2014).
- [64] C. Peng, G. Li, D. Geng, M. Shang, Z. Hou, J. Lin, ‘‘Fabrication and luminescence properties of one-dimensional ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: A<sup>3+</sup> (A = Cr, Eu, Tb) microfibers by electrospinning method’’, *Materials Research Bulletin*, 47 (2012) 3592-3599.

## Références

- [65] G. Fan, J. Wang, F. Li, "Synthesis of high-surface-area micro/mesoporous  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  catalyst support", *Catalysis Communications*, 15 (2011) 113-117.
- [66] C. Ragupathi, J. J. Vijaya, S. Narayanan, L. J. Kennedy, S. Ramakrishna, "Catalytic properties of nanosized zinc aluminates prepared by green process using *Opuntia dillenii haw* plant extract", *Chinese Journal of Catalysis*, 34 (2013) 1951-1958.
- [67] R. Huo, y. Kuang, Z. Zaho, F. Zhang, S. Xu, "Enhanced photocatalytic performances of hierarchical  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  microsphere derived from layered double hydroxide precursor spraydried microsphere", *Journal of Colloid and Interface Science*, 407 (2013) 17-21.
- [68] L. Zhang, J. Yan, M. Zhou, Y. Yang, Y. -N. Liu, "Fabrication and photocatalytic properties of spheres-in spheres  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  composite hollow microspheres", *Applied Surface Science*, 268 (2013) 237-245.
- [69] M-Y. Guan, D-M. Xu, Y-F. Song, Y. Guo, "ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by calcination of ZnAl layered double hydroxides for ethanol sensing", *Sensors and Actuators B*, 188 (2013) 1148-1154.
- [70] V. Singh, V. Natarajan, J-J. Zhu, *Optical Materilals*, 29 (2007) 1447.
- [71] J. J. Vijayaa, L. J. Kennedy, A. Meenakshisundaram, G. Sekaran, K.S. Nagaraja, "Humidity sensing characteristics of sol-gel derived Sr(II)-added  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  composites", *Sensors and Actuators B*, 127 (2007) 619.
- [72] Z. Zhu, X. Li, Q. Zhao, S. Liu, X. Hu, G. Chen, "Facile solution synthesis and characterization of porous cubic-shaped superstructure of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ", *Materials Letters*, 65 (2011) 194–197.
- [73] Z. Lou, J. Hao, "Cathodoluminescence of rare-earth-doped zinc aluminate films", *Thin Solid Films*, 450 (2004) 334–340.
- [74] V. Singh, R.P.S. Chakradhar, J.L. Rao, D.K. Kim, "Characterization, EPR and luminescence studies of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ : Mn phosphors", *Journal of Luminescence*, 128 (2008) 394-402.
- [75] X. Duan, D. Yuan, Z. Sun, H. Sun, D. Xu, M. Lv, "Synthesis and characterization of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  nanocomposites by sol-gel method", *Journal of Crystal Growth*, 252 (2003) 4-8.
- [76] Y. Wu, Jing Du, K-L. Choy, L. L. Hench, J. Guo, "Formation of interconnected microstructural  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  films préparé by sol-gel method", *Thin Solid Films*, 472 (2005) 150-156.
- [77] Y. Gogotsi (Ed.), *Nanomaterials Handbook*, CRC Press, Boca Raton, Chapter 2 (2006).
- [78] A. Mosbah, "Elaboration et Caractérisation de Couches Minces d'Oxyde de Zinc", *Thèse de Doctorat en Physique*, Université Mentouri-Constantine (2009).
- [79] L. Vergnières, P. Odier, F. Weiss, C.-E. Bruzek, J.-M. Saugrain, "Epitaxial thick films by spray pyrolysis for coated conductors", *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 2951–2954.

## Références

- [80] L. Filipovic, S. Selberherr, G. C. Mutinati, E. Brunet, S. Steinhauer, A. Köck, J. Teva, J. Kraft, J. Siegert and F. Schrank, "Modeling Spray Pyrolysis Deposition", *Proceedings of the World Congress on Engineering Vol II*, WCE 2013, July 3-5, 2013, London, U.K. (2013).
- [81] B. Godbole, N. Badera, S.B. Shrivastav and V. Ganesan, "A simple chemical spray pyrolysis apparatus for thin film preparation", *Journal of Instrum. Society of India*, 39 : 1 (2009) 42–45.
- [82] H. Matsui, C.N. Xu, H. Tateyama, *Applied Physics Letter*, 78 (2001) 1068.
- [83] M. Zawadski, J. Wrzyszczyk, W. Strek, D. Hreaniak, *Journal of Alloy and Compounds*, 323/324 (2001) 279.
- [84] W. Strek, P. Deren, A. Bednarkiewicz, M. Zawadski, J. Wrzyszczyk, *Journal of Alloy and Compounds*, 300/301 (2000) 456.
- [85] J.C. Vigué, J. Spitz, "Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures", *Journal of The Electrochemical Society*, 122 : 4 (1975) 585-888.
- [86] J. B. Mooney and S. B. Radding, "Spray Pyrolysis Processing", *Annual Review of Materials Science*, 12 (1982) 81-101, DOI: 10.1146/annurev.ms.12.080182.000501
- [87] D. Perednis, "Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells", *Doctorate Thesis of natural Sciences*, Swiss Federal Institute Of Technology, (2003).
- [88] W. Siefert, "Properties of thin  $\text{In}_2\text{O}_3$  and  $\text{SnO}_2$  films prepared by corona spray pyrolysis, and a discussion of the spray pyrolysis process", *Thin Solid Films*, 120 : 4 (1984) 275–282.
- [89] M. Ctoupeau and B. Prunet-Foch, "Electrostatic spraying of liquids : Main functioning modes", *Journal of Electrostatics*, 25 : 2 (1990) 165-184.
- [90] I. W. Lenggoro, "An experimental and modeling investigation of particle production by spray pyrolysis using a laminar flow aerosol reactor", *Journal of Materials Research*, 15 : 3 (2000) 733–743.
- [91] W.M. Sears and M.A. Gee, "Mechanics of Film Formation During the Spray Pyrolysis of Tin Oxide", *Thin Solid Films*, 165 : 1 (1988) 265-277.
- [92] D. Perednis and L. J. Gauckler, "Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis," *Solid State Ionics*, 166 : 3-4 (2004) 229–239.
- [93] W. Siefert, "Corona Spray Pyrolysis : a New Coating Technique with an Extremely Enhanced Deposition Efficiency", *Thin Solid Films*, 120 : 4 (1984) 267-274.
- [94] H.F. Yu and W.H. Liao, "Evaporation of solution droplets in spray pyrolysis", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 41 : 8-9 (1998) 993-1001.
- [95] I.W. Lenggoro, T. Hata, F. Iskandar, M.M. Lunden and K. Okuyama, "An experimental and modeling investigation of particle production by spray pyrolysis using a laminar flow aerosol reactor", *Journal of Materials Research*, 15 : 3 (2000) 733-743.

## Références

- [96] E.K. Oh and S.G. Kim, ‘‘Modeling and Measurement of Aerosol Deposition on a Heated Substrate’’, *Journal of Aerosol Science*, 27: 8 (1996) 1143-1154.
- [97] K.L. Choy and B. Su, ‘‘Growth behavior and microstructure of CdS thin films deposited by an electrostatic spray assisted vapor deposition (ESAVD) process’’, *Thin Solid Films*, 388 :1-2 (2001) 9-14.
- [98] O. Stryckmans, T. Segato and P.H. Duvigneaud, ‘‘Formation of MgO films by ultrasonic spray pyrolysis from  $\beta$ -diketonate’’, *Thin Solid Films*, 283 :1-2 (1996) 17-25.
- [99] Y. Matsuzaki, M. Hishinuma and I. Yasuda, ‘‘Growth of yttria stabilized zirconia thin films by metallo-organic, ultrasonic spray pyrolysis’’, *Thin Solid Films*, 340 :1-2 (1999) 72-76.
- [100] A. Nakaruk and C. C. Sorrell, ‘‘Conceptual model for spray pyrolysis mechanism : fabrication and annealing of titania thin films’’, *Journal of Coatings Technology and Research*, 7 : 5 (2010) 665-676, <http://dx.doi.org/10.1007/s11998-010-9245-6>
- [101] D. Perednis, and L.J. Gauckler, ‘‘Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis’’, *Journal of Electroceramics*, 14 (2005) 103-111, <http://dx.doi.org/10.1007/s10832-005-0870-x>
- [102] G.V Jayanthi, S.C Zhang and G.L Messing, ‘‘Modeling of Solid Particle Formation during Solution Aerosol Thermolysis : The Evaporation Stage’’, *Aerosol Science and Technology*, 19 (1993) 478-490, <http://dx.doi.org/10.1080/02786829308959653>
- [103] H.F. Yu, and W.H. Liao, ‘‘Evaporation of Solution Droplets in Spray Pyrolysis’’, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 41 (1998) 993-1001, [http://dx.doi.org/10.1016/S0017-9310\(97\)00226-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0017-9310(97)00226-3)
- [104] L. Huang, K. Kumar, and A.S. Mujumdar, ‘‘Simulation of a Spray Dryer Fitted with a Rotary Disk Atomizer Using a Three-Dimensional Computational Fluid Dynamic Model’’, *Drying Technology*, 22 (2004) 1489-1515, <http://dx.doi.org/10.1081/DRT-120038737>
- [105] X.Jiang, T.L.Ward, F.V. Swol, and C.J. Brinker, ‘‘Numerical Simulation of Ethanol-Water-NaCl Droplet Evaporation’’, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 5631-5643, <http://dx.doi.org/10.1021/ie902042z>
- [106] W. Widiyastuti, W.N. Wang, I.W.Lenggoro, F. Iskandar, and K. Okuyama, ‘‘Simulation and Experimental Study of Spray Pyrolysis of Polydispersed Droplets’’, *Journal of Materials Research*, 22 (2007) 1888-1898, <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2007.0235>
- [107] S. M. N. Khatami, O. J. Ilegbusi, L. I. Trakhtenberg, ‘‘Mathematical Modeling and Experimental Validation of Mixed Metal Oxide Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis’’, *Materials Sciences and Applications*, 6 (2015) 68-77, <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2015.61009>
- [108] K. O’Donnell, J. Kostetsky, and R.S. Post, ‘‘Stress Control in NiV, Cr and TiW Thin Films used in UBM and Backside Metallization’’, *IMAPS Flipchips 2002*, NEXX Systems LLC, 90 Industrial Way, Wilmington MA 01887-4610.

## Références

- [109] J. W. Hutchinson, 'Stresses and Failure Modes in Thin Films and Multilayers', Harvard University, *Notes for A DCAMM Course*, Technical University of Denmark (1996).
- [110] J. Vlassak, 'Thin Films Mechanics', *DEAS*, Harvard University (2004).
- [111] R. W. Hoffman, 'Grain Boundary Relaxation', *Physics Thin Films*, 3 (1968) 211.
- [112] R. W. Hoffman, 'Grain Boundary Relaxation Model', *Physics Thin Films*, 34 : 185 (1976).
- [113] P. Chaudhari, *Journal of Vacuum Science Technology*, 9 (1972) 520.
- [114] V. D. Mote, J. S. Dargad, B. N. Dole, 'Effect of Mn Doping Concentration on Structural, Morphological and Optical Studies of ZnO Nano-particles', *Nanoscience and Nanoengineering*, 1 : 2 (2013)116-122.
- [115] D. P. Norton, Y. W. Heo, M. P. Ivill, K. Ip, S. J. Pearson, M. F. Chisholm and T. Steiner, 'ZnO : growth, doping and processing', *Materials Today*, (2004), ISSN : 1369 7021
- [116] X. Wang, J. Song, ZL Wang, 'Nanowire and nanobelt arrays of zinc oxide from synthesis to properties and to novel devices', *Journal of Materials Chemistry*, 17 : (2007) 711-720.
- [117] N. HongsithN, C. Viriyaworasakul, P. Mangkorntong, N. Mangkorntong, S. Choopun, 'Ethanol sensor based on ZnO and Au-doped ZnO nanowires', *Ceramic International*, 34 (2008) 823-826.
- [118] MS. Arnold, P. Avouris, ZW. Pan, ZL. Wang, 'Field-Effect Transistors Based on Single Semiconducting Oxide Nanobelts', *Journal of Physics Chemistry B*, 107 (2003) 659-663.
- [119] JH. Jun, H. Seong, K. Cho, BM. Moon, S. Kim, 'Ultraviolet photodetectors based on ZnO nanoparticles', *Ceramic International*, 35 (2009) 2797-2801.
- [120] N. Kumar, A. Dorfman, JL. Hahm, 'Ultrasensitive DNA sequence detection using nanoscale ZnO sensor arrays', *Nanotechnology*, 17 (2006) 2875-2881.
- [121] M. H. Mamat, M. I. Che Khalin, N. N. Hafizah Nik Mohammad, Z. Khusaimi, D. Md Sin, S. S. Shariffudin, M. M. Zahidi and M. Rusop Mahmood, 'Effects of Annealing Environments on the Solution-Grown, Aligned Aluminium-Doped Zinc Oxide Nanorod-Array-Based Ultraviolet Photoconductive Sensor', *Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials*, 2012 (2015) 1-15, ID 189279, pages doi:10.1155/2012/189279
- [122] H. W. Ra, R. Khan, J. T. Kim, B. R. Kang, K. H. Bai, and Y. H. Im, 'Effects of surface modification of the individual ZnO nanowire with oxygen plasma treatment,' *Materials Letters*, 63 : 28 (2009) 2516–2519.
- [123] N. Chantarat, Y. W. Chen, S. Y. Chen, and C. C. Lin, 'Enhanced UV photoresponse in nitrogen plasma ZnO nanotubes,' *Nanotechnology*, 20 : 39 (2009), Article ID 395201.

## *Deuxième Chapitre*

## Références

- [124] A. W. Hull, ‘‘A new method of chemical analysis’’, *Journal of American Chemical Society*, 41 (1919) 1168-1195.
- [125] A. W. Hull, Autobiography [archive], ‘‘Fifty Years of X-Ray Diffraction’’, IUCr.
- [126] P. Scherrer, Personal Reminiscences [archive], ‘‘Fifty Years of X-Ray’’ Diffraction, IUCr. [http://www.iucr.org/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0016/781/scherrer.pdf](http://www.iucr.org/__data/assets/pdf_file/0016/781/scherrer.pdf)
- [127] B. D. Cullity, ‘‘Elements of X-ray Diffraction, ed. Addison-Wesley’’, (1956) 379.
- [128] R. Jenkins, R. L. Snyder, ‘‘Introduction to X-ray Powder Diffraction’’, ed. Wiley Interscience, (1996) 335.
- [129] J. D. Hannawalt, H. W. Rinn and L. K. Fevel, ‘‘Chemical Analysis by X-Ray Diffraction’’, *Ind. Eng. Chem., Anal. ed.*, 10 (1938) 457–512.
- [130] R. Jenkins, R. L. Snyder, ‘‘Introduction to X-ray Powder Diffraction’’, ed. Wiley Interscience, (1996) 341.
- [131] R. Jenkins, R. L. Snyder, ‘‘Introduction to X-ray Powder Diffraction’’, ed. Wiley Interscience, (1996) 347.
- [132] G. G. Johnson Jr., V. Vand, ‘‘A computerized powder identification system’’, *Ind. Eng. Chem.*, 59 (1965) 19.
- [132] M. C. Nichols, ‘‘A Fortran II program for the identification of X-ray powder diffraction patterns’’, *UCRL-70078*, 1(966).
- [133] W. N. Schreiner, C. Surdukowski, R. Jenkins, ‘‘New minicomputer search/match/identify program for qualitative phase analysis with the powder diffractometer’’, *Journal of Applied Crystallography*, 15 (1982) 513–523.
- [134] R. Jenkins, R. L. Snyder, ‘‘Introduction to X-ray Powder Diffraction’’, ed. Wiley Interscience (1996) 349-350.
- [135] P. Caussin, J. Nusinovici, D. W. Beard, ‘‘Using digitized X-ray powder diffraction scans as input for a new PC-AT Search/match program’’, *Adv. X-Ray Anal.*, 31 (1988) 423–430.
- [136] J. Ian Ianford, D. Louër, ‘‘Powder diffraction’’, *Rep. Prog. Phys.*, 59 (1996) 131–234.
- [137] P. Hamm, M. H. Lim, R. M. Hochstrasser, ‘‘Structure of the amide I band of peptides measured by femtosecond nonlinear-infrared spectroscopy’’, *Journal Physical Chemistry B*, 102 (1998) 6123.
- [138] S. Mukamel, ‘‘Multidimensional Femtosecond Correlation Spectroscopies of Electronic and Vibrational Excitations’’, *Annual Review of Physics and Chemistry*, 51 (2000) 691.
- [139] N. Demirdöven, C. M. Cheatum, H. S. Chung, M. Khalil, J. Knoester, A. Tokmakoff, ‘‘Two-dimensional infrared spectroscopy of antiparallel beta-sheet secondary structure’’, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 7981.
- [140] P. Gans, ‘‘Vibrating molecules’’, Chapman and Hall (1971).

## **Références**

- [141] C. Le Gressus, "Microscopie électronique à balayage", *Techniques de l'Ingénieur*, (1995).
- [142] A. Fouchet, "Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé", *Thèse de Doctorat en Chimie des Matériaux*, Université de Caen (2006).

## **Troisième Chapitre**

- [143] K. Byrappa, S. Ohara, T. Adschiri, "Nanoparticles synthesis using supercritical fluid technology– towards biomedical applications", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60 (2008) 299–327.
- [144] R. Mouazer, M. Persin, M. Cretin, A. Larbot, "Preparation and characterization of NASICON–ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based ultrafiltration membranes", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 244 (2004) 95–104.
- [145] Y. Zhang, J. Han, "Microstructure and temperature coefficient of resistivity for ZnO ceramics doped with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Materials Letters*, 60 (2006) 2522–2525.
- [146] C. C. Yang, S. Y. Chen, S. Y. Cheng, "Synthesis and physical characteristics of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystalline and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Eu core-shell structure via hydrothermal route", *Powder Technology*, 148 (2004) 3–6.
- [147] X. Lia, Z. Zhu, Q. Zhao, L. Wang, "Photocatalytic degradation of gaseous toluene over ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by different methods: A comparative study", *Journal of Hazardous Materials*, (2010).
- [148] A. K. Adak, A. Pathak, and P. Pramanik, "Characterization of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals prepared by the polyvinyl alcohol evaporation route", *Journal of Materials Science Letters*, 17: 7 (1998) 559–561.
- [149] T-J. Truex, R-H. Hammerle and R-A. Armstrong, "The thermal decomposition of aluminium sulfate", *Thermochim. Acta*, 19 (1977) 301-304.
- [150] P.P. Budnikow and F. Kerbe, *Tr. Mosk. Khim. Tekhno, Inst.*, 50 (1966) 179.
- [151] T. Sato, F. Ozawa and S. Ikoma, *Journal of Applied Chemistry Biotechnology*, 28 (1978) 811.
- [152] B. Lorant, *Fresenius Z, Anal. Chem.*, 219 :3 (1966) 256.
- [153] J .Pysiak and B. Pacewska, "Investigation of thermal decomposition of solids", *J. Therm. Anal*, 29 (1984) 879-894.
- [154] J. Pysiak and B. Pacewska, *J. Therm. Anal.*, 19 (1980) 79.
- [155] K. A.Matori, L. C.Wah, M. Hashim, I. Ismail, and M. H.Mohd Zaid, "Phase transformations of  $\alpha$ -alumina made from waste aluminum via a precipitation technique", *International Journal of Molecular Sciences*, 13 : 12 (2012) 16812–16821.

## Références

- [156] B. R. Strohmeier and D. M. Hercules, "Surface spectroscopic characterization of the interaction between zinc ions and  $\gamma$ - alumina", *Journal of Catalysis*, 86: 2 (1984) 266–279.
- [157] N. H. Nickel and K. Fleischer, "Hydrogen local vibrational modes in zinc oxide", *Physical Review Letters*, 90 : 19 (2003) 4 pages, Article ID 197402.
- [158] P. Scherrer, *Gottinger Nachrichten Gesell*, 2 (1918) 98.
- [159] K. Bouzid, A. Djelloul, N. Bouzid, J. Bougdira, "Electrical resistivity and photoluminescence of zinc oxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis", *Physical Status Solidi A*, 206: 1 (2009) 106–115.
- [160] F. Guerrab, "Cinétique de formation et de caractérisation des couches minces tel que ZnO, formées par pulvérisation ultrasonique", *Thèse de Magistère en chimie*, Centre Universitaire de Khenchela (2008).
- [161] JF. Moulder, WF. Strickle, PE. Sobol, KD. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, ULVAC-PHI, Inc., Chigasaki, Japan (1992).
- [162] A. Vij, S. Gautam, S. Ok Won, A. Thakur, I-J. Lee, K. Hwa Chae, "X-ray photoelectron spectroscopy of  $Zn_{0.98}Cu_{0.02}O$  thin film grown on ZnO seed layer by RF sputtering", *Materials Letters*, 88 (2012) 51-53.
- [163] HK. Kim, TY. Seong, KK. Kim, Park SJ, YS. Yoon and I. Adesida, "Mechanism of nonalloyed Al ohmic contacts to n-type ZnO: Al epitaxial layer", *Japanese Journal of Applied Physics*, 43: 3 (2004) 976 -979.
- [164] M. Chen, X. Wang, YH. Yu, ZL. Pei, XD. Bai, C. Sun, RF. Huang and LS. Wen, "X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films", *Applied Surface Science*, 158: 1 (2000) 134-140.
- [165] G. Kim, SG. Ansari, H. Seo, Y. Kim, O. Yang, H. Shin, "Hydrothermal growth of ZnO on annealed electrodeposited titanate film: Influence of zinc nitrate and methenamine", *Applied Surface Science*, 253: 17 (2007) 7197-7202.
- [166] AC. Tuan, JD. Bryan, AB. Pakhomov, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, DE. McCready, D. Gaspar, MH. Engelhard, JW. Rogers, K. Jr., Krishnan, DR. Gamelin, and SA. Chambers, "Epitaxial growth and properties of cobalt-doped ZnO on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single-crystal substrates", *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*, 70: 5 (2004) 054424-9.
- [167] M. Xue and Q. Guo, "Layer-by-layer growth of polar MgO (111) ultrathin films", *The Journal Chemical Physics*, 127 (2007) 054705-5.
- [168] BR. Strohmeier, WT. Evans, DM. Schrall, "Preparation and surface characterization of zincated aluminium memory-disc substrates", *Journal of Materials Science*, 28 (1993) 1563-1572.

## Références

- [169] T.D Malevu, R.O Ocaya, ‘Effect of Annealing Temperature on Structural, Morphology and Optical Properties of ZnO Nano-Needles Prepared by Zinc-Air Cell System Method’, *International Journal of Electrochemical Science*, 10 (2015) 1752 – 1761.
- [170] Alban A. Letailleur, Sergey Yu Grachev, Etienne Barthel, Elin Sondergard, Komla Nomenovo, et al. ‘High Efficiency White Luminescence of Alumina doped ZnO’, *Journal of Luminescence*, Elsevier, 131 : 12 (2011) 2646-2651.
- [171] K. Ip, M. E. Overberg, Y. W. Heo, D. P. Norton and S. J. Pearton, C. E. Stutz, B. Luo, F. Ren, David C. Look, and J. M. Zavada, ‘Hydrogen Incorporation and Diffusivity in PlasmaExposed Bulk ZnO’, *Applied Physics Letters*, 82 : 3 (2003) 385-387, DOI: 10.1063/1.1539927.
- [172] X. Gu, S. Sabuktagin, A. Teke, D. Johnstone, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Naurse, sso ‘Effect of thermal treatment on ZnO substrate for epitaxial growth’, *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 15 (2004) 373-378.
- [173] W. Xu and W. Yao, ‘Effect of annealing on optical properties and surface structure of ZnO:V thin films’, *International Journal of Nanotechnology*, 12 : 10-12 (2015), DOI: 10.1504/IJNT.2015.071800.
- [174] K. Nadeem, S. Rahman and M. Mumtaz, ‘Effect of annealing on properties of Mg doped Zn-ferrite nanoparticles’, *Progress in Natural Science : Materials International*, 25 (2015) 111–116.
- [175] B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Pub. Co. Reading Mass (1969).
- [176] A. Fernández-Osorio, C.E. Rivera, J. Chávez, ‘Europium-Doped ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanophosphors: Structural and Luminescence Properties’, *Proceedings of the World Congress on New Technologies (NewTech 2015)* Barcelona, Spain – July 15 - 17 (2015) Paper No. 360.
- [177] C. Wan, H. Tan, S. Jin, H. Yang, M. Tang, J. He, ‘Highly conductive Al-doped tetra-needle-like ZnO whiskers prepared by a solid state method’, *Materials Science and Engineering B*, 150 (2008) 203–207.
- [178] C. L. Yu, W. Q. Zhou, K. Yang, ‘Hydrothermal synthesis of hemisphere-like F-doped anatase TiO<sub>2</sub> with visible light photocatalytic activity’, *Journal of Materials. Science*, 45 (2010) 5756-5761.
- [179] X. Wu, G. Q. Lu, L. Z. Wang, ‘Shell-in-shell TiO<sub>2</sub> hollow spheres synthesized by one-pot hydrothermal method for dye-sensitized solar cell application’, *Energy Environnement. Science*, 4 (2011) 3565-3572.
- [180] A. Singh, D. Kumar, P. K. Khanna, B. C. Joshi and M. Kumar, *Applied Surface Science*, 258 (2011) 1881.
- [181] C. Wang, D. Xu, X. Xiao, Y. Zhang and D. Zhang, *J. Matter Sci.* 42 (2007) 9795.
- [182] P. Kumar, A. Singh, D. Pathak, L. Hromadko, T. Wagner, ‘Structural and optical properties of sol-gel processed ZnCdMgO nanostructured films as transparent conductor’, *Advanced Materials Letter*, 5(10) (2014) 587-592, DOI : 10.5185/amlett.2014.6586.

## Références

- [183] E. Mollwo, in Landoldt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwiss. u. Technik. Neue Serie, edited by O. Madelung, M. Schulz, and H. Weiss (Springer, Berlin, 1982), p. 35.
- [184] P. C. Dorsey, B. J. Rappoli, K. S. Grabowski, P. Lubitz, D. B. Chrisey, and J. S. Horwitz, *J. Appl. Phys.* 81, 6884 (1997).
- [185] A. Bouhemadou, R. Khenata, *Physics Letters A* 360 (2006) 339–343.
- [186] S. S. Shinde, P. S. Shinde, S. M. Pawar, A. V. Moholkar, C. H. Bhosale, and K. Y. Rajpure, *Solid State Sci.* 10 (2008) 1209.
- [187] U. Choppali, B. P. Gorman, ‘‘Preferentially oriented ZnO thin films on basal plane sapphire substrates derived from polymeric precursors’’, *Materials Chemistry and Physics*, 112 (2008) 916–922.
- [188] H. P. Klug, L. E. Alexaander, X-ray diffraction procedure for crystalline and amorphous materials, *Wiley, New York*, (1974).
- [189] A. Moustaghfir, ‘‘Élaboration et caractérisation de couches minces d’oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate’’, *Thèse de Doctorat en Chimie, Sciences des Matériaux*, Université Plaise Pascal (2004).
- [190] M. Čeh, H-C. Chen, M-J Chen, J-R. Yang and M. Shiojiri, ‘‘Structure and Electro-Optical Properties of Thin Films Grown by Alternate Atomic Layer Deposition of ZnO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Sapphire Substrate’’, *Materials Transactions : Special Issue on Development and Fabrication of Advanced Materials Assisted by Nanotechnology and Microanalysis*, 51 : 2 (2010) 219-226.
- [191] T.B. Ivetić, M.R. Dimitrievska, N.L. Finčur, Lj.R. Đačanin, I.O. Gúth, B.F. Abramović, and S.R. Lukić-Petrović, *Ceram. Int.* 40 (2014) 1545-1552.
- [192] A.B. Usseinov, E.A. Kotomin, A.T. Zhukovskii and J. Puans, *Thin Solid Films* 553 (2014) 38–42.
- [193] J. Chang, A.Z. Muhammad, W. Wlodarski and E.R. Waclawik, *Sensors*, 13 (2013) 8445-8460.
- [194] K. O’Donnell, J. Kostetsky, and R.S. Post, ‘‘Stress Control in NiV, Cr and TiW Thin Films used in UBM and Backside Metallization’’, *IMAPS Flipchips 2002*, NEXX Systems LLC, 90 Industrial Way, Wilmington MA 01887-4610.
- [195] H.W. Lee, S.P. Lau, Y.G. Wang, B.K. Tay, H .H. Hang, *Thin Solid films*, 458 (2004) 15.
- [196] S.M. Size, ‘‘Semiconductor Devices Physics and Technology’’, *Wiley*, (2002) 538.
- [197] A. Khorsand Zak, M. Ebrahimizadeh Abrishami, W.H. Abd. Majid, R. Yousefi, S.M. Hosseini, ‘‘Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol–gel combustion method’’, *Ceramics International*, 37 (2011) 393–398.

## Références

- [198] M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama, "Nanoparticle Technology Handbook", Elsevier, Amsterdam (2007).
- [199] P. C. Dorsey, B. J. Rappoli, K. S. Grabowski, P. Lubitz, D. B. Chrisey and J. S. Horwitz, "Stress-induced magnetic anisotropy in thick oriented NiZn-ferrite films on (100) MgO substrates", *Journal of Applied Physics*, 81 (1997) 6884, <http://dx.doi.org/10.1063/1.365249>
- [200] P.D. Thanga, G. Rijnders, D.H.A. Blank, "Stress-induced magnetic anisotropy of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films using pulsed laser deposition", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310 (2007) 2621–2623.
- [201] S. H. Wemple, M. DiDomenico, *Physical Review B3*, (1971) 1338–1351.
- [202] S. Roguai, A. Djelloul, C. Nouveau, T. Souier, A.A. Dakhel, M. Bououdina, J. Alloys Compd. 599 (2014) 150.
- [203] J. Tauc, "In Optical Properties of Solids", ed. by F. Abeles (North-Holland), Amsterdam (1970) 277.
- [204] E. A. Davis, N. F. Mott, "Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors", *Philos. Mag.*, 2 : 903 (1970).
- [205] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 16 (1983) 1214–1222.
- [206] A. K. S. Aqili, A. Maqsood, *Appl. Opt.* 41 : 1 (2002) 218–224.
- [207] <http://refractiveindex.info/?group=GLASSES&material=BK7>
- [208] J. Garnier, "Élaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques", *Thèse de Doctorat en Energétique, génie des procédés*, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers ParisTech (2010).
- [209] H. Yu, J. Yu, B. Cheng, M. Zhou, "Effects of hydrothermal post-treatment on microstructures and morphology of titanate nanoribbons", *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2006) 349–354.
- [210] D. Sanyal, M. Chakrabarti, A. Chakrabarti, "Synthesis and positron characterizations of ferromagnetic and paramagnetic samples. *Solid State Communication*, 150 (2010) 2266-2269.
- [211] J. Yu, C. Li, S. Liu, "Effect of PSS on morphology and optical properties of ZnO", *Journal of Colloid Interface Science*, 326 (2008) 433–438.
- [212] Z. Sofiani, "Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO", *Thèse de Doctorat en Physique*, Université d'Angers et Université d'Ibn Tofail (2007).
- [213] H.W. Lee, S.P. Lau, Y.G. Wang, B.K. Tay, H. H. Hang, *Thin Solid films*, 458 (2004).
- [214] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi, Y. Zheng, *Journal of Crystal Growth*, 243 (2002) 151.
- [215] D. Zhang, Q. Wang, Z. Xue, *Applied Surface Science*, 207 (2003) 20.
- [216] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *Applied Physics Letter*, 79 (2001) 943.

## Références

- [217] W. Y. Liang and A. D. Yoffe, *Physical Review Letter*, 20 (1968) 59.
- [218] Davar, F. and M. Salavati-Niasari, "Synthesis and Characterization of Spinel Type Zinc Aluminate Nanoparticles by a Modified Sol–Gel Method using New Precursor", *Journal of Alloys and Compounds*, 509 : 5 (2011) 2487-2492.
- [219] M. S. Zulfakar, H. Abdullah, W. N. Wan Jalal, Z. Zainuddin, S. Shaari, "Study of Nanocrystalline  $ZnAl_2O_4$  and  $ZnFe_2O_4$  with  $SiO_2$  on Structural and Optical Properties Synthesized by Sol-Gel Method", *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 9 :12 Special (2015) 64-69.
- [220] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press (1975).
- [221] B-N. Kim, K. Hiraga, A. Jeong, C. Hu, T. S. Suzuki, J-D. Yun and Y. Sakka, "Transparent  $ZnAl_2O_4$  ceramics fabricated by spark plasma sintering", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 122 : 9 (2014) 784-787.
- [222] A. Moustaghfir, E. Tomasella, S. Ben Amor, M. Jacquet, J. Cellier, T. Sauvage, *Surface Coating Technology*, 174 : 175 (2003) 193-196.
- [223] M. Andrew, S. Nie and S. Nie, "Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering", *Accounts Of Chemical Research : A, American Chemical Society*, (2009), 10.1021/ar9001069
- [224] S. K. Mahadeva, "Magnetism in Band Gap Engineered Sputtered  $Mg_xZn_{(1-x)}O$  Thin Films", *Doctoral Thesis in Material Physics*, KTH- The Royal Institute of Technology, (2013).
- [225] S. Cornelius, M. Vinnichenko, N. Shevchenko, A Rogozin, A Kolitsch, W. Möller, *Applied Physics Letters*, 94 (2009) 042103.
- [226] N. Bouhssira, S. Abed, E. Tomasella, J. Cellier, A. Mosbah, M.S. Aida, M. Jacquet, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 5594-5597.
- [227] C.C.F. John, J.B. Frank, *Journal of Electrochemical Society : Solid-State Science Technology*, 122 (1975) 1719.
- [228] R. Viswanatha, Y. Arthoba Nayaka, C. C. Vidyasagar and T. G. Venkatesh, "Structural and optical properties of Mg doped ZnO nanoparticles", *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 4 :4 (2012)1983-1989.
- [229] H. Demiryont, K.E. Nietering, *Solar Energy Materials*, 19 (1989) 79.
- [230Singh14] A. Singh, P. Kumar, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 16 (2014) 311.
- [231] A. Singh, P. Kumar, *International Nano Letters*, 3 (2013) 57. DOI: 10.1186/2228-5326-3-57.

## دراسة الشرائح الرقيقة $ZnAl_2O_4$ الارتباط والتحضير والخصائص والتطبيق

ملخص:

قما في هذا البحث بتحضير شرائح أكسيد ثلاثي لمعدني الألمنيوم والزنك يدعى "ألومينات الزنك" ذو الصيغة الكيميائية  $ZnAl_2O_4$ . طريقة التحضير تمت بواسطة الرش المهبطي باستخدام الأمواج فوق الصوتية لتشتيت المحاليل الى قطيرات جد صغيرة. الاملاح المستعملة خلال هذه الدراسة تمثلت بترا ت الزنك والالمنيوم، كلوريد الزنك ومنتجات التكليس من ملح كبريتات الألومنيوم المائية ثم من خلال كلوريد الزنك وخلات الألومنيوم مذابة في الماء المقطر. عدة عوامل أساسية تأثر في الطبيعة البلورية والمورفولوجيا للعينات النهائية أهمها: تركيز املاح المعادن الأولية ودرجة تسخين المسند ودرجة حرارة التسخين المطبق على الشرائح وحجم المذيب. جودة الفيلم (مسحوق أو شريحة رقيقة) مرتبط ارتباطا وثيقا بأنواع الاملاح المستخدمة وظروف التسمية.

الظروف العملية للحصول على الاكسيد الثلاثي (مسحوق) تمثلت في درجة تسخين المسند من 410 الى 530 درجة مئوية مقابل 700 الى 650 كدرجة حرارة التسخين المستمر لمدة ساعة. النسبة بين التركيز المولي لمحلولي المعدنين المستعملين أي نسبة عدد مولات ملح الزنك الى عدد مولات ملح الالومنيوم مساوية الى 2/1. تميزت العينات المتحصل عليها ببنية مكعبة وطور واحد موافق الى بنية الاكسيد المدروس. عامل البنية البلوري للشرائح مساوي الى حد كبير العامل النظري في حدود 8.085 انغستروم او وحدة بنية بلورية. البلوريات تميزت بأبعاد من رتبة النانومتر. منتجات التحلل الحراري من كبريتات الألومنيوم المموهة  $Al_2(SO_4)_3$  عند 785 م° و  $Al_2O(SO_4)_2$  عند 795 م° لمدة 3 ساعات مستعملة كمصدر لأيون الألمنيوم، موالية لظهور الجسيمات متناهية الصغر للأكسيد  $ZnAl_2O_4$  مع التلدين في 900 م° ساعة وطبقة رقيقة للأكسيد  $Al_2O_3$  بعد التلدين عند 700 م° ساعة على التوالي.

تم استخدام عملية ترسب ثالثة أيضا للحصول على الطبقات الرقيقة، لهذا الغرض أجريت تعديلات في مبنى الرذاذ. استند التحضير على أساس بالرش في وقت واحد لمحلولين من مساحيق خلات الألومنيوم وكلوريد الزنك. أظهرت النتائج التواجد في وقت واحد وفقا لانعراج الأشعة السينية، لنظام  $ZnO/ZnAl_2O_4$  (النانومتري الحجم) على هيئة الشرائح الرقيقة بعد التلدين في 500 م° لساعة وأشارت الى الجودة البلورية الأفضل والنظام البلوري لتركيبية أكسيد الزنك في 550 م° ولتركيبية ألومينات الزنك عند 650 م°. الأفلام الرقيقة  $ZnAl_2O_4/ZnO$  هي شفافة للغاية في منطقتي الأشعة تحت الحمراء القريبة والمرئية وحساسة للغاية لامتصاص الأشعة فوق البنفسجية. مشيرة إلى أنها مناسبة لتطبيقات الاستشعار الضوئية الناقلة تحت الأشعة فوق البنفسجية وأجهزة استشعار الغاز.

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

التسخين،  $Al_2(SO_4)_3$  و  $Al_2(SO_4)_3$ ، XPS،  $ZnAl_2O_4$

## ***Study of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin layers, correlation elaboration-properties and application***

### ***Abstract:***

This work was conducting in the way to develop and perform a simple and reproducible void on the synthesis of zinc aluminate (ZA) transparent ternary oxide through ultrasonic spray chemical technique (SPC) and the correlation between the physic-chemical properties of the obtained coatings with the preparation conditions for application in optoelectronics or photo-catalysis.

The film quality (powder or thin film) is closely related to types of used precursors and operating conditions. The formation of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> depends on conditions of deposition and thermal annealing. The main parameters influencing the SPC method are the substrate temperature (Ts), the type and concentrations of the precursor and the volume of solvent. The heat treatment is also a crucial factor in the formation of ZA as a single phase or ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mist. Zinc and aluminum hydrated nitrates salts with molar ratio (1: 2) result in the formation of the AZ powder Ts (410°C) and a thermal annealing at 700°C-1h. When Ts increases, the annealing temperature is lowered. The ratio (1: 1) induces the appearance of ZnO due to excess Zn.

The thermal decomposition products of the aluminum sulphate hydrate Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O at 785°C (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) and 795°C (Al<sub>2</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)-3h employed as precursors, source of Al ion, are favorable for the nanoparticles of gahnite by annealing at 900°C-1h and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film by annealing at 700°C -1h, respectively. The calculated modified Auger parameter  $\alpha'$  values from the XPS technique for zinc oxide and ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> system are identical but differed from the calculated value for the zinc aluminate by only 0.6 eV. This difference is usually not considered very pronounced and the differentiating between ZnO and ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and/or ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> becomes not possible and exhibits other data than values alone.

A third deposition process was also used to obtain thin films, for this a modifications have been made to the spraying built. The coatings were made from simultaneously sprayed two hydrous solutions based on zinc chloride and aluminum acetate. A simultaneous appearance, a priori according to XRD, of ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin-film system (nanosized) from the annealing at 500°C-2h. A better crystalline quality and order of the structure of ZnO at 550°C and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> to 650°C are noted. The ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> films are highly transparent in the visible and near infrared regions and highly sensitive to UV absorption indicating that they are suitable for UV applications photoconductive sensor and gas sensors.

***Key words:*** Zinc aluminate; spray pyrolysis; substrate temperature; heating treatment; Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> precursors; ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films; XPS and modified Auger parameter  $\alpha'$

## ***Etude des couches minces ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, corrélation élaboration-propriétés et application***

### **Résumé :**

Dès le début de son étude, l'intérêt s'est porté sur le développement et la maîtrise d'un processus de synthèse de l'oxyde complexe ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ghanite) et la corrélation entre les propriétés physico-chimiques des dépôts obtenus avec les conditions de préparation en vue d'application en optoélectronique ou photocatalyse.

La technique de dépôt utilisée est la pulvérisation chimique ultrasonique (USP), la qualité des films (poudre ou couche mince) est étroitement liée aux types de précurseurs utilisés et aux conditions opératoires. La formation de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AZ) dépend des conditions de dépôt et de recuit thermique. Les principaux paramètres influant dans le procédé USP sont la température du substrat (Ts), les concentrations des précurseurs et le volume du solvant. Le traitement thermique en est également un facteur capital dans la formation de l'aluminate de zinc en phase unique ou en mélange de phases ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Les sels de nitrates de zinc et d'aluminium hydratés de rapport molaire (1 : 2) entraînent la formation de l'AZ en poudre à Ts (410°C) et un recuit thermique à 700°C-1h. Quand Ts augmente, la température du recuit s'abaisse. Le rapport (1 : 1) induit l'apparition du ZnO due à l'excès de Zn.

Les produits de décomposition thermochimique de l'hydrate de sulfate d'aluminium Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O à 785°C (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) et 795°C (Al<sub>2</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)-3h employés comme précurseurs, source d'ion Al, sont favorables pour les nanoparticules de la ghanite par un recuit à 900°C-1h et d' Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en couches minces par un recuit à 700-1h, respectivement. Les valeurs du paramètre Auger modifié  $\alpha'$  calculées à partir de la technique XPS du ZnO et de ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont identiques, mais différent de la valeur calculée de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de 0,6 eV. Cette différence n'est généralement pas considérée très prononcée et la différenciation entre ZnO et ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et/ou ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ne devient pas possible et nécessite d'autres données que les valeurs de  $\alpha'$  seul.

Un troisième processus de dépôt a été également employé pour l'obtention des films minces, pour cela des modifications au bâti de pulvérisation ont été apportés. Les dépôts ont été réalisés à partir de 2 solutions pulvérisées simultanément à base d'acétate d'aluminium et de chlorure de zinc hydratés. Une apparition simultanée, à priori selon la DRX, du système ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (de taille nanométrique) en couches minces à partir du recuit à 500°C-2h. Une meilleure qualité cristalline et ordre de la structure de ZnO à 550°C et de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à 650°C sont notés. Les films ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont très transparents dans les régions visible et proche infra-rouge et hautement sensibles à l'absorption UV indiquant qu'ils sont appropriés pour des applications de capteur photoconducteur UV et senseurs de gaz.

**Mots clés :** Aluminate de zinc ; Spray pyrolyse ; température de substrat ; recuit thermique ; précurseurs Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ; composites ZnO/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en films minces ; XPS et paramètre Auger modifié  $\alpha'$